

FORUM / 2022 / ROČ. XII / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2022 / Vol. XII / No. 2
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 access 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, 2022
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050



VLIV VYBRANÝCH DEZINFEKČNÍCH METOD NA KOLÓDIOVÉ MODELOVÉ VZORKY

Barbora Mašek Benetková • Vítězslav Knotek • Michal Ďurovič

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Ing. Barbora Mašek Benetková, Ph.D. pracuje na Ústavu chemické technologie restaurování památek při VŠCHT Praha jako vědecký pracovník. Zaměřuje se na studium degradace celulóзовých materiálů. (benetkob@vscht.cz)

Kolódium (nitrát celulózy) je ve formě světlocitlivé vrstvy fotografických materiálů nedílnou součástí sbírek kulturních institucí. Stejně jako ostatní objekty z organického materiálu je i tento náchylný k mikrobiologickému napadení. Pro posouzení vlivu různých dezinfekčních prostředků na kolódiovou světlocitlivou vrstvu byly vytvořeny modelové vzorky, na kterých byly testovány dezinfekční prostředky používané v praxi. Na vzorcích byly sledovány změny barevnosti, stupně substituce a viskozitního chování. Z naměřených výsledků byla odvozena doporučení, jak dezinfikovat kolódiové fotografie.

Klíčová slova: kolódium, fotografie, degradace, světlocitlivá vrstva, dezinfekce

EFFECT OF SELECTED DISINFECTION METHODS ON COLLODION MODEL SAMPLES

Collodion (cellulose nitrate) as a light-sensitive layer of photographs is an integral part of the collections of cultural institutions. Like other organic materials, it is also susceptible to microbiological attack. Model samples were created to assess the effect of various disinfectants on the collodion light-sensitive layer, on which disinfectants used in practice were tested. Change of colour, degree of substitution and viscosity behaviour were measured and evaluated. Recommendations for disinfection of collodion photographs were derived from the measured results.

Key words: collodion, photography, degradation, light-sensitive layer, disinfection

Kolódiové fotografie jsou nedílnou součástí sbírek kulturních institucí. Jako kolódium označujeme nitrát celulózy se stupněm substituce blízcím se 2 (odpovídá procentuálnímu obsahu dusíku cca 11,1 %), rozpuštěný ve směsi alkoholu a etheru. Po odpaření směsi rozpouštědel vytváří tenký film, který má mnohostranné využití (například v lékařství). Jako první jej coby pojivo světlocitlivé vrstvy ve fotografickém procesu představil roku 1851 v časopise *Chemist* sir Frederick Scott Archer. Od té doby prošly kolódiové fotografie bouřlivým vývojem a jejich rozšířené použití můžeme zasadit zhruba do rozmezí let 1870–1930 [Stulik, 2013].

Stejně jako ostatní organické materiály, jsou i kolódiové fotografie náchylné k mikrobiologickému napadení. Zatímco vliv dezinfekčních prostředků na papírovou podložku je poměrně dobře prostudován [Ďurovič, 2002; Drábková, 2021; Gutarowska, 2016], v oblasti degradace světlocitlivé vrstvy je stále mnoho nejasností [Tomšová, 2016].

Ke sledování degradace nitrátu celulózy je možné využít dvou primárních změn v řetězci polymeru. Jedná se o štěpení polymerního řetězce způsobeného primárně kyselou hydrolyzou a homolytické štěpení N–O vazby za odštěpení NO_x , které můžeme sledovat při tepelné degradaci a fotodegradaci [Selwitz, 1988]. Pokud nedochází k efektivnímu odstranění degradačních produktů, a to zejména NO_x , projevuje se vzápětí celá řada sekundárních reakcí těchto produktů s nitrátem celulózy. Degradace pak dochází do autokatalytického stadia [Edge, 1990; Quye, 2011; Hon, 1986].

Sledování poklesu polymerního stupně, způsobeného štěpením polymerního řetězce, se dlouhodobě provádí viskozimetrickým měřením. U nitrátu celulózy viskozitní chování ovlivňuje nejen délka polymerních řetězců, ale také stupeň substituce [Kim, 2006; Lindsley, 1953; Pearson, 1960]. Pro charakterizaci degradace tohoto polymeru je tedy stěžejní kombinovat viskozimetrická měření s metodami stanovujícími stupeň substituce, ať už přes sledování odezvy samotných nitroskupin vázaných v polymerním řetězci pomocí infračervené spektroskopie, nebo přes poměr obsahu atomů dusíku a uhlíku ve vzorku (elementární analýza, NMR) [Nunes, 2020; Quye, 2011(1); Quye, 2011(2); Larsson, 2015; Nehls, 1994].

