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 REÁLNÝCH VZORKŮ, ODEBRANÝCH ZE SBÍRKOVÝCH PŘEDMĚTŮ, PRO POTŘEBY FTIR ANALÝZY PŘÍRODNÍCH PRYSKYŘIC

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 po dlouhou dobu hlavní součástí obrazových laků, laků a politur hudebních nástrojů a historického mobiliáře. K jejich analýze se často používá infračervená spektrometrie (FTIR), která sice umožňuje identifikovat terpenickou látku, ale nikoli specifikovat konkrétní terpenické pryskyřice – rozlišit je.
Terpenické pryskyřice jsou látky chemicky podobné; obsahují tytéž funkční skupiny, liší se však jejich počtem, poměrem a prostorovým uspořádáním v molekule. Derivatizace některých funkčních skupin změní v molekule polaritu a v FTIR spektru zvýrazní rozdíly mezi jednotlivými pryskyřicemi. Proto byly tyto pryskyřice derivatizovány (fluorovány). Optimální podmínky fluorace terpenických pryskyřic byly aplikovány pro identifikaci reálných historických vzorků. V rutinním postupu FTIR analýzy malých vzorků souvrství barevných úprav, jejichž součástí bývají i terpenické laky, se často používá technika ATR-FTIR mikroskopie a vzorky bývají pro tuto analýzu zalisované v tabletě bromidu draselného. Není však známo, jaký efekt může mít fluorace na samotný bromid draselný. Proto byl studován také vliv bromidové matrice na FTIR spektra fluorovaných modelových vzorků terpenických pryskyřic.
Klíčová slova: derivatizace, infračervená spektrometrie, terpenické pryskyřice, XtalFluor-E

DERIVATIZATION OF REAL SAMPLES TAKEN FROM COLLECTION ITEMS FOR FTIR ANALYSIS OF NATURAL RESINS Terpenic resins have long been a major component of pictorial varnishes, and lacquers on musical instruments and historical furniture. Infrared spectrometry (FTIR) is often used to analyze them, but while it can identify the terpenic substance, it cannot identify individual terpenic resins – it cannot distinguish them. Terpenic resins are chemically similar substances; they contain the same functional groups, but differ in their number, ratio and spatial arrangement in the molecule. Derivatization of some functional groups changes the polarity in the molecule and highlights the differences between the individual resins in the IR spectrum.
Therefore, these resins were derivatized (fluorinated). Optimum fluorination conditions of terpenic resins were applied to identify real historical samples. During the routine FTIR analysis of small multilayer sandwich samples of colour finishes, which usually contain terpenic varnishes, the ATR-FTIR microscopy technique is often used and the samples are usually compressed in a potassium bromide pellet. However, it is not known what effect fluorination may have on potassium bromide itself. Therefore, the influence of the bromide matrix on the FTIR spectra of fluorinated model samples of terpenic resins was also studied.
Keywords: derivatization, infrared spectroscopy, terpenic resins, XtalFluor-E

Terpenické pryskyřice jsou si navzájem složením velmi podobné. Obsahují stejné funkční skupiny, které se liší jen v počtu, poměru a prostorovém uspořádání, a proto jsou podobná i jejich FTIR spektra [Azémard et al., 2014; Cartoni et al., 2004; Derrick et al., 1999; Martín-Ramos et al., 2018; Sarmiento et al., 2011]. Derivatizace, respektive fluorace, zvýrazní rozdílné prostorové uspořádání funkčních skupin jednotlivých pryskyřic a umožní tak jejich vzájemné rozlišení FTIR analýzou. Během fluorace se fluor naváže na prostorově nejdostupnější funkční skupiny dané pryskyřice, a tím se změní polarita v molekule. Výsledkem fluorace je tedy výrazná změna ve FTIR spektru dané terpenické pryskyřice (posun spektrálního pásu příslušné funkční skupiny k vyšším vlnočtům, odpovídajícím fluorovaným funkčním skupinám) [Zumbühl et al., 2014 a 2017]. Nejsnadněji se fluorují karbonylové skupiny (C=O, -C(O)R), které jsou v terpenických látkách významně zastoupeny. Výrazně elektronegativní fluor nahradí hydroxylové (–OH) skupiny karboxylových kyselin R–C=O(OH) za vzniku acylfluoridu R–C=O(F). To se v FTIR spektru projeví posunem spektrálního pásu karbonylu z ~1 700 cm^{-1} na vlnočet ~1 820 cm^{-1} [Zumbühl et al., 2017]. Použitím fluoračního činidla XtalFluor-E ve směsi s dihydrogentrifluoridem triethylamonným („triethylamin trihydrofluorid", dále Treat-HF) v poměru 1 : 2, by se měly fluorovat nejen karboxylové kyseliny, ale také samotné hydroxylové skupiny (–OH), aldehydy (R–C=O(H)) a ketony (R,R'–C=O) [Beaulieu et al., 2009; Mohammadkhani – Heravi, 2019]. Fluorační směs XtalFluor-E s Treat-HF byla v laboratoři Národního technického muzea testována pro fluoraci modelových vzorků jednotlivých terpenických pryskyřic [Dudičová et al., 2021]. Jako optimální podmínky fluorace byly stanoveny – fluorační směs XtalFluor-E s Treat-HF v poměru 1 : 2, fluorace pod argonovou atmosférou v exsikátoru po dobu 4 hodin, následně oplach diethyletherem a dosušení fénem. Terpenické pryskyřice fluorované za těchto podmínek se podařilo částečně rozlišit, respektive roztřídit do pěti samostatných skupin [Dudičová et al., 2021].
Tento článek shrnuje výsledky ověření optimálních podmínek fluorace modelových vzorků terpenických pryskyřic pro FTIR analýzu reálných vzorků historických laků.
Jelikož v rutinní praxi jsou vícevrstvé vzorky pro FTIR analýzu často zalisovávány ve formě příčných řezů do bromidových tablet (na rozdíl od klasického nábrusu, kdy odezva samotné zalévací syntetické pryskyřice často překrývá FTIR spektrum analyzované látky, bromid draselný nemá v infračervené oblasti spektrální odezvu), byl studován i vliv bromidové matrice na průběh fluorace modelových vzorků terpenických pryskyřic.

EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

Použité chemikálie

Pro tvorbu bromidových tablet byl použit bromid draselný pro IČ (Acros organics B.V.B.A., USA). Terpenické pryskyřice pocházejí z laboratoře NTM (asfalt, benátský terpentýn, kopaiva, damara, dračí krev, kalafuna, kopál Spirit Manilla, mastix, sandarak, šelak a šelak bělený). Kopál měkký a kopál tvrdý byly zakoupeny v Sandragon, s.r.o. (Česká republika).

Chemikálie využité pro fluoraci: 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), dihydrogentrifluorid triethylamonný (Treat-HF, Sigma-Aldrich, USA) a XtalFluor-E (Sigma-Aldrich, USA).

Bromidové tablety

Pro ověření vlivu bromidové matrice na průběh fluorace bylo všech třináct vzorků terpenických pryskyřic (asfalt, benátský terpentýn, damara, dračí krev, kalafuna, kopaiva, kopál měkký, kopál tvrdý, kopál Spirit Manilla, mastix, sandarak, šelak a šelak bělený) zalisováno do tří tablet z bromidu draselného. Tablety byly fluorovány po dobu 2, 4 a 6 hodin.

Reálné vzorky

Reálné vzorky terpenických laků měly různé (známé i neznámé) složení: tekuté houslové laky č. 1–4 neznámého složení (dle restaurátora K. Poupěte, který tyto laky poskytl, pravděpodobně obsahují mastix), tekutý houslový lak č. 5 známého složení (1 000 ml ethylalkoholu, 200 g šelaku, 6 g sandaraku a 6 g benzoe), lak neznámého složení č. 6 z pedálu harfy z poloviny 18. století (Jean Henri Nadermann, 1735–1799 Paříž) a dva laky neznámého složení č. 7–8 z historických klavírů Steinway (lakové vrstvy na kouscích dřevěného podkladu). Tekuté laky byly naneseny v tenké vrstvě na podložní sklíčko a ponechány po dobu 4 dní volně na vzduchu, aby bylo možné sloupnout tenký lakový film.

Použité přístroje

Všechny reálné vzorky byly dodány v dostatečném množství, proto mohly být proměřovány na infračerveném spektrometru Nicolet iZ10, určeném pro makro-vzorky (Thermo Scientific, USA) – ATR krystal (diamant – jednoodrazový o průměru hrotu cca 2 mm, rozsah vlnočtů 525–4 000 cm^{-1}, rozlišení 4 cm^{-1}, průměrně 32 skenů, detektor DTGS). Podmínky měření odpovídaly podmínkám, které byly využity při optimalizaci podmínek fluorace modelových vzorků [Dudičová et al., 2021], tedy při kterých byla proměřována FTIR spektra modelových vzorků terpenických pryskyřic (fluorovaných i nefluorovaných), a které jsou v laboratoři NTM využívány i pro tvorbu knihovních spekter.

Pro sledování vlivu bromidu draselného na průběh fluorace terpenických pryskyřic, zalisovaných do tablety z bromidu draselného, bylo všech 13 pryskyřic rozděleno na velmi malé kousky. Ty byly do KBr společně zalisovány (průměr tablety je 1,3 cm) a po fluoraci proměřeny na infračerveném mikroskopu Nicolet iN10 MX, určeném pro mikro-vzorky (Thermo Scientific, USA) – ATR krystal (germanium – jednoodrazový o průměru hrotu 0,35 mm, rozsah vlnočtů 650–4 000 cm^{-1}, rozlišení 8 cm^{-1}, průměrně 128 scanů, detektor MCT, jedno zvětšení cca 120×). Podmínky měření byly zvoleny opět dle rutinních analýz mikro-vzorků v laboratoři NTM, přitom takto změřená FTIR spektra nebyla určena pro uložení do knihovny spekter. Tablety z KBr byly vylisovány pomocí tabletovací formy 13 mm (PIKE Technologies, USA) pod ručním hydraulickým lisem H-62 (Trystom, Česká republika).

Postup fluorace

Fluorace probíhala v digestoři ve skleněném exsikátoru pod argonovou atmosférou [Dudičová et al., 2021]. Fluorační činidlo bylo připraveno rozpuštěním 300 mg práškového XtalFluor-E v 600 mg Treat-HF. Reálné vzorky historických laků č. 1–6 byly v LDPE Eppendorf mikrozkumavkách zakápnuty cca 100 µl fluoračním činidlem. Laky č. 7 a 8 a tři tablety z bromidu draselného s modelovými vzorky pryskyřic byly zakápnuty cca 100 µl fluoračního činidla v petriho misce. Vzorky byly vloženy do exsikátoru s miskou sušidla (silikagel) a vysypaného uhličitanem sodným pro případné zachytávání a následnou neutralizaci fluorovodíku. Exsikátor byl evakuován a byl do něj vpuštěn argon. Fluorace reálných vzorků probíhala po dobu 4 hod, bromidové tablety byly fluorovány po dobu 2, 4 a 6 hodin v argonové atmosféře. Po ukončení fluorace byly vzorky vyjmuty[1] z exsikátoru, po dobu cca 1 min sušeny fénem (teplota přibližně 80 °C), otřeny diethyletherem, dosušeny fénem a proměřeny na FTIR spektrometru technikou ATR krystalu.

