

ZADAVATEL: Ing. Petr Kuneš, Ph.D.

ODBĚR – LOKALITA: Štuková výzdoba fasády Hankova domu, Hradec Králové

Č. AKCE / Č. VZORKU: 79/17/198-199

POPIS VZORKŮ A MÍSTO ODBĚRU:

198	vzorek 3 – VZ3
199	vzorek 8 – VZ8

POŽADOVANÉ STANOVENÍ: analýza pojiv

PROTOKOL

POSTUP:

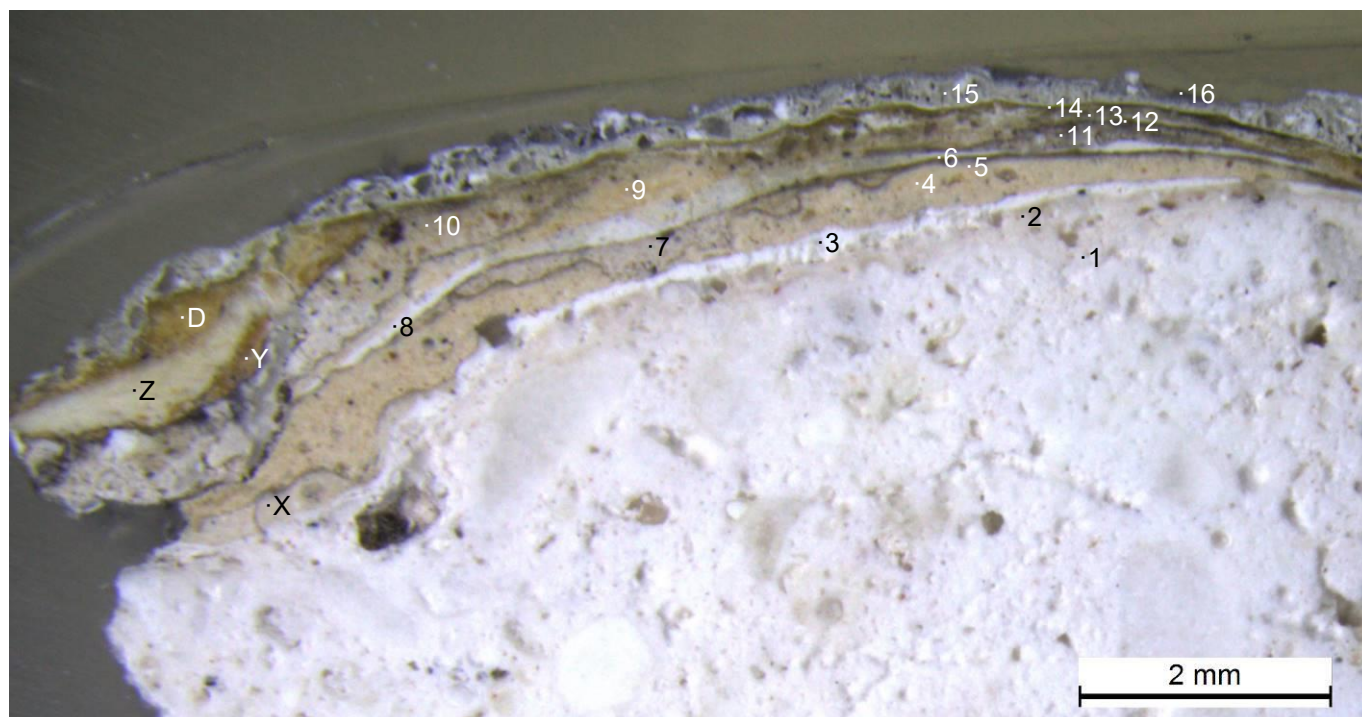
Materiálová analýza: Vzorky odebrané ze štukové výzdoby fasády Hankova domu v Hradci Králové byly nejprve napuštěny nasyceným roztokem cyklohexanu (v lékařském benzínu) a poté zality do polyesterové pryskyřice, vybroušeny, vyleštěny a pozorovány pod stereomikroskopem Leica M165FC. Následně byly jednotlivé vrstvy nábrusu v polyesterové pryskyřici analyzovány FTIR spektrometrií na FTIR spektrometru Nicolet iN10 MX technikou mikro-ATR/germanium v mezích možností měřicí techniky. Získaná spektra byla porovnána se spektry standardů z různých databází.

Jednotlivé vrstvy povrchové úpravy nemohly být analyzovány samostatně volně (vrstvy nebylo možno jednoduše seškrábnout – vzorky byly příliš pevné a křehké). Podobně nebylo možné ani vzorky zalisovat do bromidové tablety kvůli velikosti vzorku i jejich křehkosti.

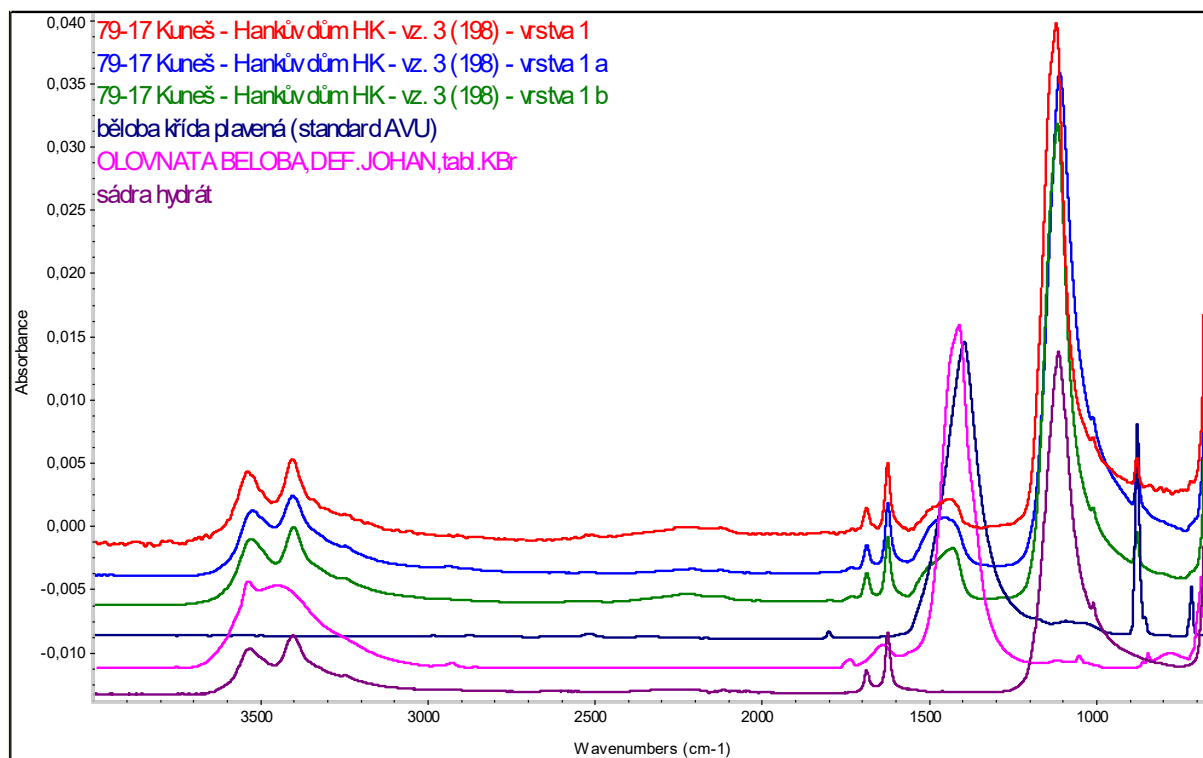
Získaná spektra nejsou spektra čistých látek, ale směsí. V některých případech na základě analýzy nelze specifikovat konkrétní látku, ale pouze chemickou skupinu látek, do které přísluší (např. vosky, polysacharidy).

Vzorek 3

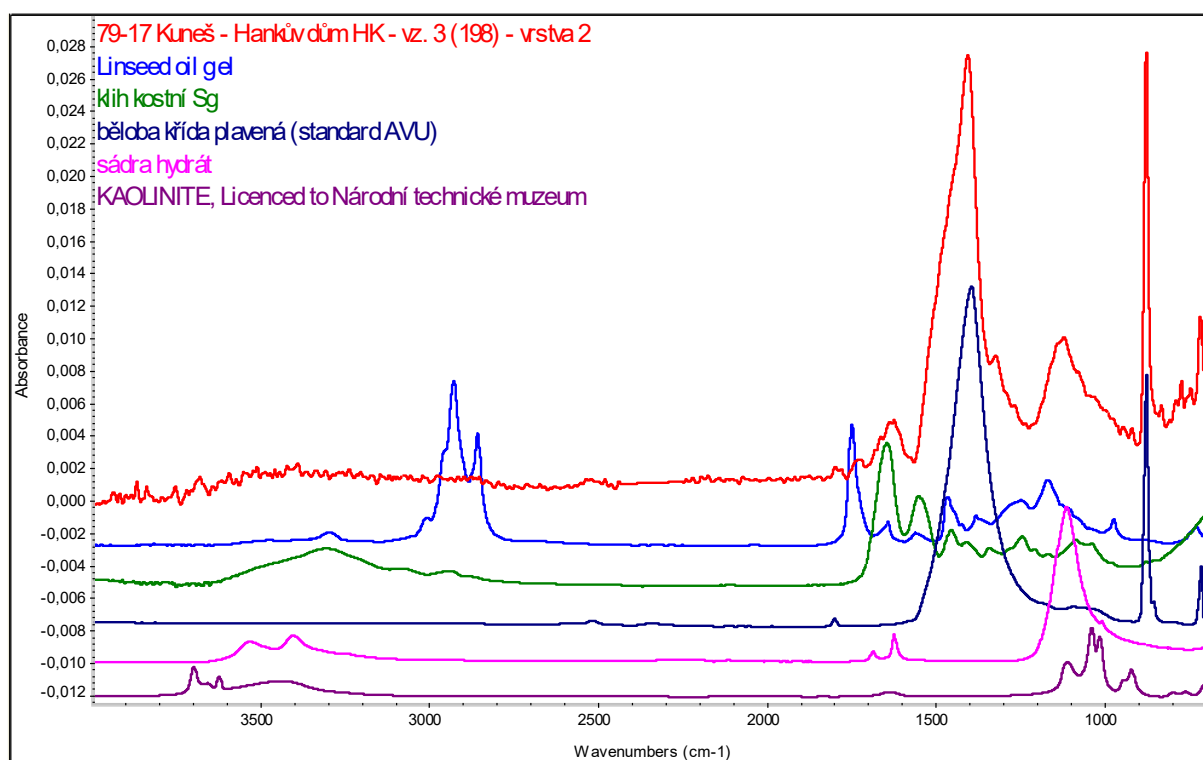
Obr. 1: Mikroskopický snímek nábrusu vzorku 3 pod viditelným světlem.



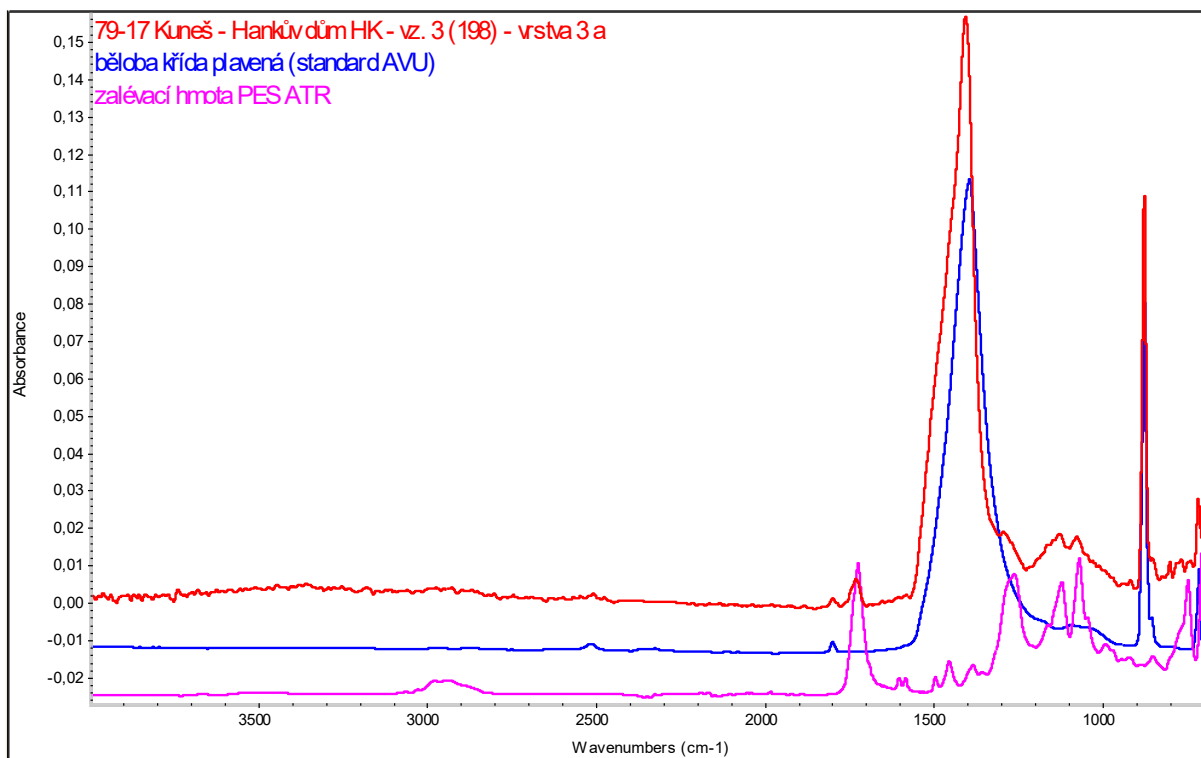
Obr. 2: FTIR spektra vrstvy 1 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – jedná se o sádrovou vrstvu s minoritní příměsí směsí bělob – křídly a olovnaté běloby. Organická pojiva nebyla nalezena.



