FORUM / 2023 / ROČ. XIII / Č. 2

# PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
# FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2023 / Vol. XIII / No. 2
Peer-reviewed open access journal
https://www.doi.org/10.61574/fkr.2023.2.104

**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, 2023
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

# 10 LET RAMANOVY SPEKTROSKOPIE V CHEMICKO-TECHNOLOGICKÉ LABORATOŘI NÁRODNÍ GALERIE V PRAZE

**Václava Antušková • Radka Šefců**

Národní galerie v Praze

Ing. Václava Antušková, Ph.D., působí od roku 2015 jako vědecký pracovník v Chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze. Zabývá se především identifikací výtvarných materiálů s využitím instrumentálních analytických metod.

Ramanova spektroskopie nachází široké uplatnění při průzkumu různých typů objektů kulturního dědictví. Od roku 2013 je tato analytická technika využívána k identifikaci výtvarných materiálů v Chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze. Díky variabilitě experimentálního uspořádání umožňuje provádět neinvazivní analýzy *in situ*, příp. nedestruktivní analýzy na odebraných vzorcích s vysokým prostorovým rozlišením. Příspěvek představuje poznatky a doporučení vycházející ze zkušeností shromážděných při měření více než tisíce výtvarných děl a několika tisíců vzorků. Vedle řady nesporných výhod přináší využití Ramanovy spektroskopie i několik úskalí. Při měření je vždy třeba důsledně regulovat výkon měřicího laseru, aby nedošlo k poškození zkoumaného objektu, příp. vzorku. Jakoukoliv úpravu spekter je třeba provádět citlivě, aby se zamezilo jejich zkreslení. Při vyhledávání v knihovnách spekter je nutné navržené shody posoudit v kontextu dalších informací o analyzovaném materiálu a ideálně výsledky porovnávat s daty z dalších analytických metod. Vhodné je vytvářet vlastní knihovny spekter měřením standardních materiálů s definovaným složením.

**Klíčová slova:** Ramanova spektroskopie, mobilní Ramanova spektroskopie, výtvarné materiály, pigmenty, Národní galerie v Praze

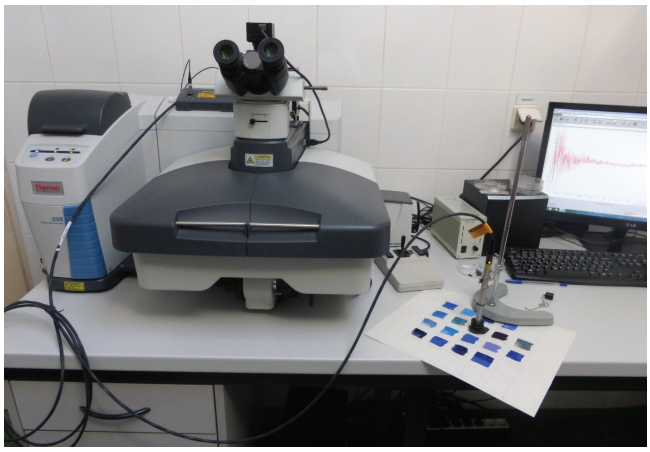
**10 YEARS OF RAMAN SPECTROSCOPY IN THE CHEMICAL–TECHNOLOGICAL LABORATORY OF THE NATIONAL GALLERY PRAGUE** Raman spectroscopy is widely used for research on various cultural heritage objects. Since 2013, this analytical technique has been applied for the analysis of paint materials in the Chemical-technological Laboratory of the National Gallery Prague. Thanks to the variability of the experimental set-up, non-invasive in situ analysis or non-destructive analysis of samples with high spatial resolution can be executed. The article presents knowledge and recommendations based on experience gathered within research on more than a thousand artworks and several thousands of samples. Besides many indisputable advantages, the use of Raman spectroscopy also brings several difficulties. The power of the excitation laser must be strictly regulated to prevent any possible damage to the artwork or sample. Processing of spectra must be done with care to avoid its distortion. While searching spectral libraries, suggested matches must be judged considering other information about analysed material and, ideally, the results should be compared with data resulting from additional analytical methods. It is advisable to create your own libraries of spectra by measuring standard materials with a defined composition.

**Key words:** Raman spectroscopy, mobile Raman spectroscopy, painting materials, pigments, National Gallery Prague

Ramanova spektroskopie patří mezi metody strukturní analýzy. Při interakci monochromatického laserového záření se studovaným materiálem dochází k excitaci molekuly na vyšší energetickou hladinu. Tento stav však není stabilní a následně dochází k návratu na původní hladinu, což je spojené s vyzářením fotonu o stejné vlnové délce jako původní excitační záření (elastický, tzv. Rayleighův rozptyl). Zároveň může docházet k neelastickému, tzv. Ramanovu rozptylu, kdy se molekula vrací do jiného energetického stavu, který je blízký základnímu, a uvolněné záření má jinou vlnovou délku než excitační. Rozdíl ve vlnových délkách, resp. energiích je dán rozdíly mezi vibračními hladinami v molekule. Ty jsou pro každou molekulu charakteristické a umožňují identifikaci látek na Ramanových spektrech, která zaznamenávají závislost rozdílu vlnové délky rozptýlených fotonů oproti původnímu excitačnímu záření (tzv. Ramanův posun) na intenzitě.[1] Podmínkou, aby bylo možné danou látku touto metodou identifikovat, je změna polarizovatelnosti molekuly při vibračním pohybu. Tento předpoklad splňují především nepolární molekuly, silně polární a iontové vazby se v Ramanově spektru neprojeví. Polární vazby se významně uplatňují v infračervených spektrech. Infračervená a Ramanova spektroskopie, které se obě řadí mezi metody vibrační spektroskopie, se tak často označují jako komplementární, protože pro většinu vibrací vazeb v molekule platí, že se projeví buď v infračerveném, nebo v Ramanově spektru [Rousaki – Vandenabeele, 2021; Antušková, 2020]. Při analýze některých typů sloučenin je proto přínosné, mohou-li se obě metody kombinovat. Výhodou Ramanovy spektroskopie je její variabilita. Jedná se o nedestruktivní, při vhodně zvoleném experimentálním uspořádání dokonce neinvazivní techniku měření. Díky tomu se stala Ramanova spektroskopie důležitým experimentálním nástrojem při průzkumu objektů kulturního dědictví.

Počátky využití Ramanovy spektroskopie v oblasti analýzy objektů kulturního dědictví spadají do první poloviny 80. let 20. století [Guineau, 1984]. Na stránkách rukopisu z 15. století byl metodou identifikován azurit (2 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) v modré malbě [Gerasimov a kol., 1984]. Během 90. let se tato analytická technika postupně dostávala do specializovaných laboratoří předních kulturních institucí.[2] S jejím rozšířením souvisí i nárůst publikací k tomuto tématu zejména od počátku 21. století [Clark, 2002; Edwards – Chalmers, 2005a; Madariaga, 2021; Bersani – Lottici, 2016]. Metoda je široce užívána při identifikaci pigmentů, minerálů, barviv, pojiv, využívá se při analýze objektů ze skla a keramiky, rovněž předmětů z papíru, textilu, usní a pergamenů i syntetických polymerních materiálů [Clark, 1995; Colomban a kol., 2006; Kock – De Waal, 2007; Schulte a kol., 2008; Kavkler – Demšar, 2011; Alves a kol., 2016; Hanus a kol., 2019; Šefců, 2020]. Kromě výtvarných materiálů lze určit i degradační produkty, druhy mikroorganismů podílející se na biodegradaci nebo konzervační materiály [Rösch a kol., 2003; Edwards – Chalmers, 2005a]. Další platformou pro výměnu informací o možnostech této techniky se stala konference *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History* konaná v listopadu 2001 v Londýně,

na kterou s dvouletými intervaly navázaly další ročníky. Letošní, již 11. ročník konference, s drobně pozměněným názvem *International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology* se bude konat v září tohoto roku v Aténách [RAA 2023].
Na tento nastupující trend navázala i Chemicko-technologická laboratoř Národní galerie v Praze a jako první laboratoř ve sbírkotvorné instituci v ČR zavedla metodu Ramanovy spektroskopie do praxe pro identifikaci výtvarných materiálů v uměleckých dílech. V roce 2013 bylo díky grantovému projektu možné realizovat nákup disperzního Ramanova spektrometru s mikroskopem, s externím objektivem a vláknovou optikou (obr. 1).[3] Ramanovy mikrospektrometry umožňují především vysoce cílenou analýzu na odebraných mikrovzorcích. Možnosti neinvazivní analýzy byly v laboratoři významně rozšířeny v roce 2017 při pořízení třech mobilních spektrometrů pro analýzy *in situ* (obr. 2).[4] Mobilní ruční přístroje nebo přístroje s vláknovou optikou jsou vhodné pro neinvazivní průzkum různých typů objektů i mimo prostory laboratoře.

