Stabilita barevné vrstvy akvarelu v podmínkách umělého stárnutí

Stability of the aquarelle paint layer in the artificial aging conditions

Ohlídalová M.¹, Krejčová D.¹, Dytrychová E.¹, Paulusová H.², Hostašová A.³

¹ Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování

² Národní archiv, Oddělení péče o fyzický stav archiválií

³ VŠCHT Praha, Ústav chemické technologie restaurování památek

E-mail: martina.ohlidalova@upce.cz

Barevné vrstvy uměleckých děl stejně jako všechny materiály jsou rovněž předmětem přirozeného stárnutí. Vliv vnějších faktorů na tyto vrstevnaté systémy uměleckých děl ale dosud nebyl systematicky studován. Hlavním cílem této práce bylo sledování chování akvarelu, jako vybraného zástupce malířské techniky na papíře, v podmínkách umělého stárnutí běžně používaných při studiu degradace papíru (umělé stárnutí v přítomnosti NO₂, umělé stárnutí vlhkým teplem a termické stárnutí). Testovány byly vzorky akvarelu na ručním papíře a dřevitém balicím papíře připravené z pigmentu (pruská modř, francouzský okr, ultramarín, brazilské dřevo a řešetlák) a arabské gumy. U připravených vzorků akvarelu byly po expozici podmínkám umělého stárnutí vyhodnoceny změny jejich optických vlastností (celková barevná diference, UV-VIS reflexní křivky, elektronová mikroskopie) a chemického složení (změny hodnot pH, rentgenová difrakční analýza, ATR-FTIR spektroskopie a Ramanova spektroskopie). Významné změny byly detekovány ve vzorcích akvarelu s pigmentem měděnka vůči všem testovaným podmínkám umělého stárnutí související s detekovanými změnami chemického složení. Experimentálně byl také prokázán významný vliv atmosféry NO₂ u vzorků akvarelu s organickými laky.

As all materials, paintings' paint layers succumb to natural aging. The impact of external factors on these layered systems has never been studied systematically. The main goal of this paper was to study behaviour of aquarelles as a selected representative of a technique of painting on paper under the conditions of artificial aging usually used in paper degradation studies (artificial aging in the presence of NO₂, artificial aging by humid heat and thermal aging). Samples of aquarelles on a hand-made paper and on wood kraft paper made from pigments (Prussian blue, French ochre, ultramarine, Brazilian wood and buckthorn) and gum Arabic. After the exposure to the conditions of artificial aging, the prepared samples were reported to have changed in terms of their optical properties (the general colour differentiation, UV-VIS reflex curves, electron microscopy) and chemical composition (changes in pH, x-ray diffraction analysis, ATR-FTIR spectroscopy and Raman spectroscopy). Substantial changes were detected in the aquarelle samples containing verdigris pigment at all tested conditions of artificial aging associated with the detected changes of chemical composition. Significant impact of NO₂ atmosphere on aquarelle samples with organic varnishes were experimentally proved, too.

ÚVOD

Chemická povaha barevných vrstev malířských děl je velmi důležitá z pohledu jejich celkové stability a následné ochrany. K řešení problémů spojených s jejich degradací a bezpečnému použití konzervačních metod (např. dezinfekci či odkyselování) není možné přistoupit bez pochopení jejich chování. Negativní působení vnějších vlivů (nečistoty ovzduší, teploty či relativní vlhkosti prostředí) na stabilitu materiálů předmětů kulturního dědictví je obecně znám a široce studován. Jejich vliv na vrstevnaté systémy barevných vrstev uměleckých děl je ale předmětem zájmu pouze ojediněle, např. [1,2]. Nejčastější metodou pro předpovídání chování materiálů po delším časovém období je

umělé stárnutí modelových vzorků, které může poskytnout informace o jejich chování a vytvořit základ pro preventivní ochranu.

Jako zástupce malířské techniky na papíře byla pro tuto práci vybrána technika akvarelu, která patří k jedné z nejstarších. Jedná se o techniku lazurních nánosů silně pojených vodových barev, jejichž pojivem je arabská guma nebo její kombinace s tragantem (u levných výrobků to bývá i dextrin) [3]. Práce sleduje chování připravených vzorků akvarelu v podmínkách umělého stárnutí, které se běžně používají v praxi při studiu degradace papíru. Cílem experimentu bylo nejen zjistit, jakým způsobem za zvolených podmínek umělého stárnutí probíhá degradace akvarelové vrstvy, ale také vyhodnotit do jaké míry se projeví její interakce s papírovou podložkou.

Stabilita studovaných pigmentů

Pigmenty pro výrobu akvarelů byly voleny podle četnosti jejich využívání a předpokládané rozdílné citlivosti k vnějším vlivům. Šest sledovaných pigmentů zastupuje skupiny pigmentů různého původu – syntetické anorganické pigmenty a organické laky vyrobené z extraktů přírodních organických materiálů.

Prvním z vybraných pigmentů byl francouzský okr (C. I. Pigment Yellow 43), jenž je považován za vysoce odolný pigment vůči vnějším vlivům. Jedná se o směs hydratovaného oxidu železa a hydroxidu železnatého. Odstín pigmentu závisí na obsahu oxidu železitého, jehož obsah se pohybuje u francouzského okru mezi 16 a 20 % [4,5]. Nebezpečné je pro něj zahřívání nad 105 °C, při kterém ztrácí vodu a dochází ke změně jeho barvy [6]. Za běžných podmínek je velmi stabilní a okolní atmosféře odolává.

Dále byly pro testování vybrány dva modré pigmenty. Prvním byl syntetický ultramarín (C. I. Pigment Blue 29). Jedná se o stabilní pigment za všech běžných podmínek s chemickým složením $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$. Nestabilní je pouze v kyselém prostředí stejně jako přírodní minerál lapis lazuli, z kterého se získává. Jeho struktura je založena na třídimenziální aluminosilikátové mřížce s pevnou strukturou obsahující zachycené sodíkové ionty a iontové skupiny síry. Přítomnost dvou typů skupin obsahujících síru S_2 a S_3 zajišťuje absorpci v ultrafialovém a fialovém světle (S_2) a zeleno-žlutooranžovém světle, díky čemuž je sloučenina modrá. Při teplotě nad 400 °C ztrácí ultramarín síru. V znečištěné atmosféře kyselé plyny může tento pigment degradovat a nenávratně vyblednout [4,7].

