FORUM / 2021 / ROČ. XI / Č. 1

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2021 / Vol. XI / No. 1
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2021
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

DERIVATIZACE MODELOVÝCH VZORKŮ PŘÍRODNÍCH PRYSKYŘIC PODOBNÉHO SLOŽENÍ PRO FTIR SPEKTROMETRICKOU ANALÝZU

Dorota Dudičová[1] • Eva Svobodová[2] • Ivana Kopecká[2]

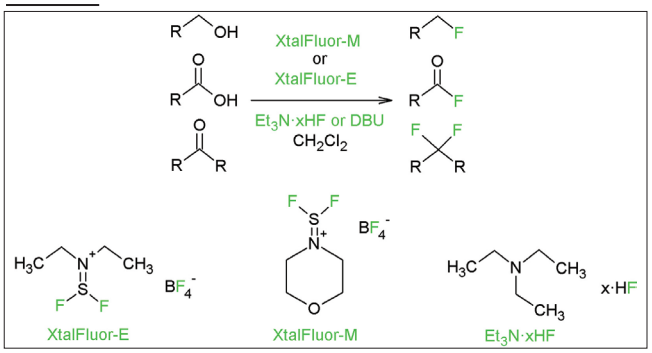
1 Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova
2 Národní technické muzeum

RNDr. Eva Svobodová, Ph.D. – zaměstnankyně Národního technického muzea v Praze. Zabývá se především identifikací organických pojiv barevné vrstvy, přírodních barviv, pryskyřic a moderních materiálů metodami molekulové spektrální analýzy. Článek představuje část diplomové práce Mgr. Doroty Dudičové, která byla realizována v laboratořích NTM. (eva.svobodova@ntm.cz)

Terpenické pryskyřice byly (a stále jsou) hlavní součástí obrazových laků, laků hudebních nástrojů a nábytkových politur. Infračervená spektrometrie (FTIR) je nedestruktivní metoda, která se často využívá k potvrzení jejich přítomnosti v uměleckých dílech. Vzájemné rozlišení terpenických látek však neumožňuje, neboť jejich FTIR spektra jsou si velmi podobná. Terpenické pryskyřice jsou látky chemicky podobné; obsahují tytéž funkční skupiny, ale liší se jejich počtem, poměrem a prostorovým umístěním v molekule.
Aby se mohly rozlišit jednotlivé přírodní terpenické pryskyřice metodou FTIR spektrometrie, byly hledány optimální podmínky derivatizace (v tomto případě fluorace) vzorků. Byla změřena FTIR spektra čistých nefluorovaných pryskyřic, poté byly testovány různé podmínky fluorace. Na základě experimentů pak byly stanoveny optimální podmínky fluorace, které vedly k nejčitelnějším rozdílům ve FTIR spektrech jednotlivých přírodních terpenických látek.
Klíčová slova: derivatizace, infračervená spektrometrie, přírodní polymery, terpenické pryskyřice, XtalFluor–E

DERIVATIZATION OF MODEL SAMPLES OF NATURAL RESINS WITH SIMILAR COMPOSITION FOR FTIR SPECTROMETRIC ANALYSIS The terpenic resins have been (and they still are) the main compound of painting varnishes, varnishes on musical instruments and furniture. The infrared spectrometry (FTIR) is a non-destructive method often used for confirmation of presence of these resins in art works. However, the FTIR does not allow mutual distinguishing of the terpenic compounds, because their FTIR spectra are very similar. The chemical composition of terpenic resins is similar, since these contain the same functional groups, but their numbers, ratios and spatial location in the molecule are different.
For better distinguishing of individual natural polymers using FTIR spectrometry the optimal conditions for derivatization (in this case fluorination) of samples had been sought. First, the FTIR spectra of pure non-fluorinated resins were measured, then various conditions of fluorination were tested. Based on the experiments, the optimal fluorination conditions were determined, which led to the most legible differences in the FTIR spectra of individual natural terpenic substances.
Keywords: derivatization, infrared spectroscopy, natural polymers, terpenic resins, XtalFluor–E