Cílem této práce bylo vyzkoušet dezinfekční postupy, se kterými se lze v praxi při dezinfekci fotografických materiálů setkat a určit jejich vliv na světlocitlivou vrstvu kolódiových fotografií.

EXPERIMENT

Příprava vzorků

Vzorky kolódiových filmů o přibližné tloušťce 23 μm byly vytvořeny volným odparem z roztoku (4% roztok v diethyletheru a ethanolu, Fagron) za laboratorních podmínek na skleněných Petriho miskách. Tyto byly následně vystaveny umělému stárnutí za zvýšené teploty (70 °C) a relativní vlhkosti (70 %) po dobu 28 dní (modifikovaná norma ISO 5630-3). Po uplynutí této doby byly vzorky dezinfikovány a byl pozorován vliv použitých dezinfekčních metod na vybrané vlastnosti těchto modelových vzorků.

Dezinfekce

Všechny typy dezinfekčních procesů byly provedeny v souladu s postupy popsány výrobcem, případně podle zavedené praxe tak, aby bylo dosaženo dostatečné účinnosti dezinfekce. Na základě předcházejících experimentů a doporučení z praxe Národního archivu [Tomšová, 2016], byly pro tento experiment vybrány následující metody dezinfekce:

Ponor do Bacillolu AF

Dezinfekce probíhala ponorem modelových vzorků do směsného alkoholového roztoku (hlavní účinné látky: propan-1-ol, propan-2-ol, ethanol) (Bacillol AF, Hartmann-Rico) po dobu 5 min. Po vyjmutí z lázně byl vzorek ponechán volně uschnout na vzduchu za laboratorních podmínek.

Vystavení parám Butanolu

Modelové vzorky byly vystaveny nasyceným parám butanolu (96% v/v vodný roztok) (p.a., Penta) v uzavřeném prostoru laboratorního exsikatoru při 25°C po dobu 48 h [Bacilková, 2015].

Vystavení Etoxenu

Při dezinfekci byly vzorky vystaveny plynu Etoxen (10 % EtO, 90 % CO₂, komora MATACHANA, Národní archiv Praha) po dobu 6 h při 30 °C a 220 kPa. Následně byly vzorky odvětrány po dobu 6 dní při 30 °C.

Změna barevnosti

Měření změn barevnosti modelových kolódiových vzorků byla provedena na bílé, světlostálé podložce pomocí přístroje Konica Minolta CM-700d v barvovém prostoru CIELAB. Celková barevná diference byla následně vypočítána podle níže uvedeného vztahu (rovnice 1):

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

Hodnota L* představuje posun po ose mezi černou a bílou, a* odpovídá umístění na ose zelená–červená a b* umístění na ose modrá–žlutá. Pro zachycení barevné změny pozorovatelné pouhým okem se obecně užívá hranice $\Delta E_{ab}^* > 1$.

K výsledné hodnotě bylo využito vždy devět vzorků od každé metody dezinfekce, na kterých bylo vždy naměřeno sedm paralelních měření. Vypočítána byla průměrná hodnota a celkové chyby měření.

Sledování obsahu nitroskupin

Pro sledování degradace nitrátu celulózy pomocí poklesu obsahu nitro skupin bylo v této práci využito měřením poklesu obsahu dusíku pomocí organické elementární analýzy (OEA) a poklesu odezvy těchto funkčních skupin pomocí infračervené spektroskopie s fourierovou transformací (FTIR).

Organická elementární analýza (OEA)

Měření a vyhodnocení OEA proběhlo v Centrálních laboratořích VŠCHT Praha, za využití elementárního analyzátoru Elementar Vario Cube s tepelně vodivostní detekcí. Pro analýzu byly odebrány vzorky o hmotnosti cca 4 mg, které byly kondicionovány před samotným měřením při teplotě 25 °C a relativní vzdušné vlhkosti 50 %. Podle produktů spalování a jejich kvantifikace následně dochází k přepočtu a vyjádření jednotlivých prvků procentuálním zastoupením hmotnosti celého vzorku. Od každé metody dezinfekce byla provedena dvě paralelní měření.