Druhým modrým testovaným pigmentem byla pruská modř ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) (C. I. Pigment Blue 27), která patří k nejstarším moderním umělým pigmentům. Je odolná vůči zředěným kyselinám, ale obecně známá je její citlivost k přítomnosti alkálií. Jejich vlivem se rozkládá za vzniku hnědého hydroxidu železitého. Také byl studován [8] vliv světla společně s nečistotami ovzduší na pruskou modř, díky kterým může dojít k její fotoredukci a změně barevnosti z modré na bílou. Tato reakce je v přítomnosti kyslíku reversibilní. Odolnost pigmentu vůči světlu klesá ve směsi s bílými pigmenty (nejvíce s oxidem zinečnatým) [8-10].

Ze zelených pigmentů byla vybrána měděnka (C. I. Pigment Green 20), která patří k velmi problematickým pigmentům způsobujícím korozi papírové či pergamenové podložky [11]. V závislosti na použité receptuře pro výrobu pigmentu se liší její chemické složení a fyzikální vlastnosti (barva, velikost a morfologie zrn). Obecně jsou hlavní složkou měděnky zásaditý acetát měďnatý s různým stupněm hydratace ($\text{Cu}_x(\text{CH}_3\text{COO})_y \cdot (\text{OH})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$), neutrální acetát měďnatý s různým stupněm hydratace ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), nebo dokonce zásaditý chlorid měďnatý ($\text{Cu}_x\text{Cl}_y \cdot (\text{OH})_z$)

doprovázené dalšími minoritními složkami [12-13]. Bylo prokázáno [11], že v papíru pod barevnou vrstvou s pigmentem měděnkou vzrůstá množství karbonylových skupin, zatímco v čistém papíru se tyto skupiny neobjevují. Zahříváním měděnky dochází k rozkladu octanu měďnatého na černý oxid mědi, vodu a kyselinu octovou [14]. Velmi chemicky aktivní je tzv. destilovaná měděnka, která se rozpouští ve vodě nebo v přírodních pryskyřicích za vzniku rezinátů mědi [15].

Poslední dva vybrané pigmenty byly zástupci organických laků. Prvním zástupcem bylo barvivo řešetlák, někdy známé také pod označením perské bobule. Jeho základní barvicí látkou je flavonoid rhamnetin (3,5,3',4'-tetrahydroxy-7-methoxyflavon), ale kromě něj mohou být v barvivu také přítomny flavonoidy rhamnasin nebo kvercetin. Přesné složení barviva je vždy závislé na druhu rostliny použité k výrobě a zvolené receptuře. Žluté barvivo se získává z nezralých bobulí keřů rodu řešetlák (tj. přes 100 druhů keřů). Získaná šťáva se extrahuje horkou vodou; získaný extrakt se sráží s roztokem SnCl_4 na $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo na kamenec za vzniku organického laku. Ze zralých bobulí se získává řešetlaková (tzv. šťavnatá) zeleň. Vylisovaná šťáva bobulí se sráží s kamencem a vinným kamenem [5,16]. Informace o stabilitě barviva nejsou v dostupné literatuře publikovány. Literatura [5,16] pouze uvádí, že rhamnetin má nízkou stálobarevnost.

Druhým zástupcem organických laků bylo brazilské dřevo (C. I. Natural Red 24), jehož základními barvicími látkami jsou brazilin a brazilin. Barvivo má různé odstíny podle stupně oxidace brazilinu, kyselosti prostředí a volby substrátu. S postupující oxidací brazilinu získává barvivo stále hnědší odstín. Červený lak se připravuje srážením extraktu ze dřeva sapanu brazilského na inertní bázi (nejčastěji byl používán kamenec, ale také křída, mramorový prach, vaječné skořápky či olovnatá běloba) [5,16-17]. Z dostupných informací o stálosti tohoto organického laku je pouze publikováno [18-19], že brazilské dřevo je na světle málo stálé.

EXPERIMENT

Příprava zkušebních vzorků

Pro experiment byly zvoleny čtyři anorganické pigmenty s definovaným chemickým složením (viz Tab. 1) zakoupené od firmy Kremer Pigmente GmbH & Co.: francouzský okr, ultramarín, pruská modř a měděnka. Dále byli k testování vybráni dva zástupci organických laků – brazilské dřevo a řešetlák, které byly připraveny laboratorně ze zakoupeného extraktu brazilského dřeva (Kremer, 36160) a sušených bobulí řešetláku počištěného (Kremer, 37380) od stejné firmy. Organický pigment brazilské dřevo byl připraven ze zakoupeného extraktu brazilského dřeva, který byl rozpuštěn v demineralizované vodě, povařen a následně vysrážen roztokem

K_2CO_3 na kamenec ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Organický lak řešetlák byl připraven ze sušených bobulí řešetláku počistivého, které byly 24 hodin macerovány. Získaný výluh byl taktéž povařen a následně vysrážen roztokem K_2CO_3 na kamenec ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).

Stabilita akvarelových barev připravených z výše uvedených pigmentů byla testována na dvou druzích papírů lišících se svojí stabilitou. Charakteristiky použitých papírů uvádí Tab. 2.

Studované akvarelové barvy byly připraveny smícháním pigmentu, arabské gumy, etanolu a glycerolu dle publikované receptury [20]. Na 100 hm.% pigmentu

3-6 % suchého pojiva z hmotnosti pigmentu ve formě 20% vodného roztoku, 1% absolutní etylalkohol z hmotnosti pigmentu a 1% glycerol 85% z hmotnosti pigmentu. Připravené akvarelové barvy byly poté naředěny demineralizovanou vodou v poměru 2:1 tak, aby mohla být na papír nanášena automatickou nanášečkou Elcometer 4340 (Elcometer Inspection Equipment) vrstva akvarelu o tloušťce 20 μm .

Experimentálně bylo zjištěno, že i při použití 6 % suchého pojiva v připraveném akvarelu uvedených v receptuře, dochází po nanesení vrstvy akvarelu k jejímu sprášování z papírové podložky. Z tohoto důvodu byl

Obr. 1. Mikrostruktura povrchu akvarelu s pigmentem ultramarín na ručním papíře

Fig. 1. Microstructure of watercolor surface with ultramarine on cellulose paper

Obr. 2. Mikrostruktura povrchu akvarelu s pigmentem brazilské dřevo na ručním papíře

Fig. 2. Microstructure of watercolor surface with Brazilian wood on cellulose paper

Tab. 1. Charakteristika anorganických pigmentů použitých pro přípravu zkušebních vzorků akvarelů / Characterization of inorganic pigments used with the designation for the preparation of watercolors samples

Pigment	Referenční kód	Chemické složení dle dodavatele
francouzský okr	40070	Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3
ultramarín	45080	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_4$
pruská modř	45202	$Fe(CN)_6 \cdot Fe \cdot NH_4$
měděnka	44450	$C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot [Cu(OH)_2]_3 \cdot 2H_2O$