Většina přírodních pryskyřic obsahuje terpenické látky (terpenoidy obsahují různý počet izoprenových jednotek) a jsou označovány jako terpenické pryskyřice. Využívají se především jako součást laků a politur, ale i jako adheziva. Rozdělují se podle původu (recentní a fosilní), podle tvrdosti (tvrdé a měkké) nebo podle stavby, respektive dle počtu izoprenových jednotek (mono-, seskvi-, di- a tri-terpeny). Recentní pryskyřice vytékají z živých stromů při poranění kůry nebo dřeva, zatímco fosilní mají původ ve stromech zkamenělých. Mezi recentní pryskyřice rostlinného původu řadíme například kalafunu, mastix, damaru a sandarak, mezi recentní pryskyřice živočišného původu šelak a mezi fosilní pryskyřice řadíme kopály a jantar. Jako „měkké“ bývají označovány recentní pryskyřice spolu s měkkými kopály. Fosilní pryskyřice jsou tvrdší a také chemicky stálejší [Slánský, 1976]. Měkké pryskyřice jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech i při pokojové teplotě, naopak tvrdé pryskyřice bývají málo, respektive jen částečně rozpustné. Proto se olejo-pryskyřičné laky z tvrdých pryskyřic připravovaly jejich tavením při vysoké teplotě [Slánský, 1976].
Terpenické pryskyřice jsou látky navzájem podobné. Jedná se o komplexní směs přírodních látek, které však vždy obsahují určitý počet izoprenových jednotek. Jednotlivé terpenické pryskyřice tak obsahují tytéž funkční skupiny, ale liší se v jejich počtu, poměru a prostorovém umístění v molekule. Všechny jsou tvořeny uhlíkatými řetězci, tvořenými jednoduchými C–C a dvojnými vazbami mezi uhlíky (C=C), a dále obsahují hydroxylové skupiny (–OH), karbonylovou skupinu (C=O, –C(O)R), etherické seskupení (C–O–C), estery (–C(O)OR) a karboxylovou skupinu –C(O)OH. V případě šelaku jsou v jejich struktuře obsaženy i vosky.
Aby se mohly rozlišit jednotlivé přírodní terpenické pryskyřice, je vhodné zvýraznit rozdílné prostorové uspořádání funkčních skupin, a to jejich derivatizací (funkční skupiny jsou k derivatizaci různě přístupné). Vhodnou derivatizační technikou, při níž dojde ke změně polarity daných funkčních skupin navázáním výrazně elektronegativního prvku – fluoru, je fluorace. Fluor se naváže na funkční skupinu dané pryskyřice, tím se změní rozložení elektronů v molekule, a tedy i její polarita. Ve FTIR spektru tak dojde k výraznému posunu absorpčního pásu, příslušejícímu dané funkční skupině (FTIR spektrum terpenické pryskyřice se po fluoraci výrazně změní). Převedení terpenických pryskyřic na fluorované deriváty by mělo zjednodušit rozlišení jednotlivých pryskyřic metodou FTIR spektrometrie.



Obr. 1 *Deoxyfluorace alkoholových, karboxylových a ketonových funkčních skupin za použití XtalFluor-E. Et3N·xHF označuje triethylamin di/tri-hydrofluorid, převzaté z [Mohammadkhani – Heravi, 2019] / Deoxyfluorination of alcohol, carboxyl and ketone functional groups using XtalFluor-E [Mohammadkhani - Heravi, 2019]. $Et_3N{\cdot}xHF$ denotes triethylamine di / trihydrofluoride*

Nejčastějšími metodami identifikace přírodních pryskyřic jsou plynová chromatografie (GC), především pyrolýzní, v kombinaci s hmotnostním spektrometrem (GC–MS, py–GC–MS) [Cartoni et al, 2004; Marinach et al, 2004; Russo – Avino, 2012; Mills – White, 2012; Pitthard et al, 2006; Wang et al, 1999; Chiavari et al, 2008; Chiantore et al, 2009]. K identifikaci přírodních pryskyřic se používá i vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) [Martin et al, 2001; Jameson – Reinhart, 1989; Lloyd, 1974] a lze je stanovit také pomocí metody laserové desorpce s hmotnostní detekcí (MALDI-TOF) [Scalarone, 2005].
Oproti nesporným kvalitám separačních metod stojí v popředí zájmu spektrometrické metody, především infračervená spektrometrie FTIR. Spektrální metody sice neposkytují srovnatelně přesné výsledky, ale jsou podstatně levnější a umožňují analýzu uměleckých děl bez odběru vzorku, případně s odběrem velmi malého vzorku. Další jejich výhodou je, že obvykle není třeba vzorky před analýzou nijak upravovat. FTIR spektrometrii lze využít především jako prvotní analýzu, která může ve vzorcích potvrdit přítomnost terpenické pryskyřice, ale neumožňuje určit její bližší strukturu [Cartoni et al, 2004; Derrick et al, 1999; Azémard et al, 2014; Sarmiento et al, 2011]. Autorům [Martín-Ramos et al, 2018] se podařilo pomocí FTIR spektrometrie s technikou ATR krystalu rozlišit 4 skupiny terpenických pryskyřic – pryskyřice s kyselinou kommunovou (sandarak), s kyselinou abietovou (kalafuna, mastix), s ketonovou funkční skupinou (kopál) a pryskyřice s esterovou skupinou (šelak).
Autoři [Zumbühl et al, 2017] využili pro vyšší rozlišení překrývajících se spektrálních pásů ve FTIR spektrech terpenických pryskyřic derivatizaci elektronegativním fluorem – fluorace.

DERIVATIZACE VZORKŮ

FTIR spektra jednotlivých terpenických pryskyřic jsou si velmi podobná, a pro jejich vzájemné rozlišení je potřeba zajistit, aby se jednotlivé spektrální pásy nepřekrývaly. Změna polarity (fluorace) jednotlivých funkčních skupin terpenických pryskyřic výrazně posune pozici jejich spektrálních pásů. Autoři [Zumbühl et al, 2017] využili pro derivatizaci terpenických pryskyřic plynný fluorid siřičitý (SF_4). Fluorací karbonylových skupin, které jsou v terpenických látkách významně zastoupené, se jim podařilo přeměnit karboxylovou skupinu –C(O)OH na acylfluorid -C(O)F, což se ve FTIR spektru projevilo posunem spektrálního pásu karbonylu z ~1 700 cm^{-1} k vyšším vlnočtům ~1 820 cm^{-1}.
Fluorace pryskyřic se tedy ukázala být vhodnou metodou k rozlišení vibračních pásů jednotlivých pryskyřic. Plynný SF_4 však při reakci se vzdušnou vlhkostí uvolňuje kyselinu fluorovodíkovou, která je za normální teploty bezbarvý, žíravý, vysoce toxický plyn, který silně leptá kůži a sliznice. Kvůli náročným podmínkám pro práci s takto nebezpečnou látkou bylo zvoleno jiné fluorační činidlo – XtalFluor-E, což je krystalické fluorační činidlo, které se fluoračními vlastnostmi velmi podobá dříve používaným činidlům (například ClF_3, BrF_3, IF_3, XeF_6, nereaguje však prudce s vodou, v bezvodém prostředí negeneruje volný fluorovodík, může být používán v běžných borosilikátových nádobách a ve směsi s dihydrogentrifluoridem triethylamonným (Treat-HF) by mělo být možné jej použít i v normální kyslíkaté atmosféře [Beaulieu et al, 2009; Mohammadkhani – Heravi, 2019]. Činidlo XtalFluor-E, rozpuštěné v Treat-HF, fluoruje především tyto funkční skupiny – alkoholy, karboxylové kyseliny, aldehydy a ketony (Obr. 1) [Mohammadkhani – Heravi, 2019].

EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

Použité přístroje

Vzorky byly analyzovány na FTIR spektrometru Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, USA) – technika ATR krystalu (diamant – jednoodrazový, rozsah vlnočtů 525–4000 cm^{-1}, rozlišení 4 cm^{-1}, průměrně 32 scanů), chlazení vzduchem (detektor DTGS).

Použité chemikálie

- argon (svářecí plyn, Messer, Německo),
- diethylether (Lach-Ner, s.r.o., Česká republika),
- hydrogenuhličitan sodný (Erba Lachema s.r.o., Česká republika),
- silikagel s modrým indikátorem vlhkosti (P-LAB a.s., Česká republika),
- tetrachlorethylen (VWR International, USA),
- dihydrogentrifluorid triethylamonný (Sigma-Aldrich, USA)
- XtalFluor-E (Sigma-Aldrich, USA).

Vzorky terpenických pryskyřic pocházely jak ze zdrojů laboratoře NTM (asfalt, benátský terpentýn, kopaiva, damara, dračí krev, kalafuna, kopál Spirit Manilla, mastix, sandarak, šelak a šelak bělený), tak od firmy Sandragon, s.r.o. (Česká republika) – kopál měkký, kopál tvrdý.

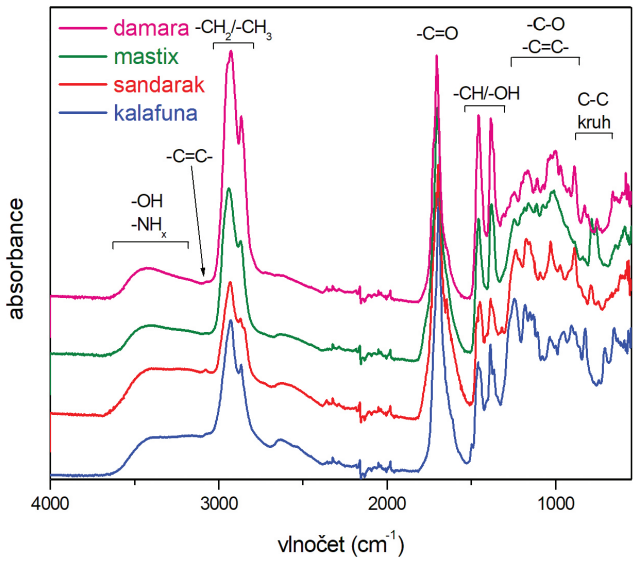
Postup fluorace

Příprava fluoračního činidla a samotná fluorace probíhala v digestoři. Fluorační činidlo bylo připraveno rozpuštěním 300 mg práškového XtalFluor-E v 600 mg dihydrogentrifluoridu triethylamonném (Treat-HF), čímž vzniklo přibližně 1,0 ml fluoračního činidla. 1–2 mg vzorku pryskyřice v LDPE Eppendorf mikrozkumavce bylo zalito přibližně 70 µl fluoračního činidla. Fluorace probíhala v exsikátoru pod argonovou atmosférou. (Do evakuovaného exsikátoru s miskou sušidla (silikagel), vysypaného uhličitanem sodným pro případné zachytávání a následnou neutralizaci fluorovodíku, byl vpuštěn argon.) Po vyjmutí z exsikátoru byly vzorky osušeny fénem (teplota přibližně 80 °C, po dobu cca 1 min) a proměřeny FTIR spektrometrií technikou ATR krystalu. Během vyjímání vzorků z exsikátoru byla atmosféra v digestoři kontrolovaná vlhkým pH papírkem.
Vzorky byly po fluoraci otřeny nepolárním rozpouštědlem (tetrachlorethylenem či diethyletherem), aby se minimalizovaly zbytky fluoračního činidla. Reprodukovatelnost metody byla ověřena na sérii pěti měření vždy tří vzorků od každé pryskyřice, které byly fluorovány za optimálních podmínek – fluorace po dobu 4 hod a následných oplach diethyletherem. Ze získaných FTIR spekter bylo pro každou fluorovanou pryskyřici určeno průměrné FTIR spektrum a vypočítána odchylka procentuální shody jednotlivých spekter se spektrem průměrným.

