

Bruker Alpha II: innovatív és elérhető spektroszkópos megoldások a műtárgyvédelemben

Hidasi Zsolt

Bevezetés

Az alkalmazott diagnosztikán belül – egyebek mellett – a spektroszkópia különféle ágai is egyre nagyobb szerepet kapnak a műtárgyvédelemben. Ezen módszerek használata egyre kevésbé az analitikai kémikusok, kémikusok vagy fizikai kémikusok privilégiuma. Örvedetes tény, hogy az alapkutatások mellett egyre több olyan szakkutatásban vesznek részt restaurátorok, amik nem nélkülözhetik a nagyműszeres analitikai módszerek alapos ismeretét. A sokszor két-három (néha még ennél is több) szakterület interdiszciplináris együttműködése nemcsak a gyakorló restaurátorok számára lehet inspiratív, de hatása az oktatás területén is meghatározó jelentőségű lehet a szakma jövőjének a szempontjából. A következőkben – lakkok összetételének kutatásához¹ kapcsolódva – a németországi központú Bruker vállalat által fejlesztett Alpha II-es² nevű Fourier Transzformációs Infravörös (FTIR) spektroszkóp gyakorlati alkalmazási lehetőségei kerülnek bemutatásra.

A műszer 2019-ben pályázati beszerzés útján került a Magyar Képzőművészeti Egyetem (MKE) restaurátor

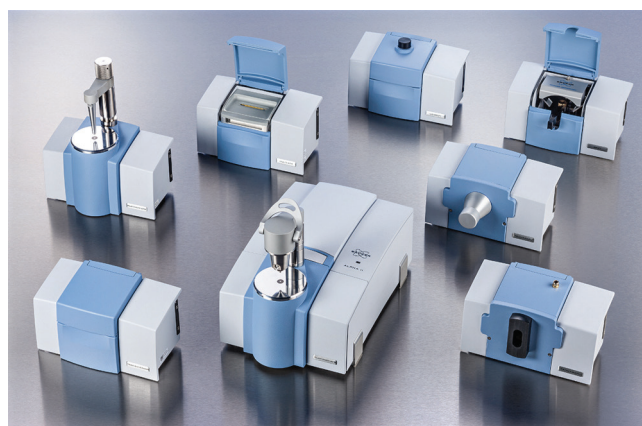
tanszéki laboratóriumába, de intenzívebb és célzott használata gyakorlatilag jelen tanulmány szerzőjének doktori kutatásával indult el. A mérési rutin kialakítása, a kiértékeléshez szükséges kémiai-fizikai alaptudás és a kapcsolódó szoftverek használatának elsajátítása folyamatos tanulási feladatot igényel, és ez a folyamat még messze nem ért véget és valószínűleg nem is fog sohasem, mert a „jó spektroszkópos holtáig tanul”. Az alábbiakban ismertetett technikák a gyakorlatban megszerzett tapasztalatokra épülnek – a kutatáshoz kapcsolódó mérések száma mára meghaladja az 1000-et –, fontos azonban megjegyezni, hogy mindez csupán a „jéghegy csúcsa”, a műszerben és az eredmények feldolgozási módszereiben rejlő lehetőségeknek csak egy részét tükrözi.

Mi az Alpha II?

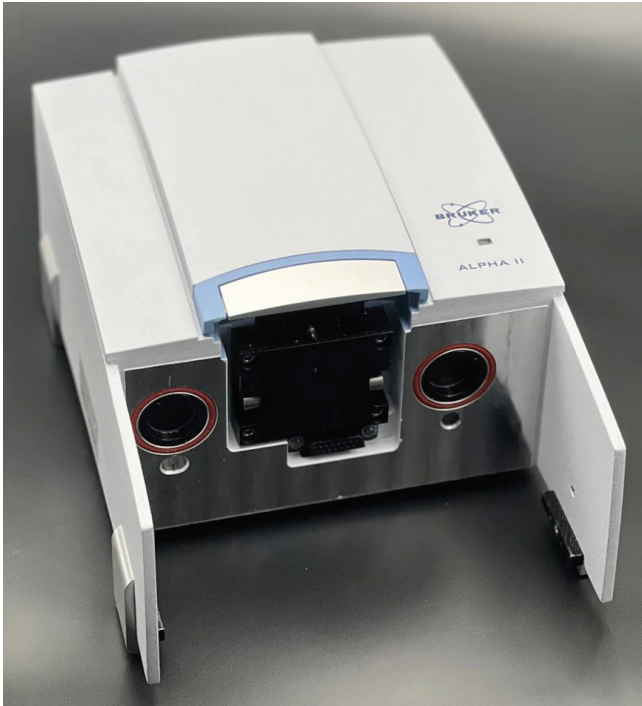
Az Alpha II egy Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrométer. Az FTIR technika lényege, hogy a különböző anyagok és az infravörös sugárzás kölcsönhatását vizsgálja, ezáltal az anyagok molekuláris szerkezetére következtethetünk, mely alkalmassá teszi olyan gyakorlati célok megvalósítására, mint az anyagok összetételének vizsgálata vagy az egyes anyagok és keverékek azonosítása. Az Alpha II alkalmas műtárgyak roncsolásmentes (non-invasive) vagy csekély mintaigényű (micro-invasive) vizsgálatára. Az ún. QuickSnap techno-

¹ Hidasi Zsolt: *Átlátszó hangszerlakkok összehasonlító műszeres analitikai vizsgálatának módszertana Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópiával*. Doktori kutatás, Magyar Képzőművészeti Egyetem – Doktori Iskola, témavezető Dr. Galambos Éva, 2023.

² Az Alpha II-es alapvető műszaki jellemzői:
IR-forrás: széles hullámhossztartományt lefedő, folyamatos sugárzású biztosító kerámia emitter.
Detektor: DLaTGS (lantán adalékolt deuterált-tri-glicin-szulfát) detektor, amely érzékeny és robusztus.
Hullámhossz-tartomány: jellemzően 4000–400 cm^{-1} , amely nagyrészt lefedi a közép-infravörös tartományt (3–30 μm), ahol a legtöbb kémiai kötés kimutatható (az optikai alkatrészekről és a forrástól függően az alkalmazott hullámhossz tartomány akár 7500–375 cm^{-1} is lehet).
Felbontás: 2 cm^{-1} (vagy ennél jobb), amely megfelelő részletességet biztosít a gyakorlati analízishez.
Fotometriai mérési pontosság (photometric accuracy): 0,1% T (a pontosság a mért transzmittancia értékekre vonatkozóan $\pm 0,1\%$ -os eltéréssel belül van).
Hullámhossz pontosság (wavenumber accuracy): jobb, mint 0,05 cm^{-1} (1576 cm^{-1} -nél), azaz a mérési hiba nem haladhatja meg a $\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ -es eltérést.
Méret és hordozhatóság: kompakt kialakítása miatt könnyen mozgatható, ideális terpei alkalmazásokhoz vagy kisebb laboratóriumokban.