Tab. 2. Charakteristika papírových podložek použitých pro přípravu zkušebních vzorků / Characterization of papers used for preparing test samples

Druh papírové podložky	Ruční papír	Dřevitý balicí papír
Výrobce	papírna Velké Losiny	papírna Větrní
Plošná hmotnost	120 g m ⁻²	60 g m ⁻²
Hodnota pH vodného výluhu	7,9	5,3
Složení papíru	60 % bavlna, 40 % len, klíždlo - 2% technická želatina s přísadkou 4 % kamence na hmotnost želatiny	26 % dřevovina, 74 % nebělená sulfitová buničina, 6 % kaolin

obsah pojiva v receptuře navýšen dle potřeby testovaných akvarelových barev lišících se velikostí zrn jednotlivých pigmentů (Obr. 1 a Obr. 2) tak, aby nanesená vrstva akvarelu se z papírové podložky nesprašovala. Výsledný poměr arabské gumy na 100 hm.% pigmentu byl 15 hm.% u ultramarinu a francouzského okru, 20 hm.% u brazilského dřeva a řešetláku a 25 hm.% u pruské modří a měděnky.

Umělé stárnutí

V experimentu byly vybrány tři nejčastěji používané modely umělého stárnutí používané při studiu degradace papíru. Upravená metoda umělého stárnutí v podmínkách přítomnosti NO₂ dle ISO 5630/6 simulující přítomnost škodlivin v ovzduší, umělé stárnutí vlhkým teplem podle ISO 5630/3 a modifikovaná metoda ISO 5630/1, která zastupuje termické stárnutí.

1. Umělé stárnutí v přítomnosti NO₂ – Podmínky umělého stárnutí v prostředí NO₂ definované normou ISO 5630/6 byly upraveny. Koncentrace NO₂ musela být snížena, aby nedošlo k poškození některých součástí komory, kde umělé stárnutí probíhalo. Připravené vzorky akvarelu byly vystaveny expozici NO₂ o koncentraci 25 ppm při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti prostředí 50 %. Umělé stárnutí probíhalo v klimatické komoře CTS (Magneton a.s.) po dobu 15 dní.
2. Umělé stárnutí vlhkým teplem – Vzorky akvarelu byly vystaveny expozici podmínkám dle ISO 5630/3, tzn. teplotě 80 °C a relativní vlhkosti prostředí 65 %. Umělé stárnutí probíhalo v klimatické komoře Sanyo HCC 019.CB1 (Sanyo Gallenkamp PLC) po dobu 33 dní.
3. Termické stárnutí – Metoda umělého stárnutí suchým teplem (dle ISO 5630/1) byla upravena snížením teploty ze 105 °C na teplotu 80 °C i za cenu výskytu zbytkové vlhkosti 5-7 % v sušicí komoře. Pokud by byla při stárnutí použita teplota 105 °C uvedená v normě, lze předpokládat, že by pigmenty v akvarelu byly zbaveny krystalové vody. Umělé stárnutí probíhalo v sušicí komoře Sanyo OMT OVEN (Sanyo Gallenkamp PLC) po dobu 33 dní.

Metody vyhodnocení

Pro vyhodnocení vlivu umělého stárnutí na barevnou vrstvu akvarelu byla sledována celková barevná difference ΔE^* akvarelu vypočítaná ze vzorce [1]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Změny barevných koordinát L^* , a^* , b^* barevného prostoru CIELab byly měřeny na přenosném spektrofotometru Minolta 2600-d (Konica) v režimu M/SCE a za podmínek UV 0 %, D65, průměru měřené plochy

8 mm a 2° standardního pozorovatele. Dále byla studována reflexní spektra akvarelu měřená na UV-VIS spektrometru Unicam UV-500 s použitím integrační koule Labsphere (Thermo Spectronics) v rozsahu vlnových délek 266-734 nm.

Z důvodu objasnění pozorovaných barevných změn na uměle stárnutých vzorcích akvarelu byla proměřena změna povrchové hodnoty pH papíru z rubu vzorků. Hodnoty pH papírů byly měřeny na pH metru Orion Star A111 (Thermo Scientific) s kombinovanou elektrodou BlueLine 27 (SI Analytics GmbH).

Chemické změny v barevné vrstvě akvarelu po umělém stárnutí byly studovány pomocí metod instrumentální analýzy.

- Infračervená spektroskopie – Vzorky akvarelu byly studovány za pomoci ATR techniky na FTIR spektrometru Nicolet 380 (Thermo Scientific). Infračervená spektra byla měřena ve spektrálním rozsahu 4000-650 cm⁻¹ při rozlišení 4 cm⁻¹ a počtu akumulací spekter 128. Získaná spektra byla zpracována programem Omnic 7.1 (Nicolet Instruments Co., USA).
- Ramanova spektroskopie – Vzorky akvarelu byly měřeny pomocí Ramanova mikroskopu DXR Nicolet (Thermo Scientific) s měnitelnými lasery o vlnových délkách 532 a 780 nm. Spektra byla získávána za použití obou laserů (dle typu vzorku) při fokusaci excitačního záření na vzorek pomocí objektivu se zvětšením 50× nebo 100×. Měření probíhalo po dobu 1×300 s (v případě pigmentu měděnky po umělém stárnutí také 1×900 s nebo 1×1800 s) a spektra byla sbírána ve spektrálním rozsahu 50-3300 cm⁻¹. Přístroj je standardně justován současně s kalibrací laserů pro přesnost vlnových délek a optimální intenzitu měřených spekter.
- Skenovací elektronová mikroskopie – Změny v morfologii zrn pigmentů akvarelu byly studovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu Mira 3 LMU (Tescan) se Schottkyho autoemisní katodou. Vzorky akvarelu byly připevněny na hliníkový terč a pouhličeny. Mikrosnímky byly snímány se zvětšením 500× a 20 000×.
- Rentgenová difrakční analýza – Identifikace krystalických fází pigmentů a jejich degradačních produktů byla stanovena na práškovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro (PANalytical) v Bragg-Brentanově parafokusující geometrii s použitím vlnové délky Cu K α záření (1.5406 Å, 40 kV, 30 mA). Data byla naskenována pomocí ultrarychlého detektoru X'Celerator v úhlovém rozsahu 5-60° (2 θ) s krokem měření 0,02° (2 θ) a časem načítání 20 s/krok. Vyhodnocení dat bylo provedeno programem HighScore Plus 3.0.