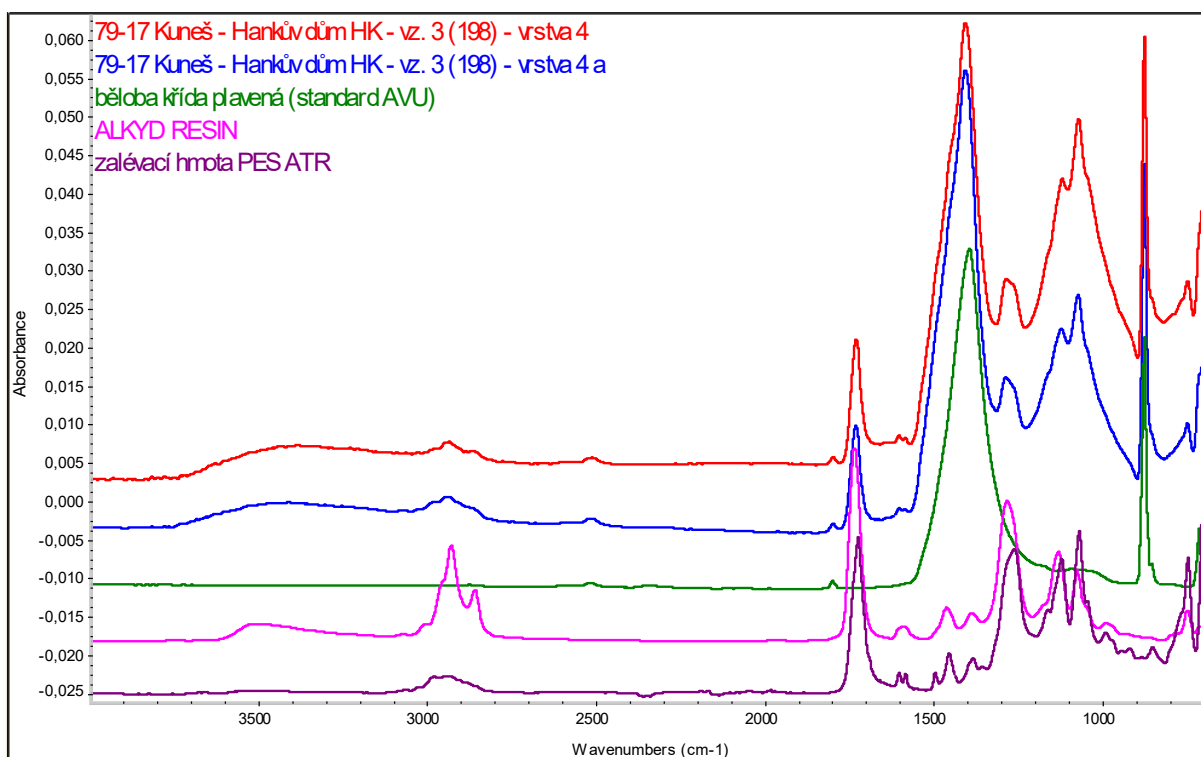
Obr. 3: FTIR spektrum vrstvy 2 společně se spektry standardů – vrstva je pravděpodobně pojena proteinovým pojivem (ve spektru uveden standard klihu). Není zde vyloučena ani přítomnost oleje. Vrstva byla plněna křídou, minoritně pak sádrou a pigmentem na bázi hlinitokřemičitanu (ve spektru uveden standard kaolinit).



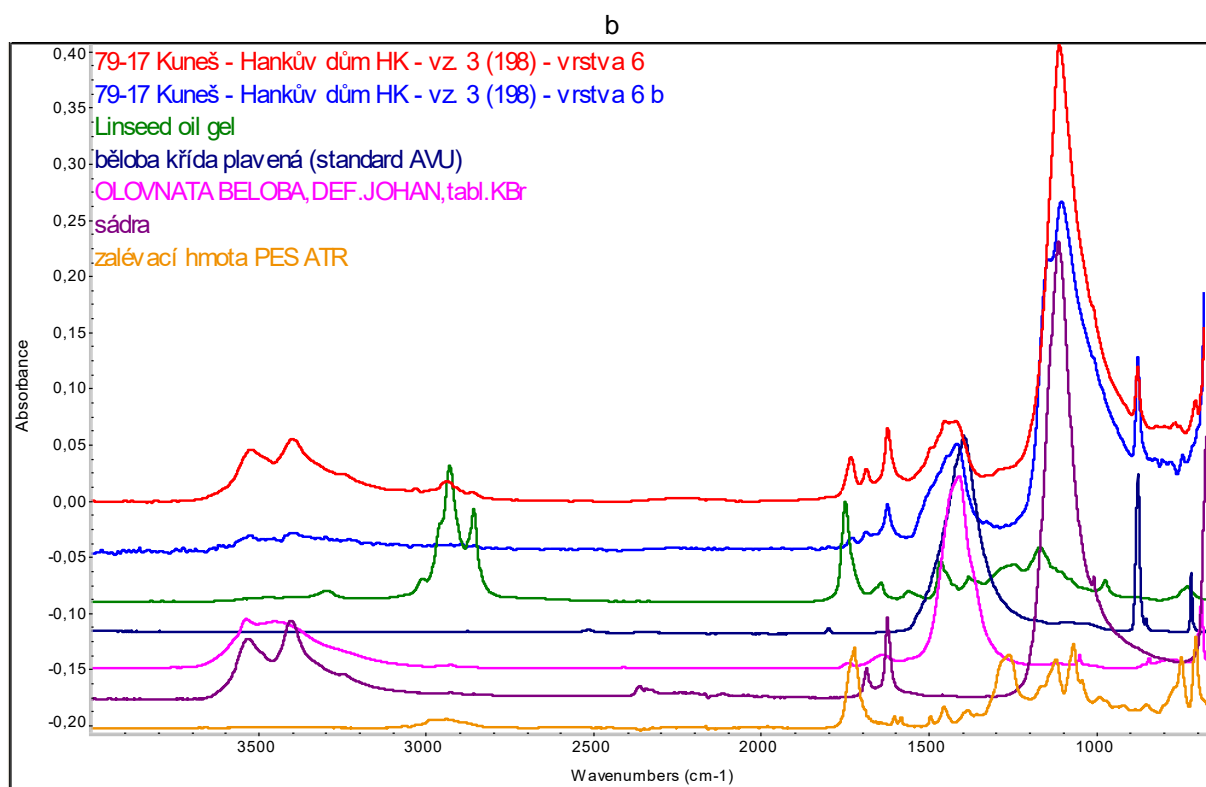
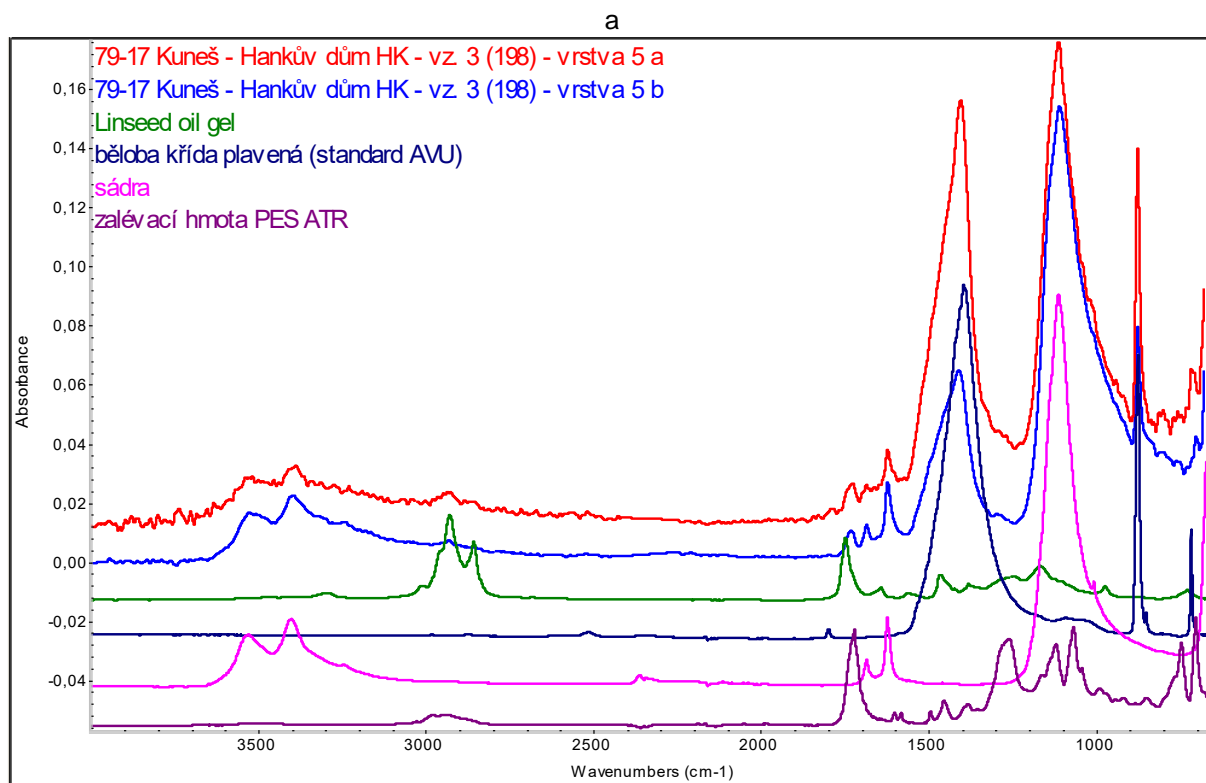
Obr. 4: FTIR spektrum vrstvy 3 společně se spektry standardů – pravděpodobně se jedná o vápennou vrstvu. Vrstva je ovšem kontaminována zalévací pryskyřicí (jejíž FTIR spektrum je velmi podobné spektru alkydu a překrývá většinu vibračních pásů příslušící oleji), tudíž se nedá potvrdit ani vyvrátit přítomnost olejového či alkydového pojiva. Spíše se však jedná o čisté vápno (křídou).



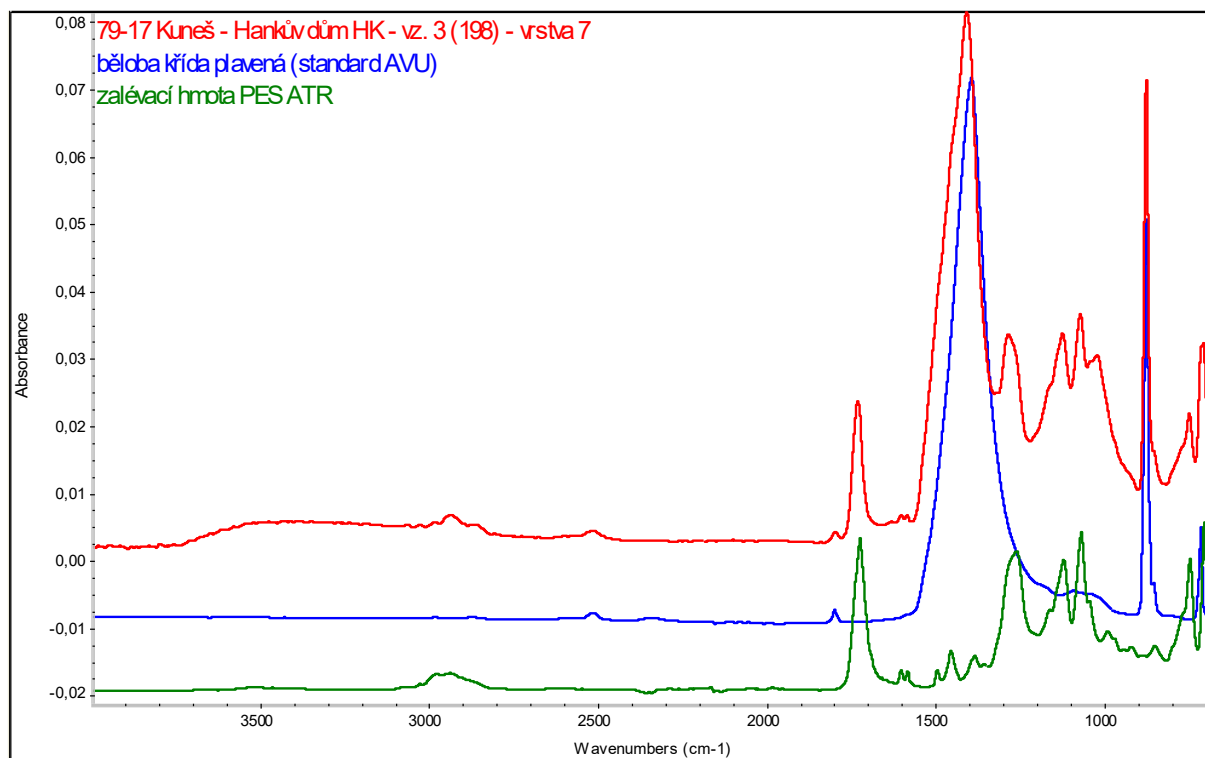
Obr. 5: FTIR spektra vrstvy 4 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva opět obsahuje křidu. Pravděpodobně byla pojena alkydovým pojivem či olejem, nicméně se může jednat pouze o silnou kontaminaci vrstvy zalévací pryskyřicí.



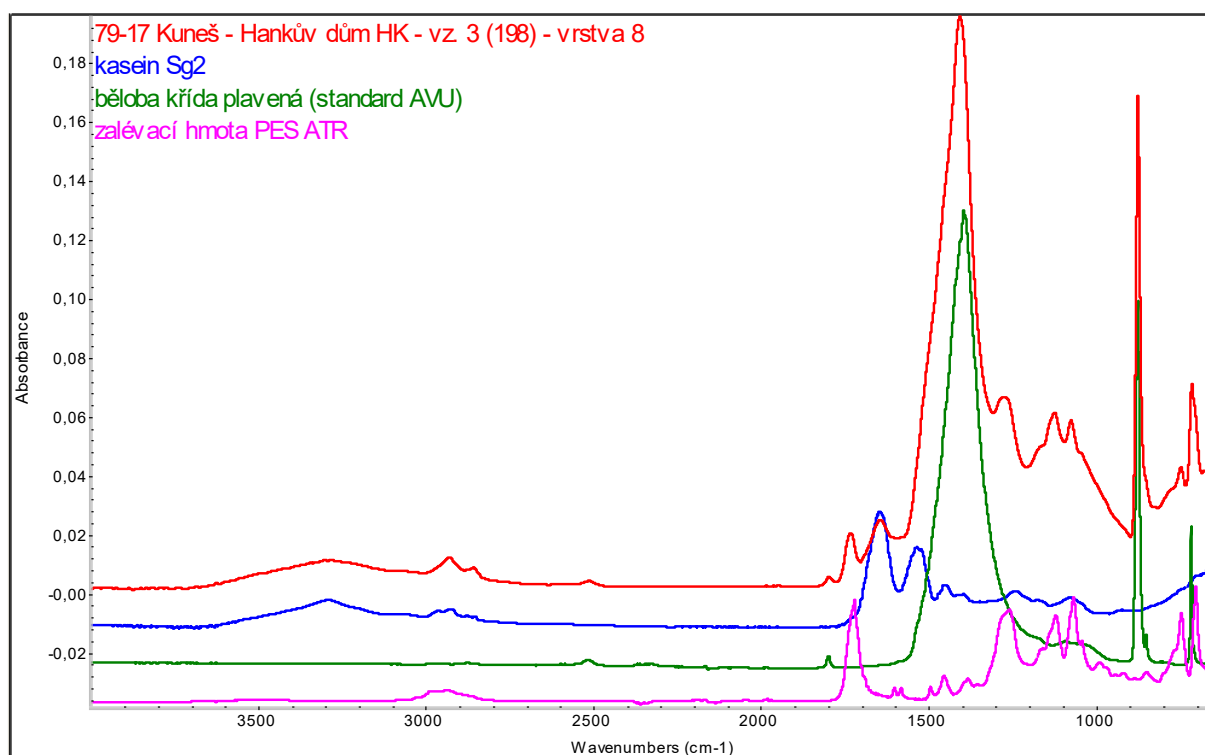
Obr. 6: FTIR spektra vrstev 5 a 6 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstvy obsahují rozličné množství křídý (případně ve směsi s olovnatou bělobou) a sádry. Mohlo by se jednat také o **olejem** pojené vrstvy.