1. kép. A Bruker Alpha II-es műszercsalád



2. kép. A modul nélküli Alpha II alapgép. A műszer felső részén világoskék keretben látható az ún. QuickSnap nyomógomb, elől pedig (vezetőfülek között) a modulok fogadóegysége az infraszagár ki- és belépő ablakaival

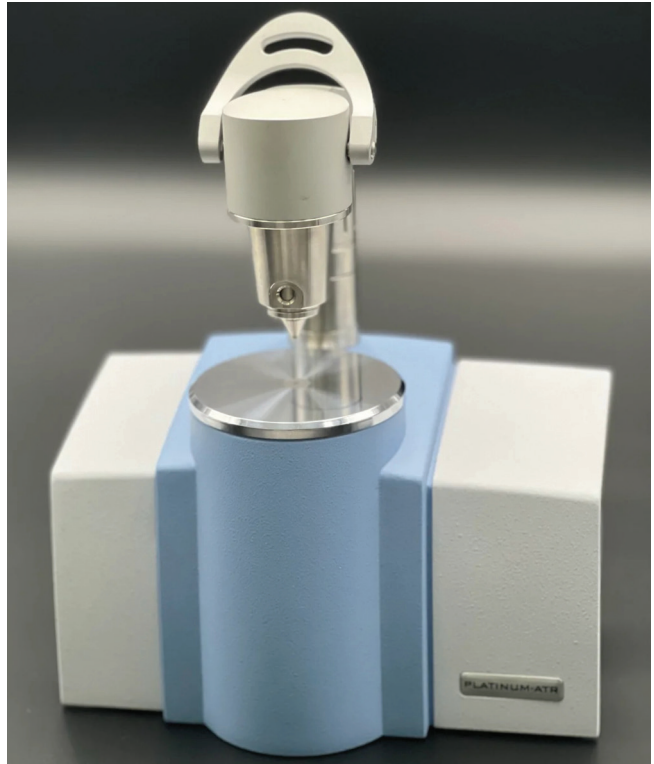
lógiónak³ köszönhetően egyik fő jellemzője a flexibilis mintavételezési lehetőség: az alpműszer 8 féle modullal egészíthető ki (1. kép).

Az egyes modulok cseréje rendkívül egyszerű, gyakorlatilag egy gombnyomással megvalósítható (2. kép).

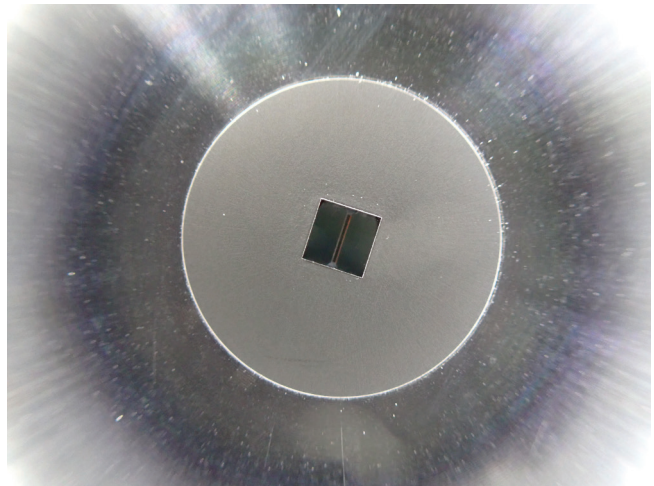
A továbbiakban három olyan modul kerül bemutatásra, amelyeknek a tesztelésére a kutatások során lehetőség nyílt, és amelyek a restaurátori gyakorlatban is releváns eredményeket kínáltak.

I. ALPHA-P (Platinum ATR) modul

Az ATR (Attenuated Total Reflection azaz gyengített teljes reflexió) az FTIR spektroszkópiában manapság gyakran alkalmazott mintavételezési technika (3. kép). Az ATR technika lehetővé teszi, hogy az infravörös sugárzás közvetlen kölcsönhatásba lépjen a minta felszínével (4. kép), anélkül, hogy a mintát különösebben elő kellene készíteni (pl. vékony filmmé préselni vagy valamilyen hordozóra felvinni). Ez a legtöbb esetben egyszerűbbé és gyorsabbá teszi a méréseket.



3. kép. Az Alpha II-es Platinum ATR modul. A gyémántból készült ATR kristály a tárgylemez közepén helyezkedik el, fölötte a manuálisan működtethető, változtatható nyomású leszorító kar, mely a minta és az ATR kristály megfelelő érintkezését biztosítja



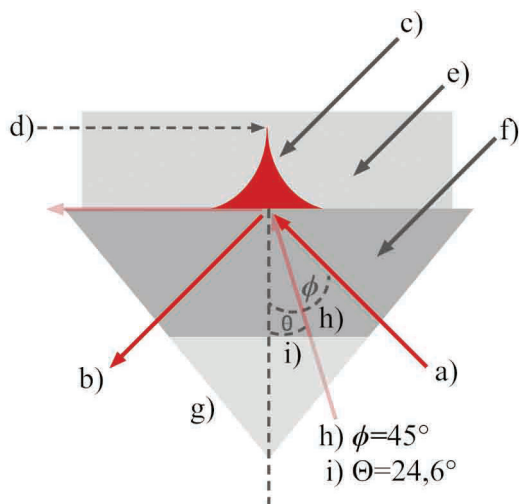
4. kép. A tárgyasztal közepén helyezkedik el az ATR kristály, amely egy kisebb lapjával lefelé néző négyzet alapú csomagszerű. Az analízis során a mintát a kristály nagyobbik, 2×2 mm²-es alaplapján helyezik el (a képen ez látszik felülnézetből)

Hogyan működik az ATR?

Az infravörös sugár egy nagy törésmutatójú kristályba (pl. gyémánt, germánium, cink-szelenid) lép.

³ A QuickSnap technológia lehetővé teszi a mérőmodulok gyors és egyszerű cseréjét. Ez a megoldás nagy rugalmasságot biztosít, mivel az eszköz különféle alkalmazásokhoz adaptálható, ezáltal elősegíti a gyorsabb munkavégzést és a műszer sokoldalúbb felhasználását.

A sugár a kristály belsejében teljes visszaverődést⁴ szenved, miközben az ATR kristály és a minta felületének találkozásánál egy ún. evanescens⁵ hullám jön létre. Ez a hullám néhány mikrométer mélységben behatol a mintába (1. ábra).



