

Výzkumná zpráva projektu výzkumu a vývoje

(Ad č. j. NA 3671/2007-12)

„Zpracování postupu na záchranu světlocitlivých archivních dokumentů na skleněné podložce (deskové negativy), jejich ošetření, archivaci (dlouhodobé uložení), zabezpečení a zpřístupnění.“

Výzkumná zpráva projektu
výzkumu a vývoje (Ad č. j. NA 3671/2007-12)

Identifikační údaje:

Vaše č. j. MV-5938-9/VO-1-2008

Kód projektu: VE20072009002

Název projektu: Zpracování postupu na záchranu světlocitlivých archivních dokumentů na skleněné podložce (deskové negativy), jejich ošetření, archivaci (dlouhodobé uložení), zabezpečení a zpřístupnění. (č.j. OKO-136-3/A-2007)

Příjemce účelové podpory: Národní archiv

Právní forma: Organizační složka státu

IČ: 70979821

Adresa/Sídlo: Archivní 4, 149 00 Praha 4

Telefon, fax, e-mail: +0420 974 847 292; +420 974 847 291,
nasekr@nacr.cz

Statutární orgán: PhDr. Eva Drašarová, CSc., ředitelka

Bankovní spojení: ČNB, Praha 1, pobočka 701,
č. ú. 19-7104-881/0710

Odpovědná osoba: PhDr. Emilie Benešová, tel. 974 847 412,
fax 974 847 214, e-mail: emilie.benesova@nacr.cz

Datum a místo: 26. dubna 2010, Praha

Jméno a podpis statutárního orgánu:

PhDr. Eva Drašarová, CSc.
ředitelka Národního archivu

Jméno a podpis odpovědné osoby:

PhDr. Emilie Benešová
vedoucí 8. oddělení Národního archivu

Výzkumná zpráva projektu

„Zpracování postupu na záchranu světlocitlivých archivních dokumentů na skleněné podložce (deskové negativy), jejich ošetření, archivaci (dlouhodobé uložení), zabezpečení a zpřístupnění.“

Obsah

Část A – Restaurování a konzervace skleněných negativů

1. Teoretická část	14
1.1 Charakterizace druhů skleněných deskových negativů (<i>Štěpánka Boryšková</i>)	
1.2 Charakterizace skleněné podložky (<i>Dana Rohanová, Linda Mišková, Michal Ďurovič</i>)	
1.3 Poškození obrazové strany (<i>Bronislava Bacílková, Štěpánka Boryšková</i>)	
1.4 Metody restaurování a konzervace skleněných deskových negativů (<i>Bronislava Bacílková, Blanka Hnulíková, Štěpánka Boryšková</i>)	
1.5 Úpravy obrazové strany (<i>Štěpánka Boryšková</i>)	
1.6 Instrumentálně-analytické metody používané při studiu fotografického materiálu a jeho degradace (<i>Hana Paulusová, Miroslava Novotná</i>)	
1.7 Dlouhodobé ukládání skleněných deskových negativů a vystavování (<i>Lucie Poláková, Michal Ďurovič, Štěpánka Boryšková</i>)	
2. Experimentální část	149
2.1 Využití některých instrumentálně-analytických metod pro studium stavu skla deskových negativů (<i>Miroslava Novotná, Linda Mišková, Michal Ďurovič</i>)	
2.2 Studium některých postupů „chemického“ restaurování (<i>Jiří Petera, Hana Paulusová</i>)	
2.3. Studium metod čištění skleněných deskových negativů organickými rozpouštědly	
3 Praktická část	231
3.1 Vypracování obrazového atlas poškození negativů na skleněné podložce (<i>Blanka Hnulíková, Štěpánka Boryšková</i>)	
3.2 Restaurování a konzervace želatinových skleněných deskových negativů – praktické ověření vybraných metod a postupů (<i>Blanka Hnulíková, Štěpánka Boryšková</i>)	

Část B – Archivní zpracování

1. Úvod do problematiky	250
(<i>Emilie Benešová</i>)	
2. Prvky popisu analogových fotografických dokumentů – archiválií	262
(<i>Emilie Benešová</i>)	
3. Výklad pojmů	286
(<i>Emilie Benešová</i>)	
4. Způsoby archivního popisu fotografických dokumentů užívané v některých evropských pamět'ových institucích. Příklady, analýzy, srovnání	297
(<i>Pavel Baudisch</i>)	