VÝSLEDKY A DISKUZE

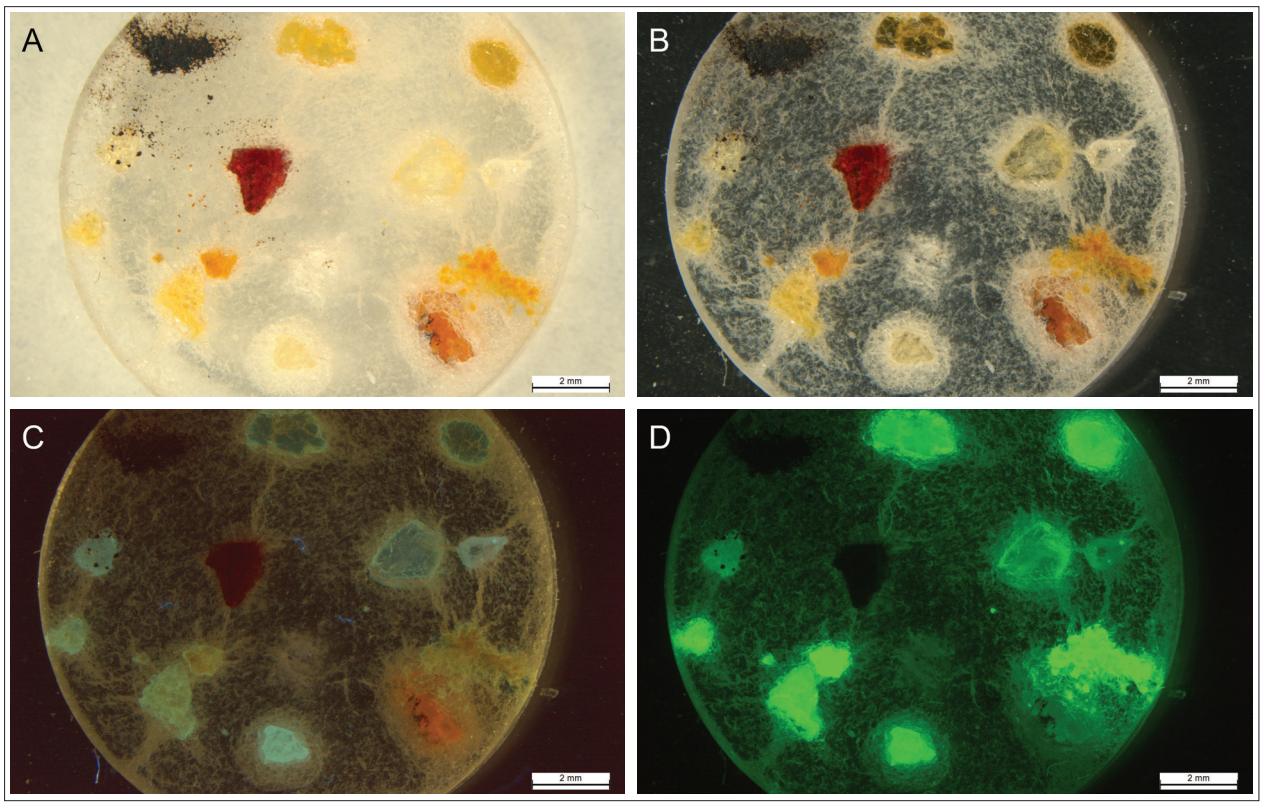
Pro zlepšení vzájemného rozlišení FTIR spekter terpenických pryskyřic byly zvoleny optimální podmínky fluorace vzorků fluorační směsí XtalFluor-E a Treat-HF v poměru 1 : 2, po dobu 4 hodin s následným oplachem diethyletherem. Za těchto podmínek lze terpenické pryskyřice roztřídit do pěti skupin [Dudičová et al., 2021]: mastix (téměř se nefluoruje); měkké kopály, sandarak a kalafuna (mají výrazný pás acylfluoridu v okolí 1 824 cm^{-1}); šelaky a damara (mají spektrální pásy v okolí 1 835 cm^{-1} a 1 800 cm^{-1}); kopaiva, tvrdý kopál a benátský terpentýn (mají málo intenzivní pás acylfluoridu v okolí 1 824 cm^{-1}); dračí krev a asfalt (mají jen kombinaci širokého spektrálního pásu v rozsahu vlnočtů 1 850–1 950 cm^{-1} a spektrálního pásu v okolí 720 cm^{-1}). Přehled významných pásů, vhodných k rozlišení jednotlivých studovaných terpenických pryskyřic, je souhrnně uveden v Tab. 1.

Tab. 1 Vzájemné rozlišení pryskyřic (optimální podmínky fluorace – 4 hod, oplach diethyletherem) / Mutual resolution of resins (optimal fluorination conditions - 4 hours, rinsing with diethyl ether)

skupina	vzorek	1 850–1 950 (cm^{-1})	~1 835 (cm^{-1})	~1 824 (cm^{-1})	~1 800 (cm^{-1})	~720 (cm^{-1})
I.	kalafuna	+		++++		(+)
	kopál měkký	+		++	(+)	+
	kopál Spirit Manilla	+		+++		++
	sandarak	(+)		+++		+
II.	benátský terpentýn	+		+		(+)
	kopaiva	+		+		
	kopál tvrdý	+		+		+
III.	damara	+	+	(+)	(+)	
	šelak	+	+	(+)	+	++
	šelak bělený	+	+		+	++
IV.	dračí krev	++		(+)	(+)	+
	asfalt	+		(+)		++
V.	mastix	+		(+)		(+)

Vliv matrice na průběh derivatizace pryskyřic

V běžné praxi se vzorky často lisují do tablet z bromidu draselného. Bromid draselný v měřeném rozsahu vlnočtů infračervené záření neabsorbuje, takže jeho přítomnost nemá na výsledné FTIR spektrum vzorku žádný vliv. Je tedy vhodnou matricí i pro tvorbu příčných řezů[2] vzorků pro FTIR analýzu. Bromidy se však, stejně jako fluoridy, řadí mezi halogenidy, a proto byl studován vliv bromidové matrice na výsledný průběh fluorace vzorků terpenických pryskyřic, respektive případná reakce fluoru s bromem. Vzorky terpenických pryskyřic byly zalisovány do tří tablet z KBr (vždy všech 13 vzorků do každé tablety – viz Obr. 1) a každá z tablet pak byla fluorována různě dlouhou dobu – 2, 4 a 6 hodin. Po fluoraci byla tableta opláchnuta diethyletherem, osušena fénem a v ní zalisované vzorky jednotlivých terpenických pryskyřic byly proměřeny na FTIR mikroskopu iN10 MX.

