

Bruker Alpha II: soluții inovative și accesibile în conservarea bunurilor culturale

Zsolt Hidasi

Introducere

În cadrul diagnosticării aplicate, diferitele ramuri ale spectroscopiei au dobândit un rol din ce în ce mai semnificativ în conservarea bunurilor culturale. Utilizarea acestor metode nu mai este exclusiv domeniul chimiștilor sau specialiștilor în chimie analitică ori fizică. Este îmbucurător că, pe lângă cercetarea fundamentală, restauratorii sunt tot mai implicați în cercetări specializate, care presupun o cunoaștere aprofundată a metodelor analitice instrumentale. Colaborarea interdisciplinară – frecvent implicând două sau chiar mai multe domenii – nu îi inspiră doar pe conservatorii-restauratorii practicieni, ci contribuie esențial și la formarea profesională în acest domeniu. În cele ce urmează vor fi prezentate –în contextul cercetării compoziției unor verniuri¹ – aplicațiile practice ale spectroscopului în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) Alpha II², dezvoltat de firma Bruker, cu sediul în Germania.

Aparatul a fost achiziționat în cadrul unui proiect, în 2019, pentru laboratorul departamentului de restaurare al MKE (Universitatea Maghiară de Artă), iar utilizarea sa intensificată a început odată cu cercetarea doctorală a

autorului. Dezvoltarea unei rutine de măsurare, dobândirea cunoștințelor fizico-chimice de bază necesare pentru interpretarea spectrelor și a celor legate de utilizarea software-ului asociat necesită un proces de învățare continuă, departe de a fi încheiat și care probabil nu se va încheia niciodată, deoarece „un bun spectroscopist învață până la moarte”. Tehnicile descrise mai jos se bazează pe experiența dobândită în practică - numărul de măsurători legate de această cercetare depășește acum 1 000 - dar este important de reținut că acesta reprezintă doar „vârful icebergului”, reflectând doar o parte din potențialul instrumentului și al metodelor de prelucrare a rezultatelor.

Ce este Alpha II?

Alpha II este un spectrometru în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR). Tehnica FTIR se bazează pe interacțiunea diferitelor materiale cu în infraroșu (IR), care ne permite să deducem structura moleculară a materialelor, ceea ce o face potrivită pentru atingerea unor scopuri practice, cum ar fi studiul compoziției materialelor sau identificarea unor substanțe și amestecuri. Alpha II este adecvat pentru examinarea neinvazivă sau microinvazivă a artefactelor. Datorită așa-numitei tehnologii „QuickSnap”³, una dintre caracteristicile sale principale este flexibilitatea prelevării probelor: instrumentul de bază poate fi echipat cu opt module diferite (foto 1).

Înlocuirea modulelor individuale este extrem de simplă, realizându-se practic printr-o singură apăsare de buton (foto 2).

În cele ce urmează, vor fi prezentate trei module care au putut fi testate în cadrul cercetării și care au oferit rezultate relevante pentru practica de restaurare.

¹ Zsolt Hidasi: *Metodologia analizei instrumentale comparative a unor verniuri transparente pe instrumente muzicale prin spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier*, cercetare doctorală, Universitatea Maghiară de Artă – Școala Doctorală, conducător Dr. Éva Galambos, 2023.

² Caracteristicile tehnice principale ale Alpha II:
Sursă IR: emițător ceramic care acoperă o gamă largă de lungimi de undă, asigurând o emisie continuă.
Detector: detector DTGS (tri-glicină sulfat deuterat), care este sensibil și robust.
Intervalul numerelor de undă: de obicei 4000-400 cm^{-1} , care acoperă cea mai mare parte a domeniului infraroșu mediu (3-30 μm), unde pot fi detectate majoritatea legăturilor chimice (în funcție de componentele optice și de sursă, intervalul numerelor de undă utilizat poate ajunge până la 7500-375 cm^{-1}).
Rezoluție: 2 cm^{-1} (sau superioară), oferind suficiente detalii pentru analize practice.
Precizie fotometrică (photometric accuracy): 0,1% T (precizie de \pm 0,1% din transmitanța măsurată).
Precizia numărului de undă (wavenumber accuracy): peste 0,05 cm^{-1} (la 1576 cm^{-1}), adică eroarea de măsurare nu trebuie să depășească \pm 0,05 cm^{-1} .
Dimensiuni și portabilitate: designul compact îl face ușor de transportat, ideal pentru aplicații de teren sau laboratoare mici.