1. ábra. Teljes belső visszaverődés gyémántkristályban és az evanescens hullám: a) belépő IR sugár, b) kilépő IR sugár, c) evanescens hullám, d) behatolási mélység $/d_p$, e) minta, f) ATR kristály, g) optikailag inaktív kristálytér, h) az infraszugár beesési szöge 45° i) kritikus szög $24,6^\circ$ (levégő-gyémánt határfelületen)

A minta molekulái bizonyos hullámhosszakon elnyelik az infravörös sugárzás energiáját, ami a detektorba érkező jelből már hiányzik. Az így kialakuló jellegzetes elnyelési mintázat a minta kémiai összetételére utal, és abszorpciós spektrum formájában ábrázolható (lásd 2. ábra: a spektrum görbéjén a nagyobb intenzitás értékek a nagyobb elnyelésnek felelnek meg⁶).

Az ATR mintavételezés főbb jellemzői, mintaelőkészítés

A minta közvetlenül az ATR kristályra helyezhető⁷, azonban bizonyos esetekben (elsősorban kemény, rideg anyagoknál) szükség lehet a minta felületének megfelelő kialakítására vagy a minta porítására és homogenizálására a kristály és a minta megfelelő kontaktusának biztosítása érdekében. A mintát ennél a készüléknél egy változtatható nyomású, cserélhető fejjel ellátott manuális leszorító kar nyomja az ATR kristályhoz.

Szilárd, folyékony⁸ és pasztaszerű anyagok is mérhetők (az utóbbiak esetében nincs szükség leszorításra).

A minta a mérés során nem szenved semmilyen kémiai elváltozást, gondos mérési körülmények biztosítása mellett visszanyerhető és felhasználható más anyagvizsgálati módszerekhez.

A méréshez szükséges mintaigény optimális feltételek mellett minimális, a minta jellegétől függően 0,4–0,5 mg.⁹

Alkalmazási terület, előnyök és hátrányok

Az ATR különösen népszerű azokban az esetekben, amikor csekély mennyiségű szilárd (filmszerű vagy porított), folyékony (könnyen mozgó, viszkózus) vagy paszta halmazállapotú minta áll rendelkezésre. Alkalmos festékretegek, lakkok, ragasztók, felületi szennyeződések, valamint korábbi konzerválás-restaurálás során felhasznált természetes vagy szintetikus, elsősorban szerves eredetű anyagok azonosítására, továbbá (kisebb részben) szerves anyagok (például ásványok, kőzetek és egyes sók) meghatározására is. Nem alkalmas gázok, tiszta kémiai elemek (pl. kén, foszfor, szén stb.), egyes ionos sók (pl. alkáli halogenidok) mérésére¹⁰, és csak korlátozottan alkalmas egyes fémoxidok (pl. Al_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2),

⁴ A teljes visszaverődés jelensége akkor lép fel, amikor egy elektromágneses hullám (jelen esetben az infravörös sugárzás) egy optikailag nagyobb törésmutatójú (sűrűbb) közegből egy optikailag kisebb törésmutatójú (ritkább) közegbe lép és a beesési szög meghaladja az ún. kritikus (vagy határ) szöget. A kritikus szög az a legkisebb beesési szög, amelynél a törési szög 90° , vagyis a hullám éppen a határfelülettel párhuzamosan halad tovább. Ha a beesési szög ennél nagyobb, a hullám teljes egészében visszaverődik a határfelületről, ahelyett, hogy átlépne a másik (ritkább) közegbe.

⁵ Az evanescens hullám egy olyan elektromágneses jelenség, amely akkor keletkezik, amikor egy hullám teljes visszaverődést szenved a közegek határfelületén. Az evanescens hullám a határfelülettel párhuzamosan terjed, de az amplitúdója (a felületre merőlegesen) exponenciálisan csökken.

⁶ Az abszorpciós spektrum tulajdonképpen a transzmissziós spektrum logaritmikus párja. A két spektrum közötti alapvető különbségek:

a) az abszorpciós spektrum esetében a mért jelet úgy kezeljük, hogy az abszorpciót logaritmikusan ábrázoljuk: $\log_{10}(1/T)$ (ahol T a transzmisszió), b) a transzmissziós spektrumot viszont a mért jel közvetlen értéként ábrázoljuk, ami gyakorlatilag az áteresztett sugárzás mennyiségével (T) azonos. A két különböző ábrázolás létjogosultságát a különböző analitikai alkalmazások, illetve a minta viselkedése indokolja. A transzmissziós spektrum közvetlenül a mérési jelet adja, míg az abszorpciós spektrumot sok esetben azért választják, mert könnyebben értelmezhető a molekulák és funkciócsoportok abszorpciós jellem-

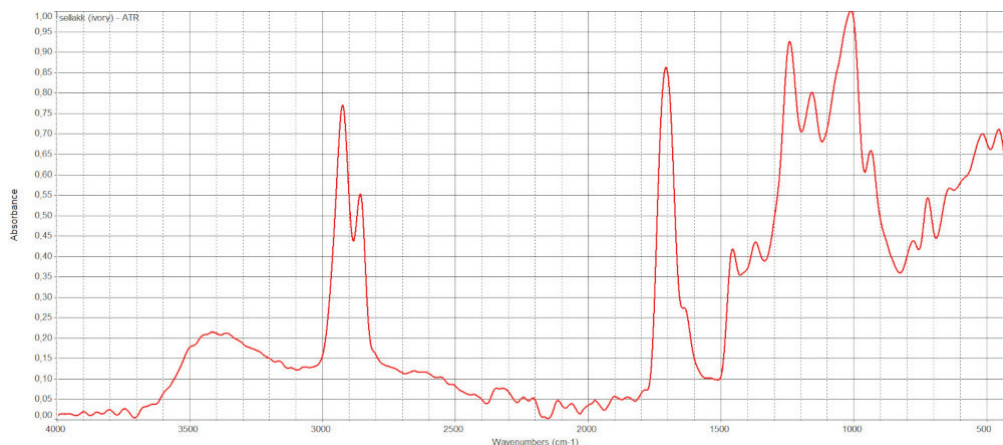
zőinek a megértése szempontjából. A spektroszkópiai tradíciók miatt sokáig a transzmissziós spektrumot tekintették alapértelmezett formátumnak, manapság azonban inkább az abszorpciós spektrumok használata jellemző. Fontos tehát észben tartani, hogy a két spektrum pusztán optikai tükrözéssel soha nem hozható teljesen fedésbe egymással.