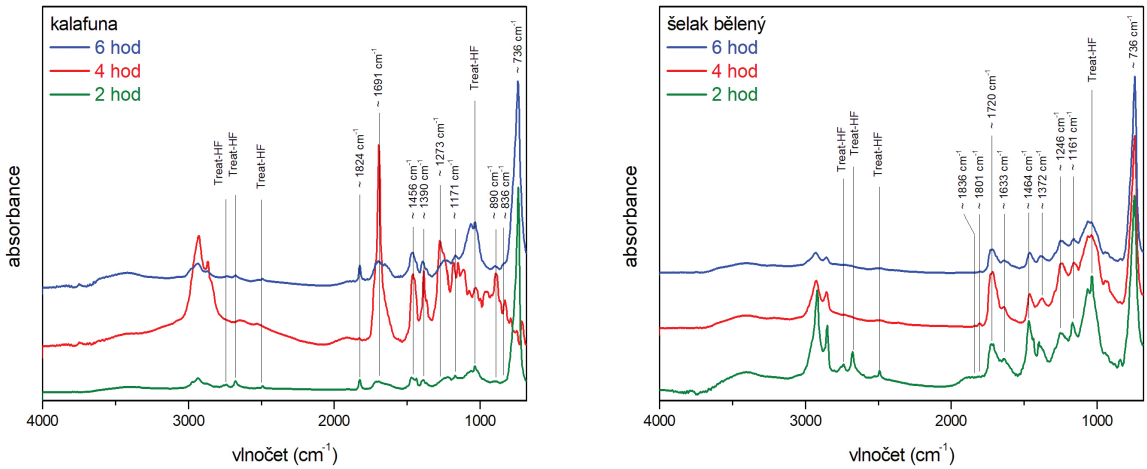


Obr.1 *Mikroskopické snímky tablety z KBr se všemi studovanými terpenickými pryskyřicemi: tableta pod viditelným světlem na bílém pozadí (A), na černém pozadí (B), na černém pozadí pod UV zářením v modré části spektra (C) a v zelené části spektra (D) / Microscopic images of the potassium bromide pellets with all terpenic resins studied: the pellet under visible light on a white background (A), on a black background (B), or on a black background under UV light in the blue part of the spectrum (C), or in the green part of the spectrum (D)*

Ve FTIR spektrech všech studovaných terpenických pryskyřic, zalisovaných do tablety z bromidu draselného, byl identifikován nejintenzivnější spektrální pás při vlnočtu okolo 736 cm^{-1} příslušející minerální draselné soli. Spektru nejvíce vyhovuje standard hexafluorokřemičitanu didraselného.[3] Tvorba bromidových tablet před samotnou fluorací tedy není zcela vhodná, tableta se pokrývá minerální draselnou solí a o to obtížnější je odstranit zbytky fluorační směsi. Přesto se dají ve FTIR spektrech fluorovaných terpenických pryskyřic nalézt spektrální pásy odpovídající fluorovaným skupinám, a to především po fluoraci po dobu 4 hodin. Obr. 2 zobrazuje ukázku FTIR spekter kalafuny a šelaku běleného, fluorovaných v tabletě z bromidu draselného. V jejich FTIR spektrech je patrný vliv bromidové matrice (zbytky fluorační směsi označené Treat-HF a minerální draselná sůl při vlnočtu okolo 736 cm^{-1}) i fluorace samotných terpenických pryskyřic – v případě kalafuny se jedná o pás acylfluoridu při vlnočtu 1 824 cm^{-1}, v případě šelaku běleného o pásy při vlnočtu 1 836 cm^{-1} a 1 801 cm^{-1}.

Reálné vzorky

Reálné vzorky laků byly nejprve analyzovány FTIR spektrometrem iZ10 bez jakékoliv předchozí úpravy a poté fluorované za optimálních podmínek (4 hodiny, oplach diethyletherem). Čerstvě připravené houslové laky č. 1–4 nemají definované složení, na základě starších receptur však



Obr. 2 *FTIR spektra kalafuny a šelaku běleného, fluorovaných v bromidové tabletě po dobu 2, 4 a 6 hodin. Ve spektrech jsou patrny zbytky fluorační směsi (Treat-HF) a intenzivní pás v okolí vlnočtu 736 cm^{-1}, který odpovídá minerální draselné soli. Ve spektrech jsou označeny i ostatní významné spektrální pásy. Spektra byla normalizována / The FTIR spectra of colophony and of bleached shellac, fluorinated in a potassium bromide pellet for 2, 4 or 6 hours. The spectra show residues of the fluorinating agent (marked as Treat-HF) and an intense spectral band at the wavenumber of about 736 cm^{-1}, which corresponds to the mineral potassium salt. Other significant spectral bands are also marked in the FTIR spectra. The spectra were normalized*

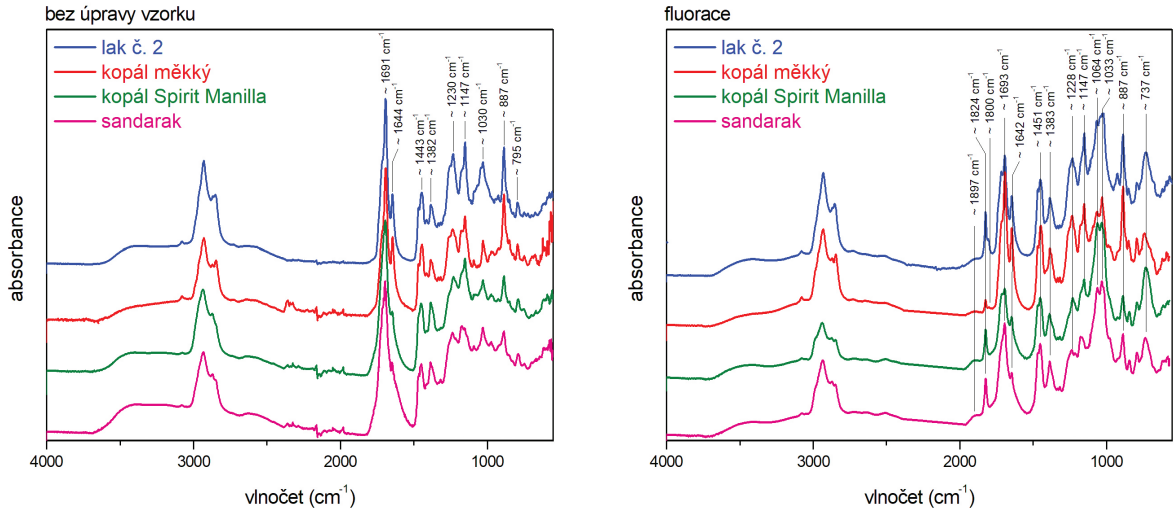
lze předpokládat, že je v nich zastoupen mastix. Oproti tomu čerstvě připravený lak č. 5 měl definované složení (šelak s příměsí sandaraku a benzoe). Lak z pedálu harfy č. 6 a laky z klavírů č. 7–8 reprezentovaly vzorky historických laků neznámého složení.