U vzorků neklíženého ručního papíru a akvarelů s pigmentem měděnkou vystavených podmínkám umělého stárnutí byl také vyhodnocen průměrný polymerační stupeň (PPS) celulózy. Jeho stanovení bylo provedeno v roztoku kadoxenu (ethylendiaminmonohydrátu o koncentraci 30 obj. % s přídavkem CdO) pomocí Ubbelohdeho viskozimetru v temperované lázni při teplotě 25 °C dle výpočtu [21]:

$$PPS = 193,5 * [\eta]^{1,064}$$

kde $[\eta]$ je limitní viskozitní číslo.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Po vystavení vzorků akvarelů podmínkám umělého stárnutí došlo v závislosti na použitém pigmentu barevné vrstvy akvarelu a typu papírové podložky ke změnám barevnosti – viz Obr. 3.

Celkové barevné difference ΔE^* barevné vrstvy akvarelu po 15 dnech expozice podmínkám umělého stárnutí uvádí pro ruční papír Obr. 4 a pro dřevitý papír Obr. 5.

U samotných vzorků papíru byla mírně vyšší změna barevnosti zaznamenána u dřevitého papíru, která patrně souvisí se vznikem chinonových struktur v ligninu obsaženém v tomto papíru. Na výslednou změnu barevnosti po expozici všem použitým typům umělého stárnutí neměl ale typ papíru pozorovatelný vliv. Změny barevnosti vzorků akvarelů s pigmenty

pruská modř (P), ultramarín (U) a francouzský okr (O) nanesených na ručním i dřevitém papíře byly po expozici podmínkám umělého stárnutí srovnatelné se změnou barevnosti samotných papírů. Nejmenší změnu barevnosti vykazovala vždy barevná vrstva akvarelu s francouzským okrem. Vzhledem k dobré kryvosti tohoto pigmentu nebyla patrně výsledná barevnost akvarelu po umělém stárnutí výrazně ovlivňována změnou barevnosti papíru. Obecně lze dále konstatovat, že nejvýraznější změny barevnosti akvarelu na obou druzích papíru byly zaznamenány na vzorcích akvarelu s pigmentem měděnka (M). Výrazné změny barevnosti byly pozorovány také na vzorcích akvarelu s organickými laky (B a R) umělé stárnutými v atmosféře NO₂. Takto výrazné barevné změny (u M, B a R) byly pozorovatelné již pouhým okem. Změny barevnosti vzorků akvarelu také znázorňují průběhy reflexních křivek jednotlivých barevných vrstev před a po expozici podmínkám umělého stárnutí. Obr. 6 znázorňuje srovnání reflexních křivek barevné vrstvy akvarelu s pigmentem měděnkou (M) v různých podmínkách umělého stárnutí. Vrchol pásu měděnky, který se nachází při 498 nm se po umělém stárnutí v NO₂ posunul pouze minimálně (o 6 nm). Pokles intenzity reflexní křivky je viditelný až po expozici akvarelu podmínkám termického stárnutí s posunem maxima vrcholu o 28 nm. Po umělém stárnutí vlhkým teplem se maximum reflexní křivky měděnky ve vzorcích akvarelu úplně ztrácí, což odpovídá největší naměřené celkové barevné difference ΔE^* .

Obr. 3. Srovnání vzorků po vystavení podmínkám umělého stárnutí (U – ultramarín, P – pruská modř, O – francouzský okr, M – měděnka, R – řešetlák, B – brazilské dřevo; 1 – standard, 2 – umělé stárnutí v NO₂, 3 – termické stárnutí, 4 – umělé stárnutí vlhkým teplem)

Fig. 3. Comparison of the watercolor samples after exposure to artificial aging (U – ultramarine, P – Prussian blue, O – French ocher, M – verdigris, R – buckthorn, B – Brazilian wood; 1 – standard, 2 – artificial aging with NO₂, 3 – thermal aging, 4 – moist heat artificial aging)

Obr. 4. Celková barevná difference barevné vrstvy akvarelu na ručním papíře v závislosti na použitých podmínkách umělého stárnutí (U – ultramarín, P – pruská modř, O – francouzský okr, M – měděnka, R – řešetlák, B – brazilské dřevo)
Fig. 4. Total color difference of watercolor paint layers on cellulose paper depending on artificial aging (U – ultramarine, P – Prussian blue, O – French ochre, M – verdigris, R – buckthorn, B – Brazilian wood)

Obr. 5. Celková barevná difference barevné vrstvy akvarelu na dřevitém papíře v závislosti na použitých podmínkách umělého stárnutí (U – ultramarín, P – pruská modř, O – francouzský okr, M – měděnka, R – řešetlák, B – brazilské dřevo)
Fig. 5. Total color difference of watercolor paint layers on wood pulp based paper depending on artificial aging (U – ultramarine, P – Prussian blue, O – French ochre, M – verdigris, R – buckthorn, B – Brazilian wood)

Obr. 6. Reflexní křivky barevné vrstvy akvarelu s pigmentem měděnka na ručním papíře
Fig. 6. Reflective curves of watercolor paint layers with verdigris on cellulose paper

Obr. 7. Reflexní křivky barevné vrstvy akvarelu s pigmentem brazilské dřevo na ručním papíře
Fig. 7. Reflective curves of watercolor paint layers with Brazilian wood on cellulose paper

Obr. 7 znázorňuje srovnání reflexních křivek barevné vrstvy akvarelu s pigmentem brazilské dřevo, jako vybraného zástupce organických laků. V tomto případě nebylo v proměřované oblasti reflexní křivky dosaženo maxima. Ze srovnání je tedy pouze patrný nárůst intenzity reflexní křivky po expozici vzorků umělému stárnutí suchým teplem a v přítomnosti NO₂.

V průběhu expozice podmínkám umělého stárnutí došlo u všech papírů a studovaných vzorků akvarelů také ke změně hodnot pH papírů měřených z rubové strany barevné vrstvy akvarelů – viz Tab. 3. Největší změny hodnot pH byly naměřeny na vzorcích papíru

akvarelů po umělém stárnutí v atmosféře s NO₂, kde patrně došlo v papíru ke vzniku kyselých degradačních produktů. Ze získaných hodnot vyplývá, že složení papíru významně neovlivnilo hodnoty pH papírů po expozici podmínkám umělého stárnutí. Změny hodnot pH papíru v průběhu umělého stárnutí tedy nejsou hlavní příčinou zaznamenané změny barevnosti barevné vrstvy akvarelu.