³ Tehnologia QuickSnap permite schimbarea rapidă și facilă a modulelor de măsurare. Această soluție permite o mare flexibilitate, deoarece instrumentul poate fi adaptat la diferite aplicații, permițând o muncă mai rapidă și o utilizare mai versatilă a instrumentului.

I. Modulul ALPHA-P (Platinum ATR)

ATR (Attenuated Total Reflection, adică reflexie totală atenuată) este o tehnică de eșantionare frecvent utilizată în prezent în spectroscopia FTIR (foto 3). Tehnica ATR permite radiației infraroșii să interacționeze direct cu suprafața eșantionului (foto 4), fără a necesita o pregătire specială a probei (de exemplu, presarea acesteia într-o peliculă subțire sau depunerea pe un substrat). În majoritatea cazurilor, acest lucru facilitează și accelerează măsurătorile.

Cum funcționează ATR?

Fasciculul IR pătrunde într-un cristal cu un indice de refracție ridicat (de exemplu, diamant, germaniu, seleniură de zinc).

Fasciculul este reflectat în totalitate⁴ în interiorul cristalului, în timp ce la intersecția dintre cristalul ATR și suprafața probei este generată o undă evanescentă⁵. Această undă penetrează proba până la o adâncime de câțiva micrometri (fig.1).

Modelul de absorbție caracteristic rezultat indică compoziția chimică a probei și poate fi reprezentat sub forma unui spectru de absorbție (vezi fig. 2: valorile mai mari ale intensității pe curba spectrului corespund unei absorbții mai mari⁶).

⁴ Fenomenul de reflexie totală apare atunci când o undă electromagnetică (în acest caz, radiația infraroșie) trece dintr-un mediu cu indice de refracție mai mare (optic mai dens) într-un mediu cu indice de refracție mai mic (optic cu o densitate mai redusă), iar unghiul de incidență depășește așa-numitul unghi critic (sau „limită”). Unghiul critic este cel mai mic unghi de incidență la care unghiul de refracție este de 90°, adică unda se propagă chiar paralel cu interfața/suprafața de separare. Dacă unghiul de incidență este mai mare decât unghiul critic, unda este reflectată total de interfața/suprafața de separare, în loc să treacă în celălalt mediu (mai puțin dens).

⁵ Unda evanescentă este un fenomen electromagnetic care apare atunci când o undă este reflectată la suprafața de separare dintre două medii. Unda evanescentă se propagă paralel cu interfața, dar amplitudinea ei (perpendiculară pe interfața) scade exponențial cu distanța de la interfața.

⁶ Spectrul de absorbție este de fapt „omologul logaritmic” al spectrului de transmisie. Diferențele de bază dintre cele două spectre sunt: a) în cazul spectrului de absorbție, semnalul măsurat este tratat ca o reprezentare logaritmică a absorbției: $\log_{10}(1/T)$ (unde T este transmisia), b) spectrul de transmisie însă este reprezentat ca valoarea directă a semnalului măsurat, care este de fapt aceeași cu cantitatea de radiație transmisă (T). Cele două reprezentări diferite sunt justificate de aplicațiile analitice diferite, respectiv de comportamentul probei. Spectrul de transmisie furnizează direct semnalul de măsurare, în timp ce spectrul de absorbție este adesea ales deoarece este mai ușor de interpretat în ceea ce privește înțelegerea caracteristicilor de absorbție ale moleculelor și ale grupelor funcționale. Datorită „tradițiilor spectroscopice”, spectrul de transmisie a fost mult timp considerat formatul implicit, însă în prezent spectrele de absorbție sunt utilizate mai frecvent. Prin urmare, este important să se țină seama de faptul că cele două spectre nu pot fi niciodată suprapuse complet doar prin oglindire optică.

Principalele caracteristici ale prelevării ATR, pregătirea probelor

Proba poate fi așezată direct pe cristalul ATR⁷, dar în unele cazuri (în special în cazul materialelor dure și rigide) poate fi necesar prelucrarea suprafeței probei sau pulverizarea și omogenizarea acesteia pentru a asigura un contact adecvat cu cristalul. În cazul acestui aparat, proba este presată pe cristalul ATR cu ajutorul unui braț de prindere manual cu presiune variabilă, cu cap interschimbabil.