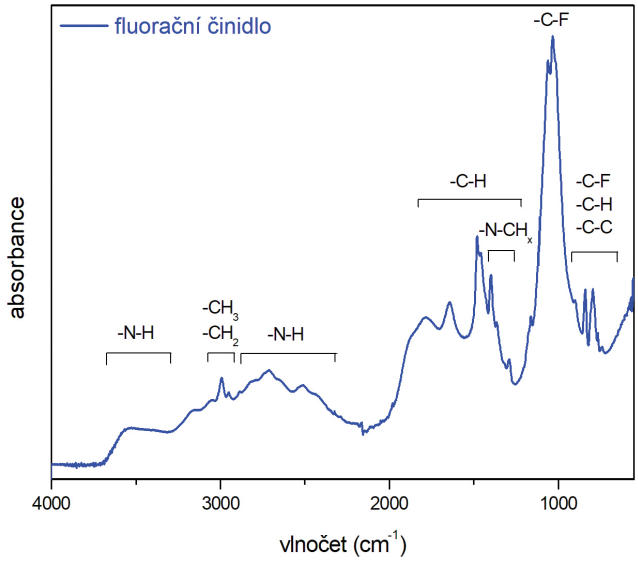
VLIV DERIVATIZACE NA FTIR SPEKTRA PRYSKYŘIC

Nefluorované pryskyřice

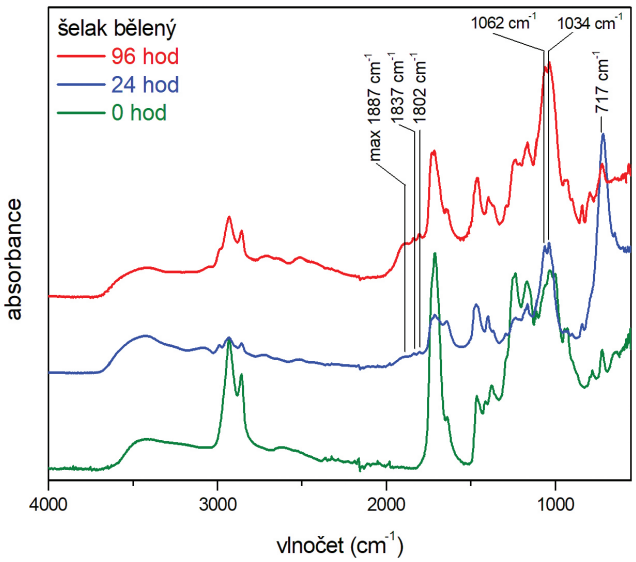
Studované pryskyřice mají podobnou chemickou strukturu a lze je rozdělit také podle počtu izoprenových jednotek na mono- (C10), seskvi- (C15), di- (C20) a tri- (C30) terpenické pryskyřice. Bližší struktura přírodních terpenických pryskyřic není zcela známa (jedná se o komplexní směs přírodních látek). Několik pryskyřic se od ostatních složením více odlišuje: asfalt, který má původ v naftonosných sedimentech, šelaky – terpenické látky živočišného původu a dračí krev – terpenická sloučenina s obsahem červených organických barviv. Ostatní studované pryskyřice patří mezi měkké – benátský terpentýn, kopaiva, damara, kalafuna, kopál měkký, kopál Spirit Manilla, mastix a sandarak; či tvrdé pryskyřice – kopál tvrdý.



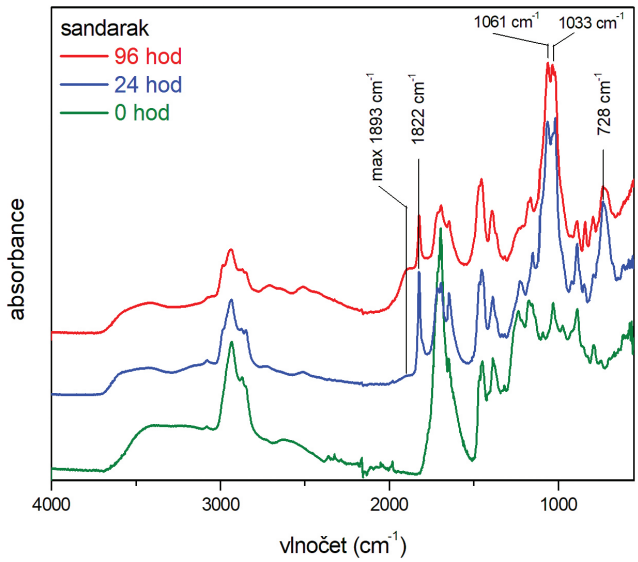
Obr. 2 *Ukázka FTIR spekter nefluorovaných pryskyřic. Spektra byla normalizována / Example of FTIR spectra of non--fluorinated resins with marked functional groups. The spectra were normalized*



Obr. 3 *FTIR spektrum fluoračního činidla s vyznačenými příslušnými funkčními skupinami / FTIR spectrum of the fluorinating agent with the appropriate functional groups indicated*



Obr. 4 *FTIR spektra šelaku běleného – nefluorovaného (zelená linie) a fluorovaného po dobu 24 hodin (modrá linie) a 96 hodin (červená linie). Spektrální pásy fluorovaných skupin jsou vyznačeny s příslušnými vlnočty. Spektra byla normalizována FTIR spectra of bleached shellac – non-fluorinated (green line) and fluorinated for 24 hours (blue line) and 96 hours (red line). The spectral bands of the fluorinated groups are marked with the appropriate wavenumbers. The spectra were normalized*