FTIR spektra reálných vzorků laků byla porovnávána se spektry standardů třinácti modelových vzorků terpenických pryskyřic (asfalt, benátský terpentýn, damara, dračí krev, kalafuna, kopaiva, kopál měkký, kopál tvrdý, kopál Spirit Manilla, mastix, sandarak, šelak a šelak bělený), jak bez úpravy, tak po fluoraci za optimálních podmínek[4] [Dudičová et al., 2021]. Nefluorovaná spektra byla dále porovnávána se spektry z komerčních i z vlastních knihoven spekter. Podobnost spektra laku se spektrem standardu je kvantifikována v procentech,[5] která vyjadřují shodu daných spekter (porovnávání dvou totožných spekter vyjadřuje shodu 100 %). Uvedená procenta tedy vyjadřují míru shody spektra laku se spektrem standardu (nikoliv jeho obsah v měřeném laku).

Na základě shody naměřeného spektra se spektry modelových vzorků byla naměřená spektra primárně přiřazována ke konkrétní terpenické pryskyřici, případně do jedné z pěti skupin fluorovaných terpenických pryskyřic (viz Tab. 1).

Spektrum nefluorovaného laku č. 1 nejvíce odpovídalo spektru šelaku běleného (se shodou 82,8 %), kopálu Spirit Manilla (82,2 %) a sandaraku (80,9 %). Po fluoraci byly identifikovány opět měkké kopály, sandarak a pravděpodobně i šelak. Procentuální shody se však změnily – po fluoraci bylo spektrum laku č. 1 nejpodobnější spektru sandaraku (79,8 %), šelaku (77,2 %) a dále kopálu měkkému se shodou 74,3 %. Jelikož shody jednotlivých spekter nepřesahují 80 %, jedná se zřejmě o směsný lak. Lak č. 1 tak pravděpodobně obsahuje směs šelaku a sandaraku.

Lak č. 2 je pravděpodobně tvořen měkkým kopálem, případně směsí měkkého kopálu a sandaraku. Porovnání FTIR spekter laku č. 2 a pryskyřic, jejichž spektra se nejvíce shodují se spektrem laku č. 2 (jak před fluorací, tak i po ní), je zobrazeno na Obr. 3. FTIR spektru neupraveného laku č. 2 nejvíce odpovídají spektra některého druhu měkkého kopálu (viz Obr. 3 vlevo) – kopál měkký se shoduje z 92,2 %, kopál Spirit Manilla (88,4 %) a dále sandarak (88,2 %). Po fluoraci byl ve FTIR spektru laku č. 2 identifikován výrazný pás acylfluoridu při vlnočtu 1 824 cm^{-1} s ramínkem při vlnočtu 1 801 cm^{-1} (viz Obr. 3 vpravo). Spektrum se nejvíce shodovalo opět se spektrem měkkého kopálu (93,2 %), kopálu Spirit Manilla (87,1 %) a sandaraku (85,1 %).

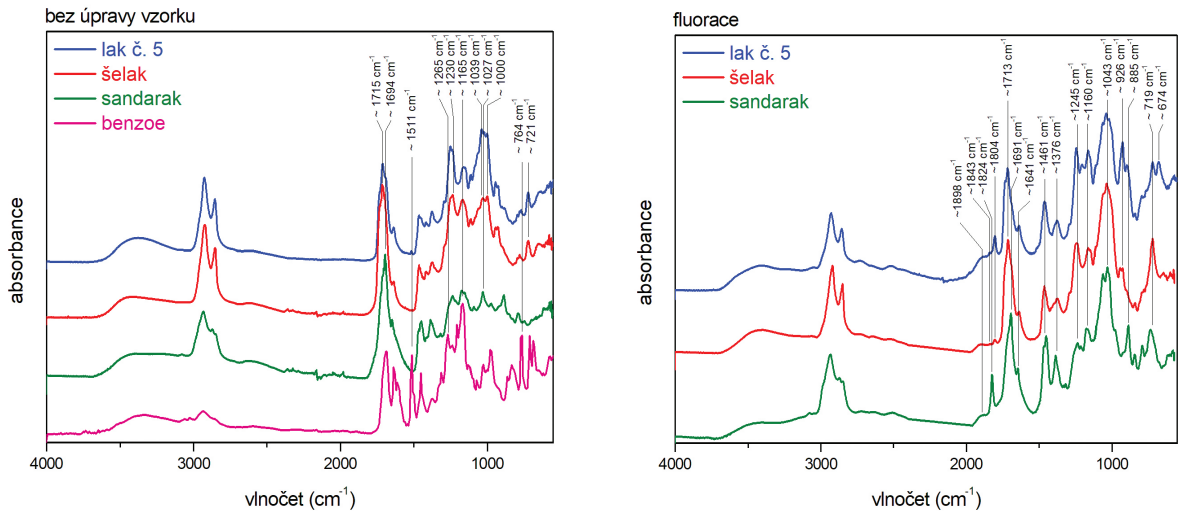


Obr. 3 FTIR spektra laku č. 2 a pryskyřic s největší shodou spekter jak bez úpravy vzorku, tak i po fluoraci za optimálních podmínek. Významné spektrální pásy jsou ve spektrech označeny, pás při vlnočtu 1 824 cm^{-1} u fluorovaných vzorků odpovídá acylfluoridu. FTIR spektru laku č. 2 nejvíce vyhovuje FTIR spektrum kopálu měkkého. Spektra byla normalizována / FTIR spectra of varnish No. 2 and resins with the highest matching of spectra – both without sample treatment and after fluorination under optimal conditions. Significant spectral bands are indicated in the spectra, the spectral band at the wavenumber of 1 824 cm^{-1} in fluorinated samples corresponds to acyl fluoride. The FTIR spectrum of varnish No. 2 is most closely matched to that of soft copal. The spectra were normalized