Po expozici podmínkám umělého stárnutí nebyly pozorovány žádné změny v infračervených spektrech testovaných barevných vrstev vzorků akvarelu s pruskou modří, ultramarínem a francouzským okrem. V infra-

červených spektrech vzorků akvarelu s organickými laky (brazílské dřevo a řešetlák) byl na obou typech studovaného papíru po vystavení podmínkám umělého stárnutí v atmosféře NO_2 detekován nárůst dvou absorpčních pásů s vrcholy v pozicích kolem 1410 a 1340 cm^{-1} . Dle srovnání s literaturou [22,23] se pravděpodobně jedná o absorpční pásy příslušící dusičnanům vzniklým ve struktuře těchto barevných vrstev. Přítomnost dusičnanů u těchto akvarelu se nepodařilo ve struktuře prokázat rentgenovou difrakční analýzou, neboť se pravděpodobně nejedná o krystalické fáze. V některých případech nemusí mít degradační produkty dobře vyvinutou krystalovou strukturu a spektra získaná rentgenovou difrakcí nemusí být pro identifikaci dostatečná. V takových případech je velmi užitečná informace získaná z FTIR

spektroskopie, kterou lze charakterizovat aniony nebo chemické skupiny, a to i tehdy, není-li možné stanovit přesné složení sloučeniny, které tyto skupiny přísluší [24]. Tyto detekované degradační produkty mohou být příčinou změny barevnosti barevných vrstev akvarelu zaznamenaných právě u akvarelu s těmito organickými pigmenty. Obr. 8 uvádí srovnání ATR-FTIR spekter barevné vrstvy akvarelu s pigmentem řešetlák na ručním papíru po expozici použitým podmínkám umělého stárnutí. Experimentálním zjištěním bylo také vyloučeno, že by vzniklé dva absorpční pásy pozorované v infračervených spektrech vzorků akvarelu s organickými laky po umělém stárnutí v atmosféře s NO_2 pocházely z degradačních produktů arabské gumy, jak dokazuje Obr. 9.

Obr. 8. Srovnání ATR-FTIR spekter barevné vrstvy akvarelu s pigmentem řešetlák po expozici podmínkám umělého stárnutí

Fig. 8. Comparison of ATR-FTIR spectra of watercolor paint layers with buckthorn after exposure to artificial aging (1 – standard, 2 – thermal aging, 3 – moist heat artificial aging, 4 – artificial aging with NO_2)

Obr. 9. Srovnání ATR-FTIR spekter arabské gumy po expozici podmínkám umělého stárnutí

Fig. 9. Comparison of ATR-FTIR spectra of Arabic gum after exposure to artificial aging (1 – standard, 2 – artificial aging with NO_2)

Tab. 3. Průměrné hodnoty pH rubu papíru s barevnou vrstvou akvarelu v závislosti na použitém druhu papírové podložky a expozici podmínkám umělého stárnutí (U – ultramarín, P – pruská modř, O – francouzský okr, M – měděnka, R – řešetlák, B – brazilské dřevo), maximální směrodatná odchylka měření byla $\pm 0,2$ / The average pH values of paper with watercolor paint layers depending on the type of paper and exposure to artificial aging (U – ultramarine, P – Prussian blue, O – French ocher, M – verdigris, R – buckthorn, B – Brazilian wood), the maximum standard deviation were $\pm 0,2$

Pigment akvarelu	Standard		Umělé stárnutí v NO_2		Umělé stárnutí vlhkým teplem		Termické stárnutí	
	ruční papír	dřevitý papír	ruční papír	dřevitý papír	ruční papír	dřevitý papír	ruční papír	dřevitý papír
U	5,0	3,5	3,0	1,8	3,6	4,2	4,6	3,1
P	5,2	3,1	3,5	1,3	4,8	2,7	4,3	2,6
O	4,8	2,6	2,7	0,4	4,3	1,7	4,4	2,3
M	4,9	2,6	1,4	2,6	4,4	2,5	4,5	2,6
Ř	4,5	3,0	2,3	1,2	3,8	3,1	3,7	2,7
B	3,9	3,0	1,1	1,1	3,5	2,9	3,7	2,7

Významné změny ve struktuře barevné vrstvy akvarelů byly pozorovány v infračervených a Ramanových spektrech uměle stárnutých vzorků s pigmentem měděnka. Tab. 4 shrnuje polohy absorpčních pásů naměřených ATR-FTIR spekter těchto vzorků s jejich pravděpodobnou interpretací. Charakteristické absorpční pásy měděnky a jejích degradačních produktů se zde kombinují s pásy arabské gumy. Obr. 10 znázorňuje detail spektrální oblasti naměřených ATR-FTIR spekter v rozsahu 500-2000 cm^{-1} s vyznačením charakteristických pásů popisujících změny v chemickém složení měděnky. Polohy detekovaných pásů naměřených Ramanových spekter vzorků akvarelů s měděnkou, kde jsou uvedena maxima jednotlivých pásů s jejich pravděpodobnou interpretací, shrnuje Tab. 5.

Expozicí podmínkám umělého stárnutí při teplotě 80 °C (tj. při umělém stárnutí vlhkým teplem a termickém

stárnutí) došlo ve studovaných infračervených spektrech vzorků akvarelů s měděnkou k vymizení absorpčních pásů s vrcholy v pozicích 3500-3350 cm^{-1} , které odpovídají valenční vibraci -OH skupiny z krystalické vody měděnky. V naměřených infračervených spektrech vzorků akvarelů vystavených podmínkám umělého stárnutí v přítomnosti NO_2 a vlhkého tepla nedošlo k vymizení charakteristických pásů zásaditého octanu, tj. výrazných absorpčních pásů v pozicích kolem 1600, 1420 a 685 cm^{-1} . U uměle stárnutých vzorků v atmosféře NO_2 byl detekován významný nárůst absorpčního pásu s vrcholem v pozici 1321 cm^{-1} příslušící degradačnímu produktu měděnky v akvarelu. Ten byl v Ramanových spektrech (pásy s vrcholy o vlnové délce 1048, 712, 505, 458 a 410 cm^{-1} - viz Obr. 11) detekován jako zásaditý dusičnan mědi. V těchto vzorcích byla ale patrná nerovnoměrná přeměna měděnky na dusičnan mědi, kdy

Tab. 4. Srovnání naměřených hodnot poloh FTIR absorpčních pásů akvarelu s měděnkou a akvarelů s degradačními produkty měděnky po umělém stárnutí s pravděpodobným přiřazením vibrací (w – slabá intenzita, m – střední intenzita, s – vysoká intenzita; v – valenční vibrace, δ – deformační vibrace) / Comparison of the measured values of FTIR absorption bands positions of water-colors samples with verdigris and degradation products after artificial aging with the probable vibrations assignment (w – weak intensity, m – medium intensity, s – strong intensity; v – stretching vibration, δ – bending vibrations)