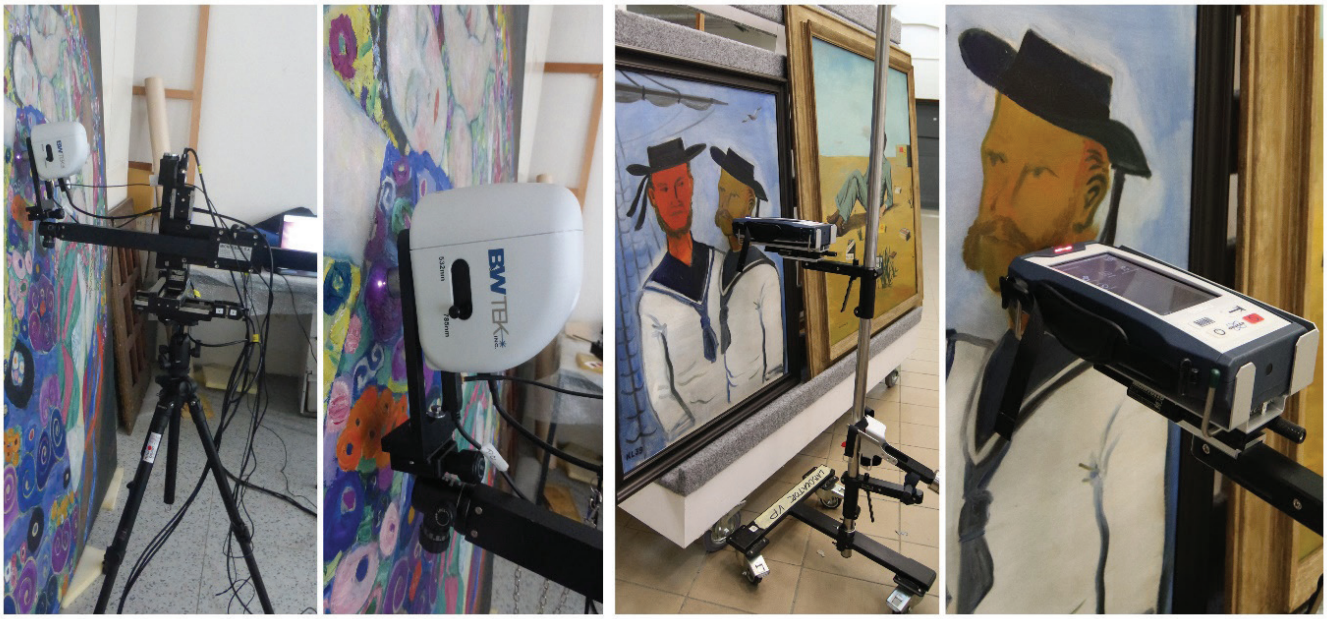


*Obr. 1* *Disperzní Ramanův spektrometr Nicolet DXR, Thermo Scientific se zapojenou vláknovou optikou. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Dispersive Raman spectrometer Nicolet DXR, Thermo Scientific with fiber optics. Photo © National Gallery Prague 2023*

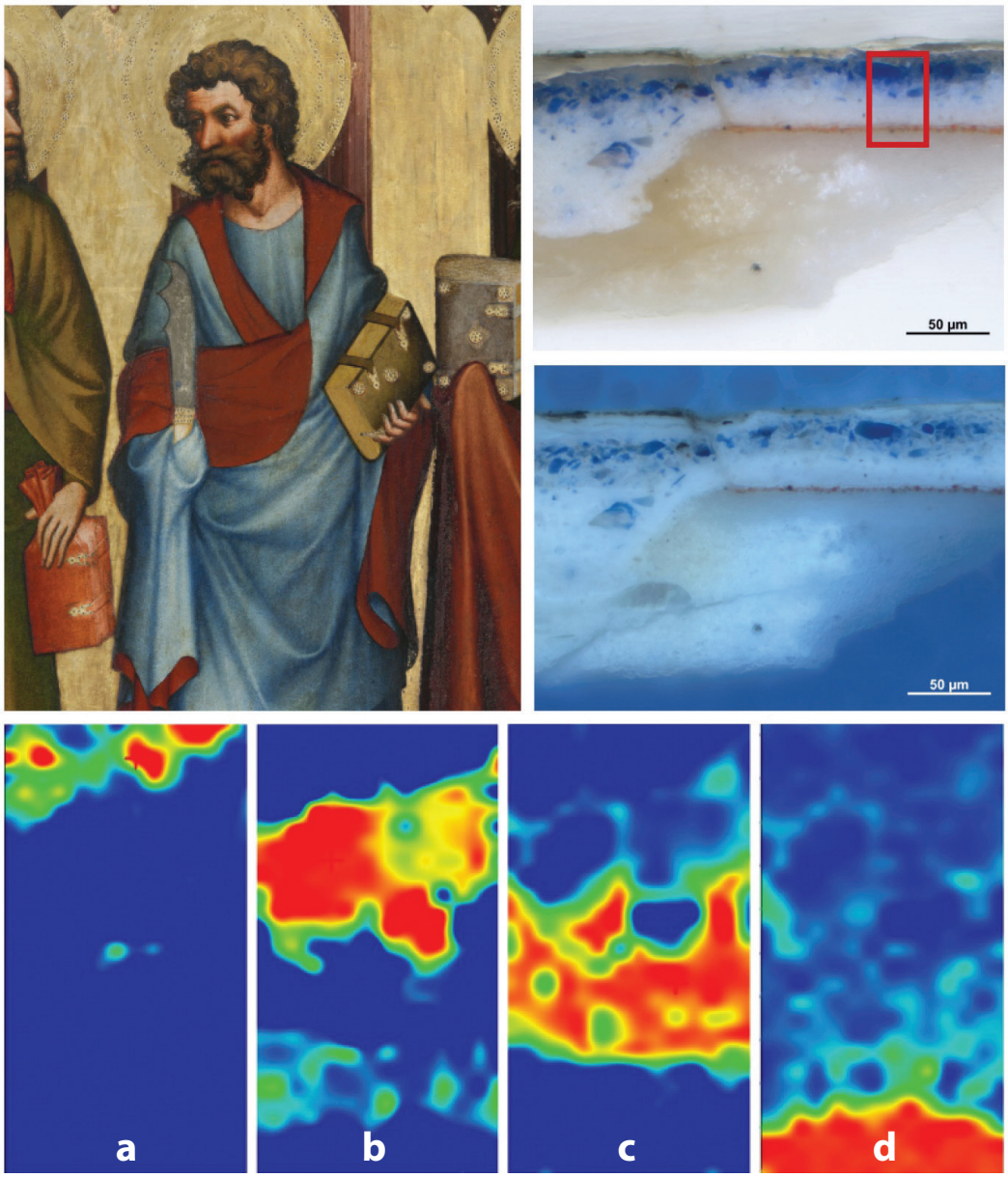
Následující text vychází ze zkušeností nasbíraných při práci s různými přístroji po dobu téměř deseti let.[5] Přibližuje poznatky shromážděné při měření více než tisíce výtvarných děl a několika tisíců vzorků a následném vyhodnocení získaných dat. Vedle nesporných výhod této metody se příspěvek snaží představit i úskalí spojená s měřením a některé nástrahy při vyhodnocování získaných dat.[6]

## PŘÍSTROJE

Především pro analýzy na odebraných vzorcích je v Chemicko-technologické laboratoři NGP využíván disperzní Ramanův spektrometr kombinovaný s optickým mikroskopem Nicolet DXR, Thermo Scientific se dvěma lasery s excitačními vlnovými délkami 532 a 780 nm.[7] Příslušenství k přístroji zahrnuje výsuvný objektiv pro analýzu přímo z povrchu zkoumaného díla a vláknovou optiku. Vzhledem k zaměření laboratoře na průzkum výtvarných děl je spektrometr primárně využíván při identifikaci pigmentů a barviv na příčném řezu vzorkem malby nebo polychromie, ev. dalších materiálů na odebraných vzorcích z výtvarných děl. Podstatné je, že vzorky před měřením není nutné dále upravovat. Velkou výhodou je také vysoké prostorové rozlišení, kdy při využití objektivu se zvětšením 100× je průměr měřené plochy < 5 µm, a díky tomu je možné analyzovat zvlášť materiály obsažené v dílčích vrstvách, v některých případech měřit přímo jednotlivá zrna pigmentů. Díky motorizovanému stolku s posunem v osách XYZ lze provádět mapování v zájmových oblastech, čímž lze stanovit distribuci konkrétních složek napříč vzorkem. Nevýhodou mapování je vysoká časová náročnost. Doba měření mapy se obvykle pohybuje v řádu hodin v závislosti na velikosti plochy (počtu měřených spekter) a době akvizice jednoho spektra. Při měření plochy je výkon laseru vždy odvislý od nejcitlivější složky v často heterogenním vrstevnatém systému například malby či polychromie. To může mít vliv na kvalitu jednotlivých spekter z různých obsažených materiálů ve vzorku (obr. 3). Při výběru Ramanova spektrometru je zásadní volba vhodné vlnové délky excitačního laseru. K měření se využívají lasery od cca 250 až po 1064 nm (od UV až po blízkou infračervenou oblast) [Edwards – Chalmers, 2005b]. Při studiu objektů kulturního dědictví se nejčastěji používají lasery o vlnové délce 514, 532, 633, 780 (příp. 785) a 1064 nm, méně obvyklé jsou lasery 458, 488, 647 nebo 676 nm [Edwards – Chalmers, 2005b].



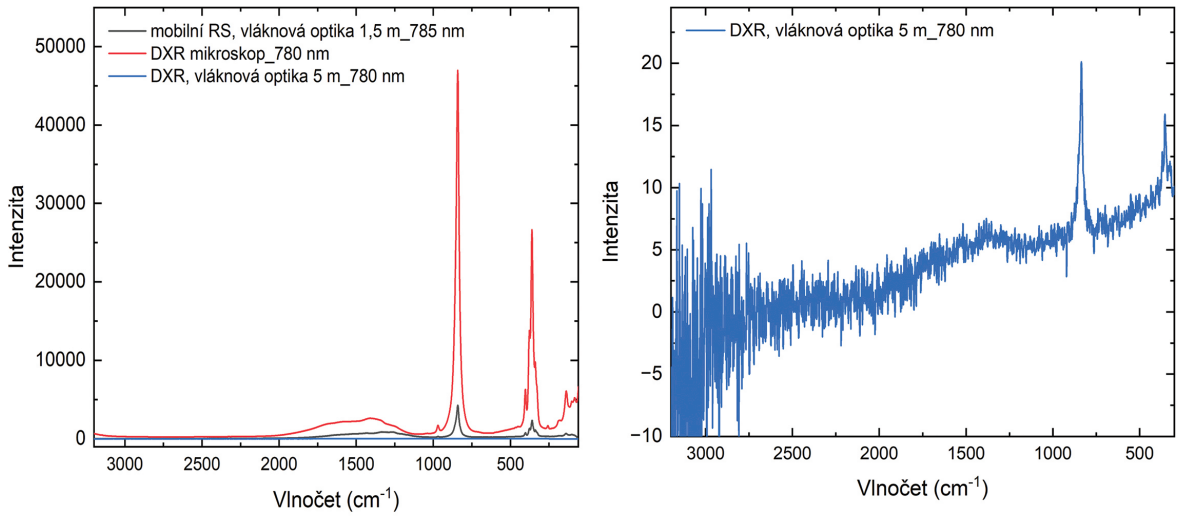

*Obr. 2* *Ukázka měření pomocí mobilního Ramanova spektrometru s vláknovou optikou i-Raman®Pro, BWTek s měřicí hlavou s 20× objektivem, upevněného na specializovaný držák, a ručního spektrometru BRAVO, Bruker umístěného na držáku s mikroposunem v ose Z. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Example of measurement using mobile Raman spectrometer with fibre optics i-Raman®Pro, BWTek with 20× objective on specialized holder and hand-held spectrometer BRAVO, Bruker placed on a holder with a micro-shift in the Z axis. Photo © National Gallery Prague 2023*