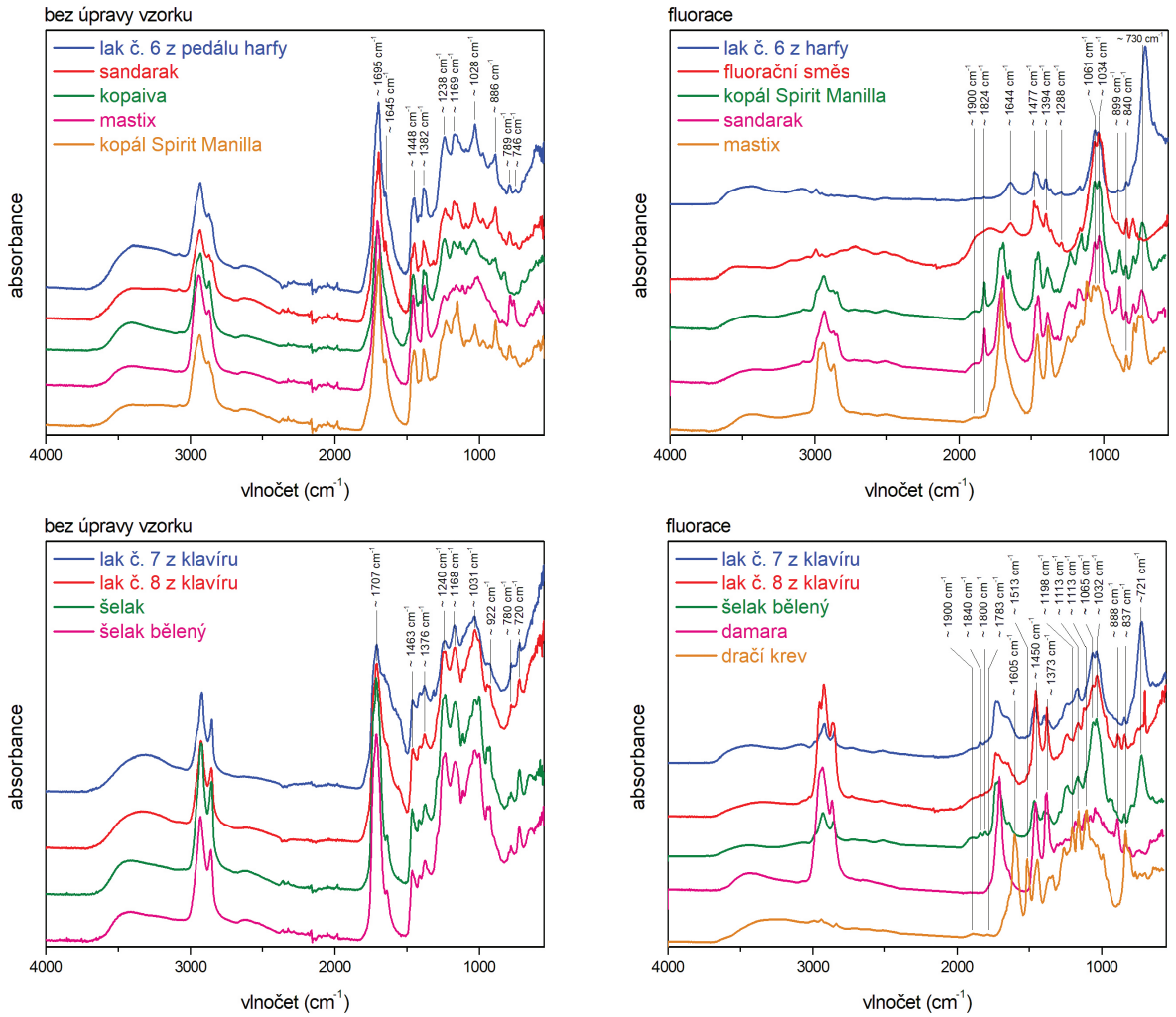
FTIR spektrum laku č. 3 má před fluorací nejvyšší procentuální shodu opět s měkkými kopály – kopál Spirit Manilla se shoduje z 82,4 %, kopál měkký z 77,2 % a dále kopál tvrdý a šelak bělený, které se shodují se spektrem laku č. 3 z 68 %. V oblasti vlnočtů 1 630–1 500 cm^{-1} byl identifikován malý ostrý pás, příslušející pryskyřici benzoe. V tomto rozsahu vlnočtů se spektrum benzoe se spektrem laku č. 3 shoduje z 99,1 %. Po fluoraci bylo FTIR spektrum nejvíce podobné FTIR spektru kopálu měkkého (73,8 %) a kopál tvrdý vykázal shodu 72,2 %. Jelikož procentuální shody nejsou opět příliš vysoké, jde pravděpodobně o směsný lak, tvořený měkkými kopály s příměsí benzoe. Přítomnost benzoe však ve fluorovaném vzorku nelze ověřit, neboť benzoe nebylo fluorováno (standard nebyl dostupný). V nefluorovaném FTIR spektru bylo benzoe identifikováno na základě shody se spektrem z knihovny.