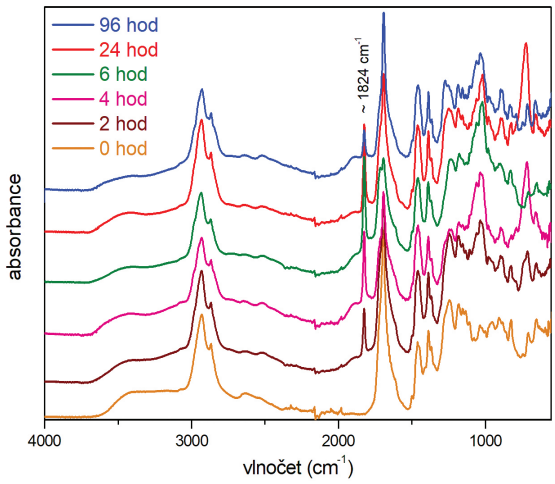


Obr. 5 *FTIR spektra sandaraku – nefluorovaného (zelená linie) a fluorovaného po dobu 24 hodin (modrá linie) a 96 hodin (červená linie). Spektrální pásy fluorovaných skupin jsou vyznačeny s příslušnými vlnočty. Spektra byla normalizována FTIR spectra of sandarac – non-fluorinated (green line) and fluorinated for 24 hours (blue line) and 96 hours (red line). The spectral bands of the fluorinated groups are marked with the appropriate wavenumbers. The spectra were normalized*

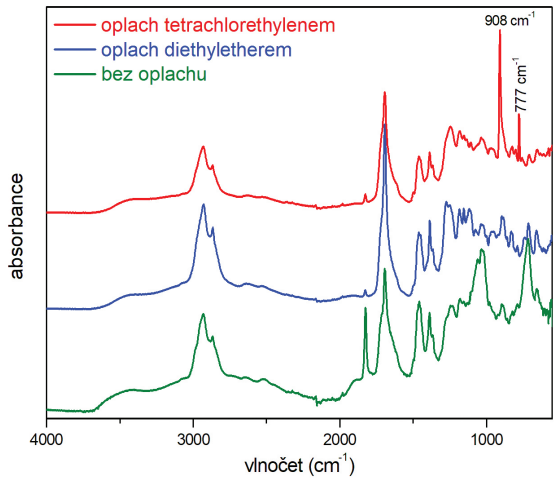
Všechny pryskyřice (13 vzorků) byly před samotnou derivatizací proměřeny FTIR spektrometrií a všechna takto naměřená FTIR spektra jsou si velmi podobná (Obr. 2), neboť všechny pryskyřice obsahují C–H vazby, OH skupiny (alkoholy), C=O skupiny (karbonyly), ethery (COC) a karboxylové skupiny -COOH.

Fluorované pryskyřice

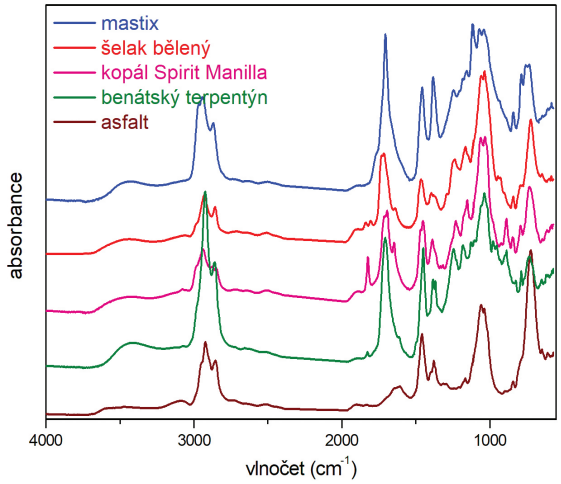
Pro zajištění úplné fluorace všech vzorků pryskyřic byl nejprve zvolen čas derivatizace 24 hodin. Fluorace probíhala u téměř všech vzorků obdobně, což k jejich vzájemnému rozlišení není dostačující. Ve všech FTIR spektrech se objevily pásy příslušné fluorovaným skupinám – především acylfluorid (~1 820 cm^{-1}), pásy mimorovinných vibrací C–F (1 850–1 950 cm^{-1}) a dále pásy valenčních vibrací C–F (1 000–1 100 cm^{-1}) a pás deformačních vibrací C–F (~720 cm^{-1}), které však obsahuje i samotná fluorační směs (Obr. 3). Během 24hodinové fluorace se fluorovala především skupina C(O)OH, proto byla fluorace prodloužena na 96 hodin s předpokladem, že se budou fluorovat i ostatní funkční skupiny (OH skupiny a estery). Prodloužení doby fluorace se však neukázalo jako vhodné řešení. Argonová atmosféra se během tak dlouhé doby v exsikátoru neudržela, opět se fluorovaly jen C(O)OH skupiny a rozdíly mezi 24 a 96hodinovou fluorací byly pro vzájemné rozlišení jednotlivých pryskyřic stále nedostatečné.