*Obr. 3* *Ramanovy mapy rozložení pigmentů v modrých vrstvách malby ze vzorku modrého pláště na desce Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip Mistra Třeboňského oltáře, kolem 1380, NGP, inv. č. O 477. Mapa přírodního ultramarínu (Lapis lazuli) – pás 545 cm$^{-1}$ (a), ultramarínový popel – pás 1395 cm$^{-1}$ (b), olovnatá běloba – pás 1051 cm$^{-1}$ (c) a křída – pás 1086 cm$^{-1}$ (d). Měření probíhalo při použití laseru 780 nm při výkonu 5 mW (ultramarín je stabilní cca do 6 mW), měřeno 378 bodů, jeden bod měřen 60 s, krok 2 × 2 µm, plocha 1352 µm$^2$, celková doba měření cca 7 hod. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Raman maps of distribution of pigments in blue paint layers on a sample from the painting St. James the Less, St. Bartholomew, and St. Philip by Master of the Třeboň Altarpiece, ca 1380, NGP, inv. no. O 477. Map of natural ultramarine (Lapis lazuli) – band 545 cm$^{-1}$ (a), ultramarine ash – band 1395 cm$^{-1}$ (b), lead white – band 1051 cm$^{-1}$ (c) and chalk – band 1086 cm$^{-1}$ (d). 780 nm excitation laser was used for measurement, laser power 5 mW (ultramarine is stable up to ca 6 mW), total 378 points measured, 60 s each, step 2 × 2 µm, area 1352 µm$^2$, the whole measurement took about 7 hours. Photo © National Gallery Prague 2023*

Intenzita Ramanova rozptylu je nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky, a tedy při použití laserů s vyšší vlnovou délku je pro naměření spektra obvykle potřeba zvýšit výkon laseru.[8] Při použití mikroskopu se s kratší vlnovou délkou zlepšuje prostorové rozlišení. Nevýhodou použití laserů s kratšími vlnovými délkami je naopak vyšší riziko poškození vzorku kvůli vysoké energii excitačního záření nebo se při měření může projevit silnější fluorescence především organických materiálů, která se ve spektrech projevuje jako zvýšené pozadí. Fluorescenční pozadí může mít řádově vyšší intenzitu než Ramanův rozptyl, který pak není možné detekovat. Pro potlačení fluorescence se proto používají lasery s excitační vlnovou délkou v blízké infračervené oblasti 780 (785) nm nebo 1064 nm[9] [Hollricher, 2010]. V praxi je vhodné kombinovat více vlnových délek. Během měření v laboratoři NGP bylo ověřeno, že některé analyzované materiály je možné identifikovat pouze jedním z dostupných laserů, při použití druhého se pak získá pouze fluorescenční spektrum, neboť i při nejnižším možném výkonu dochází k poškození vzorku. Obecně se nedá říct, která vlnová délka je nejlepší (nejuniverzálnější), vždy záleží na konkrétní aplikaci a směsi měřených materiálů.[10]

Přestože spektrometr v laboratoři NGP disponuje výsuvným objektivem a vláknovou optikou (5 m), jejich využití se příliš neosvědčilo. U výsuvného objektivu se ukázalo jako obtížné dokonalé odstínění okolního záření, které má negativní vliv na kvalitu spekter.[11]




*Obr. 4* *Srovnání spekter chromové žluti naměřených pomocí mobilního Ramanova spektrometru i-Raman®Pro, excitační laser 785 nm, optické vlákno 1,5 m, výkon laseru 21 mW; Ramanova mikroskopu Nicolet DXR s excitačním laserem 780 nm a stejného přístroje s využitím optického vlákna s délkou 5 m, výkon 24 mW. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Comparison of spectra of chrome yellow measured using a mobile Raman spectrometer i-Raman®Pro with excitation laser 785 nm, 1,5 m optic fibre, laser output 21 mW; Raman microscope Nicolet DXR with excitation laser 780 nm and the same device with 5 m optic fibre, laser output 24 mW. Photo © National Gallery Prague 2023*

Dalším praktickým problémem je, že vysunutý objektiv není možné motorizovaně, a tím kontrolovaně posouvat. Takže při měření různých bodů (zájmových ploch) je nutné ručně manipulovat s vlastním měřeným dílem.[12] Nastává tak problém s přesným nastavením měřeného místa, a to ve všech osách XYZ. Zásadní je to v předozadní ose, kdy při špatném přiblížení objektivu k měřené ploše na povrchu díla nelze kontrolovat fokusaci monochromatického záření,[13] následkem toho je nekontrolovaná hloubka měření. Při použití vláknové optiky v důsledku zeslabení intenzity záření při průchodu vláknem byla energie na výstupu již velmi nízká a vybuzený signál velmi slabý,[14] takže na získaných spektrech byl velmi nízký poměr signálu k šumu a přítomné materiály tak byly jen obtížně identifikovatelné (obr. 4).

Rozšíření možností o neinvazivní analýzu přinesl až nákup mobilních přístrojů v roce 2017. Díky kompaktním rozměrům je možné tyto přístroje používat přímo *in situ*, bez nutnosti transportu zkoumaných děl. Vybavení laboratoře v tuto chvíli zahrnuje dva spektrometry s vláknovou optikou (1,5 m) iRaman Pro, BWTek, jeden s excitačním laserem 532 nm, druhý s laserem 785 nm. Příslušenství zahrnuje mikroskop s objektivem 20×, ke kterému je možné připojit optické vlákno, a tím zmenšit průměr měřené oblasti. Přesné zacílení měřeného místa umožňuje připojení externí kamery i specializovaný držák s motorizovaným mikroposunem ve směru os XYZ s vysokou citlivostí. Poslední přístroj je kompaktní ruční spektrometr BRAVO, Bruker. Ten je vybavený speciálním duálním laserem 780–852 nm, kterým se potlačuje fluorescence. Drobnou nevýhodou tohoto přístroje je obtížnější zacílení měřeného místa (průměr 3 mm), omezení spektrálního rozsahu na straně nižších vlnočtů a horší spektrální rozlišení (viz tab. 1). V laboratoři NGP je k němu k dispozici specializovaný, na zakázku vyrobený držák umožňující snadné nastavení (viz obr. 2). V předozadní ose je držák vybaven mikroposunem, a lze tak snadno kontrolovat přiblížení k povrchu uměleckého díla. I přes některé nevýhody je díky snadné a rychlé manipulaci v poslední době často využíván a patří k široce používaným přístrojům při neinvazivním průzkumu.[15]

## PARAMETRY MĚŘENÍ

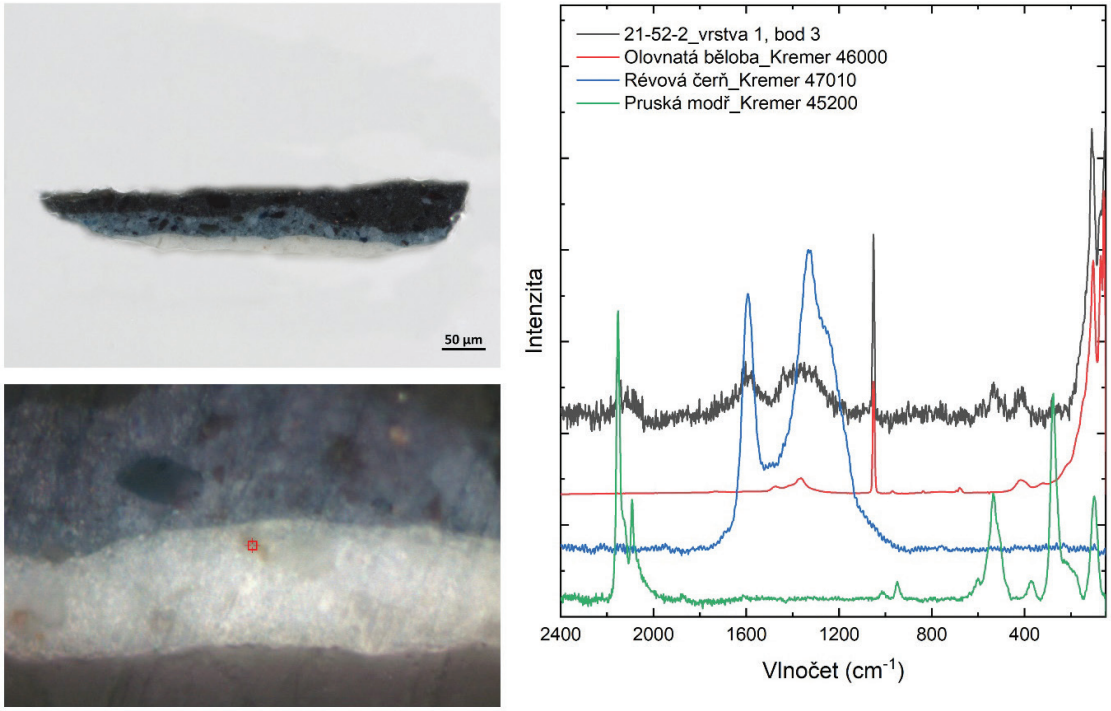
Možnost měnit parametry měření se u jednotlivých přístrojů mírně liší. Obecně se dá říct, že u stolních laboratorních přístrojů jsou možnosti uživatelského nastavení širší než u mobilních, resp. ručních analyzátorů, kde bývá volitelnost omezená. Jak bylo zmíněno výše, působením laserového záření může dojít k poškození analyzovaného materiálu.