Pot fi măsurate materiale solide, lichide⁸ și păstoase (în acest caz fixarea nu este necesară).

Proba nu suferă nicio modificare chimică în timpul măsurării și, prin asigurarea unor condiții de măsurare atente, poate fi recuperată și utilizată pentru alte metode de testare a materialelor.

În condiții optime, proba necesară pentru măsurare este minimă, 0,4-0,5 mg⁹, în funcție de natura probei.

Domeniu de aplicare, avantaje și limite

ATR este deosebit de apreciată în cazurile în care sunt disponibile cantități mici de probe cu stare de agregare solidă (peliculare sau pulverizate), lichidă (mobile, vâscoase) sau paste. Este, de asemenea, adecvată pentru identificarea straturilor de pictură, verniurilor, adezivilor, depunerilor superficiale, dar și a materialelor naturale sau sintetice, în special de natură organică, utilizate în intervenții anterioare de conservare-restaurare. Într-o măsură mai mică, poate fi aplicată și pentru materiale anorganice, cum ar fi mineralele, rocile și anumite săruri. Nu se pretează pentru măsurarea gazelor, a elementelor chimice pure (de exemplu, sulf, fosfor, carbon etc.), a anumitor săruri ionice (de exemplu, halogenuri alcaline)¹⁰, respectiv are o aplicabilitate limitată pentru identificarea anumitor oxizi metalici (de exemplu, Al_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2), a materialelor foarte absorbante (așa-numitele materiale întunecate, de exemplu, cauciucul), a materialelor care ge-

⁷ În cazul modulului ATR al Alpha II Platinum, acesta este asemnător cu un „acoperiș” cu vârful orientat în jos, având o suprafață de lucru pătrată cu latura de 2 mm.

⁸ Trebuie remarcat faptul că lichidele cu evaporare rapidă (de exemplu, etanolul, acetona) sunt dificil de măsurat cu ajutorul tehnicii ATR. Din cauza evaporării, cantitatea de probă scade rapid și pot apărea neconcordanțe semnificative între spectrele înregistrate de instrument. Acest lucru poate duce la rezultate de măsurare nesigure, în special în cazul unor măsurători cu timpi de măsurare mai lungi sau al înregistrării unui număr mai mare de spectre.

⁹ Aceasta este aproximativ limita de măsurare la care s-a putut înregistra un spectru de bună calitate. Aceasta corespunde unei pelicule de vernis de aproximativ 2,5 mm² cu o grosime de 150-200 μm, care acoperă puțin mai mult de jumătate din suprafața de 2x2 mm² a cristalului Alpha II ATR. Desigur, în cazul unei cantități atât de mici de probă, este nevoie de o doză de „noroc” pentru o măsurătoare reușită, deoarece în acest caz nu este indiferent nici unde este poziționată proba pe suprafața diamantului. Dar mai importantă decât poziționarea este contactul corespunzător între cristal și probă!

¹⁰ Tehnica FTIR se pretează doar pentru probele în care vibrațiile legăturilor dintre molecule sau grupări de atomi generează dipoli fluctuanți.

nerează o împrăștiere intensă și a anumitor polimeri sau macromolecule mari. Analiza se efectuează pe suprafața probei, mai precis pe partea eșantionului în contact cu cristalul ATR și este important de știut că se pot aștepta rezultate reprezentative dacă proprietățile în IR ale straturilor de suprafață ale probei sunt reprezentative pentru întregul eșantion. De asemenea, proba trebuie să provină dintr-un loc adecvat pentru a furniza informațiile care ne interesează, și să fie poziționată corect pe suprafața cristalului ATR. Metoda de analiză poate fi utilizată și pentru determinarea compoziției unor probe răzuite (pulberi), însă în acest caz poate fi importantă omogenizarea corespunzătoare a probei, având în vedere că fasciculul IR cu diametrul de aproximativ 1 mm, utilizat de Alpha II în cazul ATR, interacționează doar cu o parte din probă, mai ales în cazul unor eșantioane mai mari.

