

LABORATOR MODERN DE INVESTIGAȚII FIZICO-CHIMICE

Minodora ILIȘIU

Laboratorul *RATHGEN-FORSCHUNGLABOR Berlin* este unul dintre cele mai vechi laboratoare de analize fizico-chimice a obiectelor de artă, el fiind înființat în anul 1881. Sub forma actuală, ca laborator modern de analize, ce deservește toate muzeele din Berlin, funcționează din anul 1974.

Aici se realizează preferențial analize de ceramică, metal și textile. Aparatura cu care este dotat permite însă realizarea tuturor tipurilor de analize ce se efectuează în mod obișnuit asupra probelor din obiectele de artă, iar prin colaborările cu instituțiile specializate din Berlin se poate spune că este acoperită aproape toată gama de analize posibil de efectuat. Dealtfel și proiectele de cercetare în curs de desfășurare o dovedesc prin varietatea temelor abordate.

În continuare voi prezenta dotarea acestui laborator cu explicarea domeniilor de analiză în care acesta își găsește aplicabilitatea, fără a avea pretenția unei expuneri axhaustive a tipurilor de analiză, actualmente aplicate operelor de artă.

1. HPLC

Prima metodă prezentată este *cromatografia în faza lichidă de înaltă performanță (HPLC)*, ce își găsește în principal utilizarea în analiza coloranților textili naturali și pe care am aplicat-o în studiul coloranților vegetali din țara noastră, tema înscrisă în planul de cercetare al Muzeului Satului.

HPLC reprezintă o combinație a metodelor cromatografice și spectroscopice și având încorporat detectorul Dioden-Array prezintă un progres în sensul micșorării timpului de analiză. Aparatul utilizat este un produs Merck-Hitachi.

Aparatura necesară (sistemul cromatografic) constă din: rezervorul de eluent; pompa; dozimetru; precoloana și coloana de separare propriu-zisă; detector și sistem de evaluare.

Principiul metodei este următorul: substanța de analizat se solubilizează într-un solvent sau amestec de solvenți și este introdusă în sistemul cromatografic unde este separată în componente. Separarea are loc în coloană, componentele în conformitate cu proprietățile lor fizico-chimice sunt reținute în mod diferit de faza staționară și părăsesc coloana la durate de timp diferite (sunt "întârziate" în coloană). La ieșirea din coloană sunt detectate și evaluate.

Eluentul utilizat trebuie să fie de o puritate înaltă și degazat, ceea ce se realizează cu ajutorul unei băi de ultrasunete. Compoziția eluentului în cazul nostru este H_3PO_4 (comp.A), pH = 2,7 – 2,8; CH_3OH (comp.B) și este variabilă în timp, pornindu-se de la 70 % A și 30% B, iar după 15 minute se ajunge la 20% A și 80% B, după care, între 15 - 20 minute, se spală coloana, proporția revenind în final la valorile inițiale. Există și alte moduri de lucru; s-au dezvoltat combinații de eluenți pentru diferite tipuri de separare.

Următorul element al aparaturii – *pompa* de tip LaChrom L-7100. Aceasta este o pompă cu piston, cu volum ct. de antrenare a lichidului, debit 0,001 - 10 ml/min., iar domeniul de presiune 0-500 bar. De asemenea, dispune de o unitate de control de gradient integrată ce permite funcționarea ca sistem de gradient cuaternar la presiune joasă sau ca sistem de gradient binar / ternar la presiune mare, gradientul de eluant fiind produs cu o exactitate și reproductibilitate deosebită.

În continuare este prezentat detectorul. Detectorii utilizați sunt de diferite tipuri cum ar fi UV; UV/VIZ; de conductibilitate; de fluorescență. În cazul de față este detector cu set de diode cu următoarele caracteristici: $\lambda = 190 - 800$ nm; sistemul de dispersie a rad.-prisma de cuarț; sursa lum-lampa de deuteriu; set de diode-512 diode rezoluția ± 1 nm. la 254 nm. Practic modul de lucru este următorul: substanța de analizat străbate o cuvă care este iradiată de lumina albă, ce în final este descompusă pe o rețea în culorile spectrale și cade pe o serie de fotodiode. Calculatorul înregistrează la o durată de timp ct. un spectru (aici - 100, 200, -3299 ms).