⁷ Ez az Alpha II Platinum ATR modulja esetében egy egyenlő szárú trapéz alapú optikai hasáb, aminek a munkafelülete egy 2 mm élhosszúságú négyzet.

⁸ Megjegyzendő, hogy gyorsan párolgó folyadékok (pl. etanol, acetone) nehezen mérhetők ATR technikával. A párolgás miatt a minta mennyisége gyorsan csökken és a műszer által rögzített spektrumok között jelentős eltérések léphetnek fel. Ez megbízhatatlan mérési eredményekhez vezethet, különösen hosszabb mérési idő vagy nagyobb számú spektrum rögzítése esetén.

⁹ Nagyjából ez az a mérési határ, amivel még jó minőségű spektrumot lehetett előállítani. Ez egy kb. $2,5 \text{ mm}^2$ -es, $150\text{--}200 \mu\text{m}$ vastagságú lakkfilm rétegnek felel meg, ami valamivel több mint a felét fedi le az Alpha II-es $2 \times 2 \text{ mm}^2$ -es felületű ATR kristályának. Ilyen kis mennyiségű minta esetében a mérés sikerességéhez persze némi szerencse is kell, ilyenkor ugyanis az sem mindegy, hogy a minta pontosan hol helyezkedik el a gyémánt felületén. Az elhelyezésnél azonban sokkal fontosabb a kristály és a minta megfelelő minőségű érintkezése!

¹⁰ Az FTIR technika csak olyan minták vizsgálatára alkalmas, amikben a molekulák vagy atomcsoportok közötti kötési rezgések dipólusváltozást okoznak.



2. ábra. Ivory sellak ATR mintavételezéssel felvett spektruma a 400–4000 cm^{-1} hullámszám tartományban

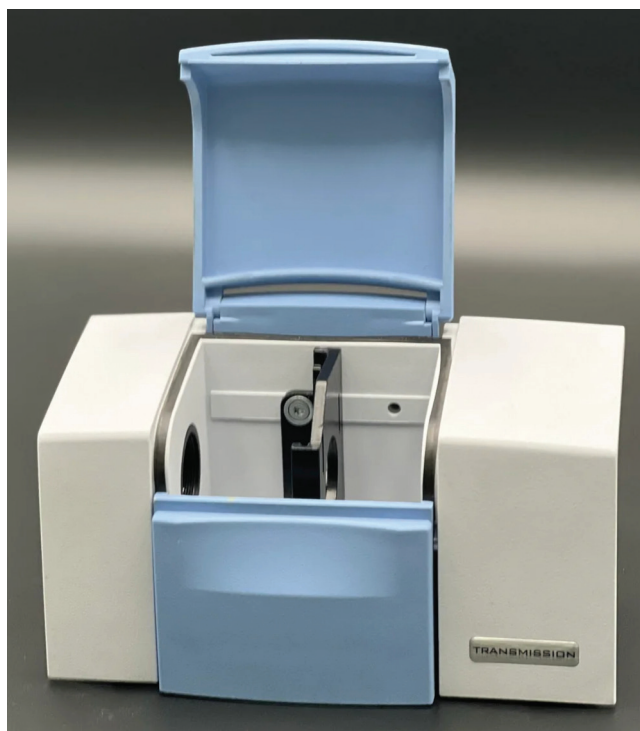
erősen abszorbeáló (ún. sötét) anyagok (pl. gumi), intenzív szóródást okozó anyagok és egyes nagyméretű polimerek vagy makromolekulák mérésére. A vizsgálat során a minta felszínét, pontosabban az ATR kristállyal érintkező részét vizsgálják, ezért fontos tudni, hogy akkor várható reprezentatív eredmény, ha a minta felszíni rétegeinek infravörös tulajdonságai a minta teljes anyagára nézve jellemzőek. Arra is ügyelni kell, hogy a minta megfelelő helyről származzon, valóban azt az információt szolgáltatassa, amire kíváncsiak vagyunk, és megfelelő pozícióban kerüljön az ATR kristály felületére. A vizsgálati módszer kaparék (por) állagú minta összetételének a meghatározására is alkalmas, de ilyenkor fontos lehet a minta megfelelő homogenizálása, hiszen az Alpha II-es esetében az ATR-nél alkalmazott kb. 1,5 mm átmérőjű infravörös sugár – különösen nagyobb felületű minták esetében – csak a minta egy részével lép kölcsönhatásba.

Fontos megjegyezni, hogy a Platinum ATR modul gyémántkristályában egyszeres belső visszaverődés jön létre, de létezik multireflexiós kristállyal rendelkező modul (Multireflexion-ATR) is.¹¹

A hangszerlakkok terén eddig elvégzett doktori kutatás tapasztalatai alapján megállapítható, hogy az Alpha II-es ATR modulja mind az alapanyagok, mind a keverékek esetében jól vizsgázott, a mérések rendkívül reprezentatív eredményeket szolgáltatottak. Ugyanakkor porszerű vagy homogenizálásra szoruló minták esetében érdemes megfontolni a tablettás transzmissziós mérés előtérbe helyezését, illetve az ATR-rel bemért minták visszanyerését és tablettás technikával történő újrahasznosítását (lásd a következő fejezetet).

II. ALPHA-T (universal sampling) transzmissziós modul

A TR (Transmission azaz transzmissziós) mintavételezés az FTIR spektroszkópiában egy klasszikus technika, amely az infravörös sugárzásnak a mintán történő áthaladásakor bekövetkező elnyelődését méri. Ezt a módszert akkor használják, ha a minta kellően vékony¹² ahhoz,



5. kép. Az univerzális transzmissziós modul a mintatartó kerettel

¹¹ A Platinum ATR modul előnye, hogy a monolitikus gyémántkristály a nagyon kemény és korrózív anyagoknak is rendkívül jól ellenáll. A multireflexiós modult inkább nagy érzékenységre mérés esetében használják (elsősorban gélekhez és pasztákhoz), amikor a bemérendő anyag alacsony koncentrációban van jelen. A modulban található nagyméretű vízszintes cink-szelenid (ZnSe) kristály azonban a gyémántnál jóval gyengébb mechanikai szilárdsággal és kémiai ellenállóképességgel rendelkezik.