Standard	Umělé stárnutí v NO_2	Umělé stárnutí vlhkým teplem	Termické stárnutí	Zdroj	Pravděpodobné přiřazení vibrace
3476 m				pigment	$\nu(\text{OH})$ [25-29]
3366 m	3370 m			pigment	$\nu(\text{OH})$ [25-26,28-29]
		3333 m	3334 m	pojivo	$\nu(\text{OH})$ [25-26]
3270 m	3270w			pojivo, pigment	$\nu(\text{OH})$ [25-26,28]
2915 w	2924 w	2921 w	2920 w	pojivo, pigment	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ v CH_3 [25,29]
	2855 w	2856 w	2854 w	pojivo	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ v CH_2 [27,29]
		1660 m		degr. produkt ¹	$\delta(\text{OH})$ [29]
1593 s	1588 m	1599 s		pigment/pojivo	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ [12,25,27-28]
1557 m	1557 m	1557 s	1552 s	pigment/pojivo	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ [12]
1440 s				pigment	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$ v CH_3 [2,12,25,27-28]
1420 s	1418 s	1411 m	1423 m	pigment/pojivo	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ [2,12,25,27-28]
		1370 m	1368 m	pojivo	–
1352 m				pigment	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$ v CH_3 a CH_2 [2,25,27-29]
			1337 w	pojivo	–
	1321 s			degr. produkt ¹	–
		1317 w	1312 w	pojivo	–
1203 w	1203 w	1203 w	1203 w	pojivo	–
1159 w	1159 w	1158 w	1159 w	pojivo	–
1105 m	1105 m	1106 m	1105 m	pojivo	–
1052 s	1052 s	1054 s	1053 s	pojivo	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$, $\delta(\text{CH})$ v CH_3 [25,28-29]
1030 s	1030 s	1030 s	1028 s	pojivo	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, $\delta(\text{CH})$ v CH_3 [25,27-29]
		800 m		degr. produkt ¹	$\delta(\text{Cu-OH})$ [27]
687 s	682 s			pigment	$\delta_{\text{in-plane}}(\text{COO})$ [2,25]
			666 s	degr. produkt ¹	$\nu(\text{CuO})$ [30]

¹ degradační produkt pigmentu (degradation product of pigment)

Tab. 5. Srovnání naměřených hodnot poloh Ramanových pásů akvarelu s měděnkou a akvarelů s degradačními produkty měděnky po umělém stárnutí s pravděpodobným přiřazením vibrací (w – slabá intenzita, m – střední intenzita, s – vysoká intenzita; v – valenční vibrace, δ – deformační vibrace, / *Comparison of the measured values of Raman bands positions of watercolors samples with verdigris and degradation products after artificial aging with the probable vibrations assignment (w – weak intensity, m – medium intensity, s – strong intensity; v – stretching vibration, δ – bending vibrations).*

Standard	Umělé stárnutí v NO ₂	Umělé stárnutí vlhkým teplem	Termické stárnutí	Zdroj	Pravděpodobné přiřazení vibrace
3023 w				pigment	v(CH ₃) [25,31-32]
2982 w				pigment	v(CH ₃) [25,31-32]
2937 m			2932 w ⁴	pigment	v(CH) [25,31-32]
	2893 w	2876 w	2881 w	degr. produkt ¹	–
		1599 w	1586 w	degr. produkt ¹	–
	1538 w			degr. produkt ²	–
1446 w				pigment	δ (CH ₃) [25,31]
	1436 w			degr. produkt ²	–
1435 w				pigment	v _s (COO) [25,31]
1413 w				pigment	δ (CH ₃) [25,31]
1361 w				pigment	δ (CH ₃) [25,31]
	1323 w			degr. produkt ²	–
	1214 w			degr. produkt ²	–
		1117 w		degr. produkt ¹	–
	1100 w		1095 w	degr. produkt ¹	–
	1049 s			degr. produkt (Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃)	v _s (NO ₃) [33]
948 s				pigment	v(CC) [25-26,31-32]
	712 w			degr. produkt (Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃)	–
702 w				pigment	δ (OCO) [25,31]
684 w				pigment	δ (OCO) [25-26,31]
		590 m	577 m	degr. produkt ³ (CuO, Cu ₂ O)	Cu-O [34-36]
	507 w			degr. produkt (Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃)	v(Cu-OH) [33]
	454 w			degr. produkt (Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃)	v(Cu-OH) [33]
	411 w			degr. produkt (Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃)	–
		342 w		degr. produkt (CuO)	Cu-O [34-36]
321 s				pigment	v(Cu-O) [25]
		297 m	297 m	degr. produkt (CuO)	Cu-O [34-36]
	257 w			degr. produkt (Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃)	–
252 w				pigment	v(Cu-O) [25]
232 w				pigment	v(Cu-O) [25]
181 w				pigment	–
	164 w			degr. produkt (Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃)	–
124 w				pigment	–
104 m				pigment	–
		92 m ⁴		degr. produkt (Cu ₂ O)	Cu ₂ O [36]
63 w				pigment	–

¹ degradační produkt pocházející pravděpodobně z pojiva (degradation product of pigment coming probably from binder)

² neznámý pás, pravděpodobně degradační produkt (unknown band, probably the degradation product)

³ pás přiřazený oxidům mědi, přestože se od pásů v literatuře mírně liší (band assigned to copper oxides, although the bands in the literature differ slightly)

⁴ pás detekovaný pouze u akvarelu na ručním papíře (band detected only in watercolor sample on cellulose paper)

dochází u některých zrn pouze k částečné změně struktury (nacházíme zde jak pásy původního pigmentu, tak pásy degradačních produktů), zatímco u jiných zrn byl naměřen pouze zásaditý dusičnan mědi. Rentgenovou difrakcí však nebyl tento degradační produkt v akvarelu identifikován (viz Tab. 6), detekován byl pouze neutrální octan měďnatý. K této chemické přeměně zásaditého octanu na neutrální patrně došlo vlivem vzniku kyselých degradačních produktů v papíru reakcí s NO_2 . Viskozitní

Tab. 6. Detekované krystalické fáze ve vzorcích akvarelu s měděnkou po expozici podmínkách umělých stárnutí metodou rentgenové difrakční analýzy / *Detected crystalline phases in watercolor samples with verdigris after exposure to artificial aging by X-ray diffraction analysis*

Typ umělého stárnutí	Detekované krystalické fáze
standard	CuO $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{0,9} \cdot (\text{OH})_{3,1} \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$
umělé stárnutí v NO_2	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
umělé stárnutí vlhkým teplem	$(\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{0,9} \cdot (\text{OH})_{3,1} \cdot 0,7\text{H}_2\text{O})$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Cu_2O Cu
termické stárnutí	CuO

metodou výpočtu PPS nebyl ale u tohoto vzorku akvarelu s měděnkou zaznamenán významný pokles průměrného polymeračního stupně celulózy.