Infračervená spektroskopie s fourierovou transformací (FTIR)

FTIR analýza byla provedena na spektrofotometru Nicolet iN10 ve spojení s modulem iZ10 s ATR nástavcem (diamantový krystal), detektorem MCT-A chlazeným kapalným dusíkem. Parametry měření

byly následující: spektrální rozsah 4000–650 cm⁻¹, rozlišení 4 cm⁻¹, počet akumulací spekter 128, apodizace N-B strong. Spektra byla následně vyhodnocena programem Omnic 32 a Opus 8.1.

Obsah dusíku z naměřených spekter byl vyhodnocen za pomoci metody publikované Nunes et al. [Nunes, 2020]. Jako referenční sloužil absorpční pás odpovídající valenční vibraci COC o vlnočtu 1060 cm⁻¹, vůči kterému byla porovnáována intenzita pásu odpovídající asymetrické valenční vibraci NO₂ o vlnočtu 1636 cm⁻¹. Základní linie pro odečet výšky pásu byla nastavena mezi vlnočty 1800–1525 cm⁻¹ a 1190–930 cm⁻¹. Data z těchto spekter byla následně kolektivem Nunez et al. vyhodnocována s ohledem na obsah dusíku, stanovený pomocí OEA. Oběma metodami byla naměřena kalibrační sada se sedmi rozdílnými stupni substituce. Zanesením do grafu bylo možné následně vytvořit kalibrační křivku, která umožňuje zpětně určit stupeň substituce neznámého vzorku, známe-li poměry intenzit výše zmíněných absorpčních pásů [Nunes, 2020].

Viskozimetrická měření

Pro měření viskozitních vlastností, byly připraveny 0,05 M roztoky kolódiových vzorků v acetonu (p.a., Penta), u nichž byla následně měřena doba průtoku definovaným úsekem kapiláry v mikro-Ubbelohdeho viskozimetru (průměr kapiláry: 0,4 mm, konstanta viskozimetru: K = 0,009789 mm²s⁻²) v temperované vodní lázni při 25 °C. Pro porovnání míry degradace vzorků byla využita jejich redukovaná viskozita. Ta byla vypočítána přes níže uvedený vztah (rovnice 2):

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c} \quad [cm^3 \cdot g^{-1}] \quad (2)$$

Kde t odpovídá času průtoku roztoku měřeného vzorku, t₀ odpovídá času průtoku samotného rozpouštědla a c koncentraci měřeného vzorku v roztoku [g · cm⁻³].

V tomto experimentu byly měřeny vždy dva vzorky od každé dezinfekční metody, u kterých byla vždy provedena dvě paralelní měření. Z těchto hodnot byl následně vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Změna barevnosti

Při sledování změn barevnosti modelových vzorků byla vypočtená průměrná změna celkové barevné diference pro všechny dezinfekční metody po stárnutí nižší než 0,25. Toto odpovídá intervalu „velmi nepatrné“ barevné změny [Zmeškal, 2002] a ukazuje, že žádná z vybraných dezinfekčních metod, nezpůsobila na stárnutých kolódiových vzorcích viditelnou změnu barevnosti.

Změna obsahu dusíku

OEA

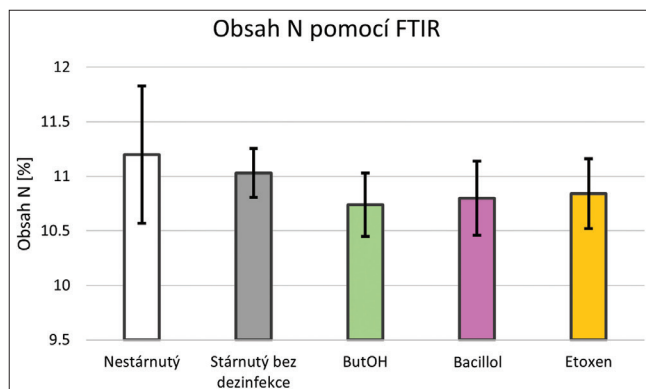
Sledování obsahu dusíku pomocí OEA neukázalo změny přesahující standardní chybu měření. Pro všechny stárnuté vzorky byla dosažena hodnota stupně substituce mezi 1,9 a 2,0 z původních 2,1.