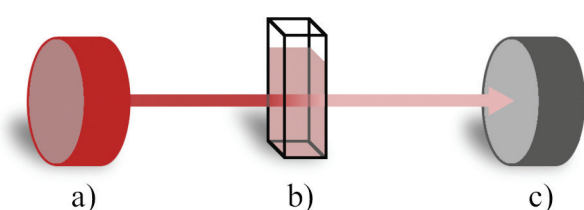
¹² A „kellő vékonyság” alapvetően a jel-zaj viszony megfelelő arányának biztosítását szolgálja. Transzmissziós méréseknél a „túl vastag” és a „túl vékony” minta is okozhat problémát. Ha a minta túl vastag, az abszorbancia értékek meghaladják a detektor dinamikus tartományát, a spektrum telítődik (clipping), ami elvesztett információt eredményez. Túl vékony minta esetén az abszorbancia gyenge és a zaj dominálhat. Általánosságban elmondható, hogy az 1–10 μm mérettartomány megfelelő, de ezt számos tényező befolyásolhatja.

hogyan az infravörös sugár át tudjon rajta haladni. A modulban fólia, tabletták vagy tárgylemez fogadására alkalmas mintatartó keret, valamint folyadék- és gázcella is elhelyezhető, így mindhárom halmazállapot mérésére alkalmas (5. kép).

Hogyan működik a TR?

Az infravörös sugárzás áthalad a mintán, és a minta molekulái elnyelik a sugárzás bizonyos hullámhosszait.

A detektorra jutó sugárzásból az ATR-hez hasonlóan hiányoznak (de legalábbis kisebb intenzitással vannak jelen) a minta elnyelése során kieső hullámhosszak (3. ábra).



3. ábra. A transzmissziós mintavételezés vázlatja: a) IR forrás, b) minta, c) detektor

A detektor által rögzített adatok alapján készül el a transzmissziós spektrum, mely tulajdonképpen a mért értékek közvetlenül történő ábrázolása. Az így létrejövő spektrum az ATR mérésnél használt abszorpciós spektrumhoz hasonlóan a minta kémiai összetételére utal, mivel a különböző molekulák eltérő hullámhosszokon nyelik el az infravörös sugárzást.

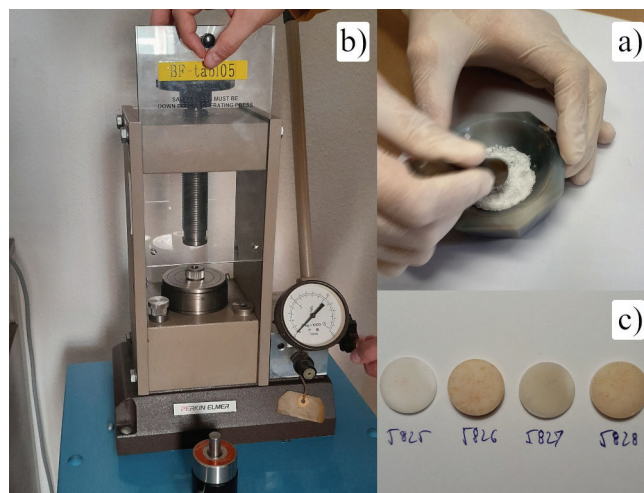
A TR mintavételezés főbb jellemzői, mintaelőkészítési módszerek

Film- vagy fóliaszerű minták esetében a minta a standard mintatartóban közvetlenül a sugárútba helyezhető.

Ha a mintát nem lehet a standard mintatartóba tenni (pl. az állaga miatt), akkor infrában átlátszó tárgylemezek között¹³ helyezik a sugárútba. Távtartó gyűrű¹⁴ segítségével ezzel a módszerrel akár folyadékok vagy – diszpergált fázisban – szilárd anyagok is vizsgálhatók.

A porítható szilárd anyagok mérésének egy klasszikus, mára szintén háttérbe szorult módszere az ún. tabletták mérés, amikor a mérendő anyagot valamilyen alkáli halogeniddel (legtöbbször KBr-rel) együtt achátmozsárban elporítják, majd nagynyomású (~10 tonna) tablettakészítő

géppel tablettává (pelletté) préselik¹⁵, és ezt helyezik (a standard mintatartóban) az optikai útba (6–7. kép).



6. kép. A tablettakészítés lépései: a) a mintát spektroszkópiailag tisztaságú vízmentes KBr-rel porítják, b) a tabletták porított anyagát nyomódúcba helyezik, majd kb. 10 t nyomással vékony tablettává préselik, c) az elkészült (13 mm átmérőjű) tabletták



7. kép. Tablettatartó a transzmissziós modul mintatartójában

¹³ A tárgylemez készülhet kvarcból, teflonból, kalcium-fluoridból vagy más alkáli-halogenidből (pl. NaCl, KBr stb).

¹⁴ Ez általában teflonból készül. A gyűrű belső részét a minta (folyadék vagy szilárd anyagok esetében diszperzió) tölti ki.

¹⁵ Az így készült pellet vastagsága általában 1–2 mm között váltakozik, így egy tabletták elkészítéséhez (a bevizsgálandó anyag mennyiségétől függően) kb. 0,4–0,8 g vízmentes, spektroszkópiailag tisztaságú KBr-re van szükség.

Egy mára szinte teljesen elfeledett mintaelőkészítési módszer, amikor a mintát vékony rétegben spektroszkópiai tisztaságú nehéz paraffinolajjal (ún. Nujollal¹⁶) keverve, szuszpenzió formájában helyezik (infrában átlátszó) tárgylemezek közé. A paraffinolaj spektruma egyszerű, keskeny elnyelési sávokkal (nagyon karakterisztikus csúcsokkal), ezért elég sok olyan anyag vizsgálatánál használhatjuk vivőanyagként, ahol a paraffin elnyelési sávjai nem fedik el a vizsgált anyagét.¹⁷

Alkalmazási terület, előnyök és hátrányok

A TR mintavételezést főként olyan minták esetén alkalmazzák, amelyek elég vékonyak ahhoz, hogy az infra-sugárzás át tudjon rajtuk haladni, például festék- vagy lakkretegek vizsgálatára. Az ATR-hez hasonlóan a TR is jól használható szerves anyagok (pl. lakkok, ragasztók, polimerek) azonosítására, de a jó minőségű spektrumokhoz általában több anyagra van szükség, mint az ATR esetében, különösen olyankor, ha a minta film vagy tablettá formájában áll rendelkezésre. A tablettázás hátránya azonban, hogy a minta visszanyerése (az ATR-rel ellentétben) a gyakorlatban nem valósítható meg. A TR alkalmasabb lehet bizonyos szerves anyagok (pl. sók, fémoxidok) spektrumának rögzítésére, mivel nem korlátozza az optikai szóródás vagy az úthossz problémája, ami az ATR-t érintheti. A TR módszer gyakran tisztább spektrumot ad nagyobb molekulák (polimerek és makromolekulák) esetében is.¹⁸ Az üres pelletre közvetlenül Nujollal felragasztott lakkfilmek alkalmazásával gyűjtött tapasztalatok nem váltották be a módszerhez fűzött kezdeti várakozásokat (4. ábra). A lakkok esetében kézenfekvő kísérletnek bi-

zonyult az üres pelletekre közvetlenül felkent lakkminták vizsgálata, melyek ugyan elfogadható minőségű spektrumokat eredményeztek, azonban ezek gyakorlati haszna jelentéktelen, mivel nem váltják ki az ilyen jellegű mérésekre sokkal alkalmasabb ATR technikát.