Este important de remarcat faptul că în cazul modului ATR Platinum are loc o singură reflexie internă în cristalul de diamant, dar există și modul dotat cu cristal cu reflexie multiplă (Multireflection-ATR).¹¹

Pe baza experienței acumulate până în prezent în cadrul cercetării doctorale din domeniul lacurilor pentru instrumente, se poate concluziona că modulul ATR Alpha II a avut performanțe bune atât pentru materiile prime, cât și pentru amestecuri, măsurătorile oferind rezultate foarte reprezentative. Cu toate acestea, în cazul probelor sub formă de pulberi sau al probelor care necesită omogenizare, ar trebui luată în considerare utilizarea prioritară a măsurătorilor de transmisie prin pastile, respectiv recuperarea probelor măsurate cu ATR și reutilizarea acestora la tehnica cu pastile (a se vedea capitolul următor).

II. Modulul de transmisie ALPHA-T (universal sampling)

Eșantionarea TR (Transmission, adică transmisie) este o tehnică clasică în spectroscopia FTIR, care măsoară absorbția radiației infraroșii pe măsură ce aceasta trece printr-o probă. Această metodă este utilizată atunci când eșantionul este suficient de subțire¹² pentru ca raza infraroșie să treacă prin el. Modulul conține un cadru suport pentru pastile sau lame microscopice, respectiv poate fi echipat

și cu celulă pentru lichide și pentru gaze, fiind astfel potrivit pentru măsurători în toate cele trei stări de agregare (foto 5).

Cum funcționează TR?

Radiația IR trece prin probă, iar moleculele din probă absorb anumite lungimi de undă ale radiației.

Radiația care ajunge la detector, ca și în cazul ATR, nu conține lungimile de undă „pierdute” prin absorbția în probă (sau acestea au o intensitate mai mică) (fig. 3).

Datele înregistrate de detector sunt utilizate pentru a produce spectrul de transmisie, care este de fapt o reprezentare directă a valorilor măsurate. Spectrul rezultat, similar spectrului de absorbție utilizat în măsurătorile ATR, este un indiciu al compoziției chimice a probei, deoarece diversele molecule absorb radiațiile infraroșii la lungimi de undă diferite.

Principalele caracteristici ale metodei de măsurare TR, modalități de pregătire a probelor

În cazul probelor tip film sau folie, eșantionul poate fi așezat direct în calea fasciculului în suportul standard pentru probe.

În cazul în care proba nu poate fi așezată în suportul standard pentru probe (de exemplu, din cauza consistenței sale), aceasta este așezată în calea fasciculului între lamele „transparente” în infraroșu¹³. Cu ajutorul unui inel distanțier¹⁴, această metodă poate fi utilizată pentru testarea lichidelor sau - în faza dispersată - a solidelor.

O metodă clasică de măsurare a solidelor care pot fi sfărâmate, din ce în ce mai puțin utilizată în prezent, este așa-numita măsurare cu pastile, în care substanța care urmează să fie analizată este pisată într-un mojar de agat împreună cu o halogenură alcalină (cel mai frecvent KBr), apoi presată sub formă de pastilă (peletă) cu un dispozitiv de comprimare, la presiune ridicată (~10 tone)¹⁵ și plasată (în suportul standard pentru probe) în calea optică (foto 6-7).

O metodă aproape complet uitată în zilele noastre este prepararea probei cu ulei de parafină de puritate spectroscopică (așa numitul Nujol¹⁶), când proba suspendată în uleiul de parafină este așezată în strat subțire între două lamele (transparente în IR). Uleiul de parafină are un spectru simplu, cu benzi de absorbție înguste și picuri foarte caracteristice, motiv pentru care poate fi utilizat ca material suport pentru testarea multor materiale, ale căror

¹¹ Avantajul modului ATR Platinum este că cristalul de diamant monolitic este foarte rezistent la materialele foarte dure și corozive. Modulul cu reflexie multiplă este utilizat de preferință pentru măsurători de înaltă sensibilitate (în principal pentru geluri și paste), atunci când substanța care trebuie măsurată este prezentă în concentrații scăzute. Cristalul din modul, orizontal, mare, din seleniură de zinc (ZnSe) are însă o rezistență mecanică și chimică mult mai redusă decât diamantul.