5. Soupis použité a související literatury	366
<i>(Pavel Baudisch, Emilie Benešová)</i>	

Část C – Digitalizace skleněných desek

1. Technologie šetrného (bezdotykového) způsobu reprodukce skleněných desek	378
<i>(Jiří Stupka)</i>	
2. Manuál pro obsluhu zařízení určeného k šetrné reprodukci skleněných negativů vysoké historické hodnoty	390
<i>(Martin Hrubeš, Eva Tamchynová)</i>	

Část D – Postup ukládání digitalizovaných dat, jejich uchování a zpřístupnění

1. Základní předpoklady digitalizace	402
<i>(Jiří Bernas)</i>	
2. Obecná doporučení pro workflow	402
<i>(Jiří Bernas)</i>	
3. Identifikace pořizovaných obrázků	404
<i>(Jiří Bernas)</i>	
4. Popis obrázků – metadata	404
<i>(Jiří Bernas)</i>	
5. Uchování	406
<i>(Jiří Bernas)</i>	
6. Zpřístupnění	409
<i>(Jiří Bernas)</i>	

Část E – Resume

<i>(Emilie Benešová, Jiří Bernas, Michal Ďurovič)</i>	416
---	------------

Výzkumná zpráva projektu

„Zpracování postupu na záchranu světlocitlivých archivních dokumentů na skleněné podložce (deskové negativy), jejich ošetření, archivaci (dlouhodobé uložení), zabezpečení a zpřístupnění.“

Úvod

Úvod

V roce 2007 předložil Národní archiv návrh na řešení projektu č. j. OKO-136-3/A-2007

„Zpracování postupu na záchranu světlocitlivých archivních dokumentů na skleněné podložce (deskové negativy), jejich ošetření, archivaci (dlouhodobé uložení), zabezpečení a zpřístupnění.“

Výzkumný projekt byl od počátku postaven na spolupráci odborníků různých profesí tak, aby bylo možné zpracovat celou problematiku **zpřístupnění** archivních dokumentů. Termín zpřístupnění¹ v sobě obsahuje nejen celý soubor činností počínaje vlastní akvizicí dokumentu, evidencí, restaurováním, pořádáním, inventarizací atd. až po jeho poskytnutí badatelské veřejnosti, ale zároveň je také vyjádřením nutnosti vzájemné mezioborové spolupráce a v tomto smyslu jde nad rámec vlastního oboru – archivnictví. Lze tedy konstatovat, že v oblasti archivnictví jde o první projekt, na němž se spolupodíleli restaurátoři, archiváři, fotografové, informatiči a pokusili se navrhnout komplexní řešení pro **zpřístupnění fotografických archiválií**, především skleněných negativů.

¹ V uvedeném smyslu byl termín „zpřístupnění“ na náš návrh přijat kolegiem, které se zabývá problematikou tvorby „Základních pravidel pro zpracování archiválií“ a název projektu byl změněn na „Základní pravidla pro zpřístupnění archiválií“ (jednání ze dne 19. 4. 2010).

Výzkumná zpráva je rozdělena do několika částí:

První část (A) je věnována problematice restaurování skleněných negativů, které nejen díky podložce náchylné k poškození, ale také díky světlocitlivé vrstvě, patří mezi nejohroženější archiválie. Vzhledem k tomu, že s restaurováním a konzervováním tohoto druhu fotografického materiálu nebylo v České republice mnoho zkušeností, soustředili jsme se především na shromáždění literárních údajů o skleněných negativech, mechanismech jejich poškození, metodách konzervování a restaurování, způsobech a materiálech vhodných pro dlouhodobé uložení a vystavování. Některé vybrané restaurátorské a konzervátorské postupy byly následně ověřeny v restaurátorské praxi. Pro jednoznačnou identifikaci jednotlivých druhů poškození, s nimiž se mohou setkat nejen restaurátoři, ale i archiváři nebo kurátoři fotografických sbírek, byl vypracován **Atlas typických poškození fotografických negativů na skleněné plošce**, který bude dále doplňován. Důležitou součástí této části projektu bylo vypracování literární rešerše týkající se využití instrumentálně-analytických metod pro analýzy a identifikaci základních látek používaných při přípravě, lakování a retušování skleněných negativů. Ve spolupráci s Centrálními laboratořemi Vysoké školy chemicko-technologické v Praze byl učiněn pokus o využití Ramanovy spektroskopie (doplněné o informace o chemickém složení skla stanovené rentgenfluorescenční spektrometrií) pro nedestruktivní stanovení aktuálního stavu skleněné podložky. V experimentální části byly studovány některé postupy „chemického“ restaurování uváděné v odborné literatuře a metody čištění.