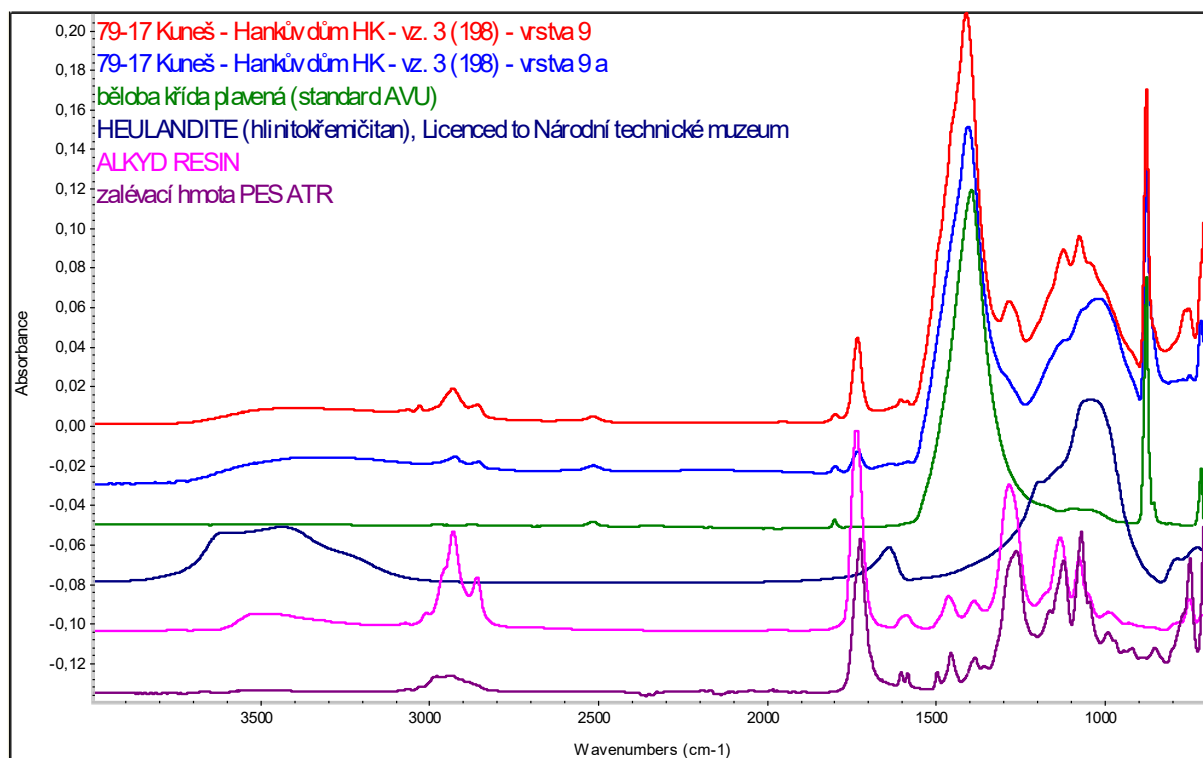
Obr. 7: FTIR spektrum vrstvy 7 společně se spektry standardů – pravděpodobně se jedná o vápennou vrstvu. Vrstva je silně kontaminována zalévací polyesterovou pryskyřicí.



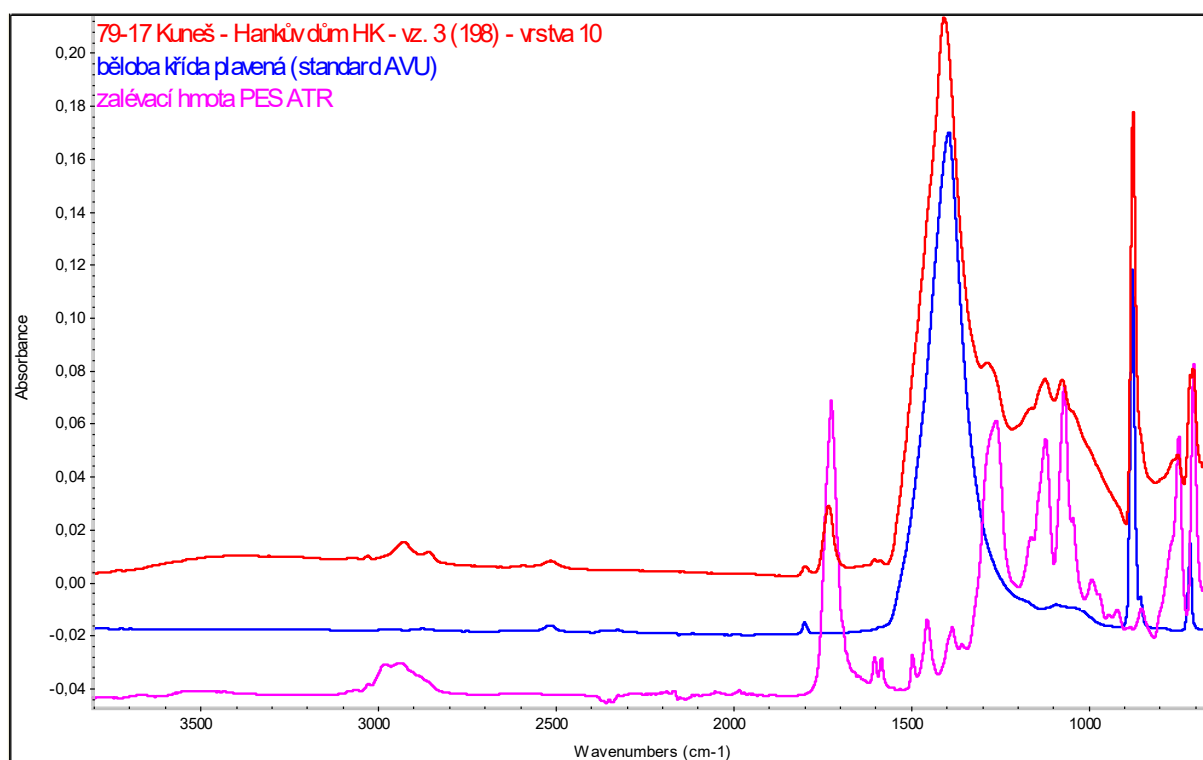
Obr. 8: FTIR spektrum vrstvy 8 společně se spektry standardů – vrstva opět obsahuje velké množství křídý a pravděpodobně byla pojena proteinovým pojivem (ve spektru uveden standard kasein). Přítomnost oleje není možné potvrdit ani vyvrátit, jelikož také tato vrstva je kontaminována zalévací polyesterovou pryskyřicí.



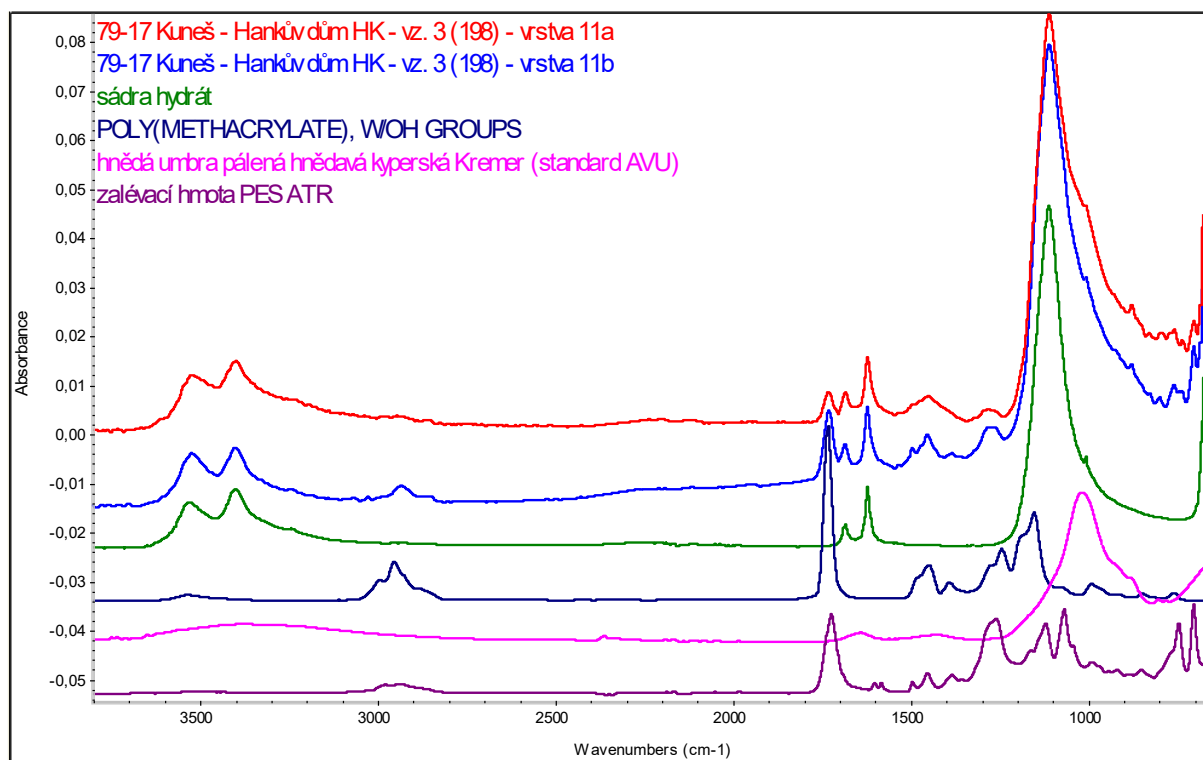
Obr. 9: FTIR spektra vrstvy 9 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva opět obsahuje velké množství křídý a je probarvena pigmentem na bázi hlinitokřemičitanu. Mohlo by se jednat o vrstvu pojenou alkydem, nebo je pouze vrstva opět kontaminována polyesterovou zalévací pryskyřicí.



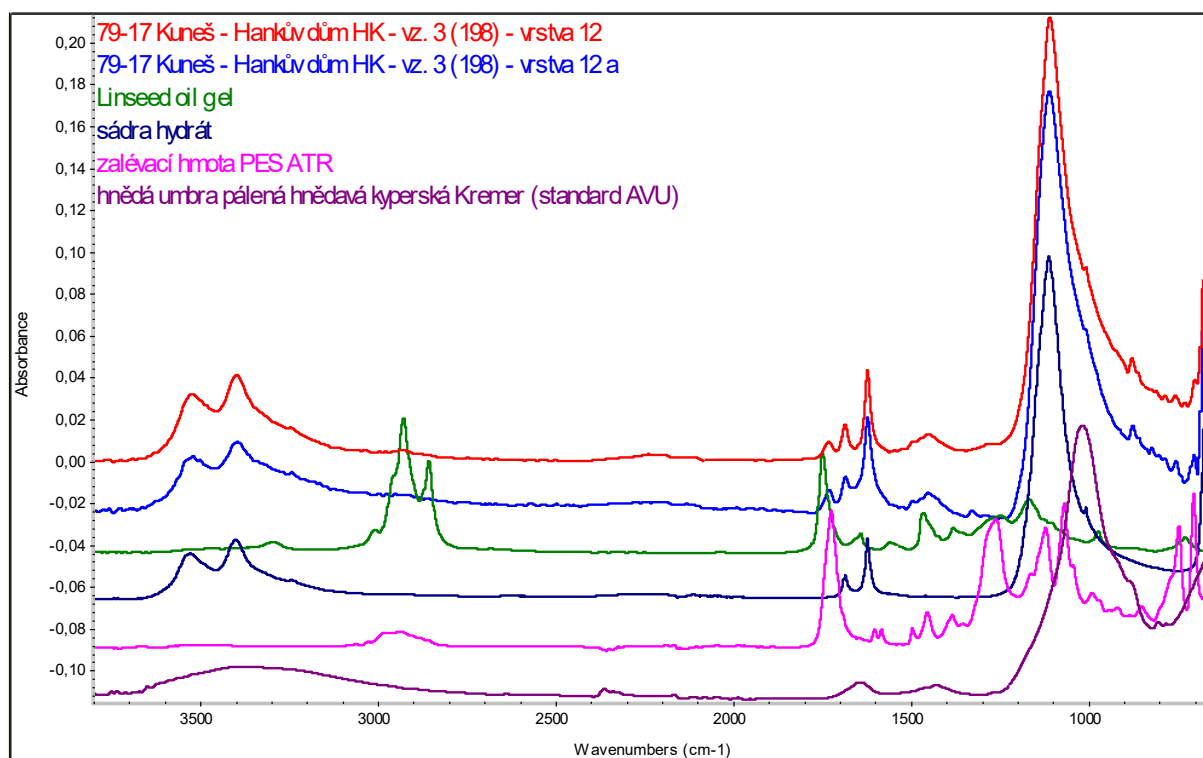
Obr. 10: FTIR spektrum vrstvy 10 společně se spektry standardů – obdobně jako u vrstvy 9 také vrstva 10 obsahuje velké množství křídý a je zřejmě silně kontaminována zalévací pryskyřicí.



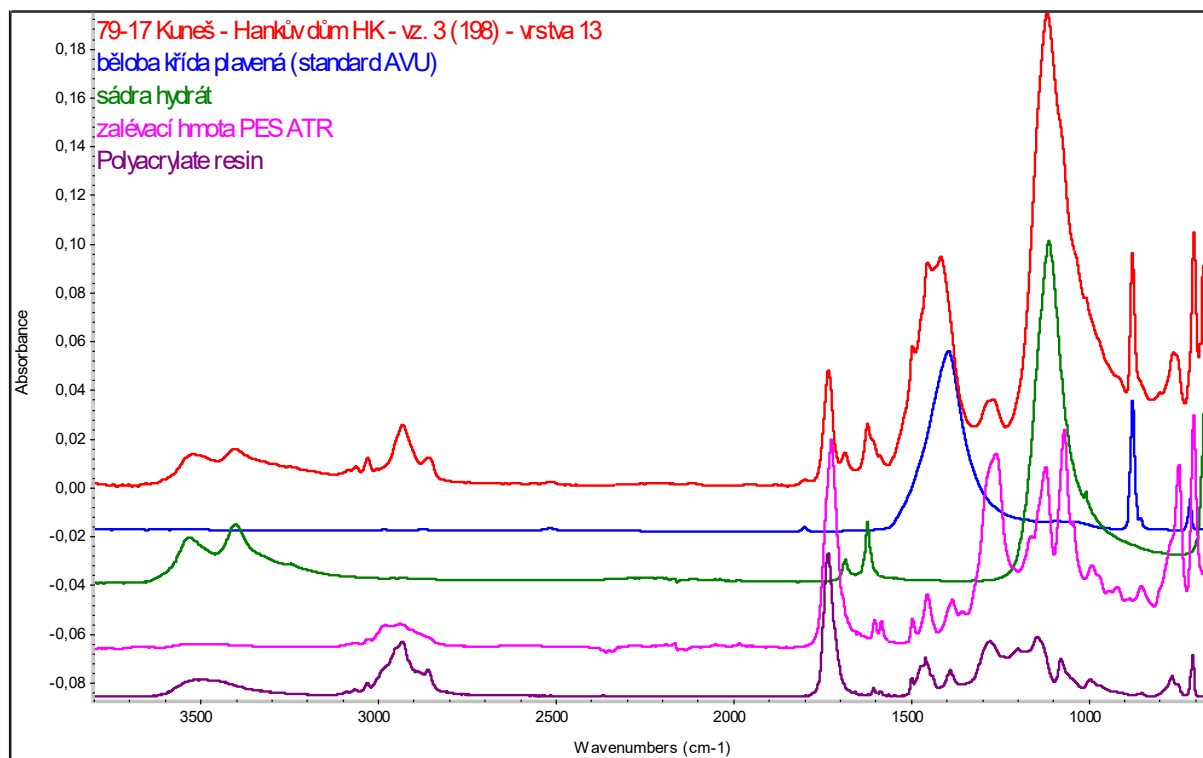
Obr. 11: FTIR spektra vrstvy 11 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva obsahuje velké množství sádry, dále v minoritní míře i pigment na bázi hlinitokřemičitanu, a není zde ani vyloučena přítomnost akrylátového pojiva. Ve spektru je opět uvedena i zalévací pryskyřice.