¹² „Suficient de subțire” se referă, în esență, la asigurarea raportului corespunzător semnal-zgomot. În măsurătorile de transmisie, atât probele „prea groase”, cât și cele „prea subțiri” pot cauza probleme. Dacă proba este prea groasă, valorile absorbției depășesc domeniul dinamic al detectorului și spectrul devine saturat („clipping”), ceea ce duce la pierderea de informații. Dacă eșantionul este prea subțire, absorbția este slabă și zgomotul poate domina. În general, un interval de dimensiuni între 1-10 μm este adecvat, dar acest lucru poate fi influențat de o serie de factori.

¹³ Lamela poate fi din cuarț, teflon, fluorură de calciu sau alte halogenuri alcaline (de exemplu, NaCl, KBr etc.).

¹⁴ De obicei, acesta este fabricat din teflon. Partea interioară a inelului este umplută cu proba (lichid sau dispersie de solide)

¹⁵ Grosimea pastilei astfel obținute variază, de obicei, între 1 și 2 mm, astfel încât, pentru prepararea unei pastile (în funcție de cantitatea de material de testat), sunt necesare aproximativ 0,4-0,8 g de KBr anhidru, spectroscopic pur.

¹⁶ <https://en.wikipedia.org/wiki/Nujol>

benzi de absorbție nu se suprapun cu cele ale uleiului de parafină.¹⁷

Domenii de aplicare, avantaje și limite

Metoda de analiză TR este utilizată, în principal, pentru probe care sunt suficient de subțiri pentru a permite trecerea radiațiilor IR, cum ar fi straturile de culoare sau de vernis. Similar ATR, TR se pretează pentru identificarea materialelor organice (de exemplu, verniuri, adezivi, polimeri), dar pentru a obține spectre de înaltă calitate este, în general, necesar mai mult material decât pentru ATR, în special atunci când proba se utilizează sub formă de film sau pastilă. Dezavantajul pastilei este însă faptul că (spre deosebire de ATR) recuperarea probei nu este practic posibilă. Metoda TR poate fi mai potrivită pentru înregistrarea spectrului anumitor materiale anorganice (de exemplu, săruri, oxizi metalici), deoarece nu este limitată de împrăștierea optică sau de problemele legate de lungimea traseului, care pot afecta metoda ATR. De asemenea, metoda TR oferă adesea spectre mai clare pentru moleculele mai mari (polimeri și macromolecule).¹⁸ Măsurătorile realizate pe pelicule de vernis „lipite” cu Nujol direct peste pastile „goale” nu a adus rezultate pe măsura așteptărilor inițiale (fig. 4). În cazul verniurilor s-a dovedit la îndemână experimentarea unor măsurători pe probe de vernis pensulate direct pe pastile goale. Deși au rezultat spectre de calitate acceptabilă, utilitatea lor practică a fost redusă, deoarece nu putea suplini tehnica ATR, mult mai potrivită pentru acest tip de măsurători.

III. Modulul ALPHA-R A241/DV (Specular Reflection)

SR (Specular Reflection adică reflexia speculară) este o tehnică de spectroscopie în IR care utilizează razele reflectate de suprafața probei pentru a înregistra spectre IR. Această metodă este deosebit de utilă pentru investigarea suprafețelor lucioase și reflectorizante, cum ar fi verniurile și peliculele protectoare, sau pentru studiul depunerilor și inomogenităților unor asemenea suprafețe (foto 8).

Cum funcționează SR?

În cazul reflexiei speculare, radiația IR este direcționată într-un anumit unghi¹⁹ pe suprafața probei, de unde este

reflectată în mare parte de suprafața reflectorizantă (fig. 5).

Proba absoarbe anumite lungimi de undă, ceea ce duce la o scădere a intensității radiației reflectate.

Radiația reflectată este înregistrată de detector. Spectrul rezultat, similar celorlalte două metode, poate furniza informații despre straturile de suprafață și compoziția chimică a probei.

Caracteristicile principale a tehnicii SR, metode de preparare a probelor

Calitatea suprafeței și condițiile de măsurare (distanța focală, suprafața probei și unghiul fascicului IR etc.) sunt esențiale pentru măsurare. Reflexia speculară este eficientă mai ales pe suprafețele netede și reflectante, în timp ce în cazul materialele cu reflexie foarte difuză pot rezulta spectre de calitate mai slabă.