Část druhá (B) obsahuje kromě kapitoly „Výklad pojmů“ metodiku archivního zpracování se zdůvodněním každého kroku. Prvky archivního popisu jsou voleny tak, aby bylo možné je využít při dnes již ve světě běžně užívaném úrovněm zpracování archiválií (archivní soubor – série – podsérie – jednotlivina). Některé prvky

doporučujeme používat povinně, ostatní jsou nepovinné a záleží na archiváři, které z nich zvolí, přičemž použití jednotlivých prvků popisu závisí na zvolené úrovni archivního zpracování. Součástí kapitoly jsou překlady a komentáře některých mezinárodních standardů a metodických materiálů, z nichž jsme především čerpali inspiraci a cenné informace. Respektování mezinárodních standardů by mohlo být zárukou možnosti mezinárodní a mezioborové výměny dat.

V současné době jsou archivní obcí diskutována Základní pravidla pro zpřístupnění archiválií, jejichž součástí se stane i připravená metodika archivního zpracování fotografických dokumentů, která po odborné diskusi a následném schválení se snad stane závaznou.

Třetí část (C) se zabývá pořizováním reprodukcí skleněných desek, jejichž fyzický stav je již velmi špatný a jejich další využívání by vedlo k naprosté destrukci. Volba vhodné metody nebyla jednoduchá. Proběhla řada diskusí týkajících se například způsobu nasvícení nebo velikosti výsledných souborů, kdy bylo potřeba důkladně zvážit na jedné straně požadavky fotografů na získání maximálního množství obrazových dat a na druhé straně snahu informatiků minimalizovat nároky na kapacitu ukládacích médií. Navrhované řešení je variabilní a do značné míry se dá přizpůsobit novým trendům. Po zpracování podrobného manuálu pro obsluhu zařízení jsme v únoru 2010 zahájili zkušební provoz šetrné reprodukce/digitalizace skleněných negativů.

Další část zprávy (D) se zabývá obecnými problémy digitalizace, ukládáním a uchováním dat, řeší problematiku popisu obrazových dat i volby vhodných ukládacích prostředků. Vzhledem k tomu, že Národní archiv neměl k dispozici nástroj pro prezentaci dat, byla v rámci projektu vytvořena aplikace, která umožní získaná obrazová data snadno zpřístupnit. Aplikace je založena na otevřených řešeních a při její tvorbě jsme se snažili o co nejmenší závislost na softwarových a hardwarových platformách. Aplikace se nesnaží konkurovat velkým uceleným informačním systémům, ale je cílena na digitalizační projekty, jejichž řešitelé nemají k dispozici ucelený informační systém. Aplikace je pro zájemce dostupná na adrese <http://digi.nacr.cz/grant8>. Zde si zájemce může on-line vyzkoušet práci s aplikací a zároveň má k dispozici zdrojový kód a dokumentaci.

V části Resumé (E) jsme se pokusili nastínit další možnosti využití výsledků výzkumu a **poslední část zprávy (F)** tvoří nezbytné přílohy shrnující informace o vykonaných pracovních cestách², rekapitulující hospodaření s finančními prostředky v průběhu řešení projektu a informující o řešitelích projektu.

² Cestovní zprávy v plném znění jsou dostupné na <http://digi.nacr.cz/grant8>

V Praze dne 20. dubna 2010

PhDr. Emilie Benešová
odpovědný řešitel projektu

Výzkumná zpráva projektu

„Zpracování postupu na zachranu světlocitlivých archivních dokumentů na skleněné podložce (deskové negativy), jejich ošetření, archivaci (dlouhodobé uložení), zabezpečení a zpřístupnění.“

část A

Restaurování a konzervace skleněných negativů

1 Teoretická část

1.1 Charakterizace druhů skleněných deskových negativů

(Štěpánka Borýšková)

1.2 Charakterizace skleněné podložky

(Dana Rohanová, Linda Mišková, Michal Ďurovič)

1.3 Poškození obrazové strany

(Bronislava Bacilková, Štěpánka Borýšková)

1.4 Metody restaurování a konzervace skleněných deskových negativů

(Bronislava Bacilková, Blanka Hnulíková, Štěpánka Borýšková)

1.5 Úpravy obrazové strany

(Štěpánka Borýšková)

1.6 Instrumentálně-analytické metody používané při studiu fotografického materiálu a jeho degradace

(Hana Paulusová, Miroslava Novotná)

1.7 Dlouhodobé ukládání skleněných deskových negativů a vystavování

(Lucie Poláková, Michal Ďurovič, Štěpánka Borýšková)