*Tab. 1* *Srovnání parametrů mobilních Ramanových spektrometrů Comparison of parameters of mobile Raman spectrometers*

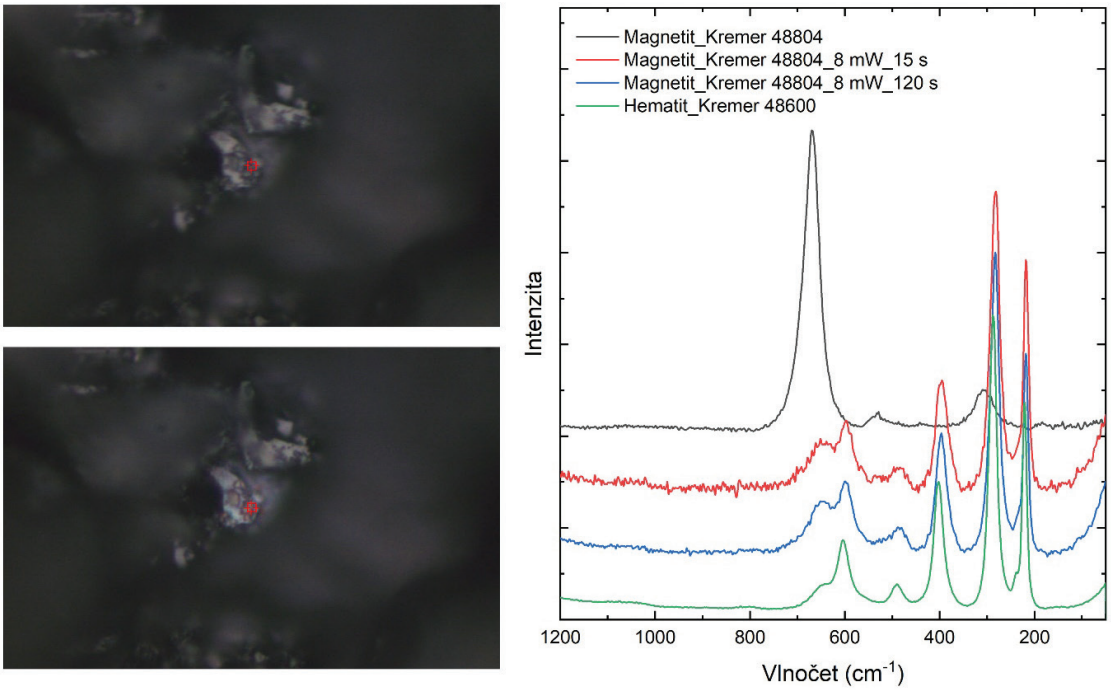
| Parametry | i-Raman®Pro | i-Raman®Pro | Bravo |
|---|---|---|---|
| Vlnová délka laseru | 532 nm | 785 nm | 780–852 nm |
| Max. výkon laseru | 50 mW | 420 mW | 100 mW |
| Spektrální rozsah | 65–3300 $cm^{-1}$ | 65–3200 $cm^{-1}$ | 170–3200 $cm^{-1}$ |
| Spektrální rozlišení | ~ 3 $cm^{-1}$ | ~ 4,5 $cm^{-1}$ | 10–12 $cm^{-1}$ |
| Integrační čas | 6 ms – 30 min | 6 ms – 30 min | - |
| Optické vlákno | 1,5 nebo 5 m | 1,5 nebo 5 m | - |
| Ovládání | dotykový displej / PC | dotykový displej / PC | dotykový displej / PC |
| Hmotnost přístroje | 8,8 kg | 8,8 kg | 1,5 kg |

Vedle výběru excitačního laseru je proto zásadní i jeho výkon. Kromě ručního spektrometru BRAVO je u ostatních používaných přístrojů možné výkon laseru regulovat.[16] V případě analýzy uměleckých objektů musí měření vždy probíhat za takových podmínek, aby bylo pro objekt naprosto bezpečné. Proto je potřeba znát stabilitu výtvarných materiálů, jejichž přítomnost na díle předpokládáme. Již po zakoupení prvního spektrometru byla věnována velká pozornost měření standardů pigmentů, barviv a dalších výtvarných materiálů (minerálů, plastů, pojiv apod.), kdy vedle shromažďování spekter, která byla následně použita při tvorbě knihoven pro identifikaci látek [Šefců a kol., 2017; Kloužková a kol., 2020; Šefců a kol., 2023], byla sledována také stabilita jednotlivých materiálů i optimální podmínky měření.[17] Vedle čistých materiálů byly připraveny vzorníky imitující nejběžnější výtvarné techniky, protože se ukázalo, že ve směsích se chování jednotlivých látek může lišit. Například při měření čisté olovnaté běloby na Ramanově mikrospektrometru je možné použít maximální výkon (24 mW pro 780 nm, resp. 10 mW pro 532 nm). Zatímco ve vrstvě malby měření probíhá při výkonu do 8, max. 10 mW u laseru 780 nm, protože při vyšších energiích dochází k uhelnatění organického pojiva v okolí, což se projeví na spektrech ve formě širokých pásů patřících amorfnímu uhlíku (obr. 5). Tyto pásy mohou být následně mylně interpretovány jako přítomná uhlíkatá čerň ve vrstvě malby. U některých sloučenin může působením laserového záření docházet k přechodu na jinou, stabilnější látku. Podle toho, jak rychle změna probíhá, může výsledné spektrum zahrnovat pásy původní i nově vzniklé sloučeniny, příp. získáme pouze spektrum

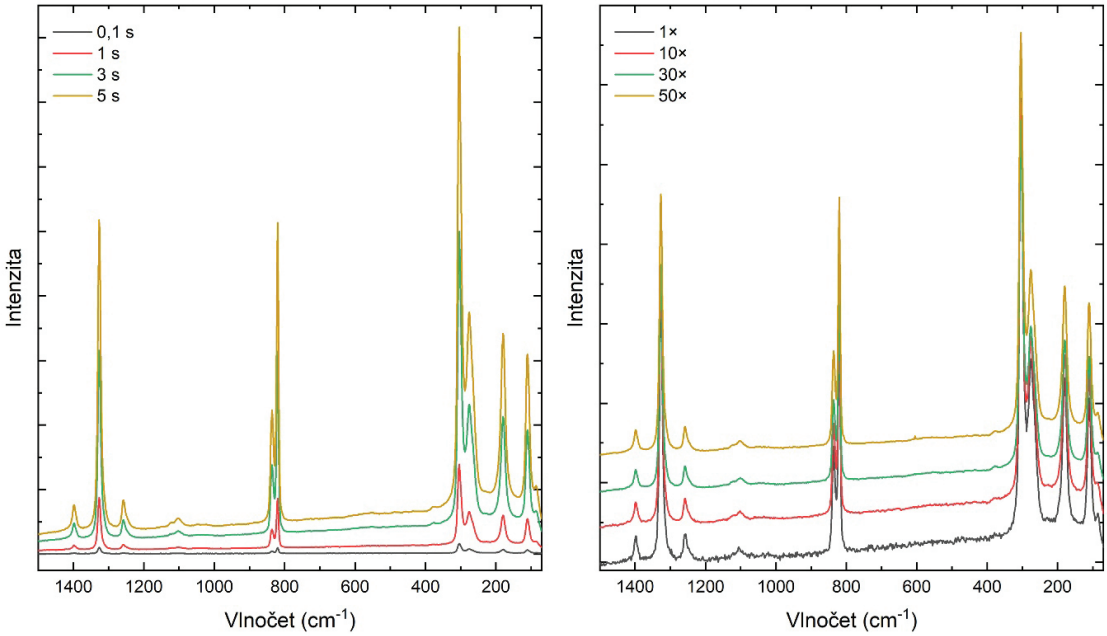
finálního produktu. Příkladem je například přechod magnetitu ($Fe_3O_4$) na hematit ($Fe_2O_3$), ke kterému při příliš vysokém výkonu laseru dochází velmi rychle, a pásy magnetitu proto nemusí být na získaném spektru vůbec patrné. Na náhledových snímcích je pak dobře viditelná změna zbarvení z černé na červenou (obr. 6). K tepelnému rozkladu dochází také u některých uhličitanů, například uhličitanu kobaltnatého ($CoCO_3$), který přechází na oxid (CoO). Z tohoto důvodu je důležité kontrolovat, jestli při měření nedošlo k vizuálním změnám měřeného místa, příp. jestli se během měření výrazně nemění spektrum.