Spectrele înregistrate prin tehnica SR au un caracter diferit de cele înregistrate prin metodele ATR și TR, și, prin urmare, nu pot fi utilizate pentru căutări în bibliotecile de referință ATR/TR fără o prelucrare prealabilă.²⁰

Domenii de aplicare, avantaje și limite

Din punctul de vedere al protecției bunurilor culturale, tehnica are avantajul incontestabil de a fi complet neinvazivă, adică nu este necesară eșantionarea fizică, măsurarea fiind efectuată direct pe suprafața obiectului. Deoarece instrumentul în sine (de exemplu, montat pe un trepied) poate fi considerat portabil, acesta poate fi foarte util pentru examinările in situ, în cazul în care se pot asigura distanța focală și unghiul de incidență adecvate pentru analiză (foto 8-9). Acest lucru se poate realiza fie prin mișcarea aparatului, fie a artefactului, dar funcționează bine numai pe suprafețe plane.²¹

Pe baza observațiilor, analiza calitativă a unor probe de vernis pensulate pe un placaj a oferit rezultate surprinzător de bune pentru, de exemplu, șelac, rășină damar,

mici (în jur de 30°) sunt utilizate mai mult pentru analiza suprafeței, în timp ce la unghiuri mai mari (între 60° și 80°) semnalele din straturile subiacente sunt detectate mai puternic. În cazul ALPHA-R A241/DV, unghiul de incidență este de 30°, cu o distanță focală fixă și un diametru de 5 mm al suprafeței de măsurare (dacă suprafața probei este paralelă cu partea frontală a instrumentului). De reținut că accesoriul 30GradFocRefl, utilizat pentru măsurători, este utilizat de Bruker și pentru alte module în reflectanță (de exemplu, DRIFT).

¹⁷ Apogeul metodei a fost în anii 1950 și 1960 și, deși începând cu anii 1970 a fost înlocuită treptat de pastilele de KBr, ulterior de ATR, bibliotecile de referință pentru astfel de măsurători erau încă produse în Ungaria în anii 1980. Aceste biblioteci de referință pot fi utilizate direct pentru spectrele înregistrate cu tehnici similare, dar spectrul de ulei de parafină poate fi eliminat ulterior prin manipularea software-ului.

¹⁸ Mai ales în cazul probelor sub forma unor filme foarte subțiri sau pastile.

¹⁹ În cazul utilizării tehnicii de reflexie speculară, fasciculus IR lovește de obicei proba sub un unghi cuprins între 30 și 80 grade. Măsurătorile la diferite unghiuri de incidență pot furniza informații diferite despre suprafața probei și straturile subiacente. În general, unghiurile mai

²⁰ Acest lucru poate fi rezolvat prin diverse transformări matematice. În cazul măsurătorilor reflectanței difuze și speculare, practica generală a Bruker este aplicarea corecției spectrale Kubelka-Munk, în scopul asigurării consecvenței în prelucrarea datelor. Spectrele înregistrate prin reflexie speculară analizează radiația reflectată, care este dificil de convertit direct în absorbție deoarece nu se bazează pe transmisie; însă formula KM permite calcularea coeficientului de absorbție din datele de reflexie.

²¹ Bruker recomandă în mod special această tehnică pentru analiza picturilor murale. Deși încă nu s-a ivit posibilitatea preluării unor măsurători de la alți specialiști, în viitor sperăm să existe oportunitatea comparării și împărțirii experienței acumulate de-a lungul cercetării.

colofoniu, mastic sau sandarac (fig. 6). Rezultate la fel de bune au fost obținute și pentru unele materiale plastice.

Spectrele obținute prin reflexie speculară conțin adesea vârful de interferență („thin-film interference”), ceea ce complică prelucrarea datelor. În cadrul tehnicilor FTIR, acesta este domeniul cel mai puțin prelucrat, iar disponibilitatea colecțiilor internaționale de spectre de referință este extrem de limitată (iar la nivel național nu există deloc) și depinde de obicei de instrument, spre deosebire de celelalte două tehnici de analiză.