2 Experimentální část

2.1 Využití některých instrumentálně-analytických metod pro studium stavu skla deskových negativů

(Miroslava Novotná, Linda Mišková, Michal Ďurovič)

2.2 Studium některých postupů „chemického“ restaurování

(Jiří Petera, Hana Paulusová)

3 Praktická část

3.1 Vypracování obrazového atlas poškození negativů na skleněné podložce

(Blanka Hnulíková, Štěpánka Borýšková)

3.2 Restaurování a konzervace želatinových skleněných deskových negativů – praktické ověření vybraných metod a postupů

(Blanka Hnulíková, Štěpánka Borýšková)

4. Příloha

Obrazový atlas poškození negativů na skleněné podložce

(Blanka Hnulíková, Štěpánka Borýšková)

1.1 Charakterizace druhů skleněných deskových negativů

1.1.1. Albuminové skleněné negativy[1,2,3]

V roce 1847 představil Niépce de Saint-Victor na zasedání francouzské Akademie věd fotografické negativy na skleněné podložce. Citlivé soli zkoušel k povrchu skla fixovat různými roztoky – škrobem, želatinou, vaječným bílkem – albuminem. Roztok albuminu se nakonec projevil jako nejvhodnější fixativum.

Tyto negativy měly výrazně lepší rozlišovací schopnost než negativy na papírové podložce, které se v této době běžně používaly. Až do roku 1848 zkoušel N. de Saint-Victor zlepšovat fotocitlivost těchto materiálů, které do této doby byly vhodné především pro reprodukce malířských děl, prozatím nebyl tento proces vhodný pro snímání portrétů – doba expozice ve stínu trvala kolem pěti minut. Až v roce 1850 se dosáhl zlepšení citlivosti těchto materiálů a dokázal vyfotografovat měsíc a slunce.

I přes veškeré pokroky byl tento proces velmi zdoluhavý a své uplatnění našel především v krajinářské fotografii. Doba používání toho procesu trvala asi patnáct let.

Technologie přípravy

Albuminový roztok se připravoval z vaječných bílků, které byly ušlehané do hutné konzistence. Ušlehaný albumin se nechal odstát a zkapalněná část se slila, po této operaci se do albuminu přidal 10 % vodný roztok obsahující jodid amonný, bromid draselný a jodid. Tento roztok se svou konzistencí podobal arabské gumě, proto dobře přiléhal k připravené skleněné podložce. Roztok se nanášel ve stejnoměrné vrstvě ještě nezcitlivěný na sklo, které muselo být dokonale čisté. Po zaschnutí se deska zcitlivovala v temné komoře tím, že se ponořila do roztoku dusičnanu stříbrného s přídavkem kyseliny octové.

Zcitlivěné negativy musely být exponovány maximálně do tří až čtyř dnů. Doba expozice se pohybovala od 5 – 30 minut.

Vyvolávací proces

Obraz byl vyvolán v roztoku kyseliny gallové s přídavkem kyseliny pyrogallové rozpuštěné v alkoholu. Poté co se objevil ještě neprokreslený obraz byl negativ ponořen do druhé vyvolávací lázně – 3% vodný roztok dusičnanu stříbrného. Tento proces se mohl několikrát opakovat, až do dosažení požadované intenzity obrazu. Po této aplikaci následovalo praní a ustalování. Ustalující lázeň byla tvořena 12 – 15% vodným roztokem thiosíranu sodného. Následovalo závěrečné praní.

Tento fotografický proces byl doprovázen mnohými obtížemi při praktické realizaci: použitá skleněná podložka musela být dokonale čistá, při nanesení albuminového roztoku vzhledem k relativně dlouhé době k zasychání docházelo k ulpívání nečistot na povrchu, příliš dlouhá doba expozice.

Identifikace

Tyto negativy se vyznačují lesklým povrchem citlivé vrstvy a to i bez aplikace laku, který se v této době ještě na negativní materiály systematicky nepoužíval. Tonalita těchto negativů mohla být od oranžové

barvy až po olivově zelenou, záleželo na použité vyvolávací látce.

Tento proces se ve sbírkách vyskytuje zřídka.



Obr. 1 Soudobý albuminový negativ



Obr. 2 Průřez albuminovým negativem

1.1.2. Kolódiové skleněné negativy [4,5,6]

„Mokrý“ kolódiový proces

Název „mokrý“ vychází z podstaty procesu, jímž bylo vyvolávání a exponování za „mokra“. Vynálezcem byl v roce 1851 Angličan F. Scott Archer. Z těchto negativů se kopírovalo na slaný a později na albuminový papír. Tento proces se používal až do roku 1871, kdy jej nahradily suché desky.