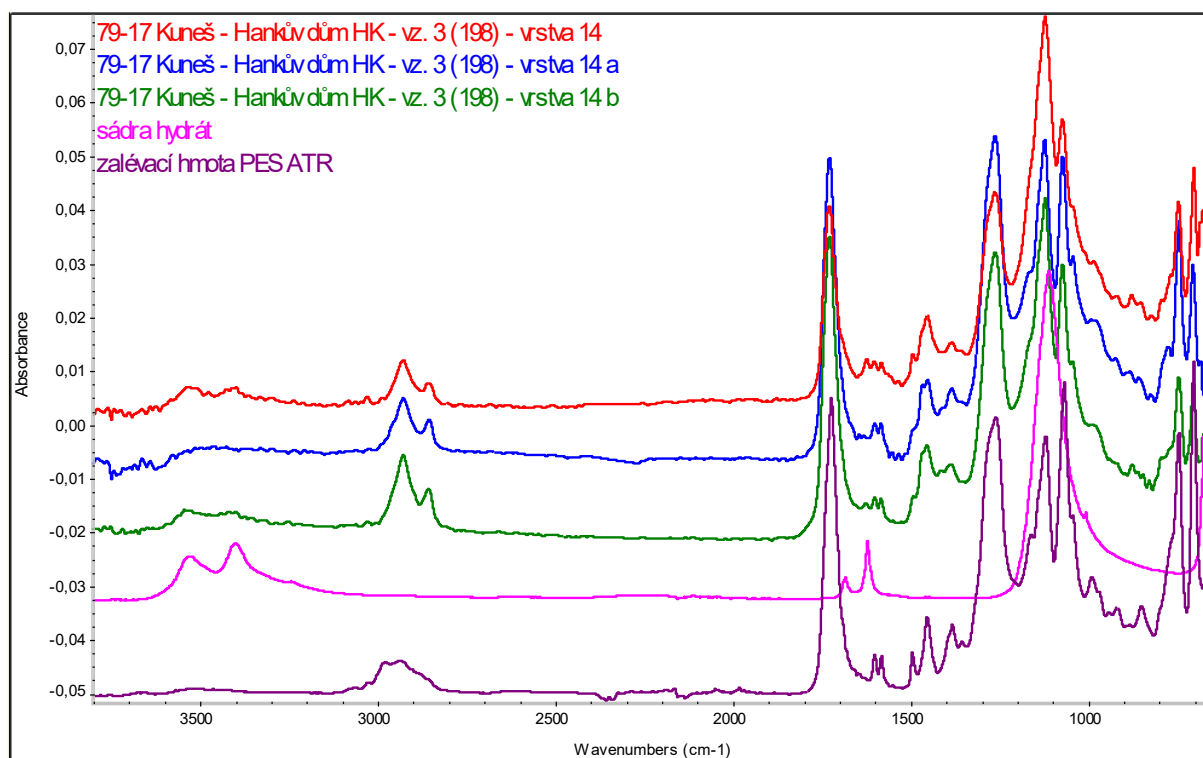
Obr. 12: FTIR spektra vrstvy 12 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva je pravděpodobně pojena olejem, probarvena sádrou a v minoritním množství i pigmentem na bázi hlinitokřemičitanu. Ani zde není vyloučena kontaminace zalévací pryskyřicí.



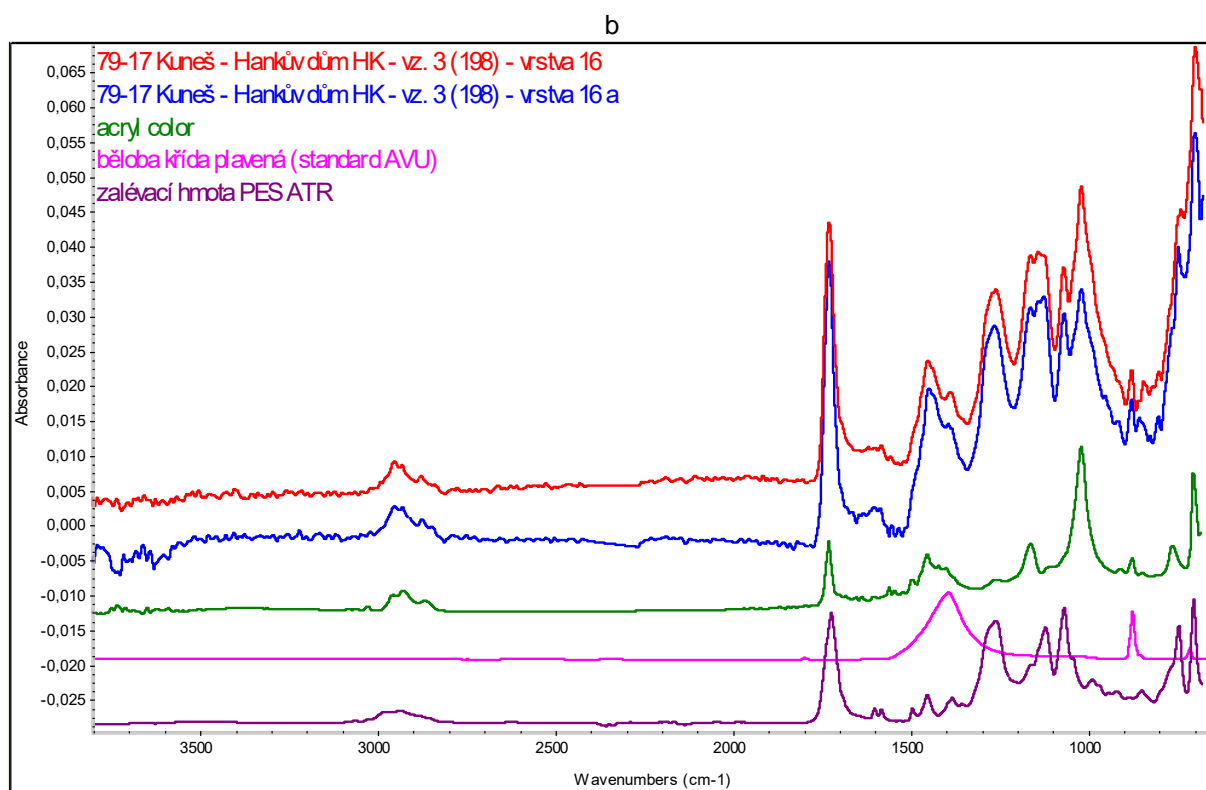
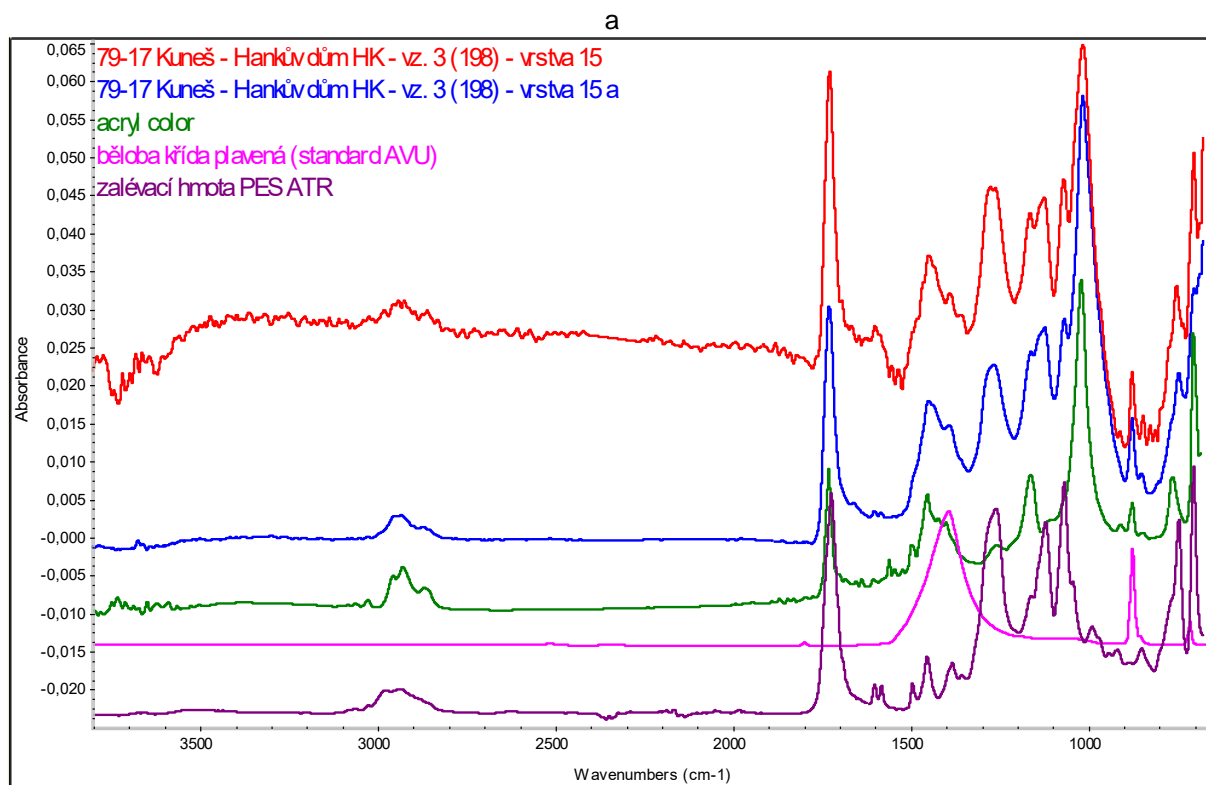
Obr. 13: FTIR spektrum vrstvy 13 společně se spektry standardů – vrstva obsahuje jak křidu, tak sádku a není zde vyloučena přítomnost pojiva na bázi akrylátu (především díky vibračním pásům při vlnočtech $3000-3100\text{ cm}^{-1}$), které by však mohlo pocházet ze sousedních svrchních vrstev a vrstvu 13 pouze kontaminovat. Nicméně dále je zde patrná kontaminace zalévací pryskyřicí.



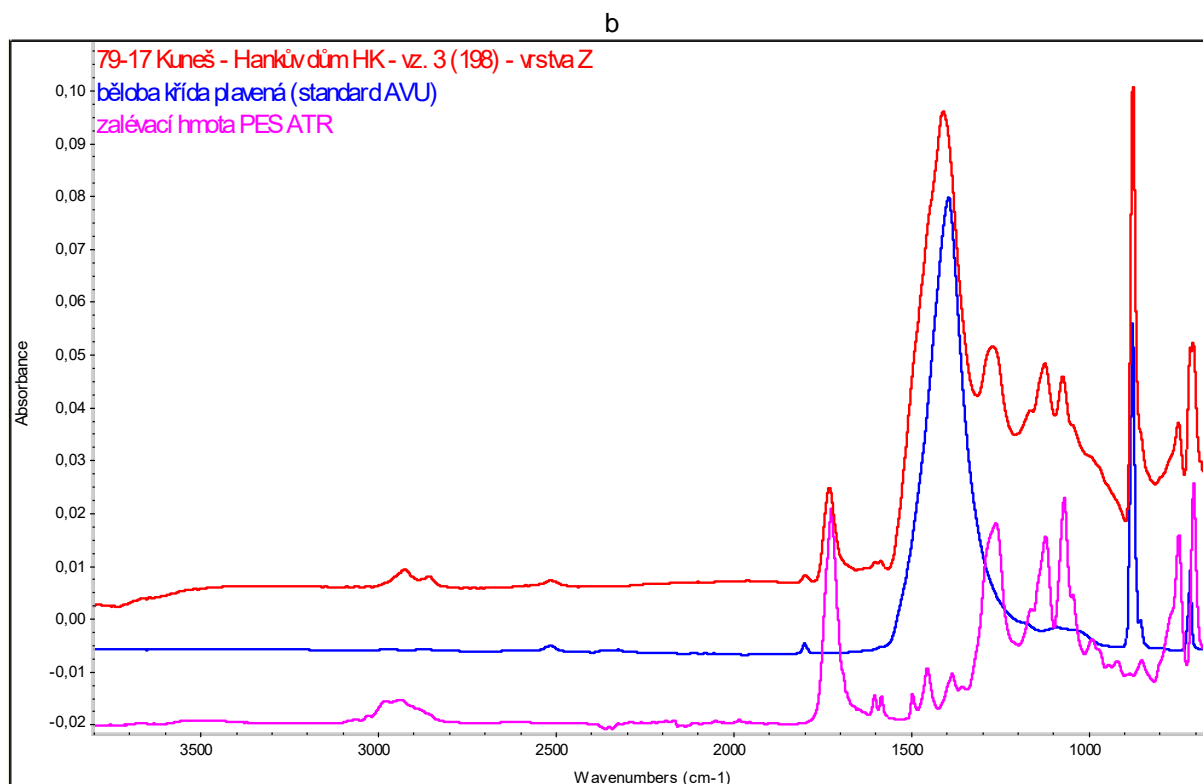
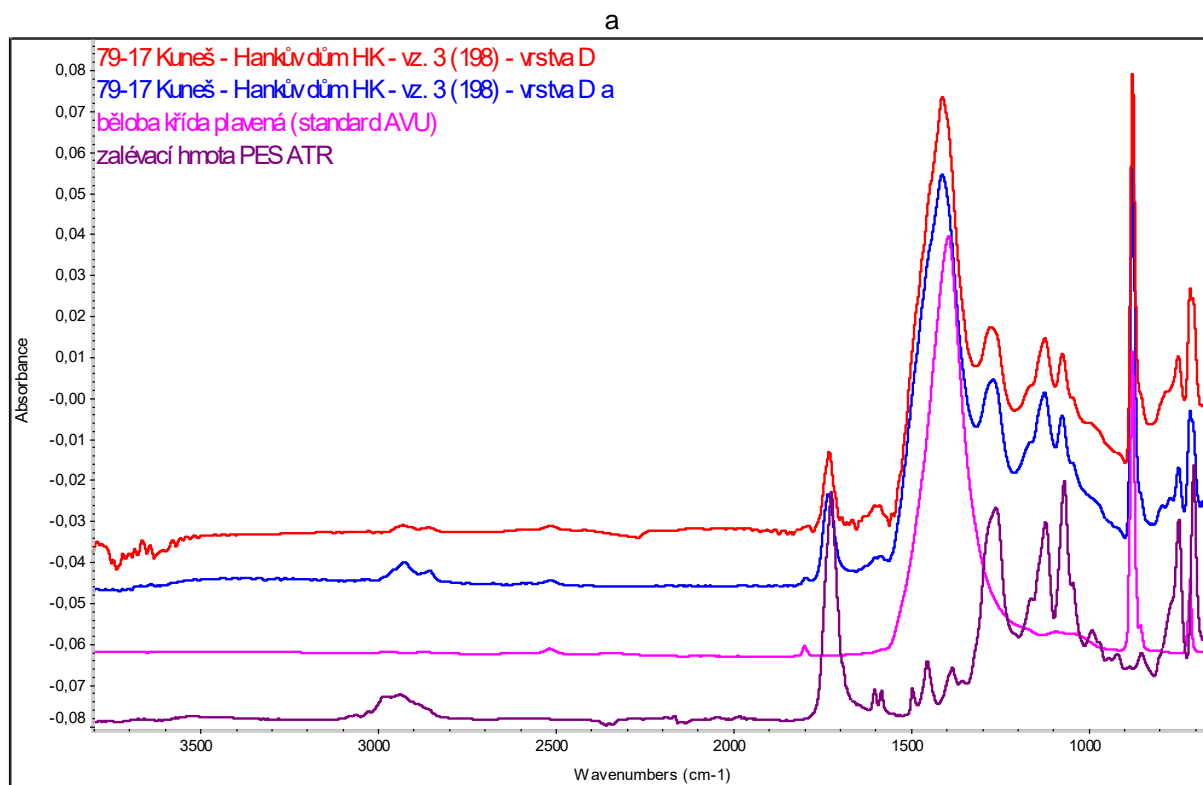
Obr. 14: FTIR spektra vrstvy 14 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – ve spektrech lze jasně interpretovat pouze přítomnost zalévací pryskyřice a lokálně též minoritní příměs sádky.