FTIR

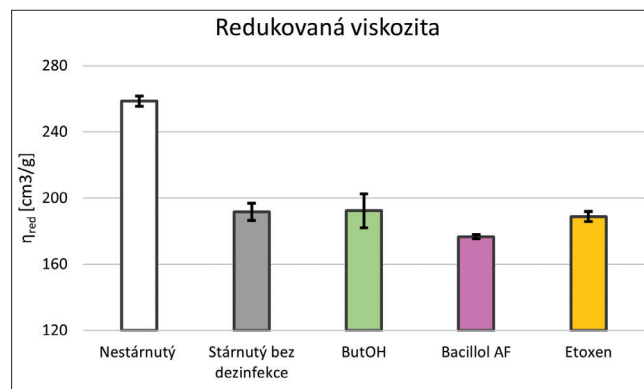
Měření s ATR nástavcem s diamantovým krystalem poskytuje informaci o materiálu do hloubky cca 2 μm, což je vrstva, u které očekáváme také největší průnik dezinfekčního prostředku. Při výpočtu obsahu dusíku z poměrů vybraných absorpčních pásů nitrátu celulózy nedošlo ke změně, která by přesáhla směrodatnou odchylku měření (viz obr. 1). Znamená to, že vlivem žádné z vybraných dezinfekčních metod nedochází k měřitelnému poškození, které by se projevilo odštěpením nitro skupin.

Viskozimetrie

U měření a výpočtu redukované viskozity bylo možné sledovat pokles u vzorků dezinfikovaných Bacillollem AF. Přestože se nejedná o dramatický úbytek, rozdíl je dobře patrný v porovnání s ostatními metodami dezinfekce, které zůstaly v rámci směrodatné odchylky na podobné hodnotě, jako nedeinfikovaný standard – viz obr. 2.



Obr. 1 Stanovení obsahu dusíku z poměru intenzit FTIR absorpčních pásmů nitrátu celulózy / Determination of nitrogen content based on the intensity ratio of FTIR absorption bands of cellulose nitrate



Obr. 2 Porovnání redukované viskozity pro dezinfikované vzorky a nedeinfikovaný standard / Comparison of reduced viscosity for disinfected samples and non-disinfected standard

Vysvětlením může být alkoholýza glykosidické vazby nitrocelulózy makromolekuly v kyselém prostředí [Mleziva, 1986]. Tato může být katalyzována zbytky kyselin z nitračního procesu nebo jejich stopami vzniklými během stárnutí. V takovém případě dochází při odštěpení nitroskupin ke vzniku NO_x a jejich následné reakci s vodou, potažmo kyslíkem za vzniku HNO_2 a HNO_3 . U počátečních stádií kyselý hydrolyzy byl u nitrátu celulózy popsán rychlejší postup štěpení glykosidické vazby než denitrace, což zjištěným výsledkům odpovídá [Kim, 1998]. Z předložených výsledků je zřejmé, že na kolódiové fotografie nelze dezinfekci Bacillollem AF doporučit, a to i z důvodu částečné rozpustnosti. Se snížením stupně substituce totiž dochází ke zvýšení rozpustnosti v alkoholech, a tedy k většímu riziku rozpuštění barevné vrstvy. U historických objektů je tedy tato metoda nevhodná, pokud není prokázáno, že stupeň substituce nitrátu celulózy neklesl pod 2,1 [Mattar, 2020].

ZÁVĚR

Z naměřených dat vyplývá, že ze zkoumaných metod se na dezinfekci kolódiových fotografií nejlépe hodí vystavení plynu Etoxen, případně vystavení parám n-butanolu. Jako nevhodná dezinfekční metoda se jeví ponor do směsného alkoholového roztoku Bacillol AF, při které bylo možné sledovat snížení redukované viskozity, značí krácení polymerního řetězce.

V současnosti probíhá navazující experiment, který se zaměřuje na zjištění případného dlouhodobého degradačního vlivu testovaných dezinfekčních metod.

Práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury České republiky v rámci Programu aplikovaného výzkumu a vývoje NAKI II – Biodiverzita černobílých fotografických a kinematografických materiálů v archívních fondech a metody jejich dezinfekce (projekt č. DG18P02OVV062).