Lak č. 4 před fluorací nejvíce odpovídal damaře z 80,2 % a dále mastixu (75,1 %) či kopálu tvrdému (64,1 %). I po fluoraci lak č. 4 nejvíce odpovídal damaře (88,8 %). Jedná se tedy o damarový lak.

Lak č. 5 byl jediný lak známého složení. Byl připraven z 1 000 ml ethylalkoholu, 200 g šelaku, 6 g sandaraku a 6 g benzoe. Benzoe (spektrum z knihovny spekter) bylo možné přiřadit jen ke FTIR spektru nefluorovaného laku. Před fluorací FTIR spektrum laku č. 5 odpovídalo spektru šelaku se shodou 88,8 % a sandaraku se shodou 52,2 %. Při vymezení rozsahu vlnočtů 1 630–1 500 cm^{-1} bylo identifikováno i benzoe. Po fluoraci se ve spektru laku č. 5 objevily spektrální pásy při vlnočtech 1 843 cm^{-1} a 1 804 cm^{-1}, které odpovídají šelakům a damaře, a málo intenzivní spektrální pás acylfluoridu při vlnočtu 1 824 cm^{-1}, který odpovídá pryskyřicím z I. a II. skupiny (viz Tab. 1). Šelak se i po fluoraci shodoval se spektrem fluorovaného laku č. 5 se shodou 84,2 % (šelak bělený 82,9 %). Dále lze ve spektru identifikovat sandarak až se shodou 47,6 %. Jelikož poměr šelaku a sandaraku je přibližně 30 : 1, není pravděpodobné, že by byla shoda sandaraku se spektrem laku č. 5 procentuálně výraznější. Fluorace však výrazně zvýšila možnost identifikace sandaraku ve spektru fluorovaného vzorku laku č. 5 (přítomnost pásu acylfluoridu), jelikož ve spektru nefluorovaného vzorku laku č. 5 by sandarak vůbec identifikován nebyl. Příměs benzoe v laku také může sehrát úlohu při posunu spektrálních pásů fluorovaných skupin. FTIR spektra získaná před fluorací i po ní jsou zobrazena na Obr. 4.



Obr. 4 *FTIR spektra laku č. 5 (o známém složení) a pryskyřic, které jsou v laku obsaženy. V případě benzoe bylo k dispozici jen spektrum nefluorované pryskyřice (z knihovny spekter). Uvedena jsou jak FTIR spektra bez úpravy vzorku, tak i po fluoraci za optimálních podmínek. Spektra byla normalizována / The FTIR spectra of varnish No. 5 (of known composition) and the resins contained in this varnish. In the case of benzoe, only the spectrum of non-fluorinated resin was available (from the spectral library). Both FTIR spectra without sample treatment and after fluorination under optimal conditions are shown. The spectra have were normalized*



Obr. 5 *FTIR spektra laku z pedálu harfy č. 6 (nahoře) a laků z klavírů č. 7 a 8 (dole), a pryskyřic s největší shodou spekter jak bez úpravy vzorku, tak i po fluoraci za optimálních podmínek. Spektra byla normalizována / FTIR spectra of the varnish from the harp pedal varnish No. 6 (at the top), and varnishes from pianos No. 7 and No. 8 (at the bottom), and the resins with the highest matching of spectra both without sample treatment and after fluorination under optimal conditions. The spectra were normalized*

Lak z harfy č. 6, vyrobené v 18. století v Paříži, byl vybrán jako zástupce historického laku. Před fluorací odpovídaly FTIR spektru laku tyto pryskyřice: sandarak se shodou 96,6 %, kopaiva (90,5 %), kopál Spirit Manilla (89,4 %) a mastix se shodou 89,0 %. Kopaiva a měkký kopál Spirit Manilla jsou relativně měkké pryskyřice, a protože se jedná o lak z pedálu harfy, je velmi nepravděpodobné, že by byly samostatně použity pro ochranu takto namáhaného místa. Pravděpodobnější je přítomnost sandaraku nebo mastixu, které byly v 18. století často používány. FTIR spektrum po fluoraci odpovídalo převážně fluorační směsi. Fluorovaným skupinám pryskyřice odpovídal málo intenzivní spektrální pás mimorovinné vibrace C–F při vlnočtu 1 850–1 950 cm^{-1}, výrazný pás deformační vibrace C–F při vlnočtu ~720 cm^{-1} a málo intenzivní pás acylfluoridu při vlnočtu 1 824 cm^{-1}. Nejpodobnější spektrum poskytly pryskyřice kopál Spirit Manilla (49,4 %), damara (45,1 %), sandarak (34,6 %) a mastix (17,8 %). Jednotlivá FTIR spektra jsou zobrazena na Obr. 5 nahoře.

Dva vzorky laků č. 7 a 8 z klavírů Steinway byly fluorovány společně v petriho misce. Jednalo se totiž o úlomky dřeva s lakovou vrstvou na povrchu. Spektrum laku č. 7 před fluorací nejvíce odpovídalo spektru šelaku se shodou 84,2 %. Po fluoraci se ve spektru objevil široký málo intenzivní pás (1 850–19 50 cm^{-1}) a kombinace pásů při vlnočtech 1 840 cm^{-1} (intenzivnější) a 1 800 cm^{-1}, které oba odpovídají šelakům či damaře. Spektrum laku se nejvíce shodovalo se spektrem šelaku běleného (81,5 %). Po zalití vzorku fluoračním činidlem se z laku uvolnilo červenohnědé barvivo, které by mohlo indikovat přítomnost „dračí krve" – terpenické pryskyřice ze stromů rodu *Daemonorops, Dracaena, Calamus, Croton* a *Pterocarpus*, jejíž hlavními barvicími látkami jsou dracorubin a dracorhodin [Schweppe, 1992]. „Dračí krev" lakům dodávala červený odstín. Pravděpodobně se tedy jednalo o šelakovou polituru s příměsí „dračí krve". Vzorek laku č. 8 před fluorací nejvíce odpovídal spektru šelaku, v tomto případě šelaku bělenému se shodou 94,1 %. Po fluoraci se ve FTIR spektru laku objevily rovnocenně intenzivní spektrální pásy o vlnočtu 1 850–1 950 cm^{-1}, 1 840 cm^{-1} a 1 800 cm^{-1}, charakteristické pro šelak a damaru (viz Tab. 1). V důsledku přítomnosti dvou výrazných pásů 1 450 cm^{-1} a 1 373 cm^{-1} vykazovalo spektrum fluorovaného vzorku laku největší shodu se spektrem damary (62,4 %), se spektrem šelaku až z 50,0 %. Dále byla ve fluorovaném vzorku č. 8 identifikována dračí krev (30,2 %). (I z tohoto vzorku laku č. 8 se po zakápnutí fluoračním činidlem uvolnilo červenohnědé barvivo.) Není pravděpodobné, že by šelak byl součástí směsi (šelakové politury obsahovaly buď šelak samotný, nebo šelak s příměsí vosku, a nanášely se v několika[6] vrstvách). Pravděpodobně se jedná o směsný lak s obsahem damary a dračí krve. Uvedená spektra jsou zobrazena na Obr. 5 dole.