*Obr. 5* *Stratigrafie vzorku modré malby z obrazu Bénigne Gagnereuxe Setkání švédského krále Gustava III. s papežem Piem VI. v Museo Pio-Clemetino v Římě, 1786, NGP, inv. č. O 9025, detail měřeného místa a naměřené spektrum se spektry standardů. Pásy odpovídající révové (uhlové) černi pochází ze zuhelnatělého pojiva, černý pigment ve vrstvě není zastoupen. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Cross-section of the bue paint from the painting The Meeting of the King Gustav III of Sweden and the Pope Pius VI at he Museo Pio-Clemention by Bénigne Gagnereux, 1786, NGP, inv. no. O 9025, detail of the measured area and corresponding spectrum with spectra of standard materials. Bands corresponding to vine (carbon) black originate from charred binder, there is no black pigment in the paint layer. Photo © National Gallery Prague 2023*




*Obr. 6* *Detail měřeného místa standardu magnetitu před a po měření a spektra získaná po 15 a 120 s se standardy magnetitu a hematitu. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Detail of measured area on magnetite standard material before and after measurement and spectra collected after 15 a 120 s with spectra of standard magnetite and hematite materials. Photo © National Gallery Prague 2023*




*Obr. 7* *Spektra kobaltové žluti naměřená s různými integračními časy, resp. rozdílným počtem opakování při užití laseru 785 nm s výkonem 21 mW. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Cobalt yellow spectra measured with different integration times using a 785 nm laser, laser output 21 mW and different number of exposures respectively. Photo © National Gallery Prague 2023*

Při měření vzorků i výtvarných děl se začíná od nejnižších výkonů (desetiny mW, resp. jednotky procent z maxima) a pomalu se výkon zvyšuje, dokud není získáno identifikovatelné spektrum nebo není dosaženo hodnoty, jejíž překročení by pro dílo (vzorek) mohlo znamenat riziko. Mnohá naměřená spektra nebývají příliš kvalitní a vykazují poměrně vysoký šum, nicméně vždy je preferována bezpečnost díla, a tedy volba co nejnižší energie, přestože by při vyšším výkonu bylo možné získat lepší spektrum.[18]

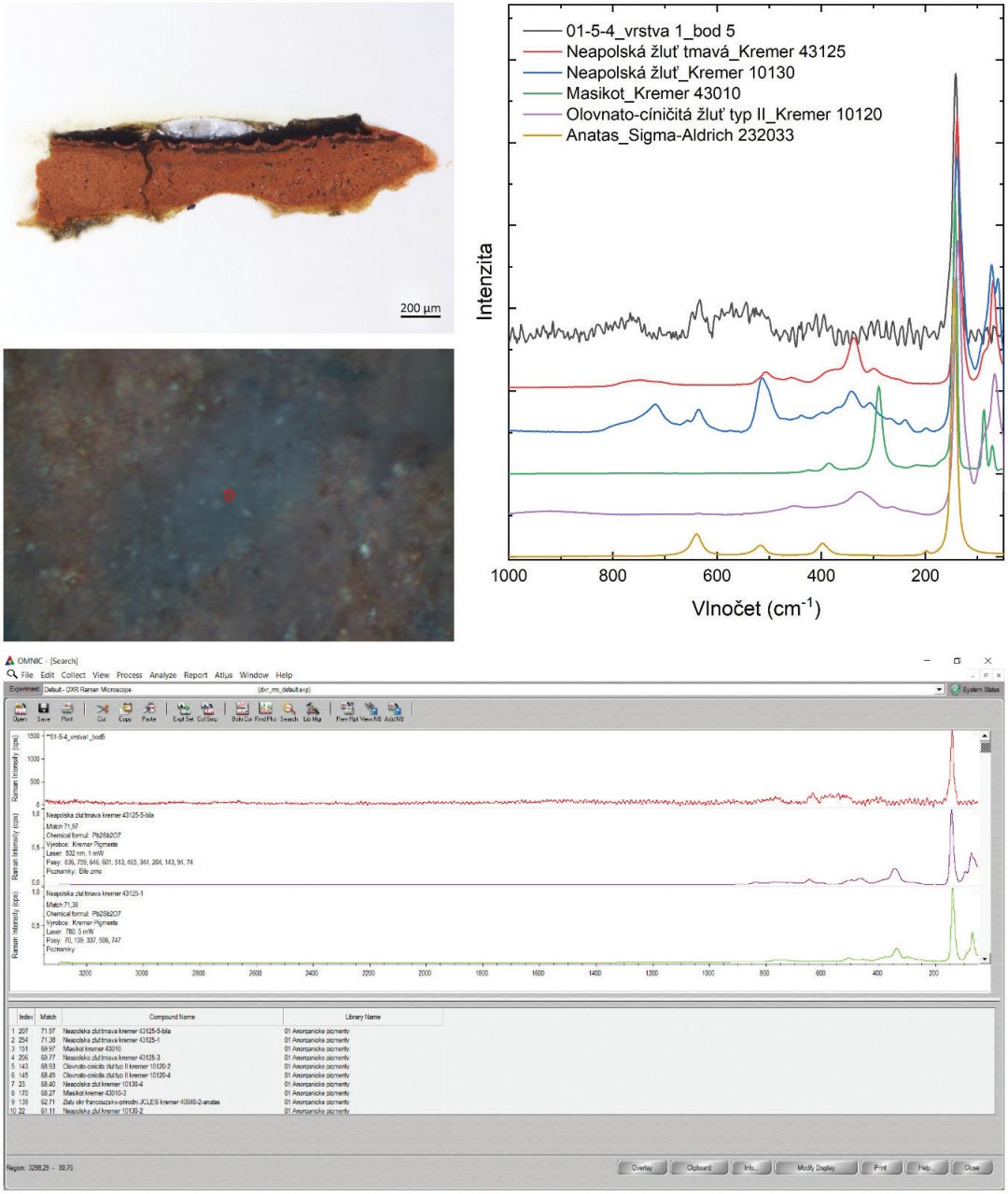
Kvalitu spekter lze ovlivnit volbou doby měření (integrační čas) a počtu opakování (obr. 7). Při krátkém integračním čase je výsledný signál slabý, příliš dlouhý čas vede k přesycení detektoru. Zvýšení počtu opakování zlepšuje poměr signálu k šumu. Při měření vzorků se doba měření jednoho bodu pohybuje nejčastěji mezi 60–120 s (integrační čas 1 s, 60–120 opakování) v závislosti na měřeném materiálu. Prodloužení doby měření většinou již nemá zásadní vliv na kvalitu spektra. Velký důraz je kladen na kvalitu spekter u standardních materiálů, která se vkládají do knihoven. V tomto případě se u většiny osvědčila doba měření 300–600 s.[19]

## ZPRACOVÁNÍ A VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT

Zásadním faktorem, který ovlivňuje vyhodnocení naměřených spekter, je fluorescence. Výtvarná díla, resp. odebrané vzorky, jsou tvořené nehomogenní směsí pigmentů, barviv, pojiv a dalších složek, z nichž mnohé (především organické látky) vyzařují silnou fluorescenci především při excitaci laserem s kratší vlnovou délkou. Naměřená spektra je proto potřeba nejdříve upravit, aby se zvýraznily charakteristické pásy a lépe se identifikovaly.[20] Spektroskopické softwary dodávané k přístrojům obvykle v nabídce mají řadu nástrojů pro úpravu spekter. V prvním kroku se běžně provádí úprava fluorescence podle vybraného algoritmu. Pokud tento postup nevede k úplně uspokojivému výsledku, následuje v dalším kroku úprava základní linie. Rizikem při těchto úpravách je vytváření nových pásů, příp. potlačení těch existujících. Po úpravách je proto potřebné porovnat nové spektrum s původním, jestli polohy a intenzity pásů odpovídají, aby následně nedošlo k chybě při vyhodnocení.

Nejběžnějším způsobem identifikace neznámých sloučenin ve spektru je porovnání se spektry standardů v knihovnách. Na trhu je v současné době řada komerčně dostupných knihoven, které mohou být obecné i specializované na konkrétní skupiny látek (například minerály, polymery). Nicméně specializované knihovny zaměřené na výtvarné materiály jsou pouze ojedinělé a počet záznamů v nich je limitovaný. Proto je důležité vytvářet si kontinuálně vlastní knihovny spekter známých látek. Při tvorbě knihoven je pak kladen velký důraz na výběr standardních materiálů se známým a jasně definovaným složením. Knihovny Chemicko-technologické laboratoře NGP v současnosti zahrnují více než 700 spekter pigmentů, minerálů, barviv a dalších výtvarných materiálů (papír, vlákna, plast apod.).[21] Výhodou vlastních knihoven je, že měření probíhá za stejných podmínek jako analýza reálných vzorků, protože na tvar spektra má vliv například i použitý excitační laser. Zároveň při měření standardních materiálů získáváme informace o jejich stabilitě i vhodných podmínkách měření.[22]

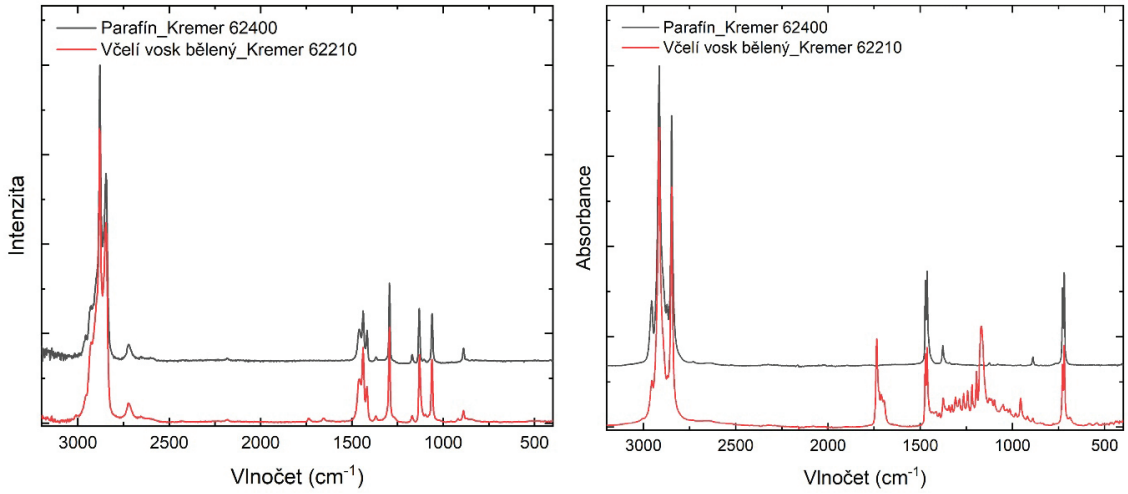
K identifikaci naměřených spekter bývají specializované softwary vybaveny nástroji, které na základě zvoleného algoritmu hledají největší shodu se spektry v dostupných knihovnách.[23] Tento běžně využívaný nástroj má však svoje úskalí. U spekter s větším podílem šumu, kde nejsou dobře viditelné méně intenzivní charakteristické pásy, mohou být nalezené výsledky s největší mírou shody zavádějící. Typickým příkladem je spektrum s výrazným pásem s maximem ~ 140 $cm^{-1}$ (obr. 8). Ten se vyskytuje jednak u anatasu ($TiO_2$), ale potom také u olovnato-cíničité žluti typu II ($Pb(SnSi)O_3$), neapolské žluti ($Pb_2Sb_2O_7$) nebo masikotu (PbO). U spekter s nízkým šumem jsou ve spektru anatasu viditelné také pásy ~ 394, 513 a 636 $cm^{-1}$, olovnato-cíničitá žluť typu II má výraznější pás ~ 67 $cm^{-1}$ a slabý široký pás ~ 327 $cm^{-1}$. Pro masikot jsou charakteristické další pásy ~ 88 a 290 $cm^{-1}$. U neapolské žluti je poloha dalších pásů variabilní, záleží na struktuře a přítomnosti minoritních příměsí [Antušková a kol., 2023]. V mnoha případech bývá pro neznámé spektrum nalezena vysoká shoda se spektrem olovnato-cíničité žluti typu II, přestože tento pigment je poměrně vzácný a jeho použití časově i regionálně omezené [Šefců a kol., 2016]. Jeho výskyt na vzorku, příp. zkoumaném díle, je tak vysoce nepravděpodobný, proto je důležité navržené shody s knihovnou spekter vnímat v kontextu s dalšími informacemi o analyzovaném materiálu. Návodné mohou být barva měřeného místa/zrna pigmentu,[24] příp. výsledky dalších analýz – prvkové rentgenové fluorescenční analýzy u neinvazivních průzkumů nebo elektronové mikrosondy u analýzy na vzorcích.