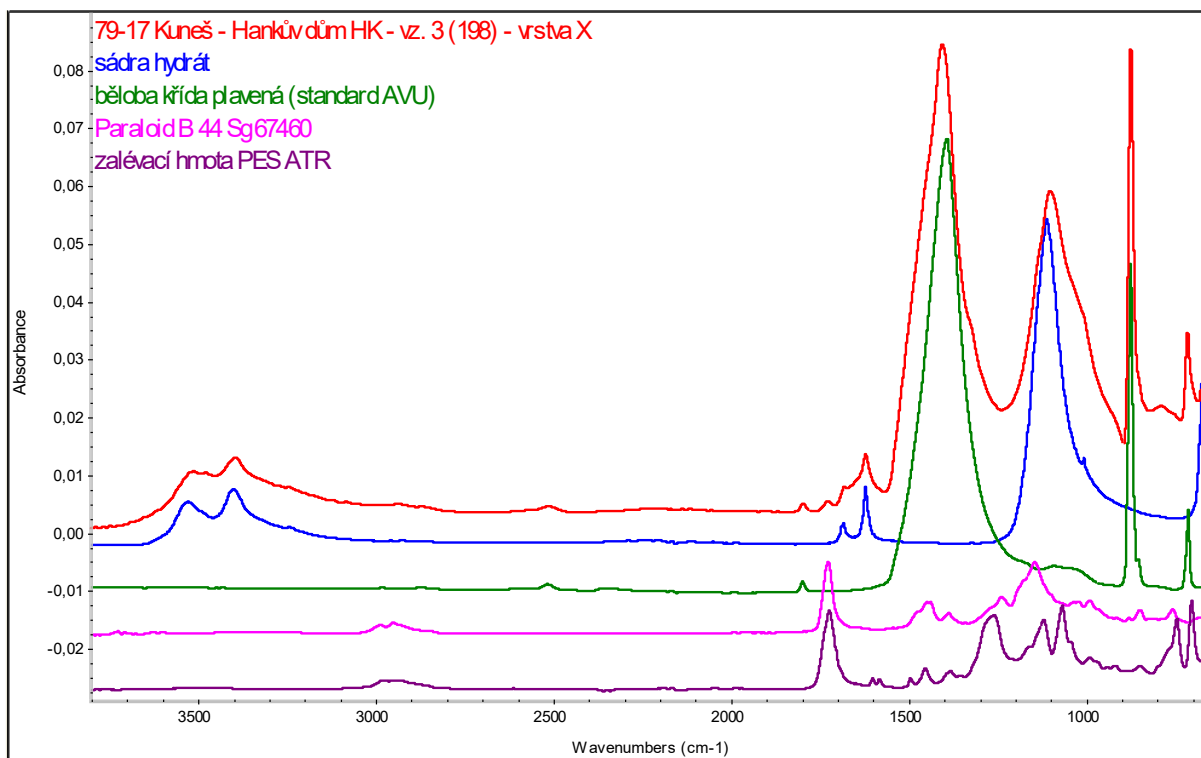
Obr. 15: FTIR spektra vrstev 15 a 16 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – obě vrstvy byly pravděpodobně pojeny pojivem na bázi akrylátu. Ve spektrech lze identifikovat i minoritní množství křídly. Obě svrchní vrstvy jsou zřejmě také silně kontaminovány polyesterovou zalévací pryskyřicí.



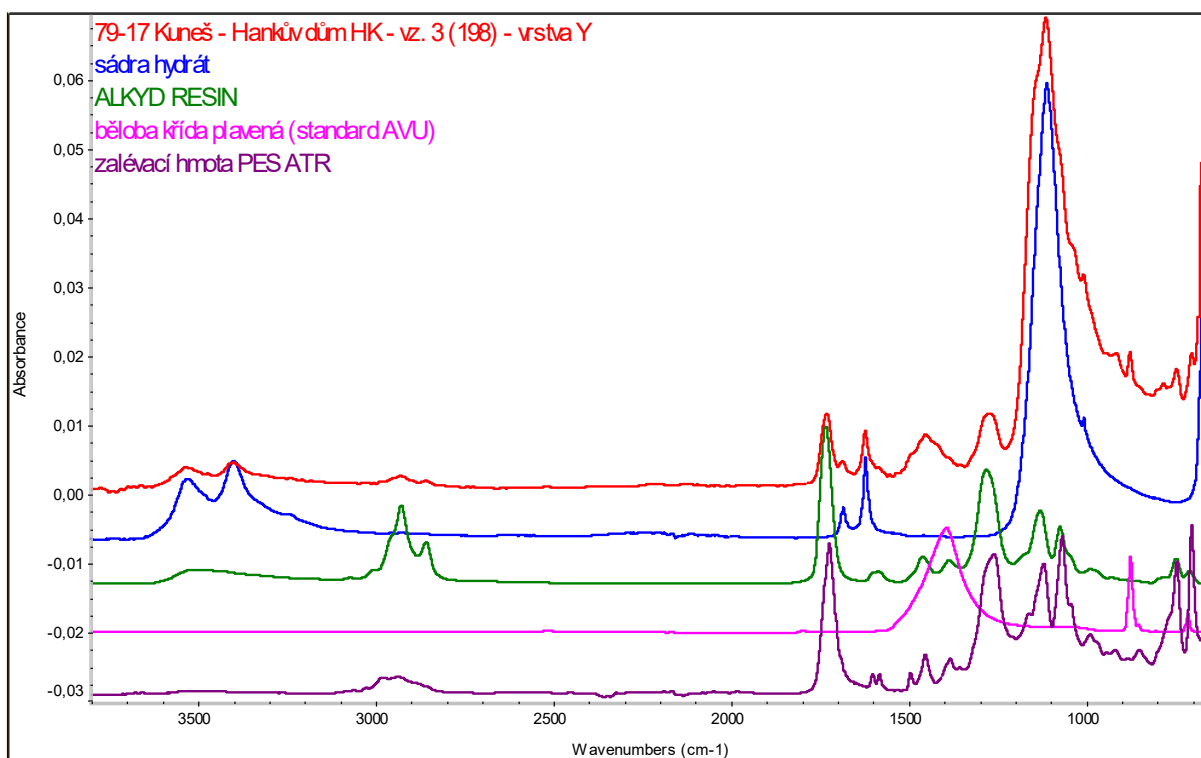
Obr. 16: FTIR spektra lokálních vrstev, označených písmeny D a Z (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstvy obsahují majoritní množství křída, možná i olej, ale pravděpodobněji silně kontaminovány polyesterovou zalévací pryskyřicí.



Obr. 17: FTIR spektrum lokální vrstvy, označené písmenem X společně se spektry standardů – ve spektru lze identifikovat vibrační pásy příslušející křídě a sádře. Není zde vyloučena jak přítomnost akrylátu (spektru nejvíce vyhovuje standard Paraloidu – akrylátové disperze používané v restaurování), tak kontaminace vrstvy polyesterovou zalévací pryskyřicí.

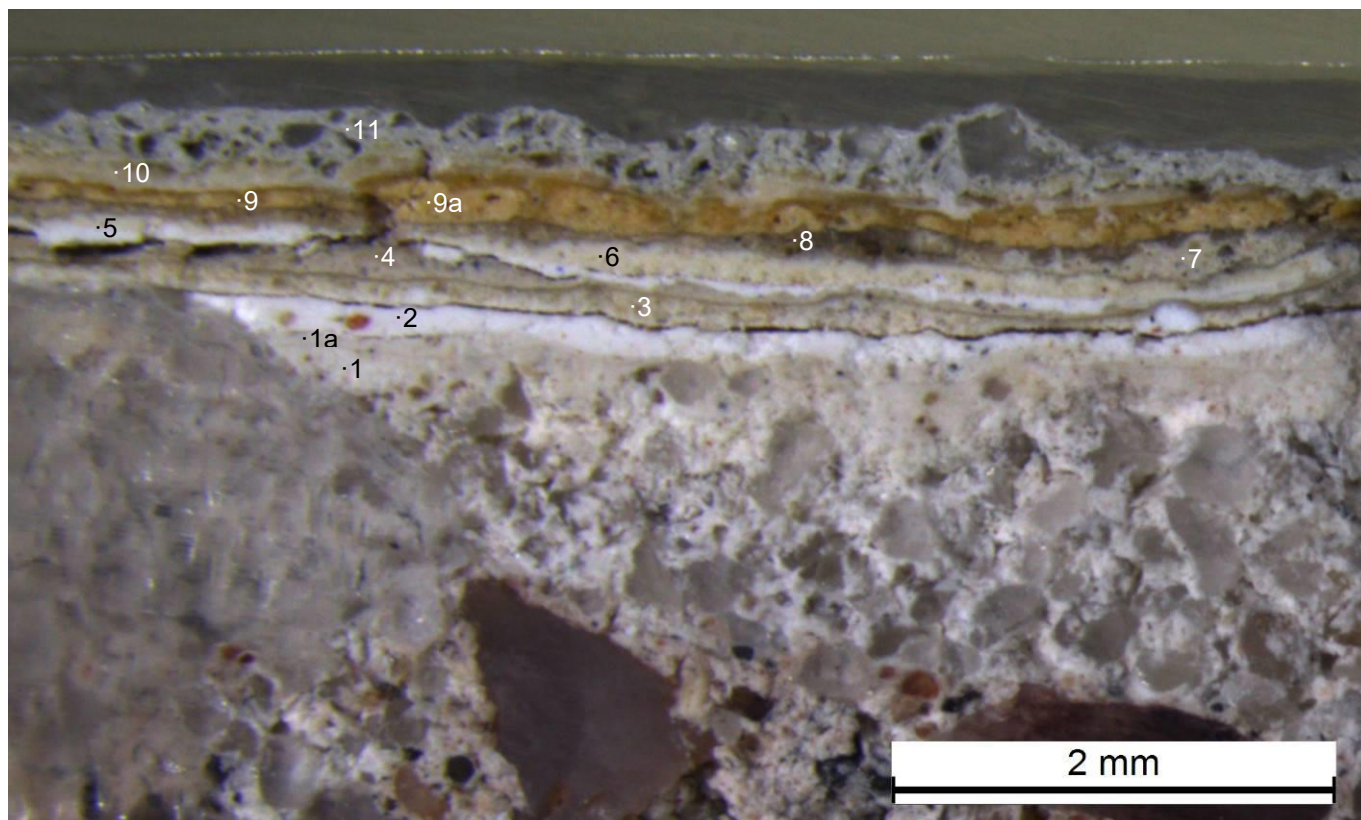


Obr. 18: FTIR spektrum lokální vrstvy, označené písmenem Y společně se spektry standardů – ve vrstvě byla nalezena sádra s minoritní příměsí křídly. Není vyloučena přítomnost oleje, ale spíše se jedná o kontaminaci polyesterovou zalévací pryskyřicí, která má FTIR spektrum velmi podobné alkydovým pryskyřicím.