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

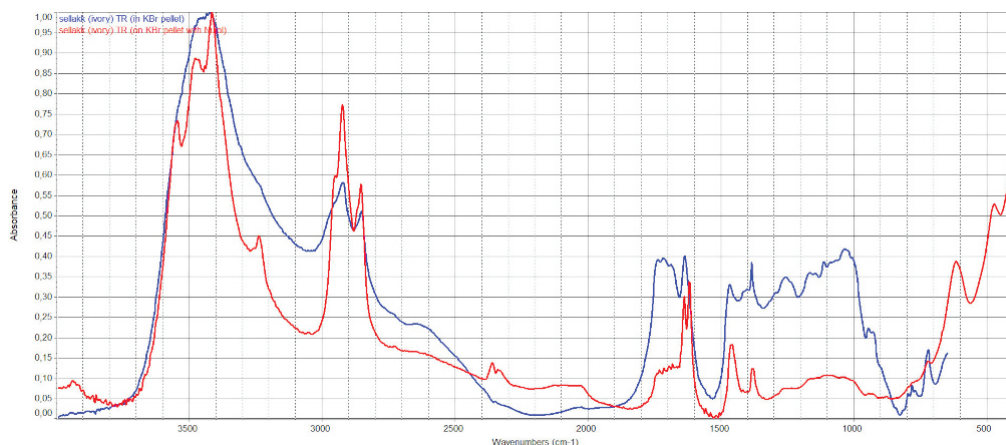
Az SR (Specular Reflection azaz spekuláris reflexió) egy olyan infravörös spektroszkópiai technika, amely a minta felületéről visszaverődő sugarakat használja az IR spektrumok felvételéhez. Ez a módszer különösen alkalmas fényes, tükröződő felületek, például különböző lakkok és bevonatok vagy ilyen felületek szennyeződésein, inhomogenitásának a vizsgálatára (8. kép).

Hogyan működik az SR?

A spekuláris reflexió során az infravörös sugárzást adott szögben¹⁹ a minta felületére irányítják, ami a tükröződő felületről nagyrészt visszaverődik (5. ábra).

A minta bizonyos hullámhosszokon elnyeli a sugárzást, ami a visszavert sugárzás intenzitásának csökkenésében mutatkozik meg.

A visszavert sugárzást rögzíti a detektor. A kapott spektrum a másik két módszerhez hasonlóan képes információt nyújtani a felületi rétegekről és a minta kémiai összetételéről.



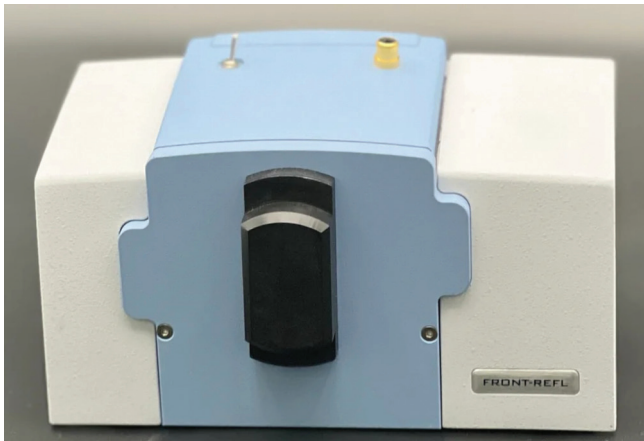
4. ábra. Ivory sellak KBr pelletben (kék spektrum) és Nujollal KBr pellet felületére ragasztva (piros spektrum) a 4000–400 cm^{-1} hullámszám tartományban. A 3400 cm^{-1} környéki nagy, széles sáv a KBr tablettá vízmegkötése miatt keletkezett. Figyeljük meg, hogy a közvetlenül a tablettá anyagában eldörzsölt sellak spektruma (kék) sokkal részletgazdagabb, mint a Nujollal felvett spektrum (piros)

¹⁶ <https://en.wikipedia.org/wiki/Nujol> (2024. 12. 27.)

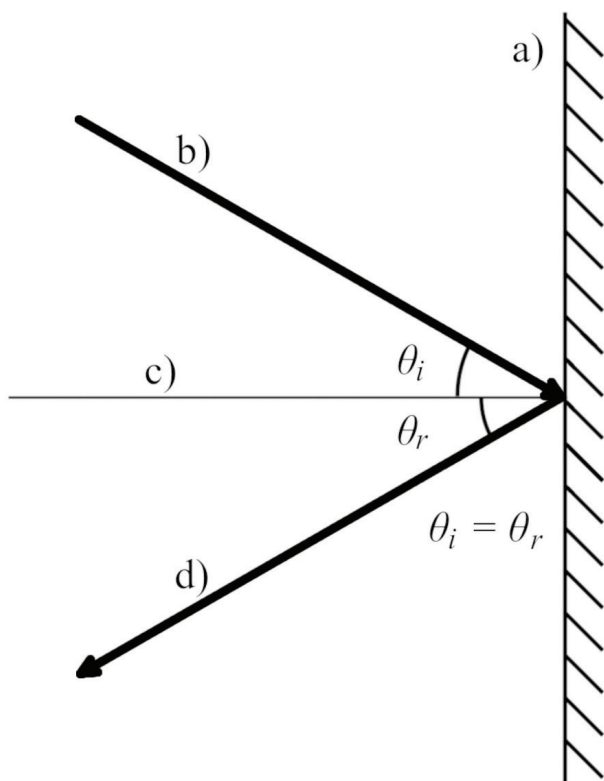
¹⁷ A módszer fénykora az 1950-es 60-as években volt, és bár a 70-es évektől kezdve fokozatosan kiszorították a KBr tabletták, majd később az ATR, Magyarországon még a 80-as években is készültek referenciakönyvtárak ilyen mérésekkel. Ezek a referenciakönyvtárak a hasonló technikával felvett spektrumok esetében közvetlenül is felhasználhatók, de a paraffinolaj spektrumát szoftveres manipulációval utólag is eliminálhatjuk.

¹⁸ Különösen vékony filmek vagy pelletizált minták alkalmazása esetében.