Cunoașterea software-ului

Cunoașterea și competența în utilizarea programului OPUS, software-ul de operare și interpretare al aparatului, sunt esențiale pentru utilizarea acestuia. Odată cu achiziționarea instrumentului, universitatea a primit OPUS versiunea 8.2, cu două pachete de bază (IR, SEARCH). Deși cea mai recentă versiune este 9.0, versiunea mai veche este perfect adecvată pentru funcționarea Alpha II, dar este important de reținut că, la fel ca toate produsele IT, software-ul de spectroscopie evoluează constant. Pentru cei care lucrează în domeniu este important să urmărească îndeaproape cele mai recente versiuni, deoarece nu se știe niciodată care versiune nouă va conține caracteristici care ar putea simplifica foarte mult fluxul de lucru. De exemplu, în ceea ce privește utilizarea limbajelor macro, introducerea Python în versiunea 8.7 reprezintă o îmbunătățire semnificativă, permițând o gamă mult mai largă de utilizări decât VisualBasic din versiunea 8.2.

Înșușirea noțiunilor de bază legate de măsurare și interpretare nu ar trebui să ridice dificultăți majore, însă cu o înțelegere corectă și bine consolidată, software-ul poate oferi mult mai mult decât pare la prima vedere. O stăpânire aprofundată a modului de gestionare a spectrelor și a funcțiilor de căutare din bibliotecă poate crește considerabil eficiența lucrului. În plus, este esențial să ne bazăm pe cunoștințele de chimie și pe recunoașterea vizuală a spectrelor — deprinderi care merită exersate periodic — deoarece doar astfel pot fi valorificate pe deplin facilitățile oferite de software.

Concluzii

Deși în cadrul prezentului studiu au fost prezentate doar trei din cele opt module ale Alpha II^{22,23} – și anume acele

²² Nu am menționat modulul pentru metoda de măsurare DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Reflexia difuză este fenomenul în care radiația IR incidentă este împrăștiată în interiorul probei, apoi revine la detector. Este adecvată mai ales pentru examinarea probelor delimitate de suprafețe care nu sunt plane, cum ar fi materialele poroase sau pulberile, fiind preferată în geologie pentru studiul mineralelor și al probelor eterogene.

²³ O altă metodă de măsurare prin reflexie - utilizată mai ales în domeniul microscopiei – este transreflexia. Aceasta este o tehnică specială a spectroscopiei IR, care utilizează concomitent informațiile provenite din trecerea prin probă și reflexia parțială a radiației IR. În general, proba este întinsă în strat subțire peste o lamă metalică lustruită, apoi

tehnici de analiză care se pretează cel mai bine la cercetarea în curs (ATR, TR, SR) – acestea acoperă în mare parte necesitățile analitice FTIR din domeniul conservării-restaurării. În cadrul prezentării au fost evidențiate avantajele și dezavantajele acestora. Desigur, microscopul FTIR²⁴, care necesită probe de dimensiuni mult mai mici, oferă condiții și mai favorabile și oferă tehnici de analiză suplimentare față de cele enumerate. Instrumentele portabile sunt în general mai convenabile și mai ușor de utilizat, dar oferă mai puține opțiuni și nu servesc neapărat aceluiași scopuri. Bruker Alpha II se află între aceste două categorii, un model la nivel de bază în lumea instrumentelor mari, dar totuși mai degrabă un instrument portabil. Este ușor de utilizat, cunoștințele software de bază sunt ușor de însușit, bibliotecile de referință disponibile pentru domeniul conservării patrimoniului sunt în continuă expansiune și, poate cel mai important, noi înșine le putem completa. Metoda de analiză FTIR se bazează pe căutarea similitudinilor. Extinderea bibliotecilor de referință și diseminarea rezultatelor unor noi măsurători pot aduce beneficii întregii comunități din domeniul conservării-restaurării.

Aș dori să mulțumesc și pe această cale FLEXTRA-LAB Kft., distribuitorul Bruker în Ungaria, pentru sprijinul lor profesional în redactarea acestui articol.

Sursele fotografiilor și a figurilor:

Fotografii realizate de autor: 4, 6, 7, 9, 10.

Fotografii din surse de pe internet, cu utilizare necondiționată: 1, 2, 3, 5, 8.

Figurile sunt realizate de autor.

Zsolt Hidasi

Artist restaurator lemn și mobilier
Muzeul Național Maghiar
1088 Budapest, Múzeum krt. 14-16.
Tel.: +36-1-338-2122
E-mail: hidasi.zsolt@mmn.hu

așezată în calea optică a microscopului. Spectrele astfel obținute au o calitate mult mai bună (furnizează mult mai multe informații, decât spectrele rezultate prin reflexie speculară. Diferențe dintre cele două tehnici poate fi ușor modelată cu modulul A241/DV al ALPHA-R, prin compararea spectrelor unui vernis aplicat pe un suport care nu reflectă, respectiv pe un suport metalic lucios (vezi fig. 6). Tehnica este utilizată în special pentru probe subțiri, cum ar fi verniurile, peliculele sau materialele translucide.