Po umělém stárnutí vlhkým teplem byl v infračervených spektrech akvarelu s pigmentem měděnkou navíc detekován nárůst absorpčních pásů s vrcholy v pozicích 1660 a 800 cm^{-1} pravděpodobně související se vznikem vazby Cu–OH. Ramanovou spektroskopií byly u těchto vzorků detekovány především oxidy mědi, jak ukazuje Obr. 12. Detekovány byly pásy s vrcholy kolem vlnových délek 590 cm^{-1} , 345 cm^{-1} , 297 cm^{-1} a 92 cm^{-1} , které náleží CuO a Cu_2O . Ramanův pás s vrcholem na 92 cm^{-1} byl detekován u vzorků akvarelu na ručním papíru a dle literatury [36] odpovídá sloučenině Cu_2O . Pás s vrcholem na 590 cm^{-1} se mírně liší od standardních spekter publikovaných v literatuře, k posunům pásů však může docházet např. v důsledku odlišné velikosti zrn [34]. Vzhledem k nižší kvalitě spekter, která byla způsobena citlivostí vzorků na oba typy excitačního záření po expozici podmínkám umělého stárnutí, je nutné přihlídnout také k šířce tohoto pásu a obtížnějšímu stanovení přesného maxima. Rentgenová difrakční analýza prokázala (viz Tab. 6), že vlivem umělého stárnutí vlhkým teplem došlo ve struktuře měděnky ke vzniku směsi zásaditého octanu měďnatého, hydratovaného hydroxidu měďnatého, oxidu měďného a práškové mědi. Identifikované tmavé degradační produkty mědi jsou tedy patrně příčinou velké změny barevnosti těchto vzorků. Průměrný polymerační stupeň celulózy u vzorků

Obr. 10. Srovnání ATR-FTIR spekter barevné vrstvy akvarelu s pigmentem měděnkou na ručním papíru po expozici podmínkám umělého stárnutí (1 – standard, 2 – termické stárnutí, 3 – umělé stárnutí vlhkým teplem, 4 – umělé stárnutí s NO_2)

Fig. 10. Comparison of ATR-FTIR spectra of watercolor paint layers with verdigris on cellulose paper after exposure to artificial aging (1 – standard, 2 – thermal aging, 3 – moist heat artificial aging, 4 – artificial aging with NO_2)

Obr. 11. Srovnání Ramanových spekter barevné vrstvy akvarelu s pigmentem měděnkou na ručním papíru (1 – standard akvarelu před umělým stárnutím, 2-4 – umělé stárnutí s NO_2 , 5 – $\text{Cu}_2(\text{NO}_3) \cdot (\text{OH})_3$)

Fig. 11. Comparison of Raman spectra of watercolor paint layers with verdigris on cellulose paper (1 – watercolor standard before artificial ageing, 2-4 – artificial ageing with NO_2 , 5 – $\text{Cu}_2(\text{NO}_3) \cdot (\text{OH})_3$)

akvarelu s měděnkou uměle stárnutých vlhkým teplem poklesl z hodnoty 280 ± 4 na 105 ± 1 . Takto výrazný pokles PPS více než o polovinu původní hodnoty vypovídá o výrazném degradačním účinku měděnky na ruční papír za použitých podmínek umělého stárnutí.

Po expozici podmínkám termického stárnutí zcela vymizely v infračerveném spektru akvarelu s pigmentem měděnkou absorpční pásy octanů a došlo zde k nárůstu výrazného pásu s vrcholem v pozici 666 cm^{-1}

Obr. 12. Srovnání Ramanových spekter barevné vrstvy akvarelu s pigmentem měděnkou na ručním papíru po expozici podmínkám umělého stárnutí (1 – standard, 2 – umělé stárnutí vlhkým teplem, 3 – termické stárnutí)

Fig. 12. Comparison of Raman spectra of watercolor paint layers with verdigris on cellulose paper after exposure to artificial aging (1 – standard, 2 – moist heat artificial aging, 3 – thermal aging)

Obr. 13. Mikrostruktura povrchu akvarelu s pigmentem měděnkou na ručním papíře

Fig. 13. Microstructure of watercolor surface with verdigris on cellulose paper

příslušící valenční vibraci vazby Cu–O [27] (viz Obr. 10). Stejný výsledek [34–36] byl potvrzen také Ramanovou spektroskopií (viz. Obr. 12). V Ramanově spektru vzorku akvarelu s pigmentem měděnkou na ručním papíře byly detekovány také zbytky původního pigmentu v podobě slabého pásu s vlnočtem 940 cm^{-1} . Oxid měďnatý byl detekován jako jediná krystalická fáze v těchto vzorcích akvarelu také rentgenovou difrakční analýzou (viz Tab. 6). I u termicky stárnutých vzorků akvarelu s měděnkou byl zaznamenán mírný pokles průměrného polymeračního stupně celulózy, konkrétně z hodnoty 491 ± 5 na 338 ± 3 . Degradace vzorků akvarelu s pigmentem měděnkou vystavených termickému stárnutí probíhala oproti vzorkům vystaveným podmínkám umělého stárnutí vlhkým teplem pomaleji, což se projevilo také jejich menší barevnou změnou.

Strukturální změny probíhající ve vzorcích akvarelu se významně neprojevily v morfologii povrchu barevné vrstvy u žádné kombinace studovaného pigmentu a papíru vyjma vzorků akvarelu s měděnkou (viz Obr. 13–16). Po umělém stárnutí vlhkým teplem se na povrchu akvarelu (Obr. 15) objevuje jemný práškový podíl patrně příslušící práškové mědi.

ZÁVĚR

Z dosažených výsledků vyplývá, že vzorky akvarelu s pigmenty francouzský okr, pruská modř a ultramarín se projevily vůči testovaným podmínkám umělého stárnutí jako stálé. Experimentálně byl prokázán významný vliv atmosféry NO_2 na vzorky akvarelu s organickými laky patrně související se vznikem kyselých degradačních produktů, které se projevily výraznou změnou barevnosti akvarelu. Další významné změny byly detekovány

Obr. 14. Mikrostruktura povrchu akvarelu s pigmentem měděnkou na ručním papíře po expozici atmosféře s NO_2

Fig. 14. Microstructure of watercolor surface with verdigris on cellulose paper after exposure to artificial aging with NO_2

Obr. 15. Mikrostruktura povrchu akvarelu s pigmentem měděnka na ručním papíře po umělém stárnutí vlhkým teplem
Fig. 15. Microstructure of watercolor surface with verdigris on cellulose paper after exposure to moist heat artificial aging

Obr. 16. Mikrostruktura povrchu akvarelu s pigmentem měděnka na ručním papíře po termickém stárnutí
Fig. 16. Microstructure of watercolor surface with verdigris on cellulose paper after exposure to thermal aging

ve vzorcích akvarelů s měděnkou vůči všem testovaným podmínkám umělého stárnutí související se změnami v chemickém složení pigmentu. Barevná změna akvarelů vyvolaná umělým stárnutím byla tedy v přímé souvislosti se změnou chemického složení barevné vrstvy. Experimentálně nebyl také pozorován výrazný vliv studovaných papírů na stabilitu barevné vrstvy akvarelu za použitých podmínek umělého stárnutí, které nebyly patrně dostatečné k vyvolání oxidačních a hydrolytických reakcí v ligninu testovaného dřevitého balicího papíru.