ZÁVĚR

Pro potřeby rozlišení jednotlivých přírodních terpenických pryskyřic metodou FTIR spektrometrie byly na reálných vzorcích laků ověřovány optimální podmínky fluorace vzorků pryskyřic. Byl ověřen vliv bromidové tablety na výsledná FTIR spektra fluorovaných modelových vzorků pryskyřic, zalisovaných v tabletě z bromidu draselného. Fluorace v tabletě není zcela vhodná, protože tableta se pokrývá minerální draselnou solí, jejíž přítomnost odstranění zbytků fluoračního činidla z povrchu tablety znesnadňuje.

Na vzorcích politur hudebních nástrojů byla testována reálná míra rozlišení jednotlivých terpenických pryskyřic. Složení laků bylo analyzováno FTIR spektrometrií jak bez úpravy, tak po fluoraci (při optimálních podmínkách fluorace). Jedná-li se o samostatnou lakovou vrstvu (bez pigmentů a plniv), lze fluorací vzorku výrazně zvýšit pravděpodobnost identifikace konkrétních terpenických pryskyřic obsažených v laku. V jednosložkovém laku lze velmi často přímo určit konkrétní terpenickou pryskyřici, v případě směsných laků lze terpenické složky alespoň blíže specifikovat – zařadit do některé z pěti skupin (viz Tab. 1). Ve směsných lacích je také možné potvrdit či vyvrátit přítomnost šelaku a damary, které tvoří vlastní III. skupinu. Rozlišit touto metodou konkrétní terpenické pryskyřice z I. a II. skupiny (které obsahují pás acylfluoridu) je možné jen částečně a jen v jednosložkových lacích. Intenzita pásu acylfluoridu, kterým se I. a II. skupina odlišuje, je do značné míry ovlivněna kvalitou oplachu vzorku diethyletherem, který povrch fluorovaného vzorku částečně rozpouští. Je-li vzorek fluorován jen na povrchu, pak může být acylfluorid oplachem odstraněn a výsledné FTIR spektrum bude odpovídat spektru nefluorovaného vzorku. Oplach diethyletherem je však nezbytný, neboť FTIR spektra vzorků s neodstraněnými přebytky fluorační směsi není téměř možné interpretovat.

Lze konstatovat, že fluorace vzorků s obsahem terpenických pryskyřic výrazně zvýšila možnosti jejich identifikace a vzájemného rozlišení konkrétních terpenických pryskyřic.

PODĚKOVÁNÍ

Autorky děkují za poskytnuté houslové laky restaurátorům – Janu Bečičkovi a Karlu Poupěti. Článek vznikl za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národní technické muzeum (DKRVO, MK000023299).

POZNÁMKY

1 Během vyjímání vzorků z exsikátoru byla atmosféra v digestoři kontrolovaná vlhkým pH papírkem.

2 Syntetické pryskyřice (akryláty, epoxidy, polyestery) běžně používané pro fixaci vzorků naopak výsledná FTIR spektra vzorků významně ovlivňují, neboť absorbují infračervené záření v blízké a/nebo stejné oblasti jako analyzované látky.

3 Standard $K_2[SiF_6]$, CAS – 16871-90-2 ze spektrální databáze Thermo Fischer Scientific incl., Nicolet FTIR.

4 V případě fluorovaných vzorků byla FTIR spektra laků porovnávána s průměrnými spektry fluorovaných modelových vzorků terpenických pryskyřic.

5 Jednotlivá FTIR spektra byla vyhodnocena v softwaru Omnic 9, který umožňuje vzájemné porovnávání jednotlivých spekter pomocí tzv. korelace. U všech porovnávaných spekter se automaticky upraví základní linie, spektra se zderivují (1. derivace) a porovnají bod po bodu, respektive pro všechny body spektra se vypočítává korelační koeficient r^2 (absolutní hodnota rozdílu derivovaných spekter; v rozsahu hodnot 0 až 1), který je vynásoben stem (pak se udává v procentech). Je-li korelační koeficient mezi danou dvojicí spekter maximální, $r^2 = 1$ (rozdíl dvou identických spekter), pak se jedná o shodu 100 %.

6 Až v šestnácti vrstvách.

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. 5 050–5 053.
- 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.
- DUDIČOVÁ, D. – SVOBODOVÁ, E. – KOPECKÁ, I. Derivatizace modelových vzorků přírodních polymerů podobného složení pro FTIR spektrometrickou analýzu. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2021, vol. XI, no. 1, s. 40-46, online.

- 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.
- 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.
- 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. 3 601–3 611.
- SCHWEPPE, H. *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis*. Landsberg: ecomed, 1992, ISBN 3-609-65130-X, s. 436–438
- 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. 1 742–1 748.
- ZUMBÜHL, S. – SCHERRER, N. C. – EGGENBERGER, U. Derivatization Technique to Increase the Spectral Selectivity of Two-Dimensional Fourier Transform Infrared Focal Plane Array Imaging: Analysis of Binder Composition in Aged Oil and Tempera Paint. *Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 68, no. 4, s. 458–465.