¹⁹ A spekuláris reflexió technika alkalmazása során az IR sugár jellemzően 30–80° közötti szögben éri a mintát. A különböző beesési szögeken történő mérés más és más mélységű információkat adhat a minta felületéről és az alatta lévő rétegekről. A kisebb (30° körüli) szögeket általában inkább felületi elemzésekhez használják, míg nagyobb szögeken (60–80° között) az alsóbb rétegekről származó jelek is erősebben érzékelhetők. Az ALPHA-R A241/DV esetében a beesési szög 30°, fix fókuszávolsággal és 5 mm-es mintavételi átmérővel (amennyiben a minta felülete párhuzamos a készülék frontlapjával). Megjegyzendő, hogy a Bruker a méréshez használt 30GradFocRefl jelű tartozékot más reflexió modulokban (pl. DRIFT) is használja.



8. kép. Reflexiós front modul a referencia sapkával



5. ábra. Spekuláris reflexió: a) tükröződő felület, b) beeső sugár, c) beesési merőleges, d) visszavert sugár. A beeső és a visszavert infravörös sugár beesési merőlegeshez viszonyított szöge egyenlő

Az SR mintavételezés főbb jellemzői, mintaelőkészítési módszerek

A mérés szempontjából kulcsfontosságú a felület minősége és a mérési körülmények (fókusz távolság, a minta felülete és az IR sugár által bezárt szög stb.). A spekuláris reflexió többnyire hatékonyan működik sima, tükröződő felületeken, míg erősen diffúz visszaverődést okozó anyagok esetén gyengébb minőségű spektrumokat eredményezhet.

A spekuláris reflexiós technikával rögzített spektrumok jellege eltér az ATR és TR módszerekkel felvett spektrumoktól, ezért ezeket előzetes manipuláció nélkül nem lehet közvetlenül használni az ATR/TR referenciakönyvtárakban történő kereséshez.²⁰

Alkalmazási terület, előnyök és hátrányok

Műtárgyvédelmi szempontból a technika vitathatatlan előnye, hogy teljesen non-invasív, azaz nincs szükség fizikai mintavételre, a mérés közvetlenül a tárgy felületén történik. Mivel maga az eszköz (pl. tripodra szerelve) hordozhatónak tekinthető, kifejezetten alkalmas lehet olyan in situ vizsgálatokra, ahol egyébként a vizsgálathoz szükséges fókusz távolság és a megfelelő beesési szög biztosítható (9–10. kép). Ez akár a műszer, akár a műtárgy mozgatásával elérhető, de csak sima felületek esetében működik jól.²¹

A megfigyelések alapján a rétegtelenekre felkent lakkminták minőségi analízise meglepően jó eredményeket hozott pl. sellak, dammár gyanta, kolofonium, masztix vagy szandarak esetében (6. ábra). Hasonlóan jó eredmények tapasztalhatók néhány műanyaggal kapcsolatban is.

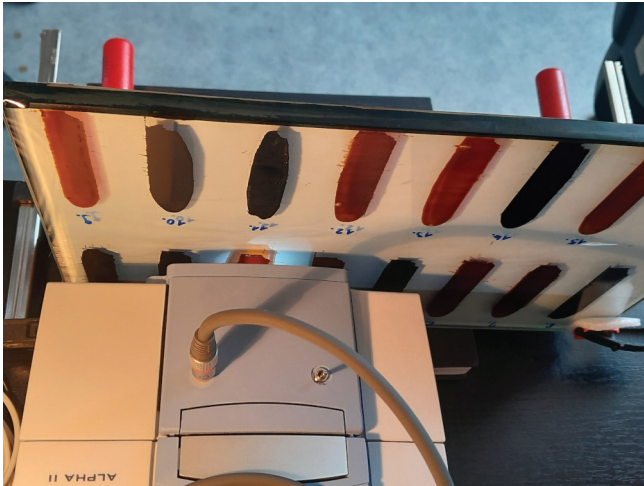
A spekuláris reflexióval készülő spektrumok gyakran tartalmaznak interferenciacsúcsokat („thin-film interference”), amelyek bonyolítják az adatfeldolgozást. Az FTIR technika belül ez a terület a legkevésbé feldolgo-



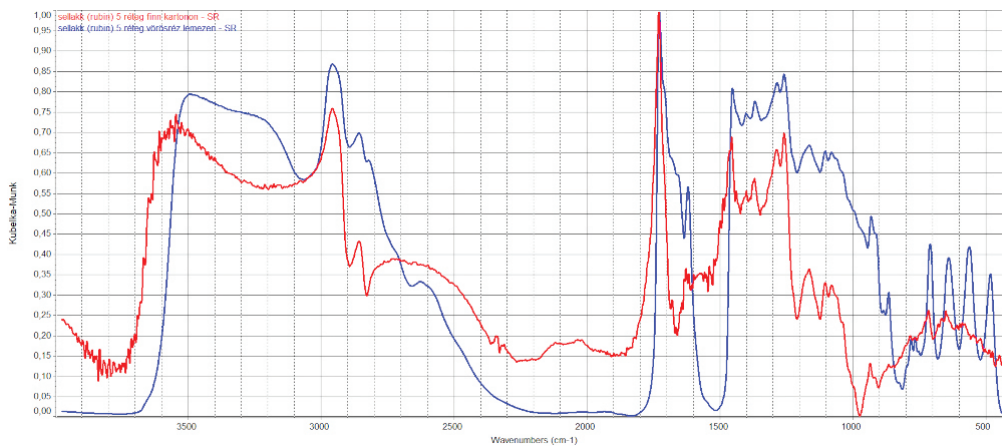
9. kép. Egy Gand & Bernardel hegedű (1890-es évek eleje) hátlapjának reflexiós lakkvizsgálata

²⁰ Ezen különböző matematikai manipulációkkal lehet segíteni. A Bruker általános gyakorlata, hogy diffúz és spekuláris reflexiós méréseknél a Kubelka-Munk spektrális korrekciót alkalmazza az adatfeldolgozás konzisztenciájának biztosítása érdekében. A spekuláris reflexióval mért spektrumok a visszavert sugárzást elemzik, amelyet nehéz közvetlenül abszorbanciává alakítani, mert nem áteresztésen alapulnak, a KM formula azonban lehetővé teszi az abszorpciós együttható kiszámítását a reflexiós adatokból.

²¹ A Bruker kimondottan ajánlja a modul használatát pl. falképek vizsgálatára. Bár közvetlenül nem volt lehetőség más kutatóktól származó mérési eredmények átvételére, a jövőben remélhetőleg nyílik majd alkalom a kutatás tapasztalatainak összehasonlítására és megosztására.