LITERATURA

- BACÍLKOVÁ, B. *Studium účinků par butanolu a jiných alkoholů na plísně*. [online] Národní archiv, 2015, [cit. 12. 7. 2022], Dostupné z: <https://www.nacr.cz/wp-content/uploads/2019/06/butanol.pdf>
- DRÁBKOVÁ, K. et al. *Influence of Disinfectants on Natural Textile Fibres*, Restaurator: International Journal for the Preservation of Library and Archival Material, vol. 42, no. 2, 2021, pp. 67–86.
- ĐUROVIČ, M. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*, Paseka, 2002, ISBN: 80-7185-383-6.
- EDGE, M. et al. *Mechanisms of Deterioration in Cellulose Nitrate Base Archival Cinematograph Film*, Eur. Polym. J. vol. 26, no. 6, 1990, pp. 623–530.

- GUTAROWSKA, B. *A modern approach to biodeterioration assessment and the disinfection of historical book collections*, Institute of Fermentation Technology and Microbiology Lodz University of Technology, 2016, ISBN: 978-83-63929-01-5.
- HON, D. N. S. – GUI, T. L. *Photodegradation of Cellulose Nitrate*, Polymer Photochemistry, vol. 7, 1986, pp. 299–310.
- KIM, B. J. – ALLEMAN, J. E. – QUIVEY, D. M., *Alkaline Hydrolysis/ Biodegradation of Nitrocellulose Fines*, US Army Corps of Engineers Construction Engineering Research Laboratories, Technical Report 98/65, 1998.
- KIM, S. T. et al. *Solution Characteristics of Nitrocellulose*, J. Ind. Eng. Chem., vol. 12, no. 1, 2006, pp. 161–164.
- LARSSON, K. A. *Chemical Characterisation of Nitrocellulose*, Örebro, 2015. Bakalářská práce. Örebro University, School of Science and Technology.
- LINDSLEY, CH. H. – FRANK, M. B. *Intrinsic Viscosity of Nitrocellulose: Related to Degree Of Nitration*, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 45, no. 11, 1953, pp. 2491–2497
- MATTAR, H. et al. *Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications*, Wat. Ener. Food. Env. J, vol. 1, no. 3, 2020, pp. 1–15.
- MLEZIVA, J. – KÁLAL, J. *Základy makromolekulární chemie*, Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1986.
- NEHLS, I. et al. *Characterization of Cellulose and Cellulose Derivatives in Solution by High Resolution 13C-NMR Spectroscopy*, Prog. Polym. Sci., vol. 19, 1994, pp. 29–78.
- NUNES, S. et al. *A diagnostic tool for assessing the conservation condition of cellulose nitrate and acetate in heritage collections: quantifying the degree of substitution by infrared spectroscopy*, Heritage Science, vol. 8, no. 33, 2020, pp. 1–14.
- PEARSON, G. P. – MOORE, W. R. *The Influence of Degree of Substitution on some Viscosity Parameters for Cellulose Nitrate*, Polymer, vol. 1, no. 2, 1960, pp. 144–150.
- QUYE, A. et al. *Accelerated ageing to study the degradation of cellulose nitrate museum artefacts*, Polymer Degradation and Stability, vol. 96, 2011, pp. 1934–1939.
- QUYE, A. et al. *Investigation of inherent degradation in cellulose nitrate museum artefacts*, Polymer Degradation and Stability, vol. 96, 2011, pp. 1369–1376.
- SELWITZ, CH. *Research in Conservation – Cellulose Nitrate in Conservation*, USA: J. Paul Getty Trust, 1988, ISBN: 0-89236-098-4.
- STULIK, D. – KAPLAN, A. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes – Collodion on Paper*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2013, ISBN: 978-1-937433-06-2.
- TOMŠOVÁ, K. – ĐUROVIČ, M. – DRÁBKOVÁ, K. *The effect of disinfection methods on the stability of photographic gelatin*, Polymer Degradation and Stability, vol. 129, 2016, pp. 1–6.
- ZMEŠKAL, O. – ČEPPAN, M. – DŽIK, P. *Barevné prostory a správa barev*, Harfa, vol. 10, 2002, pp. 1–14.