Sistemul de injecție este astfel construit încât permite introducerea în coloana a unei cantități ct. de probă. Astfel în aparat se injectează un volum de 10 μ l de substanță, dar în coloană pătrund doar 10 μ l, restul se îndepărtează automat când ventilul de injecție se închide. Proba este antrenată de eluent și pătrunde în coloană.

Partea cea mai importantă a sistemului este coloana de separare. Ea conține un material de umplură alcătuit dintr-un strat de particule poroase, compacte. Întârzierea are loc datorită faptului că o substanță dată petrece în coloană mai mult timp decât eluantul. La o bună separare substanțele au în faza staționară durată de ședere suficient de diferite. Întârzierea în faza mobilă este aceeași pentru toate substanțele. Durata de întârziere generală corespunde sumei dintre întârzierea în faza mobilă și cea în faza staționară.

Există o varietate foarte mare de coloane utilizate în HPLC, cu umpluturi diferite și cu aplicabilitate foarte bine direcționată. Ca exemple menționez:

- LiChrosorb^R – gel de silice total poros, iregular;
- LiChrospher^R – gel de silice total poros, sferic;
- Polyspher^R, LiChrogel^R – material suport pe bază de polimer, poros, sferic.

În analiza de față a fost utilizat LiChrosorbRP 18, un derivat de octadecil și s-a lucrat în faze inversate: faza staționară nepolară, iar faza mobilă polară. Dimensiunile coloanei: $\bar{R} = 4$ mm; L = 250 mm; dim. particulelor - 25 μ m.

Funcționarea întregii aparaturii este asistată de calculator, iar interpretarea rezultatelor este deasemenea facilitată de soft-ul de analiză. Pentru identificarea unui colorant este folosit timpul de retenție și spectrul de absorbție. Imaginea obținută pe ecranul calculatorului este un set de date tridimensional timp – λ -absorbție, ce poate fi interpretat în mai multe moduri. Punctele de egală absorbție sunt “legate” corespunzător liniilor unei hărți geografice. Dacă se trasează o paralelă la axa timpului se obține așa-numita *chromatogramă* (abs. = f(t); $\lambda =$ ct.). Alegerea λ este hotărâtor pentru *câte*, respectiv *care* substanțe ale amestecului vor fi vizibile. O paralelă cu axa λ duce la *spectrul de absorbție* (abs.= f(λ); t = ct).

Spectrele corespunzătoare peak-urilor ce apar în diagrama tridimensională se stochează în biblioteca de spectre a aparatului și se pot utiliza în analizele următoare. Rezultatele obținute în studiul ce ni l-am propus sunt prezentate într-o lucrare separată.

2. Microscopie FT-IR

A doua metodă prezentată este microscopia în IR cuplată cu spectrofotometrul FT-IR. Ca domenii de aplicare; analiza compușilor organici din obiectele de patrimoniu atât lianți, vernis-uri, lacuri, cât și a fibrelor și a coloranților naturali. Aparatura este alcătuită din:

- spectrofotometru FT-IR de tip Paragon 1000;
- microscop IR;
- sistem de administrare și evaluare.

Spectrofotometrul este cu dublu fascicul și poate lucra atât cu pastila de KBr, cât și în cuplare cu microscopul. Microscopul permite colectarea de spectre ale unor probe extrem de mici. El combină două sisteme optice, și anume:

- sistemul Perkin-Elmer pentru microscopie în IR;
- microscopul optic de tip Olympus.

Deci în lumina vizibilă obiectul este văzut prin optica obișnuită a microscopului, iar în IR calea optică spre microscop este întreruptă de o oglindă detectoare ce se interpune în fascicul și care îl reflectă spre detector. Detectorul este de tip Mercury Cadmium Telluride (MCT) – detector standard în microscopia IR, ce furnizează spectre cu un bun raport semnal / zgomot de fond. Trebuie răcit cu $N_2(l)$ la 77 K înainte de operare.

Zona din proba căreia i se va înregistra un spectru este delimitată în vizibil și apoi prin trecerea în IR i se înregistrează spectrul. Proba trebuie să aibă o grosime cât mai mică (5-20 μm) pentru a furniza bune detalii și benzi de absorbție nedistorsionate, iar zona de analiză trebuie să fie suficient de largă pentru a da un semnal adecvat; astfel timpul de înregistrare trebuie mărit. Pentru aceasta proba se presează într-o celulă de diamant, iar spectrul diamantului se înregistrează întotdeauna înaintea fiecărei analize ca back-ground.