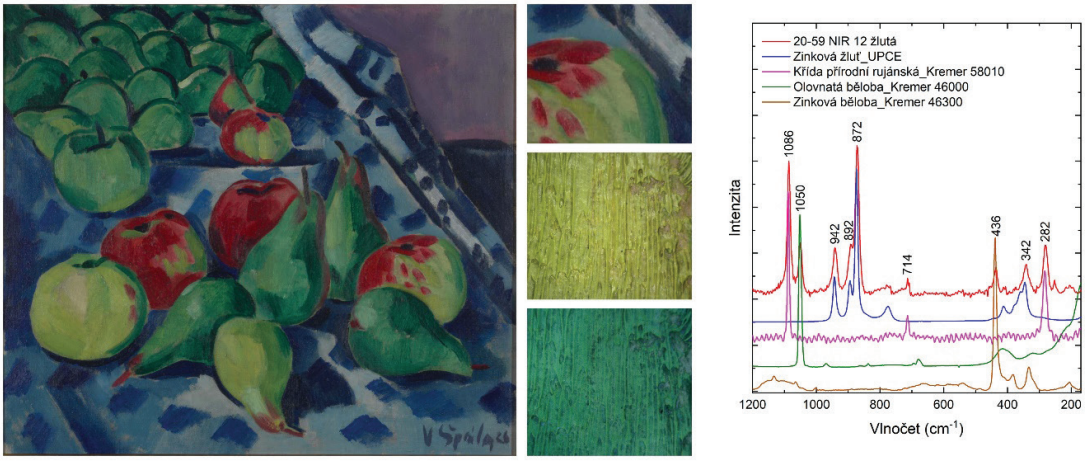

*Obr. 8* *Stratigrafie vzorku malby Jana Kupeckého Podobizna muže, NGP, inv. č. O 1477, detail měřeného místa ve spodní červené vrstvě, naměřené spektrum a spektra pigmentů s nejvyšší mírou shody na základě vyhledávání v knihovně spekter. Spektrum odpovídá anatasu, který byl ve vrstvě potvrzen prvkovou analýzou EDS. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Cross-section of the sample taken from the painting Portrait of a man by Jan Kupecký, NGP, inv. no. O 1477, detail of measured area in the lower red layer, corresponding spectrum and spectra of pigments with the highest match with spectra from the spectral library. The measured spectrum corresponds to anatase that was confirmed via elemental EDS analysis. Photo © National Gallery Prague 2023*

Při identifikaci organických látek je pro jednoznačné určení v některých případech vhodné provést analýzu také infračervenou spektroskopií, která je citlivá na jiné funkční skupiny a výsledky analýz se tak vhodně doplňují. Například spektra parafínu a vosku na Ramanových spektrech vypadají podobně (obr. 9), protože tato metoda je citlivá na nepolární funkční skupiny. Rozdíl mezi látkami, kterým je přítomnost polární esterové vazby v molekule vosku, je naopak dobře viditelný na infračervených spektrech.

Pokud se nepodaří v knihovnách nalézt shodu, je možné k porovnání využít spektra publikovaná ve specializované literatuře[25] nebo on-line databázích.[26] Výhodou je, jestliže jde spektrum z on-line databáze stáhnout ve formátu, který lze následně otevřít ve spektroskopickém programu, a je tak možné ho přímo porovnat s naměřenými daty. Aby bylo možné říct, že naměřené spektrum odpovídá standardu, musí se shodovat všechny charakteristické pásy. Nicméně může se stát, že některé pásy s nízkou intenzitou nejsou viditelné kvůli zvýšenému šumu. Spektra anorganických sloučenin mají obvykle relativně nízký počet pásů, spektra organických sloučenin bývají v tomto ohledu výrazně bohatší. I u nich však platí, že aby bylo možné látku identifikovat, musí se se standardem shodovat ve všech pásech. Toto je důležité například u syntetických organických pigmentů, kdy se jednotlivé sloučeniny mezi sebou často liší jen nepatrně, nicméně u nich může být výrazný rozdíl v době výroby nebo způsobu použití. Chybná identifikace pak může mít zásadní vliv například při posuzování pravosti obrazů [Kotková, 2021], kdy špatně určený pigment může posunout dataci i o několik desetiletí. Neúplná shoda může značit, že se jedná o příbuznou sloučeninu s podobnou strukturou a může nám pomoci zúžit okruh dalších komparačních spekter.




*Obr. 9* *Srovnání Ramanových a infračervených spekter parafínu a včelího vosku. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Comparison of Raman and infrared spectra of paraffin and beeswax. Photo © National Gallery Prague 2023*




*Obr. 10* *Václav Špála, Jablka a hrušky, 1926, NGP, inv. č. O 12793, detail měřeného místa, mikrofotografie žluté malby ve viditelném a UV světle a naměřené spektrum se spektry identifikovaných pigmentů. Fotografie © Národní galerie v Praze 2023 / Václav Špála, Apples and Pears, 1926, NGP, inv. no. O 12793, detail of the measured spot, photomicrographs of yellow painting in visible and UV light and the measured spectrum with spectra of identified pigments. Photo © National Gallery Prague 2023*

Při průzkumu výtvarných děl obvykle analyzujeme komplexní směsi látek. Proto i na naměřených Ramanových spektrech často nacházíme pásy patřící více různým složkám (obr. 10). Výhodou Ramanovy spektroskopie je, že charakteristické pásy jsou obvykle poměrně úzké, a proto nedochází tak často k jejich překryvu. Díky tomu je snadnější přiřadit jednotlivé pásy konkrétním sloučeninám a většinou lze bez větších problémů identifikovat všechny složky. I v tomto případě však platí, že pro jednoznačnou identifikaci musí být ve spektru přítomné všechny charakteristické pásy, byť u některých může dojít k posunu maxima, příp. změně tvaru v důsledku překryvu s pásy jiných sloučenin.

## ZÁVĚR

Během uplynulých téměř čtyřiceti let se Ramanova spektroskopie stala metodou široce využívanou při průzkumu objektů kulturního dědictví a v současnosti je součástí specializovaných laboratoří řady kulturních institucí. Její předností je, že se jedná o nedestruktivní techniku měření, kterou lze díky vysoké variabilitě používat k analýze mikrovzorků bez nutnosti specializovaných úprav i k neinvazivnímu průzkumu *in situ*. Nachází uplatnění při identifikaci širokého spektra materiálů i při hodnocení degradačních procesů. Za téměř deset let bylo v Chemicko-technologické laboratoři NGP touto metodou analyzováno více než tisíc děl a několik tisíc odebraných vzorků. Ze získaných zkušeností pak pramení znalosti úskalí spojených zejména s interpretací naměřených dat a následující doporučení.

Při nákupu přístroje je třeba dobře zvolit vlnovou délku excitačního laseru podle předpokládaného využití, příp. je vhodné kombinovat více laserů. Při měření je vždy potřeba regulovat energii excitačního záření, aby nedošlo k poškození díla nebo vzorku. Proto je důležité shromažďovat informace o stabilitě analyzovaných materiálů. Ty je možné získat při měření známých standardů, jejichž spektra lze také využít při tvorbě knihoven. Při úpravě spekter je třeba být obezřetný, aby v jejich důsledku ve spektru nevznikly nové pásy, příp. některé pásy nezanikly nebo se výrazně nezměnila jejich intenzita. Při vyhledávání v knihovnách nejvyšší shoda vždy neznamená správnou identifikaci. Pokaždé je nutné zohlednit například dobu vzniku díla, vzhled analyzovaného místa a v ideálním případě výsledky komparovat s daty získanými jinou metodou (elektronová mikroanalýza, rentgenová fluorescenční analýza nebo infračervená spektroskopie). Aby bylo možné potvrdit shodu se standardem, měly by být ve spektru přítomné všechny charakteristické pásy.

**PODĚKOVÁNÍ**

*Příspěvek vznikl za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci Institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národní galerie v Praze.*

**POZNÁMKY**

[1] Podrobnosti k principu Ramanovy spektroskopie s odkazy na další literaturu např. Long, 2005; Dietzek a kol., 2010 nebo Šefců, 2020.

[2] V květnu 1999 byl zakoupen Ramanův mikroskop do laboratoří Britského muzea, Ambers – Freestone, 2005.