²⁴ În cadrul acestei cercetări, au fost testate microscopul FTIR Bruker Lumos II și Hyperion 2000 conectat la un Vertex 70.

LISTA FOTOGRAFIILOR

- Foto 1. Familia de aparate Bruker Alpha II
- Foto 2. Instrumentul de bază Alpha II fără modul. În partea superioară a aparatului, într-un cadru albastru deschis, se află așa-numitul buton „QuickSnap”, iar în partea din față (între brațele de ghidare) se găsește zona de fixare a modulelor, cu ferestrele de ieșire și de acces a fasciculului infraroșu
- Foto 3. Modulul Alpha II Platinum ATR. Cristalul ATR din diamant este poziționat în centrul măsuței suport, deasupra brațului de prindere cu presiune variabilă, acționat manual, care asigură un contact adecvat între probă și cristalul ATR
- Foto 4. În centrul măsuței suport se găsește cristalul ATR, care are forma unei piramide cu bază pătrată, orientată cu vârful în jos. Pentru analize, proba este așezată pe suprafața laterală cea mai mare, de 2x2 mm² (vederea de sus a acesteia se observă în imagine)
- Foto 5. Modulul universal de transmisie, cu suport standard pentru probe
- Foto 6. Etapele de preparare a pastilelor. a) proba este mojarată cu KBr anhidră, spectroscopic pură, b) materialul mărunțit este introdus într-o matriță, apoi presat în pastile subțiri la o presiune de aproximativ 10 t, c) pastilele finite (cu diametru de 13 mm)
- Foto 7. Cadrul pentru pastile introdus în suportul standard al modulului de transmisie
- Foto 8. Modulul pentru reflexie, cu capacul de referință
- Foto 9. Analiza prin reflexie a vernisului pe dosul unei viori Gand & Bernardel (începutul anilor 1890)
- Foto 10. Analiza prin reflexie a unor probe de lac japonez, pensulate pe o placă de sticlă

LISTA FIGURILOR

- Fig. 1. Reflexie internă totală într-un cristal de diamant și undă evanescentă: a) fascicul IR de intrare, b) fascicul IR de ieșire, c) undă evanescentă, d) adâncimea de penetrare d_p , e) probă, f) cristal ATR, g) spațiu cristalin optic inactiv, h) unghi de reflexie internă 114,4°, i) unghi critic 24,4
- Fig. 2. Spectre ATR ale șelacului Ivory obținute pe probe prelevate, în domeniul de numere de undă 400-4000 cm⁻¹
- Fig. 3. Schema metodei de măsurare prin transmisie: a) sursă IR, b) eșantion, c) detector
- Fig. 4. Spectrul șelacului Ivory înregistrat în domeniul 4000-400 cm⁻¹, în pastilă de KBr (spectrul albastru), respectiv aplicat cu Nujol pe suprafața pastilei (spectrul roșu). Banda mare și lată din jurul valorii de 3400 cm⁻¹ se datorează apei legate de pastilele de KBr. Rețineți că spectrul șelacului mojarat în materialul pastilei (albastru) este mult mai detaliat decât spectrul înregistrat cu Nujol (roșu)
- Fig. 5. Reflexia speculară: a) suprafața reflectorizantă, b) raza incidentă, c) perpendiculara de incidență, d) raza reflectată. Unghiul razelor IR incidente și reflectate este egal, raportat la perpendiculara de incidență
- Fig. 6. Spectrul șelacului Ivory, pensulat în cinci straturi peste un carton (roșu), respectiv peste o tablă de cupru (albastru), înregistrat în domeniul 4000-400 cm⁻¹. Deși spectrul lacului aplicat peste suportul metalic este mai „curat”, este clar vizibil că apar interferențe de la 750 cm⁻¹ spre dreapta. De asemenea, figura ilustrează faptul că substratul din carton de sub pelicula relativ groasă de șelac perturbă semnalul doar într-o mică măsură (influența suportului poate fi semnificativ mai mare în cazul straturilor mai subțiri)

Traducere: Márta Guttmann