Obr. 6 *FTIR spektra kalafuny fluorované po dobu 0–96 hodin. Spektrální pás acylfluoridu je vyznačen při vlnočtu ~1 824 cm^{-1}. Spektra byla normalizována / FTIR spectra of rosin fluorinated for 0-96 hours. The spectral band of the acyl fluoride is marked at wavenumber of ~1 824 cm^{-1}. The spectra were normalized*



Obr. 7 *FTIR spektra kalafuny fluorované po dobu 4 hodin (zelená linie) a poté opláchnuté diethyletherem (modrá linie) či tetrachlorethylenem (červená linie). Spektrální pásy tetrachlorethylenu jsou vyznačeny při příslušných vlnočtech. Spektra byla normalizována / FTIR spectra of colophony fluorinated for 4 hours without rinsing (green line) and after rinsing with diethyl ether (blue line) or tetrachlorethylene (red line). The spectral bands of tetrachlorethylene are marked at appropriate wavenumbers. The spectra were normalized*



Obr. 8 *FTIR spektra jednotlivých zástupců z pěti skupin různě nafluorovaných terpenických pryskyřic. Fluorace po dobu 4 hodin a oplach diethyletherem. Spektra byla normalizována / FTIR spectra of the representatives from the five groups of fluorinated terpenic resins. The fluorination for 4 hours and cleaning with diethyl ether. The spectra were normalized*

Ukázky porovnání FTIR spekter pryskyřic nefluorovaných a pryskyřic fluorovaných (po dobu 24 hodin a 96 hodin) jsou uvedeny na obrázcích Obr. 4 (šelak bělený) a Obr. 5 (sandarak). Rozdílnost FTIR spekter u šelaků je dána různým zastoupením vosků (především v oblasti CH_3 a CH_2 vazeb 2 800–3 000 cm^{-1}) a dalších látek, které jsou v šelacích obsaženy. Vzorky fluorovaných pryskyřic navíc často obsahují zbytky nezreagované fluorační směsi, jejíž spektrální pásy překrývají spektrální pásy samotných terpenických pryskyřic.

Optimalizace fluorace – čas a oplach

Fluorace po dobu 24 hodin nebyla pro vzájemné rozlišení všech studovaných pryskyřic dostatečná, naopak 96hodinová fluorace se ukázala jako příliš dlouhá. Proto byly vyzkoušeny i kratší časy fluorace, u nichž lze předpokládat, že fluorace proběhne u některých pryskyřic jen částečně, u jiných úplně a jiné se nefluorují vůbec. Všech13 vzorků terpenických pryskyřic bylo proto fluorováno i po dobu 2, 4 a 6 hodin. Dále byl sledován vliv oplachu na výsledné FTIR spektrum fluorovaných pryskyřic, především z hlediska odstranění zbytku fluoračního činidla (Treat-HF). K oplachu vzorků byl použit diethylether a tetrachlorethylen.

Souhrn všech výrazných změn ve FTIR spektrech fluorovaných vzorků je uveden v Tab. 1.

Vliv času fluorace a typu oplachu lze dobře demonstrovat na vzorcích kalafuny, která má dobře čitelné FTIR spektrum a během 24 a 96 hodinové fluorace se ukázalo, že se také velmi dobře fluoruje. Vzorky kalafuny se fluorovaly už po 2 hodinách, po 4 hodinách fluorace byly pásy výraznější. Mezi 4 a 6 hodinovou fluorací nebyl výrazný rozdíl (Obr. 6). Ve spektrech se však výrazně projevily spektrální pásy příslušející zbytkům Treat-HF (dva velmi výrazné pásy v oblasti 1 000–1 100 cm^{-1} a příliš intenzivní pás ~720 cm^{-1}). FTIR spektrum po opláchnutí diethyletherem bylo nejčistší: pásy acylfluoridu na ~1 824 cm^{-1} byly sice méně intenzivní, ale ve spektru se výrazně neprojevily spektrální pásy Treat-HF. Oplach tetrachlorethylenem se ukázal jako nevhodný, neboť ve spektru kalafuny zůstaly velmi viditelné pásy rozpouštědla při vlnočtech 908 cm^{-1} a 777 cm^{-1} (Obr. 7).

Porovnáním všech změn FTIR spekter 13 studovaných vzorků přírodních terpenických pryskyřic, fluorovaných po dobu 2–96 hodin, byl vybrán optimální čas fluorace – 4 hodiny. Po 4hodinové fluoraci se totiž dají jednotlivé pryskyřice rozdělit do pěti hlavních skupin, které:

1) mají výrazný pás acylfluoridu při vlnočtu ~1 824 cm^{-1} (kopál Spirit Manilla, kopál měkký, sandarak, kalafuna),
2) mají nevýrazný pás acylfluoridu při vlnočtu ~1 824 cm^{-1} (kopaiva, benátský terpentýn, kopál tvrdý),
3) mají spektrální pásy okolo 1 835 cm^{-1} a 1 800 cm^{-1} (šelak, šelak bělený, damara),
4) mají pouze kombinaci širokého spektrálního pásu v rozsahu vlnočtů 1 850-1 950 cm^{-1} a spektrální pás při ~720 cm^{-1} (dračí krev, asfalt),
5) se téměř nefluorují (mastix).

FTIR spektra vždy jednoho zástupce terpenické pryskyřice z každé skupiny jsou zobrazena na Obr. 8.

Aby se zvýšila čitelnost vzájemného rozlišení FTIR spekter fluorovaných vzorků a minimalizovalo se zbytkové fluorační činidlo, na jejich povrchu byly jako **optimální podmínky zvoleny 4 hodiny fluorace a následný oplach diethyletherem**. Přehled charakteristických spektrálních pásů příslušejících fluorovaným funkčním skupinám všech studovaných přírodních terpenických pryskyřic za výše uvedených optimálních podmínek je shrnut do Tab. 2. Reprodukovatelnost FTIR spekter fluorovaných vzorků za optimálních podmínek byla vyjádřena procentuální odchylkou naměřených spekter od spektra průměrného. Tato odchylka nepřekročila 14 %, většina se však pohybovala kolem 5 %. Nejnižší odchylka byla stanovena pro dračí krev (2,82 %), největší pro kopaivu (13,14 %) a kopál tvrdý (13,97 %). Odchylky vypočítané pro jednotlivé terpenické pryskyřice shrnuje Tab. 3.