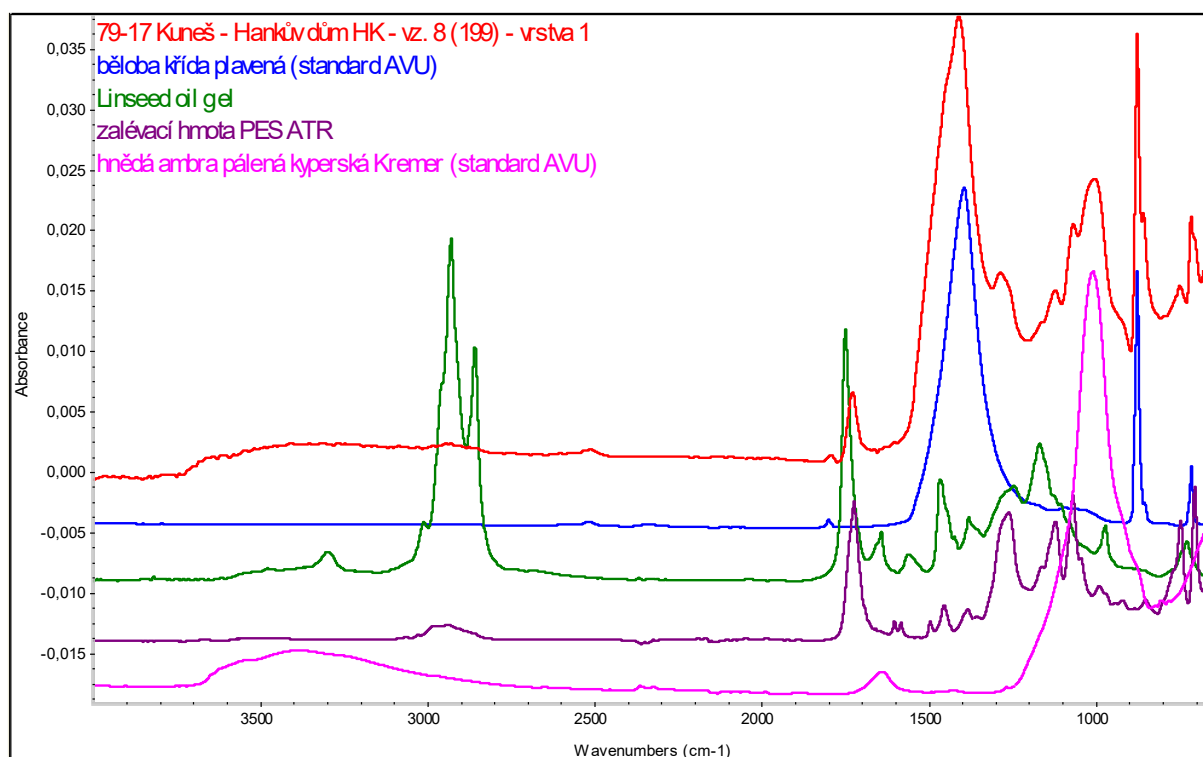


Vzorek 8

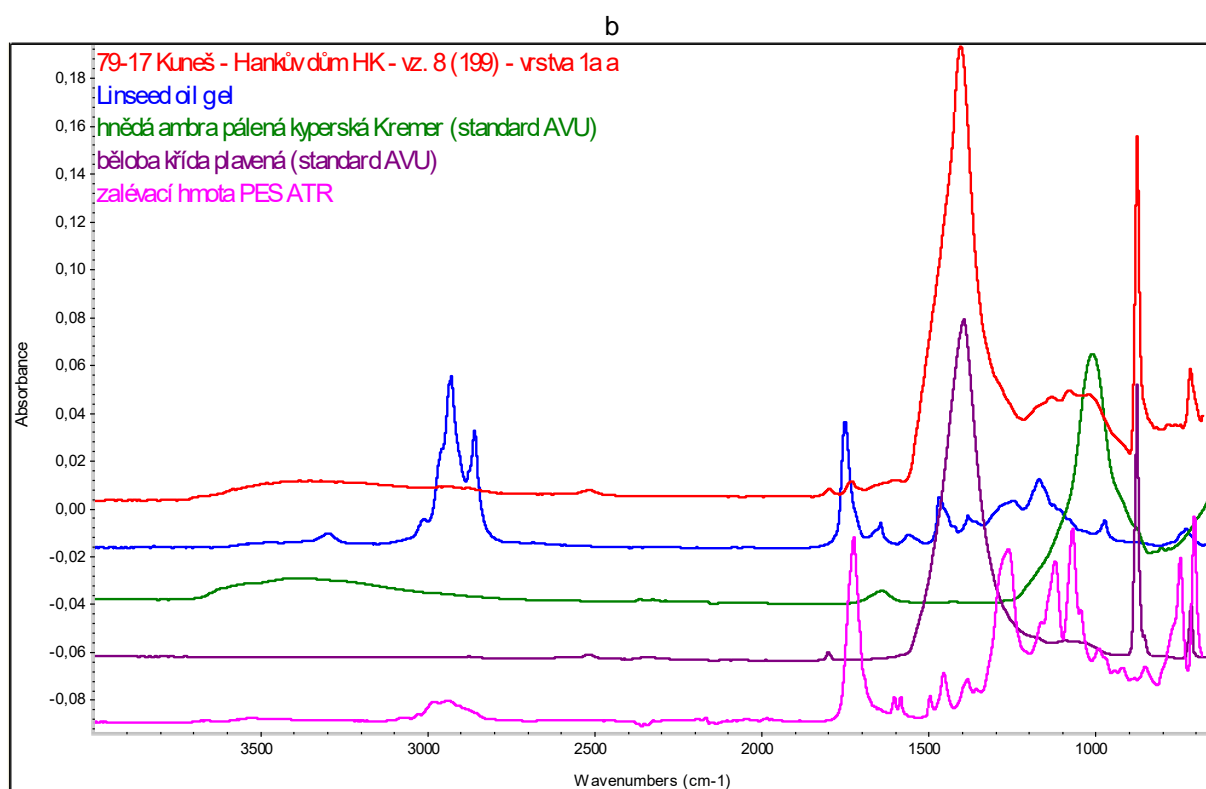
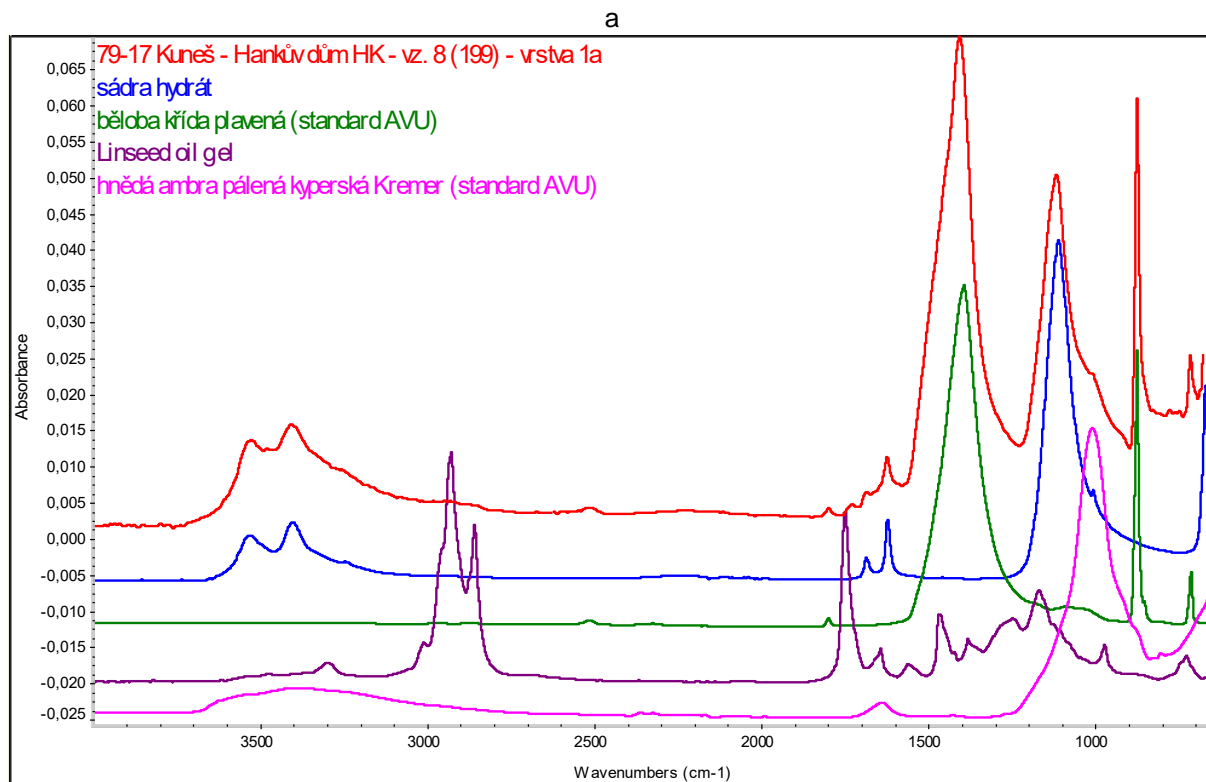
Obr. 19: Mikroskopický snímek nábrusu vzorku 8 pod viditelným světlem.



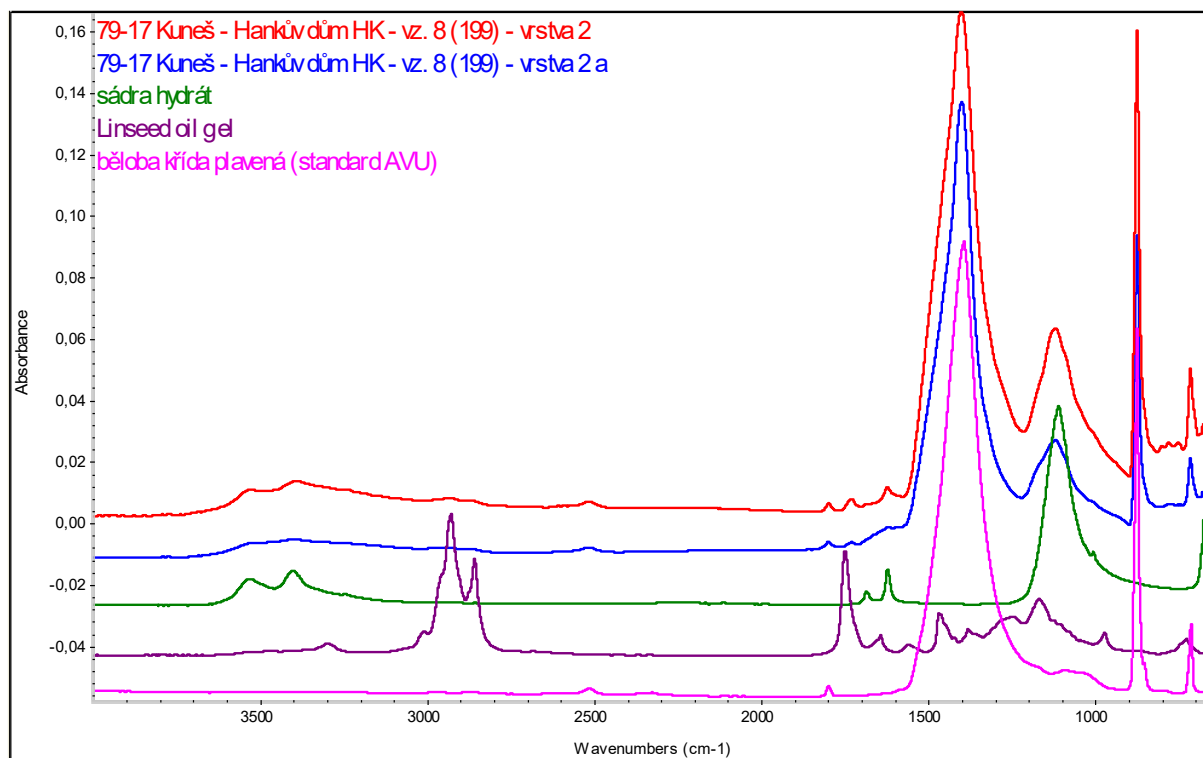
Obr. 20: FTIR spektrum vrstvy 1 společně se spektry standardů – vrstva obsahuje křídou a pigment na bázi hlinitokřemičitanu. Pravděpodobně byla pojena olejem, jehož identifikace je ale ztížena možnou kontaminací vrstvy polyesterovou zalévací pryskyřicí.



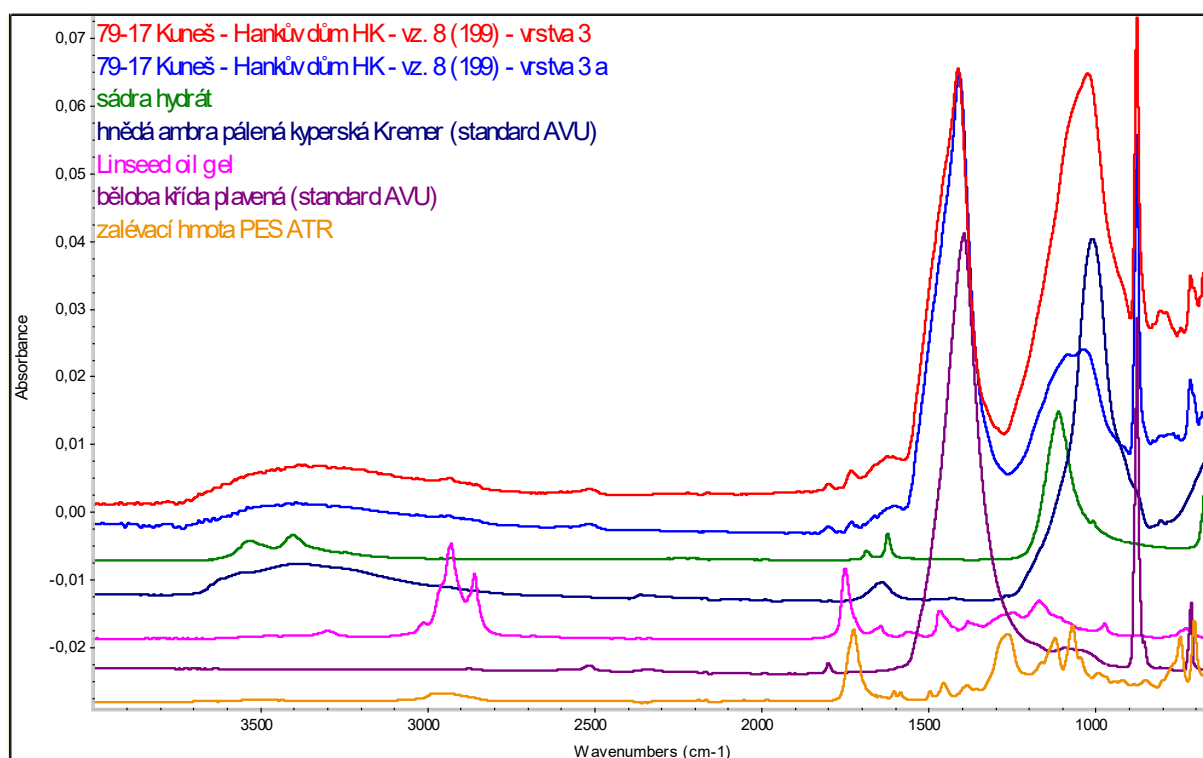
Obr. 21: FTIR spektra vrstvy 1a (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva obsahuje obdobně jako vrstva 1 křídou a pigment na bázi hlinítokřemičitanu, pravděpodobně pojenou olejem. Lokálně se však liší přítomností sádry (může se jednat o impregnaci vrstvy, či spíše kontaminaci vrstvy sádrou během broušení a leštění).