[3] Program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI) Ministerstva kultury ČR, grantový projekt: *Historické technologie a moderní metody průzkumu. Interpretační možnosti specializovaných metod průzkumu děl středověkého umění s využitím inovativních technologií*, identifikační kód: DF13P01OV010.

[4] Nákup byl realizován díky Programu bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra ČR 2015–2022 (BV III/1-VS), grantový projekt: *Komplexní instrumentální metodika pro posuzování pravosti výtvarných děl, databáze materiálů barevných vrstev 20. století*, identifikační kód VI20172020050.

[5] Základní publikovaná literatura výzkumu Chemicko-technologické laboratoře NGP viz Dáňová a kol., 2014; Kloužková a kol., 2014; Šefců, 2015; Šefců a kol., 2015a; Šefců a kol., 2015b; Šefců a kol., 2015c; Málková a kol., 2016; Šefců, 2017; Antušková a kol., 2017; Šefců a kol., 2017; Šefců a kol., 2018; Šefců, 2018; Jindrová a kol., 2019; Šefců, 2019; Antušková a kol., 2020; Klimtová a kol., 2020; Šefců, 2020; Šefců a kol., 2020a; Šefců a kol., 2020b; Šefců a kol., 2021; Antušková – Šefců, 2020; Šefců – Antušková, 2021a; Šefců – Antušková, 2021b; Šefců – Antušková, 2022; Antušková a kol., 2023; Šefců a kol., 2023.

[6] Příspěvek reflektuje i některé zdroje (nepublikované protokoly), ve kterých byly zaznamenány chybné interpretace.

[7] Výměnu laserů může provádět uživatel, nejsou k ní potřeba žádné nástroje. Kromě zakoupených laserů výrobce dodává také lasery s vlnovou délkou 455 a 633 nm.

[8] Při vysokém výkonu může dojít k tepelné destrukci v měřeném místě.

[9] Vzhledem k nízké intenzitě Ramanova rozptylu při použití excitačního laseru 1064 nm a horší citlivosti standardně používaných multikanálových CCD detektorů v infračervené oblasti se obvykle používají konstrukčně odlišné přístroje, tzv. FT-Ramanovy spektrometry (FT – Fourier transform) místo disperzních, více např. Edwards – Chalmers, 2005b; Casadio a kol., 2016.

[10] Přehled možností měření vybraných pigmentů a barviv pomocí různých excitačních laserů přináší Šefců, 2020, zvl. str. 94–95.

[11] Při totálním zatmění měřicí místnosti je komplikovaný pohyb, manipulace a nastavení experimentu. Problémem při měření je i svítící monitor PC. Laserové zdroje instalované v Ramanově spektroskopu DXR jsou podle vládního nařízení č. 1/2008 Sb., o ochraně zdraví před neionizujícím zářením zařazeny do třídy 1 (uzavřený vzorkovací prostor). Při práci s externím objektivem se zařazení mění na třídu 3B a musí být tomu přizpůsobena ochrana zdraví (nutnost ochrany zraku pomocí speciálních brýlí).

[12] Možností je specializovaný držák – rám pro výtvarná díla, který by měl kontrolovaný motorizovaný posun. Při dodržení široké variability pro uchycení různých děl by mohlo jít o značně nákladné, v podstatě prototypové zařízení.

[13] Tento problém řeší užití mobilních přístrojů.

[14] K dispozici jsou vlákna o délce 1,5 a 5 m. Právě při použití 5 m vlákna nebyla za bezpečného nastavení experimentu získána spektra z uměleckých děl vhodná pro vyhodnocení. Na základě zkušeností s mobilními Ramanovými spektrometry s vláknovou optikou v délce 1,5 m, lze předpokládat lepší výsledky.

[15] Výsledky získané při průzkumu obrazů předních českých autorů první poloviny 20. století publikovány v příspěvku Šefců – Antušková, 2021b; přístroj byl využit i při průzkumu krásnoslohých madon z litého kamene, viz Antušková a kol., 2020.

[16] U mobilních spektrometrů BWTek lze měnit výkon po jednotkách procent z celkového výkonu, u stolního Ramanova mikrospektrometru se volí hodnota výkonu v mW s přesností na jedno desetinné místo.

[17] U mobilních spektrometrů byly rovněž provedeny zkoušky, při kterých byl zjišťován maximální bezpečný výkon laseru při identifikaci pigmentů v různých malířských technikách, jako je klihová nebo vaječná tempera, olejomalba apod. Byla hledána hranice, kdy nedochází k fotochemickému nebo tepelnému poškození měřených materiálů a zároveň lze získat spektrum, na jehož základě je možná identifikace materiálů. Při měření je snaha získat identifikační spektra za co nejkratší dobu při minimálním výkonu laseru.

[18] V případě vzorků je také vždy snaha provádět analýzy nedestruktivně, beze změn způsobených vlivem laserového záření, protože vzorky jsou dále analyzovány s využitím dalších instrumentálních technik a poté jsou archivovány, aby je bylo možné v budoucnu opakovaně použít pro nové průzkumy.

[19] Za tuto dobu lze obvykle získat velice kvalitní spektrum.

[20] Korekci fluorescence není nutné provádět u ručního přístroje BRAVO, který je vybaven speciálním duálním laserem s posunutou excitací pro potlačení fluorescence.

[21] Knihovny spekter jsou průběžně doplňovány. Prezentované množství je stav k dubnu 2023.

[22] Vedle výkonu laseru, doby a počtu opakování je to například i plocha měření, pokud ji lze nastavit, obvykle u stacionárních přístrojů.

[23] Parametry hledání se liší u jednotlivých výrobců, některé programy umožňují výběr z různých algoritmů.

[24] Pokud není měřená plocha, resp. zrno žluté, jeví se jako pravděpodobnější přítomnost anatasu, který se může vyskytovat na dílech jako titanová běloba se strukturou anatasu nebo jako minerální příměs zemitých pigmentů (okrů nebo hlinek).

[25] Vedle komplexních atlasů Ramanových spekter vychází i specializované články zaměřené na identifikaci různých skupin výtvarných materiálů, např. Scherrer a kol., 2009; Bell a kol., 1997; Bouchard – Smith, 2003.

[26] Šefců a kol., 2023. Komplexnější přehled on-line databází je pak shrnut v článku Hricková a kol., 2022.

**LITERATURA**

- ALVES, A. P. P. – DE OLIVEIRA, L. P. Z. – CASTRO, A. A. N. – NEUMANN, R. – DE OLIVEIRA, L. F. C. – EDWARDS, H. G. M. – SANT'ANA, A. C. The structure of different cellulosic fibres characterized by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. 2016, 86, s. 324–330.
- AMBERS, J. – FREESTONE, I. C. Introduction. In: EDWARDS – CHALMERS, 2005a, s. 3–16.
- ANTUŠKOVÁ, V. Infračervená spektroskopie. In: ŠEFCŮ, R. (ed.) *Analýza výtvarných materiálů. Vybrané instrumentální metody*. 2020, s. 124–153. ISBN 978-80-7035-792-7.
- ANTUŠKOVÁ, V. – BILAVČÍKOVÁ, H. – KMONÍČKOVÁ, M. – PITTHARD, V. – ŠEFCŮ, R. Technika syntonos v díle Antonína Slavíčka. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2017, s. 8–14.
- ANTUŠKOVÁ, V. – CHLUMSKÁ, Š. – ŠEFCŮ, R. The Madonna of Hallstatt: New Findings About Its Acquisition and Polychromy. *Bulletin of the National Gallery Prague*. 2020, vol. 30, s. 32–58.
- ANTUŠKOVÁ, V. – ŠEFCŮ, R. Variabilita žlutých pigmentů v malbě na přelomu 19. a 20. století, *Sborník příspěvků 22. ročníku konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech*, 2020, s. 9–15.
- ANTUŠKOVÁ, V. – ŠEFCŮ, R. – ŠULCOVÁ, P. – DOHNALOVÁ, Ž. – LUXOVÁ, J. – BAJEUX KMONÍČKOVÁ, M. – TURKOVÁ, I. – KOTRLÝ, M. Spectroscopic characterisation of Naples yellow variations in paintings from the turn of the 20th century. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2023, vol. 54, s. 171–181.