Tab. 1 *Souhrn nejdůležitějších změn ve FTIR spektrech modelových vzorků během fluorace (bez oplachu) / Summary of the most important changes in FTIR spectra of model samples during fluorination (without rinsing)*

Vzorek	Fluorační čas				
	2 hodin	4 hodiny	6 hodin	24 hodin	96 hodin
asfalt	Treat-HF - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} ~720 cm^{-1}
benátský terpentýn	Treat-HF - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1}	- 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1}
damara	Treat-HF - - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} ~1 800 cm^{-1} -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}
dračí krev	Treat-HF - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} -
kalafuna	Treat-HF - - -	- 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} -
kopaiva	Treat-HF - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}
kopál měkký	Treat-HF - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} -
kopál Spirit Manilla	Treat-HF - ~1 824 cm^{-1} -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}
kopál tvrdý	Treat-HF - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}
mastix	Treat-HF - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}
sandarak	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF - ~1 824 cm^{-1} -	Treat-HF - ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 824 cm^{-1} ~720 cm^{-1}
šelak	Treat-HF - - - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} - ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} - ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - ~1 824 cm^{-1} ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - - ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}
šelak bělený	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} - - -	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}	Treat-HF 1 850–1 950 cm^{-1} ~1 835 cm^{-1} ~1 800 cm^{-1} ~720 cm^{-1}

Treat-HF – FTIR spektrum fluorovaného vzorku obsahuje spektrální pásy dihydrogentrifluoridu triethylamonného (zbytky fluorační směsi).

Tab. 2 *Vzájemné rozlišení pryskyřic (optimální podmínky fluorace – 4 hodiny, oplach diethyletherem) / Mutual resolution of resins (optimal fluorination conditions - 4 hours, rinsing with diethyl ether)*

Vzorek	1 850–1 950 cm^{-1}	~1 835 cm^{-1}	~1 824 cm^{-1}	~1 800 cm^{-1}	~720 cm^{-1}
1. skupina – pryskyřice má výrazný pás acylfluoridu					
kalafuna	+		++++		(+)
kopál měkký	+		++	(+)	+
kopál Spirit Manilla	+		+++		++
sandarak	(+)		+++		+
2. skupina – pryskyřice má nevýrazný pás acylfluoridu					
benátský terpentýn	+		+		(+)
kopaiva	+		+		
kopál tvrdý	+		+		+
3. skupina – pryskyřice má pásy okolo 1 835 cm^{-1} a 1 800 cm^{-1}					
damara	+	+	(+)	(+)	
šelak	+	+	(+)	+	++
šelak bělený	+	+		+	++
4. skupina – pryskyřice má kombinaci širokého pásu 1 950–1 850 cm^{-1} a pásu 720 cm^{-1}					
dračí krev	++		(+)	(+)	+
asfalt	+		(+)		++
5. skupina – pryskyřice se téměř nefluoruje a má nevýrazný široký pás 1 950–1 850 cm^{-1}					
mastix	+		(+)		(+)

Tab. 3 *Reprodukovatelnost FTIR spekter terpenických pryskyřic (optimální podmínky fluorace – 4 hodiny, oplach diethyletherem). Odchylka byla vypočítána jako procentuální rozdíl jednotlivého spektra od spektra průměrného / Reproducibility of FTIR spectra of terpenic resins (optimal fluorination conditions - 4 hours, rinsing with diethyl ether). The deviation was calculated as the percentage difference of the individual spectrum from the average spectrum*

Vzorek	Odchylka (%)
asfalt	4,89 ± 3,13
benátský terpentýn	3,88 ± 1,64
damara	6,45 ± 3,86
dračí krev	2,82 ± 1,93
kalafuna	3,68 ± 1,53
kopaiva	13,14 ± 5,58
kopál měkký	5,05 ± 2,36
kopál Spirit Manilla	5,08 ± 2,56
kopál tvrdý	13,97 ± 7,81
mastix	3,71 ± 1,82
sandarak	9,23 ± 4,12
šelak	9,35 ± 7,37
šelak bělený	5,80 ± 2,57

ZÁVĚR

Aby se mohly vzájemně rozlišit jednotlivé přírodní terpenické pryskyřice metodou FTIR spektrometrie, byly hledány optimální podmínky derivatizace (fluorace) vzorků. Nejprve byla měřena jednotlivá FTIR spektra čistých nefluorovaných pryskyřic, poté byly testovány různé podmínky fluorace. 24 a 96hodinová fluorace se neukázala jako vhodná. Při času 24 hodin se vzorky fluorovaly obdobně a 96hodinová fluorace byla příliš dlouhá pro udržení argonové atmosféry v exsikátoru. Dále byla vyzkoušena časová řada fluorace 2, 4 a 6 hodin a k minimalizaci vlivu spektrálních pásů fluoračního činidla byl použit oplach fluorovaných vzorků diethyletherem a tetrachlorethylenem. Jako optimální podmínky byly vyhodnoceny 4 hodiny fluorace a následně oplach diethyletherem. Za těchto podmínek se podařilo terpenické pryskyřice rozlišit do pěti různých skupin, což by mělo usnadnit jejich vzájemné rozlišení.