Deasemenea, întregul sistem este gestionat de calculator. Spectrele se înregistrează în biblioteca de date și se utilizează în analize. Un spectru IR este un fingerprint pentru substanța analizată. Determinări exacte se fac și aici prin comparare de spectre, deci este necesară existența unor standarde.

Dificultăți apar în cazul amestecurilor., atunci când spectrele sunt foarte complexe.

Oricum posibilitatea ce o oferă aparatura de a analiza cantități extrem de mici de substanță este un avantaj demn de exploatat în domeniul nostru de interes.

3. Difracția de raze X

Metoda deja clasică de analiză a compușilor cristalini anorganici, difracția de raze X este în principal utilizată pentru caracterizarea pigmentilor, a ceramicii și a produșilor de coroziune.

Diffractometrul utilizat este un aparat Philips, cu goniometru vertical. Funcționarea este controlată de calculator ce dispune de programe de lucru în funcție de cantitatea de

probă disponibilă. Se lucrează la $U = 30 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ kV}$, cu o viteză a goniometrului de $1,2^\circ/\text{min.}$; domeniul de baleiere $3-73^\circ$. Interpretarea rezultatelor se face prin compararea datelor cu cele aflate în tabele cu substanțe de referință; avantajul metodei fiind furnizarea de informații privind legăturile chimice ale substanțelor și nu doar elementele din probă.

Dificultăți de interpretare apar în cazul cantităților foarte mici în componenta de interes din amestecuri (cum ar fi în cazul probelor pigment / grund).

4. Fluorescența de raze X

Este o metodă ce se aplică frecvent în investigarea compoziției elementare a materialelor anorganice ca: pigmenți, glazuri, ceramica, sticla, metal și constituie o completare utilă a difracției de raze X.

Principiul ei constă în iradierea cu radiație X a probei urmată de evaluarea radiației X secundare remisă de către probă.

Echipamentul prezentat este Oxford ED²⁰⁰⁰ cu tub de argint. Este deasemenea asistat de claculator, al cărui soft oferă o multitudine de posibilități privind analiza probelor, cum ar fi: lucrul la vid pentru decelarea elementelor cu $Z < 20$ sau selectarea numai a anumitor elemente ce pot fi făcute vizibile în funcție de Z ; plasarea de filtre de diferite dimensiuni în fața tubului, modificarea automată a poziției probei în aparat, posibilități de analiză semicantitativă. Rezultatul este dat sub forma unui spectru intensitate, funcție de energie (keV), iar fiecărui peak îi corespunde un element; decelarea elementului făcându-se deasemenea automat prin soft.

Alături de aceste aparate mai sunt disponibile aparaturi specifice:

- *analizei spectrale de absorbție atomică* utilizată în studiul compoziției metalelor;
- *gaz-cromografiei cuplată cu pirolizor (Py-GC)* aplicată în studiul lianților picturali și chihlimbarului.

Prin colaborări externe se realizează analize ca:

- *radiografie de raze X* (cu B.A.M.-Bundesanstalt für Materialprüfung);
- *activare cu neutroni* (cu Hahn Meitner Institut).

După cum se observă, o dotare cât mai variată și la nivelul tehnologiei actuale permite unui singur laborator rezolvarea tuturor problemelor în mod obișnuit ridicate de analiza obiectelor de artă, ca și efectuarea de studii în diverse direcții de interes din domeniu.

Datorită costurilor ridicate de achiziție și întreținere a unei astfel de aparaturi, ea nu este accesibilă în totalitate unui laborator de dimensiuni restrânse al unui muzeu. De aceea este utilă existența unui laborator central ce ar deservei mai multe muzee, ca în exemplul prezentat. Căci este de la sine înțeles că fără aparatură modernă (cu toate costurile implicate) nu se poate pune problema competitivității activității în domeniu.

Iar întrucât problema financiară este cea care ne limitează, o variantă de a o evita pentru un timp este colaborarea cu instituții din România ce posedă aparatură de interes sau colaborări cu laboratoare de profil din străinătate interesate în realizarea unor proiecte comune. Oricum, problema aparaturii este o problemă ce de mult timp se cere rezolvată pentru conectarea activității noastre la circuitul internațional.