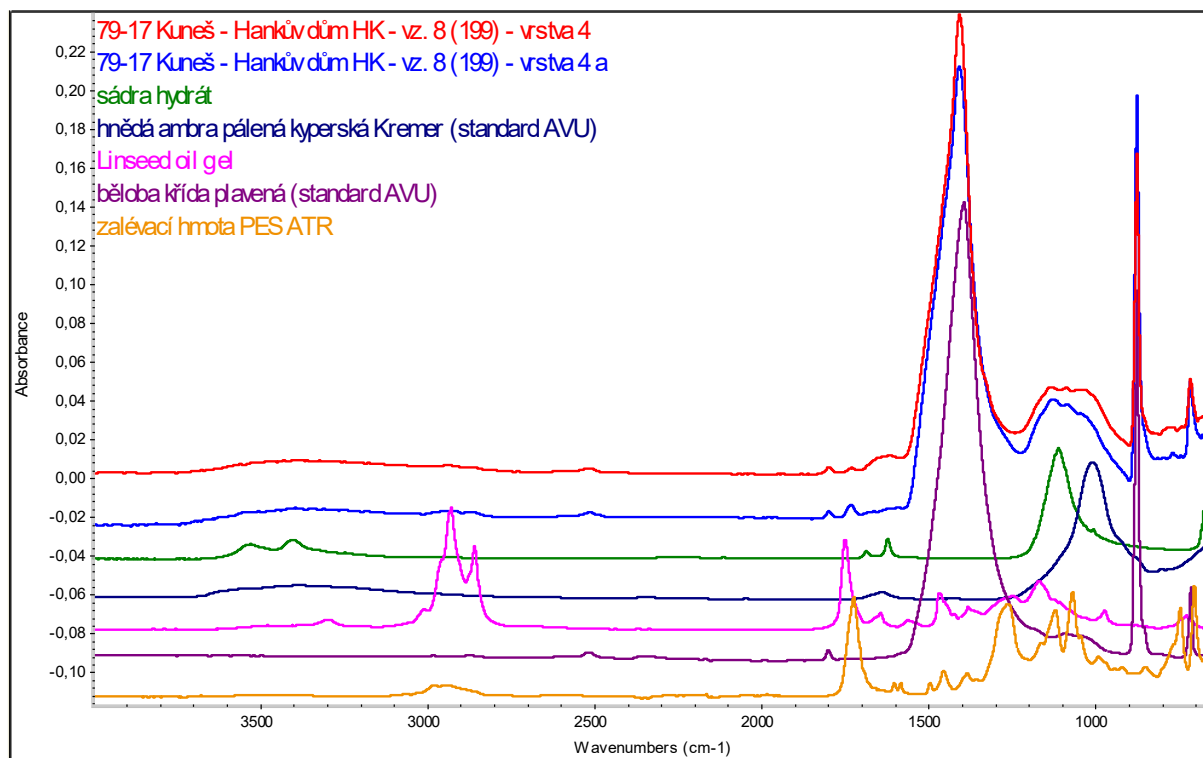
Obr. 22: FTIR spektra vrstvy 2 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva obsahuje křidu (v majoritním zastoupení) a minoritně sádro. Není vyloučeno, že vrstva byla pojena olejem.



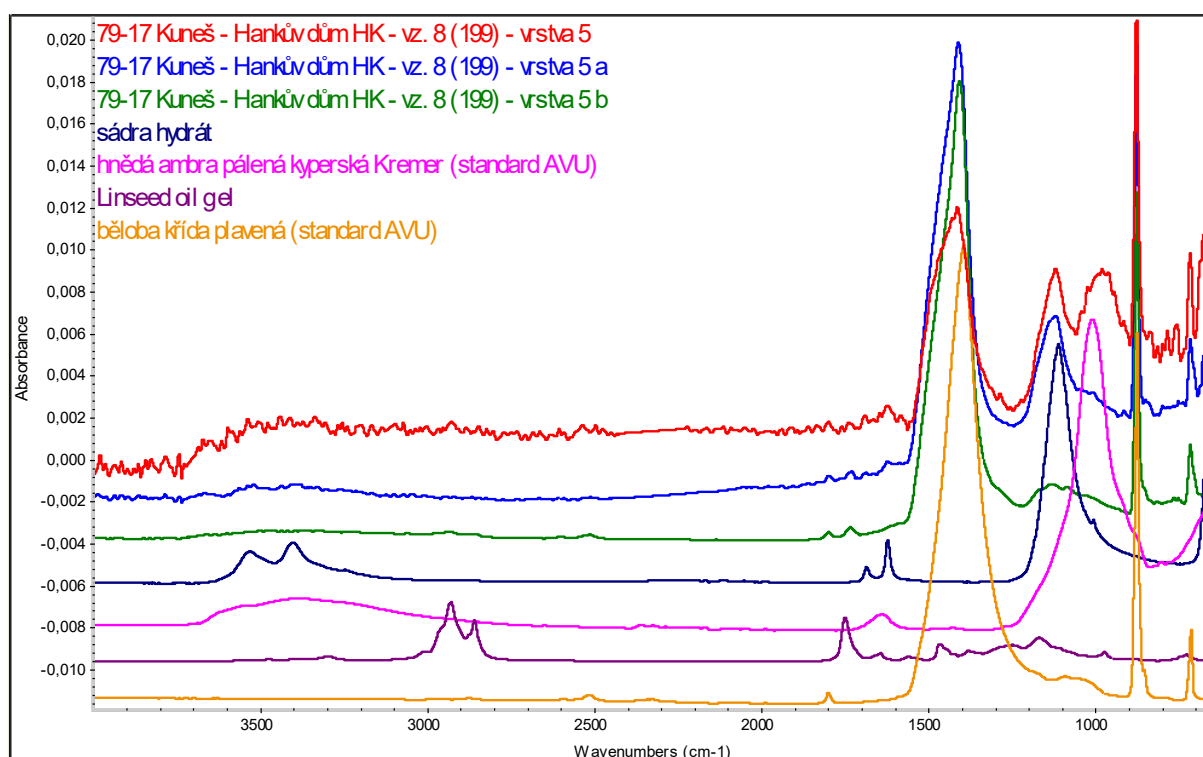
Obr. 23: FTIR spektra vrstvy 3 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva opět obsahuje křidu a pigment na bázi hlinitokřemičitanu. Není zde vyloučena ani přítomnost sádry. Pojivem by mohl být olej, nicméně není zde vyloučena ani kontaminace polyesterovou zalévací pryskyřicí.



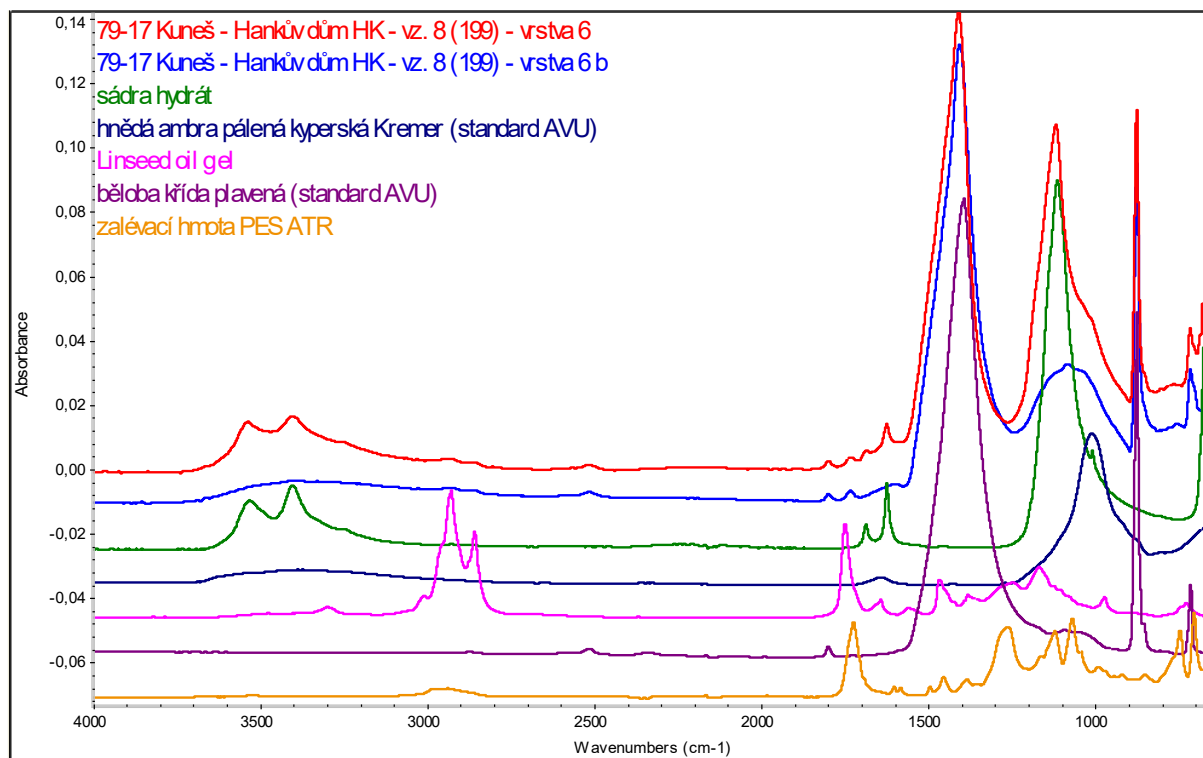
Obr. 24: FTIR spektra vrstvy 4 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – opět se pravděpodobně jedná o vrstvu pojenou olejem (případně čistě o vápennou vrstvu kontaminovanou zalévací pryskyřicí) a probarvenou křídou s příměsí pigmentu na bázi hlinitokřemičitanu. Ani zde není vyloučena přítomnost malého množství sádry. Ve spektru je opět uvedeno spektrum zalévací pryskyřice.



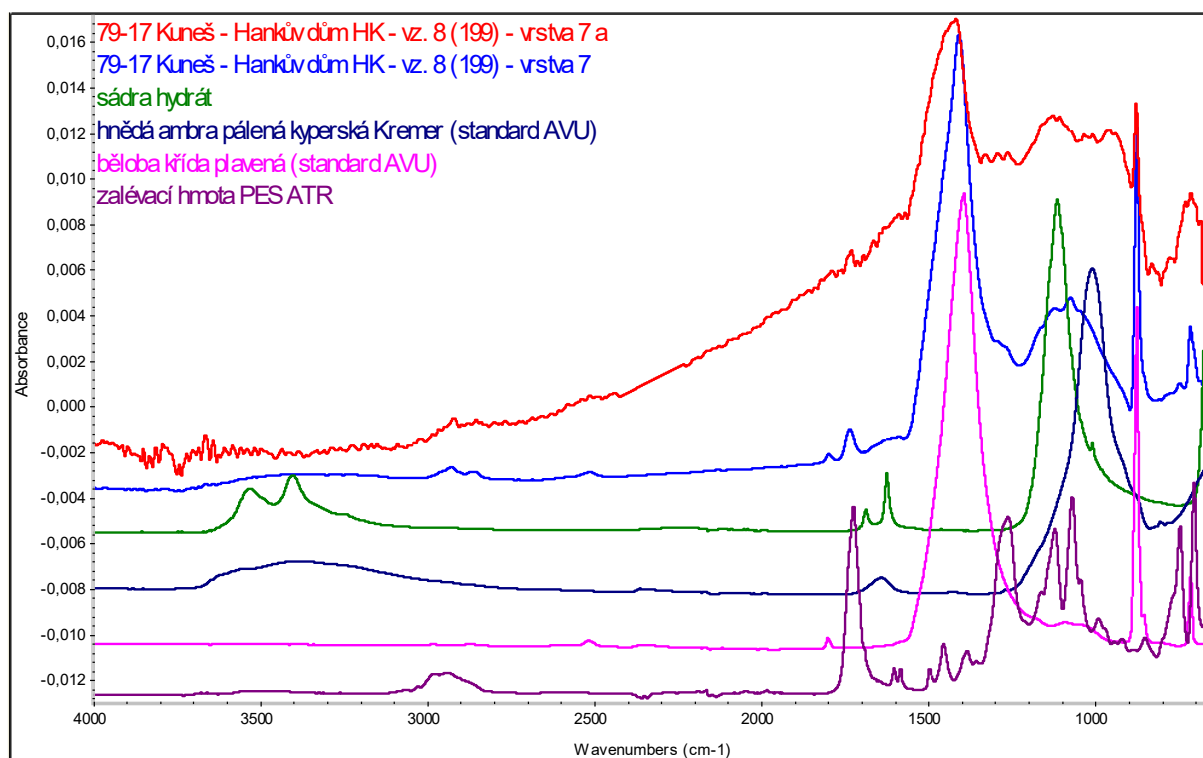
Obr. 25: FTIR spektra vrstvy 5 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – opět se pravděpodobně jedná o vrstvu s obsahem malého množství oleje. Ve spektrech lze dále identifikovat křidu, pigment na bázi hlinitokřemičitanu a sádro (v různých poměrech zastoupení).



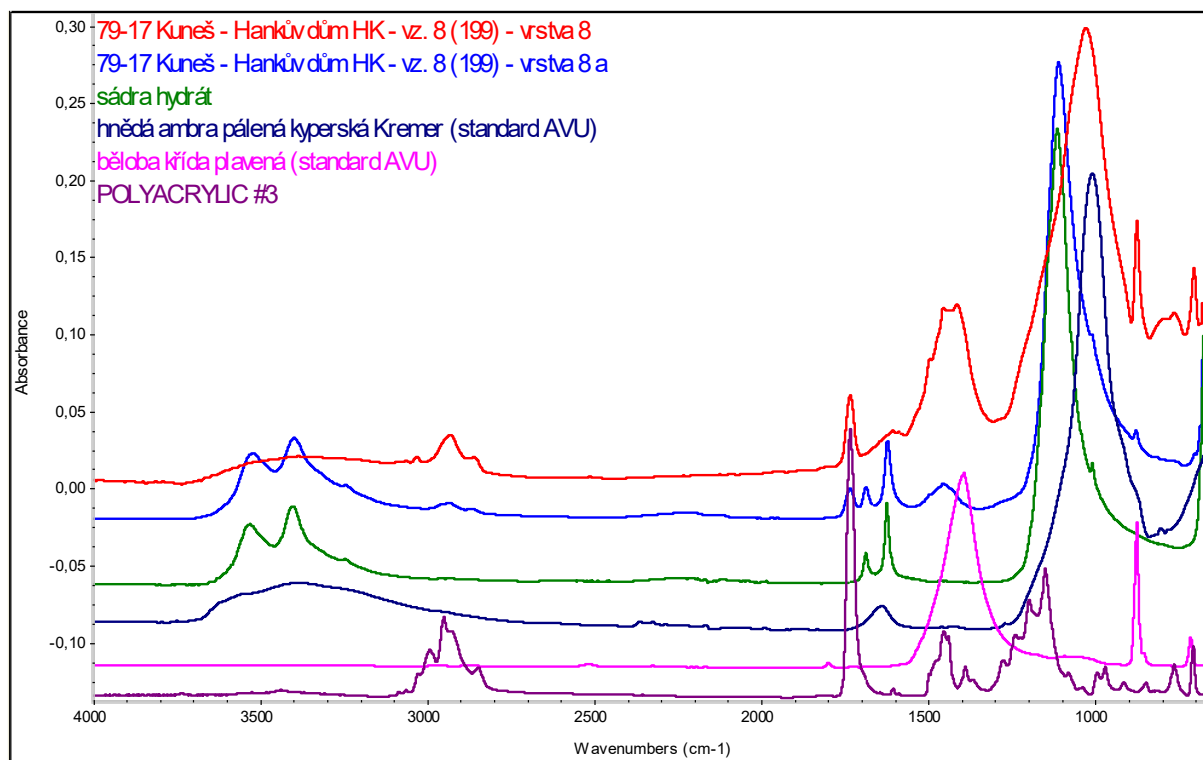
Obr. 26: FTIR spektra vrstvy 6 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva obsahuje opět velké množství křídly a lokálně rozdílné zastoupení sádry a pigmentu na bázi hlinitokřemičitanu. Ani zde nelze přesně určit, zda se jedná o vrstvu pojenou olejem, či se jedná čistě o vápennou vrstvu jen kontaminovanou zalévací pryskyřicí.



Obr. 27: FTIR spektra vrstvy 7 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – ve spektrech lze identifikovat křidu (majoritní množství), pigment na bázi hlinitokřemičitanu a minoritně sádro. Spektra obsahují i vibrační pásy, které by mohly příslušet oleji, alkydu či s nejvyšší pravděpodobností zalévací pryskyřici.