10. kép. Üveglapra felkent japánlakk minták vizsgálata reflexiós technikával



6. ábra. 5 rétegben felkent Ivory sellak spekuláris reflexiós spektrumi finn kartonon (piros) és vörösréz lemezen (kék) a 400–4000 cm^{-1} hullámszám tartományban. Bár a fémlemezre felkent lakkmintha spektruma kevésbé zajos, jól látható, hogy 750 cm^{-1} -től jobbra haladva interferencia jelenik meg. Az ábra ugyanakkor azt is szemlélteti, hogy a relatíve vastag lakkréteg alatti papír hordozó kismértékben torzítja a mért jelet (ami vékonyabb lakkréteg esetében sokkal erőteljesebb is lehet)

zott és rendkívül korlátozott a nemzetközi referenciagyűjtemények elérhetősége (hazai szinten egyáltalán nincs ilyen), és jellemzően ezek is inkább műszerfüggők, ellentétben a másik két mintavételezési módszerrel.

Szoftverismeret

A műszer használatához elengedhetetlen a vezérlést és a kiértékelést biztosító program, az OPUS ismerete és készség szinten történő használata. A műszer vásárlásával együtt az OPUS 8.2-es verzióját kapta meg az egyetem, két alapsomaggal (IR, SEARCH). Bár a legfrissebb verzió jelenleg a 9.0, az Alpha II-es üzemeltetéséhez tökéletesen megfelel a régebbi változat is, fontos azon-

ban megjegyezni, hogy mint minden más IT termék, a spektroszkópos szoftverek is folyamatosan fejlődnek. Akik ilyesmivel foglalkoznak, azoknak nem lankadhat a figyelmük, hiszen sohasem lehet tudni, melyik új kiadás tartalmaz olyan tulajdonságokat, amik nagymértékben leegyszerűsíthetik az egyes munkafolyamatokat. A makrónyelvek használata terén pl. nagy előrelépést jelentett a 8.7-es verzióval bevezetett Python, ami sokkal szélesebb körű felhasználást tesz lehetővé, mint a 8.2 verzióban található VisualBasic.

A mérésekhez és a kiértékeléshez szükséges alapok elsajátítása nem okozhat nehézséget, de megfelelő ismeretanyag birtokában lényegesen többet lehet kihozni a szoftverből, mint amennyit elsőre gondolnánk. A spektrumok kezelésének és a keresési funkcióknak az alapos ismerete jelentősen növeli a hatékonyságot. Emellett elengedhetetlen, hogy a kémiai tudásra és a spektrumok vizuális ismeretére is támaszkodjunk (érdeemes időnként gyakorolni),

mivel csak így érhetjük el a szoftver által kínált lehetőségek teljes kihasználását.

Összefoglalás

Bár az Alpha II nyolc különböző moduljából jelen tanulmány keretei között csak a kutatáshoz szorosabban kapcsolódó három mintavételezési módszer (ATR, TR, SR) egy-egy moduljának a bemutatására kerülhetett sor^{22, 23},

²² Nem esett szó az ún. DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) mintavételezési módot kínáló modulokról. A Diffuse Reflectance vagyis szórt reflexió az a jelenség, amikor a beeső infravörös sugárzás a minta belsejében szóródik, és onnan tér vissza a detektorhoz. Ez különösen porózus vagy porszerű, nem sík felületekkel rendelkező minták vizsgálatára alkalmas, ezért előszeretettel alkalmazták pl. geológiai területen ásványok és egyéb heterogén minták vizsgálatára.

²³ Egy másik – elsősorban mikroszkópiai területen alkalmazott – reflexiós mintavételezési módszer, az ún. transzreflexió. Ez az infravörös spektroszkópia egyik speciális mérési módja, amely az infravörös sugárzásnak a mintán történő áthaladásából és részleges visszaverődéséből származó információt egyidejűleg használja fel. A vizsgálandó anyagból általában ún. kenetet készítenek egy polírozott fém tárgylemezre és ezt he-

ez a három egység nagyrészt lefedi a restaurátori-konzervátori területen jelentkező FTIR műszeres analitikai igényeket. Az ismertetésből megtudhattuk, hogy a három különböző módszer milyen előnyökkel vagy hátrányokkal rendelkezik. Természetesen a jóval kisebb mintaigényű FTIR mikroszkópok²⁴ még kedvezőbb feltételeket kínálnak és a felsoroltakon kívül további mintavételi technikákat is biztosítanak. A kézi műszerek általában megfizethetőbbek és egyszerűbben kezelhetők, de kevesebb funkciót nyújtanak és nem is feltétlenül ugyanazokat a célokat szolgálják. E két kategória között foglal helyet a Bruker Alpha II, mely belépő szintű modell a nagyműszerek világában, mégis inkább kézi eszköznek tekinthető. Kezelése egyszerű, az alapszintű szoftverismeret könnyen elsajátítható, a műtárgyvédelmi terület rendelkezésére álló referenciagyűjtemények folyamatosan gyarapodnak, és ami talán még fontosabb, hogy mi magunk is gyarapíthatjuk ezeket. Az FTIR vizsgálati eljárás lényege, hogy az azonosságot keressük. A referenciakönyvtárak bővítése és az új mérési eredmények megosztása az egész restaurátorközösség számára előnyös lehet.

Szerző ezúton is szeretné megköszönni a Bruker magyarországi forgalmazójának, a FLEXTRA-LAB Kft.-nek a cikk megírásához nyújtott szakmai támogatását.

Képek és ábrák forrása:

A szerző felvételei: 4., 6–7., 9–10.

Internetes forrásból származó szabad felhasználású felvételek: 1–3., 5., 8.

Az ábrákat a szerző készítette.

Hidasi Zsolt

Fa-és bútorrestaurátor-művész

Magyar Nemzeti Múzeum

1088 Budapest, Múzeum krt. 14–16.

Tel.: +36-1-338-2122

E-mail: hidasi.zsolt@mmn.hu

lyezik a mikroszkóp optikai útjába. Az így kapott spektrumok a sima spekuláris reflexiós spektrumoknál sokkal jobb minőségűek (sokkal több információt hordoznak). A két módszer különbségét az ALPHA-R A241/DV moduljával is könnyűszerrel modellezhetjük, ha összehasonlítjuk egy nem tükröződő hordozóra és ugyanannak a lakknak egy polírozott fémlemezre felkent változatáról felvett spektrumait (lásd 6. ábra). Ezt a technikát általában vékony minták, például bevonatok, filmek vagy áttetsző anyagok jellemzésére alkalmazzák.

²⁴ A kutatás keretei között a Bruker Lumos II-es és Vertex 70-hez csatlakoztatott Hyperion 2000-es FTIR mikroszkópok kipróbálására nyílt lehetőség.