- BELL, I. A. – CLARK, R. J. H. – GIBBS, P. J. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD). *Spectrochimica Acta Part A*. 1997, vol. 53, s. 2159–2179.
- BERSANI, D. – LOTTICI, P. P. Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2016, 47, s. 499–530.
- BOUCHARD, M. – SMITH, D. C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A*. 2003, vol. 59, s. 2247–2266.
- CASADIO, F. – DAHER, C. – BELLOT-GURLET, L. Raman Spectroscopy of cultural heritage materials: Overview of Applications and New Frontiers in Instrumentation, Sampling Modalities, and Data Processing. *Topics in Current Chemistry*. 2016, vol. 374, čl. 62.
- CLARK, R. J. H. Raman microscopy: application to the identification of pigments on medieval manuscripts. *Chemical Society Reviews*. 1995, 24 (3), s. 187–196.
- CLARK, R. J. H. Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *Comptes Rendus Chimie*. 2002, 5 (1), s. 7–20.
- COLOMBAN, P. – ETCHEVERRY, M.-P. – ASQUIER, M. – BOUNICHOU, M. – TOURNIÉ, A. Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006, 37 (5), s. 614–626.
- DÁŇOVÁ, H. – ŠEFCŮ, R. – TŘEŠTÍKOVÁ, A. – PITTHARD, V. Material Investigation of the Late Gothic Polychromy of the Nativity Relief from the Corona Sanctae Mariae Monastery in Třebařov in Moravia. *11th International Conference on non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostic and conservation of cultural and environmental heritage*. Madrid, 2014, IND81, s. 1–9.
- DIETZEK, B. – CIALLA, D. – SCHMITT, M. – POPP, J. Introduction to the Fundamentals of Raman Spectroscopy. In: DIEING, T. – HOLLRICHER, O. – TOPORSKI, J. (eds.) *Confocal Raman Microscopy*. 2010, s. 21–42. ISBN 978-3-642-12521-8.
- EDWARDS, H. G. M. – CHALMERS, J. M. (eds.) *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. 2005a, s. 3–16. ISBN 0-85404-522-8.
- EDWARDS, H. G. M. – CHALMERS, J. M. Practical Raman Spectroscopy and Complementary Techniques. In EDWARDS – CHALMERS, 2005b, s. 41–67.
- GERASIMOV, V. A. – GUROVICH, A. M. – KOSTRIN, D. K. – SELIVANOV, L. M. – SIMON, V. A. – GUINEAU, B. Analyse non destructive des pigments par microsonde Raman laser: exemples de l'azurite et de la malachite. *Studies in Conservation*. 1984, 29 (1), s. 35–41.
- GUINEAU, B. Microanalysis of Painted Manuscripts and of Colored Archeological Materials by Raman Laser Microprobe. *Journal of Forensic Sciences*. 1984, vol. 374:62.
- HANUS, R. – SELUCKÁ, A. – STÖHROVÁ, P. (eds.). *Český granát – historie, identifikace a zpracování v kontextu muzejních sbírek*. Brno, Technické muzeum v Brně. 2019. ISBN 978-80-87896-65-5.
- HOLLRICHER, O. Raman Instrumentation for Confocal Raman Microscopy. In DIEING, T. – HOLLRICHER, O. – TOPORSKI, J. (eds.) *Confocal Raman Microscopy*. 2010, s. 43–60. ISBN 978-3-642-12521-8.
- HRICKOVÁ, KAT. – ŠEFCŮ, R. – ANTUŠKOVÁ, V. – HRICKOVÁ, KAR. Význam databází výtvarných materiálů při průzkumu uměleckých děl. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2022, s. 20–29.
- JINDROVÁ, E. – ŠEFCŮ, R. – BAJEUX KMONÍČKOVÁ, M. – ANTUŠKOVÁ, V. Identifikace a analýza pigmentů v díle Cosmographia. *Zborník príspevkov z konferencie CSTI 2018 Conservation Science, Technology and Industry*. 2019, s. 181–190.
- KAVKLER, K. – DEMŠAR, A. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011, 78 (2), s. 740–746.
- KLIMTOVÁ, Z. – ŠEFCŮ, R. – TROJEK, T. The Story of the Lost Ragini: Researching an Indian Painting. *Bulletin of the National Gallery in Prague* 30. 2020, s. 59–75.
- KLOUŽKOVÁ, A. – ŠEFCŮ, R. – TROJEK, T. – TURKOVÁ, I. Průzkum a analýza barokních keramických sochařských skic. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2014, s. 34–44.
- KLOUŽKOVÁ, A. – KOLÁŘOVÁ, M. – ŠEFCŮ, R. – KOTENOVÁ, P. – BAJEUX KMONÍČKOVÁ, M. – KOHOUTKOVÁ, M. – RANDÁKOVÁ, S. – DVOŘÁKOVÁ, P. – HRICKOVÁ, K. – ANTUŠKOVÁ, V. *Databáze materiálů užívaných v glazurách*. Praha: VŠCHT, 2020. ISBN 978-80-7592-082-9.
- KOCK, L. D. – DE WAAL, D., Raman studies of the underglaze blue pigment on ceramic artefacts of the Ming dynasty and of unknown origins. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007, 38 (11), 1480–1487.
- KOTKOVÁ, O. (ed) *Falza? Falza!* Národní galerie v Praze, Praha. 2021. ISBN 80-242-1706-6.
- LONG, D. A. Introduction to Raman Spectroscopy. In: EDWARDS – CHALMERS, 2005, s. 17–40.
- MADARIAGA, J. M. (ed) *Analytical Strategies for Cultural Heritage Materials and their Degradation*. 2021. ISBN 978-1-78801-524-0.
- MÁLKOVÁ, K. – ŠEFCŮ, R. – KOTKOVÁ, O. – PITTHARD, V. – KUČKOVÁ, Š. Examination of Paintings by Lucas Cranach the Elder and his workshop from the Collection of the National Gallery in Prague, *5th International symposium Painting Technique. History, materials and studio practice*. 18.–20. prosince 2013, 2016, s. 85–96.
- RAA 2023 [online]. [cit. 11. 4. 2023]. Dostupné z: https://www.raa2023.ugent.be/
- ROUSAKI, A. – VANDENABEELE, P. Raman spectroscopy. In MADARIAGA, J. M. (ed) Analytical Strategies for Cultural Heritage Materials and their Degradation. 2021, s. 124–146. ISBN 978-1-78801-524-0.
- RÖSCH, P. – SCHMITT, M. – KIEFER, W. – POPP, J. The identification of microorganisms by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure.* 2003, s. 63–369.
- SCHULTE, F. – BRZEZINKA, K.-W. – LUTZENBERGER, K. – STEGE, H. – PANNE, U. Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art. *Journal of Raman Spectroscopy.* 2008, 39, s. 1455–1463.
- SCHERRER, N. C. – ZUMBUEHL, S. – DELAVY, F. – FRITSCH, A. – KUEHNEN, R. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection. *Spectrochimica Acta Part A*. 2009, vol. 73, s. 505–524.
- ŠEFCŮ, R. Červená a modrá. Barvy v portrétní čínské malbě. In: Pejčochová, M. (ed.) *Pohled z a do jiného světa*. Praha, 2015, s. 174–185.
- ŠEFCŮ, R. Tajemství materiálů v dílně Mistra Třeboňského oltáře. *Restaurování a ochrana uměleckých děl – Konzervace a restaurování malby a polychromie.* 2017, s. 28–40.
- ŠEFCŮ, R. A Non-invasive Material Investigation of Paintings by Gustav Klimt. *Bulletin of the National Gallery Prague.* 2018, vol. 28, s. 117–129.
- ŠEFCŮ, R. Japonské dřevořezy Kacušiky Hokusaie. Neinvazivní identifikace barviv a pigmentů. *Fórum pro konzervátory-restaurátory.* 2019, s. 46–53.
- ŠEFCŮ, R. Ramanova spektroskopie a výtvarné materiály. In: ŠEFCŮ, R. (ed.) *Analýza výtvarných materiálů. Vybrané instrumentální metody*. 2020, s. 88–121. ISBN 978-80-7035-792-7.
- ŠEFCŮ, R. – ANTUŠKOVÁ, V. Identifikace a užití bílých pigmentů v malbě Jana Zrzavého, *Sborník příspěvků 23. Ročníku konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech*. 2021a, s. 47–53.
- ŠEFCŮ, R. – ANTUŠKOVÁ, V. Neinvazivní strukturní analýza výtvarných materiálů na dílech Josefa Čapka, Emila Filly, Václava Špály a Jana Zrzavého z 1. poloviny 20. století. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2021b, s. 54–67.
- ŠEFCŮ, R. – ANTUŠKOVÁ, V. Originals vs. forgeries: the significance of white pigments in artwork evaluation, *International journal of conservation science.* 2022, vol. 13 (1), s. 1473–1484.
- ŠEFCŮ, R. – ANTUŠKOVÁ, V. – PITTHARD, V. – BAJEUX KMONÍČKOVÁ, M. Charakteristika materiálů na křídlech Hohenburského oltáře. In: KOTKOVÁ, O. (ed.) Hans Holbein starší. Hohenburský oltář, Národní galerie Praha, 2020a, s. 98–107.

- ŠEFCŮ, R. – DÁŇOVÁ, H. – PITTHARD, V. – BILAVČÍKOVÁ, H. Utrakvistický oltář sv. Kateřiny z Chrudimi. Identifikace materiálů a dekorativních technik. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2018, s. 64–72.
- ŠEFCŮ, R. – HRICKOVÁ, K. – KMONÍČKOVÁ, M. – ANTUŠKOVÁ, V. *Specializovaná databáze pigmentů a barviv* [on-line]. Národní galerie v Praze, Praha, 2017. ISBN: 978-80-7035-651-7.
- ŠEFCŮ, R. – HRICKOVÁ, K. – ANTUŠKOVÁ, V. a kol. *DatUM: Databáze uměleckých materiálů* [online]. Národní galerie v Praze, 2023.
- ŠEFCŮ, R. – CHLUMSKÁ, Š. – HOSTAŠOVÁ, A. An investigation of the lead tin yellows type I and II and their use in Bohemian panel paintings from the Gothic period, *Heritage Science.* 2015a, 3, art. No. 16, s. 1–15.
- ŠEFCŮ, R. – KLÍPA, J. – POKORNÝ, A. – PITTHARD, V. – HOSTAŠOVÁ, A. Application of Raman spectroscopy to investigate the Bohemian medieval panel painting 'Votive Panel of Jan Očko of Vlašim', *8th Congress on Application of Raman Spectroscopy in Arty and Archaelogy*, 1.–5. 9. 2015b Wroclaw, s. 168–169.
- ŠEFCŮ, R. – KLOUŽKOVÁ, A. – HRICKOVÁ, K. – BAJEUX KMONÍČKOVÁ, M. Andrea Della Robbia – dílna: materiálový průzkum reliéfní glazované terakoty. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2020b, s. 32–40.
- ŠEFCŮ, R. – KOLOUŠEK, D. – MIZERA, J. Minerály – nepostradatelná součást výtvarných děl. *Sborník ze semináře k uctění 100. výročí narození prof. Ing. Jaroslava Bauera, CSc.* Praha, 2021, s. 53–70.
- ŠEFCŮ, R. – PITTHARD, V. – CHLUMSKÁ, Š. – TURKOVÁ, I. A multianalytical study of oil binding media and pigments on Bohemian Panel Paintings from the first half of the 14th century, *Journal of Cultural Heritage*. 2017, vol. 23, s. 77–86.
- ŠEFCŮ, R. – VONDRÁČKOVÁ, M. – PITTHARD, V. – POKORNÝ, A. Technika malby na plátěné podložce v díle Norberta Grunda a jeho následovníků, *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2015c, s. 23–30.