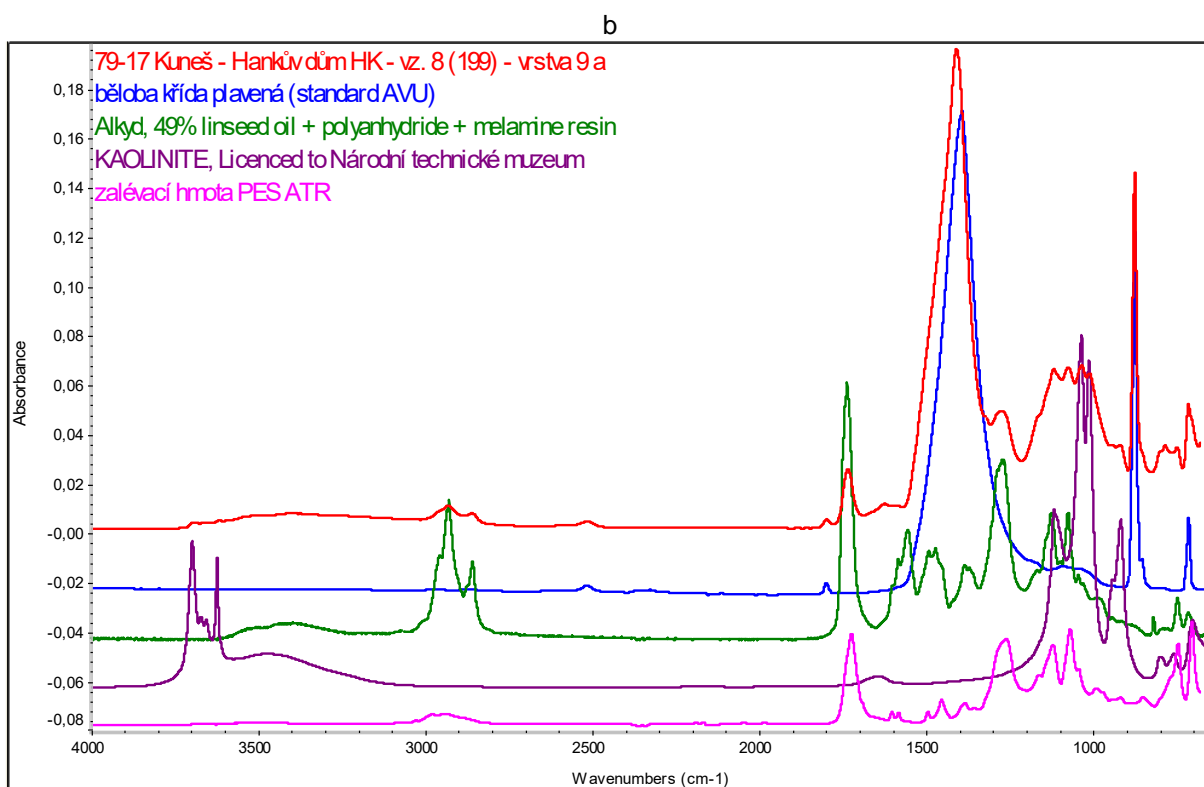
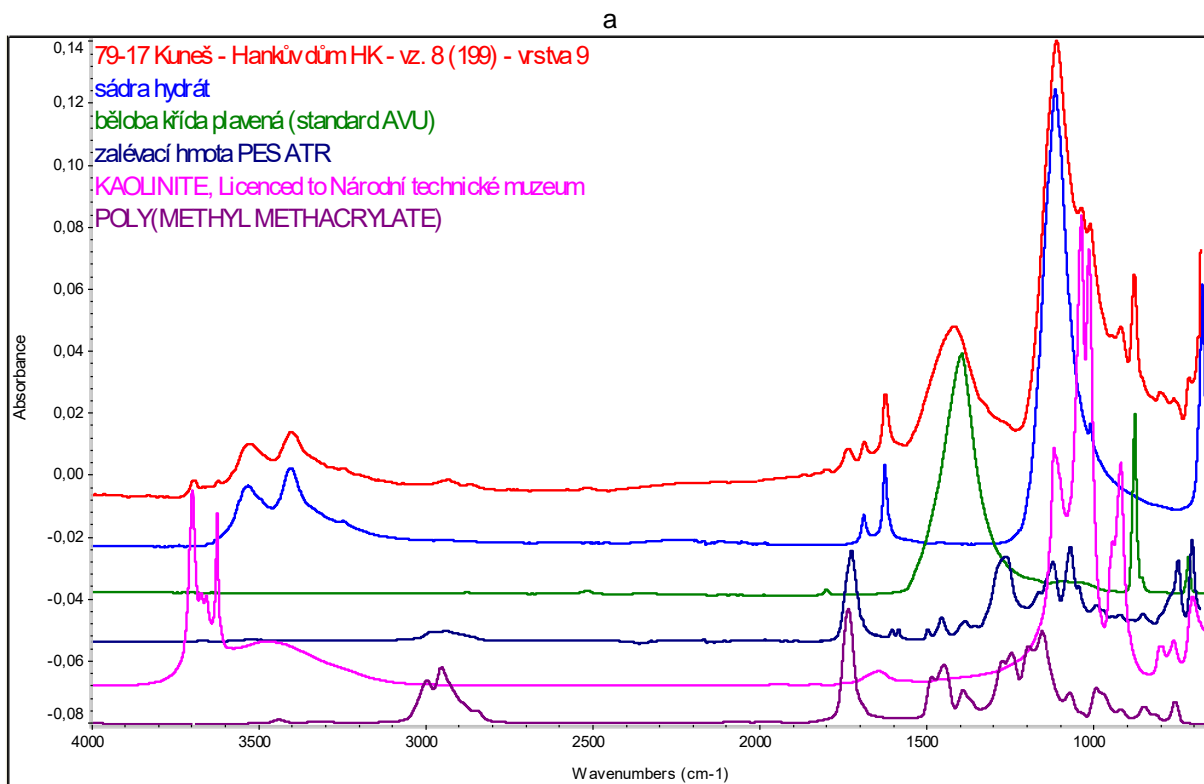
Obr. 28: FTIR spektra vrstvy 8 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – jednotlivá spektra ze dvou míst měření se opět liší v zastoupení křídý, sádry a pigmentu na bázi hlinitokřemičitanu. V případě spektra označeného vrstva 8 (červené spektrum) je také pravděpodobná přítomnost pojiva na bázi akrylátu (především díky přítomnosti vibračních pásů při vlnočtech mezi $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$). U spektra označeného vrstva 8 a to již není tolik markantní.



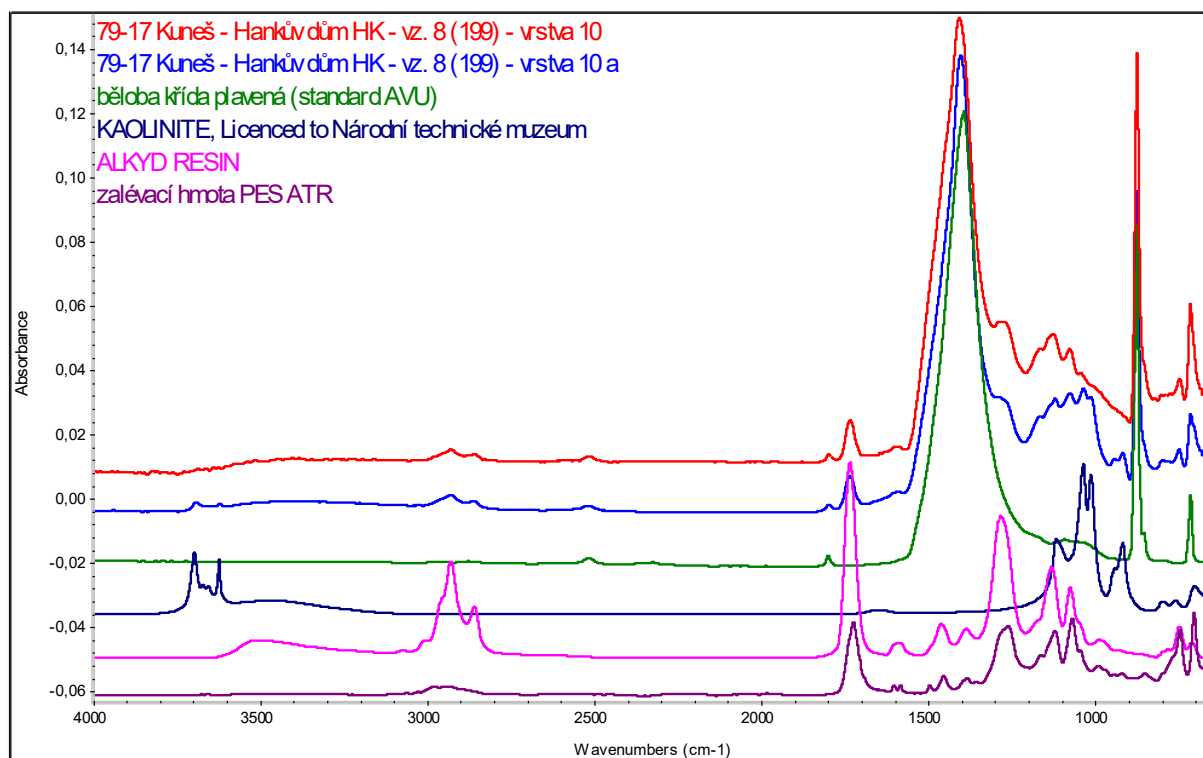
Obr. 29: FTIR spektra vrstvy 9 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – i v tomto případě se jednotlivá spektra výrazně liší:

a) spektru dominuje sádra a pigment na bázi hlinitokřemičitanu, křída je zde minoritní. Dalších pásů nejvíce vyhovuje spektrum akrylátu.

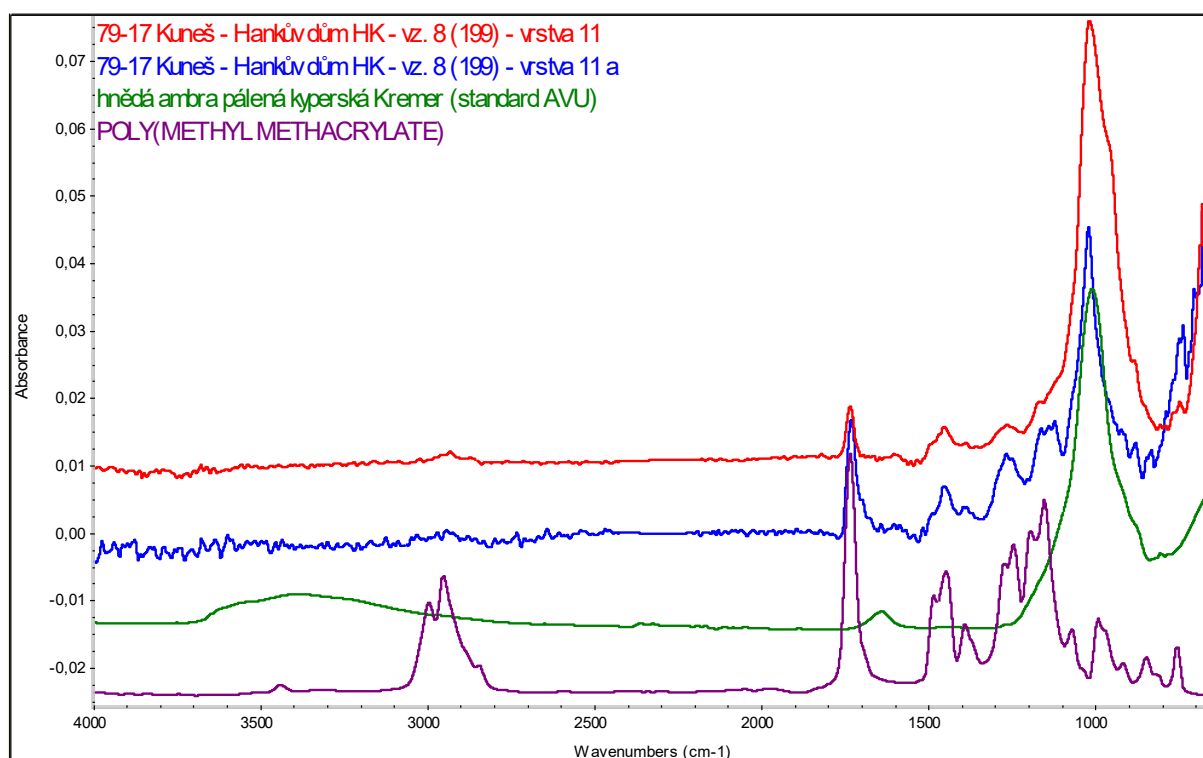
b) Křída je zde zastoupena majoritně, hlinitokřemičitan minoritně. Pojivem je buď olej, nebo se jedná pouze o kontaminaci zalévací pryskyřicí.



Obr. 30: FTIR spektra vrstvy 10 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – vrstva mohla být pojena olejem (nejedná-li se o kontaminaci zalévací pryskyřicí). Ve spektru je dále obsažena křída a pigment na bázi hlinitokřemičitanu.



Obr. 31: FTIR spektra vrstvy 11 (z různých míst měření) společně se spektry standardů – svrchní vrstva byla pravděpodobně pojena pojivem na bázi akrylátu. Ve spektru je dále patrný pigment na bázi hlinitokřemičitanu.



ZÁVĚR:

Oba dodané vzorky, odebrané ze štukové výzdoby fasády Hankova domu v Hradci Králové, nemohly být pro svou velikost a křehkost zalisovány do bromidové tablety, ani měřeny volně. Musely být zality do pryskyřice, což samo o sobě identifikaci organických pojiv ve vzorcích výrazně zhoršuje díky výrazným pásům zalévací pryskyřice kontaminující jednotlivé vrstvy. Aby se kontaminaci jednotlivých vrstev vzorku polyesterovou zalévací pryskyřicí zamezilo, či ji alespoň snížilo, byly vzorky nejprve napuštěny cyklododekanem rozpuštěným v lékařském benzinu.

Po vybroušení obou vzorků (při kterém docházelo, především v případě vzorku 3, k rozmývání sádrové podložní vrstvy a tak k lokální povrchové kontaminaci vzorku sádrou) byly nábrusy ponechány několik dní volně, aby mohl veškerý cyklododekan z porézního systému vzorků vyprchat.

Teprve poté byly jednotlivé vrstvy vzorků analyzovány FTIR spektrometrií.

Identifikace organických pojiv ve většině vrstev vzorků není tedy zcela jednoznačná. Nicméně lze se domnívat, že starší vrstvy (na sádrovém podkladě) byly pouze vápenné nebo s přídavkem oleje. V případě vzorku 3 byly identifikovány i některé vrstvy pojené proteinovým pojivem. Svrchní pohledové (nejmladší) vrstvy obou vzorků byly pravděpodobně pojeny pojivem na bázi akrylátu.

Bližší specifikace jednotlivých vrstev vzorků je uvedena samostatně u jednotlivých FTIR spekter.

V Praze, 26. 2. 2018



RNDr. Eva Svobodová, Ph.D.



Ing. Ivana Kopecká
oddělení preventivní konzervace NTM