Tato práce slouží jako výchozí studie pro navazující testování sledování vlivu konzervačních metod dezinfekce a odkyselování na barevné vrstvy akvarelů studovaných v rámci projektu VEPA – Věda pro papírové artefakty.

Poděkování

Výzkum byl spolufinancován z Evropského sociálního fondu a státního rozpočtu ČR v rámci projektu VEPA – Věda pro papírové artefakty, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0236.

LITERATURA

1. Papliaka, Z. E., Wendland, N., Varella, E. A.: The Protective Role of Titanium Dioxide Pigments on Pictorial Artworks in Contaminated Indoor Environments. *e-PS*, **2010**, 7, 48-54.
2. Berkey, M., Shugar, A., Bartlett, K.: Effects of Aging Verdigris in Artist Prepared Paint. Poster, Buffalo State College, 2009, [2015-03-15]. URL: http://www.academia.edu/4281352/_2009_Effects_of_Aging_Verdigris_in_Artist_Prepared_Paint_Berkey_Shugar_and_Bartlett

3. Slánský, B.: *Technika v malířské tvorbě. I. díl - malířský a restaurátorský materiál*. SNTL, 1976, 223-224.
4. Eastaugh, N., Et Al.: *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historic*. Elsevier, 2008.
5. Šimůnková, E.; Bayerová, T.: *Pigmenty*. STOP, 1999, 57-58.
6. Rutheford, G. J., Et Al.: *Painting materials. A short encyclopedia*. New York Dover Publication, 1966.
7. Plesters, J.: Ultramarine Blue, Natural and Artificial. *Studies in Conservation*, **1966**, 11 (2), 62-91.
8. Ware, M.: Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge. *Journal of Chemical Education*, **2008**, 85 (5), 612-621.
9. Samane, L., Et Al.: Fading of modern Prussian blue pigments in linseed oil medium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2011**, 26, 930-941.
10. Kirby, J.; Saunders, D.: Fading and Colour Change of Prussian Blue: Methods of Manufacture and the Influence of Extenders. *National Gallery Technical Bulletin*, **2004**, 25, 73-99.
11. Banik, G.: Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Aufklärung des Kupferfraßes in graphischen Kunstwerken. *Das Papier*, **1982**, 36, 438-448.
12. Švarcová, S., Et. Al.: Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory-based techniques. *Spectrochimica Acta*, **2014**, 132 (A), 514-525.
13. De La Roja, J. M.; Baonza, V. G.; San Andrés, M.: Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old treatises. *Spectrochimica Acta*, **2007**, 68 (A), 1120-1125.
14. Kuhn, H: Verdigris and Copper Resinate. *Artists' Pigmente. A Handbook of Their History and Characteristics*, **1989**, 2, 131-154.

15. Mactaggart, P., Mactaggart, A.: *A Pigment Microscopist's Notebook*. 3rd ed., 1998, 14-15.
16. Hofenk De Graaff, J. H.: *The Colourful Past – Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*. Archytape, 2004.
17. Čopíková, J., et al.: Přírodní barevné látky. *Chemické listy*, **2005**, 99, 802 – 816.
18. Saunders, D., Kirby, J.: Wavelength Dependent Fading of Artist's Pigments. *Preventive Conservation, Practice, Theory and Research*. **1994**, 190-194.
19. Saunders, D.: Light – induced Colour Changes in Red and Yellow Lake Pigments. *National Gallery Technical Bulletin*. **1994**, 15, 79-97.
20. Hegr, M.: *Technika malířského umění*. Umělecká Beseda v Praze, 1941, s. 58.
21. Milichovský, M., et al.: *Návody pro laboratorní cvičení z chemické technologie papíru a celulózy – I. část. VŠCHT v Pardubicích*, 1979, s. 44.
22. Hashimoto, A., et al.: Simple, Rapid and Non-Destructive Determination of Nitrate Nitrogen Content Using Mid-Infrared Spectroscopic Method. In. *IAALD AFITA WCCA 2008 – World Conference on Agricultural Information and IT*. 2008, 235-240.
23. Socrates, G.: *Infrared Characteristic Group Frequencies – tables and charts*. 3rd ed., 2001.
24. Scott, D. A.: *Měď a bronz v umění: koroze, barviva, konzervace*. Conservation. Getty Publications, **2002**, [2015-04-16]. URL: http://www.sups.info/download/scott_med%20a%20bronz_preklad.pdf
25. Conti, C., et al.: The detection of copper resinate pigment in works of art: contribution from Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, **2014**, 45, 1186–1196.
26. San Andrés, M., et al.: Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, **2010**, 41, 1468-1476.
27. Zaffino, CH., et al.: Exploiting external reflection FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments and binders in illuminated manuscripts. Brochantite and posnjakite as a case study. *Spectrochimica Acta*, **2015**, 136 (A), 1076–1085.
28. Buti, D., et al.: In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405, 2699–2711.
29. Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M.: *Infrared spectroscopy in conservation science*. The Getty Conservation Institute, 1999.
30. Johan, M. R., et al.: Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, 6, 6094 – 6104.
31. Musumeci, A., Frost, R. L.: A spectroscopic and thermo analytical study of the mineral hoganite. *Spectrochimica Acta*, **2007**, 67 (A), 48–57.
32. Musumeci, A., et al.: A spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate). *Spectrochimica Acta*, **2007**, 67 (A), 649–661.
33. Frost, R. L., et al.: Raman spectroscopy of likasite at 298 and 77K. *Spectrochimica Acta*, **2005**, 61 (A), 607–612.
34. Xu, J. F., et al.: Raman Spectra of CuO Nanocrystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, **1999**, 30, 413–415.
35. Chou, M. H., et al.: Confocal Raman spectroscopic mapping studies on a single CuO nanowire. *Applied Surface Science*, **2008**, 254, 7539–7543.
36. Meyer, B. K., et al.: Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Phys. Status Solidi B*, **2012**, 249 (8), 1487–1509.