PODĚKOVÁNÍ

Článek vznikl za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národní technické muzeum (DKRVO, MK000023299).

LITERATURA

- AZÉMARD, C. – VIEILLESCAZES, C. – MÉNAGER, M. Effect of Photodegradation on the Identification of Natural Varnishes by FT-IR Spectroscopy. *Microchemical Journal*, 2014, vol. 112, s. 137–149.
- BEAULIEU, F. – BEAUREGARD, L.-P. – COURCHESNE, G. – COUTURIER, M. – LAFLAMME, F. – L'HEUREUX, A. Aminodifluorosulfinium Tetrafluoroborate Salts as Stable and Crystalline Deoxofluorinating Reagents. *Organic Letters*, 2009, vol. 11, no. 21, s. 5050–5053.
- CARTONI, G. – RUSSO, M. V. – SPINELLI, F. – TALARICO, F. GC-MS Characterisation and Identification of Natural Terpenic Resins Employed in Works of Art. *Annali di Chimica*, 2004, vol. 94, no. 11, s. 767–782.
- DERRICK, M. – STULIK, D. – LANDRY, J. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. 1st ed. 1999. ISBN 978-0-89236-469-5.
- CHIANTORE, O. – RIEDO, C. – SCALARONE, D. Gas Chromatography–Mass Spectrometric Analysis of Products from on-Line Pyrolysis/Silylation of Plant Gums Used as Binding Media. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, vol. 284, no. 1, s. 35–41.

- CHIAVARI, G. – MONTALBANI, S. – OTERO, V. Characterisation of Varnishes Used in Violins by Pyrolysis-Gas Chromatography/ Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry,* 2008, vol. 22, no. 23, s. 3711–3718.
- JAMESON, D. – REINHART, G. *Fluorescent Biomolecules: Methodologies and Applications.* 1st ed. 1989. ISBN 978-0306431135.
- LLOYD, J. B. F. Partly Quenched, Synchronously Excited Fluorescence Emission Spectra in the Characterisation of Complex Mixtures. *Analyst*, 1974, vol. 99, no. 1184, s. 729–738.
- MARINACH, C. – PAPILLON, M.-C. – PEPE, C. Identification of Binding Media in Works of Art by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage*, 2004, vol. 5, no. 2, s. 231–240.
- MARTÍN-RAMOS, P. – RUÍZ-POTOSME, N. M. – FERNÁNDEZ--COPPEL, I. A. – MARTÍN-GIL, J. Potential of ATR-FTIR Spectroscopy for the Classification of Natural Resins. *BEMS reports*, 2018, vol. 4, no. 1, s. 3–6.
- MARTIN, P. – ARCHIER, P. – VIEILLESCAZES, C. – PISTRE, M. S. HPLC Coupled with Fluorimetric Detection for the Identification of Natural Resins in Archaeological Materials. *Chromatographia*, 2001, vol. 53, no. 7, s. 380–384.
- MILLS, J. – WHITE, R. *Organic Chemistry of Museum Objects.* 2nd ed. 2012. ISBN 978-0750646932.
- MOHAMMADKHANI, L. – HERAVI, M. M. XtalFluor-E: A Useful and Versatile Reagent in Organic Transformations. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, vol. 225, s. 11–20.
- PITTHARD, V. – GRIESSER, M. – STANEK, S. – BAYEROVA, T. Study of Complex Organic Binding Media Systems on Artworks Applying GC-MS Analysis: Selected Examples from the Kunsthistorisches Museum, Vienna. *Macromolecular Symposia*, 2006, vol. 238, no. 1, s. 37–45.
- RUSSO, M. V. – AVINO, P. Characterization and Identification of Natural Terpenic Resins Employed in "Madonna Con Bambino e Angeli" by Antonello Da Messina Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Chemistry Central Journal*, 2012, vol. 6, no. 1, s. 59-68.
- SARMIENTO, A. – PÉREZ-ALONSO, M. – OLIVARES, M. – CASTRO, K. – MARTÍNEZ-ARKARAZO, I. – FERNÁNDEZ, L. A. – MADARIAGA, J. M. Classification and Identification of Organic Binding Media in Artworks by Means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Principal Component Analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, vol. 399, no. 10, s. 3601–3611.
- SCALARONE, D. – DUURSMA, M. C. – BOON, J. J. – CHIANTORE, O. MALDI-TOF Mass Spectrometry on Cellulosic Surfaces of Fresh and Photo-Aged Di- and Triterpenoid Varnish Resins. *Journal of Mass Spectrometry*, 2005, vol. 40, no. 12, s. 1527–1535.
- SLÁNSKÝ, B. *Technika v malířské tvorbě.* 2. vyd. 1976. ISBN 04-316-76.
- WANG, L. – ISHIDA, Y. – OHTANI, H. – TSUGE, S. – NAKAYAMA, T. Characterization of Natural Resin Shellac by Reactive Pyrolysis–Gas Chromatography in the Presence of Organic Alkali. *Analytical Chemistry*, 1999, vol. 71, no. 7, s. 1316–1322.
- ZUMBÜHL, S. – BRÄNDLE, A. – HOCHULI, A. – SCHERRER, N. C. – CASERI, W. Derivatization Technique To Identify Specifically Carbonyl Groups by Infrared Spectroscopy: Characterization of Photooxidative Aging Products in Terpenes and Terpeneous Resins. *Analytical Chemistry*, 2017, vol. 89, no. 3, s. 1742–1748.