Technologie přípravy

Příprava desky měla několik etap:

- čištění skleněné desky
- nanesení vrstvy kolódia s obsahem jodidu a bromidu
- zcitlivění v roztoku dusičnanu stříbrného
- expozice
- vyvolání v kyselině pyrogallové nebo vývojkou se síranem železnatým
- ustalování v thiosíranu sodném.
- praní
- lakování, případně retušování.

Nejdůležitější a také nejkomplikovanější pro práci fotografa bylo, že v období mezi přípravou desky a vyvoláním nesměla deska zaschnout.

Modifikace

Za modifikaci tohoto procesu lze považovat některé techniky přímého pozitivu tzv. Ambrotypie.

Suchý kolódiový proces

Po vynálezu mokrého kolódiového procesu se velké úsilí soustředilo na to, jak prodloužit trvanlivost desky a také, jak chránit desku po expozici, aby se zabránilo jejímu úplnému vyschnutí. Fotografové se zvláště zajímali o látky, které by bylo možné použít k omezení dehydratace desky, jelikož deska po vyschnutí nemohla přijímat roztoky

vývojky a ustalovače. Látky, které se za tímto účelem byly, zkoušeny jsou – kasein, želatina, glycerin, pivo, kofein, morfiu, ale i šťáva z malin. Těmto pokusům se přezdívalo „kulinářská fotografie“.

V roce 1855 zavedl J. M. Taupenot ještě další ochrannou vrstvu, a to vrstvu albuminovou. Tyto desky měly mít trvanlivost, až několik týdnů. Další metodu uvedl Richard Hill Norisse, který začal v roce 1860 komerčně vyrábět suché kolódiové desky pod názvem Extra Quick Dry Plates, tyto desky měly údajně trvanlivost až jeden rok.

Komerční výrobou bylo docíleno výrazného zlevnění těchto negativních materiálů.

Identifikace

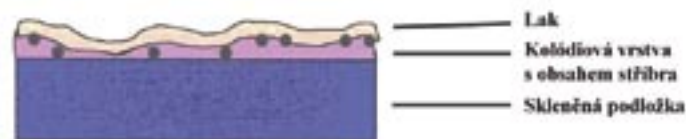
Kolódiové negativy jsou od želatinových dobře rozpoznatelné krémově žlutým zabarvením. Dalším znakem mohou být silnější podkladová skla, než jaká se používala později v éře negativů želatinových.

Při ruční přípravě těchto desek mohlo dojít k různým odchylkám například v různé tloušťce kolódiové vrstvy, nebo odchylky v nanesení laku technice rovnoměrnosti. Často jsou dobře viditelné retuše.

Negativy připravené podle Taupenota mají velmi často zrnitý povrch a vyznačují se nízkou adhezí ke skleněné podložce.



Obr.3 Negativ s kolódiovou citlivou vrstvou



Obr. 4 Průřez kolódiovým negativem

1.1.3 Želatinové skleněné negativy [7,8,9]

V roce 1871 publikoval R. L. Maddox v The British Journal of Photography svoji stat' o vytvoření obrazu pomocí želatiny obsahující bromid stříbrný. Tento proces byl v praxi málo používaný, jeho nevýhodou byla nízká citlivost ke světlu. Zvrat nastal až v roce 1878, kdy C. H. Bennette našel prostředek jak zvýšit světlocitlivost těchto materiálů a tím umožnil i jejich industriální výrobu.

Želatinové negativní materiály se používaly od roku 1878 do roku 1940.

Technologie přípravy

Želatina, jako nosič světlocitlivých látek, se osvědčila díky svým po-

živým vlastnostem, kdy mikrokristaly halogenidů stříbra jsou udržovány v jemně rozptýlené formě a jejich prostorové rozložení je dobře fixováno k podložce, aniž by docházelo k jejich shlukování.

Pro tento postup musela být želatina přečištěna a zbavena mastných látek.

Příprava světlocitlivé vrstvy

Existují dva typy emulzí:

1. želatinová emulze s bromidem stříbrným – v této emulzi byl bromid stříbrný vysrážen přímo v želatině. Tohoto vysrážení bylo dosahováno reakcí mezi dusičnanem stříbrným a bromidem draselným nebo amonným. Tyto látky byly rozpuštěny ve vodném roztoku a byly přidány do želatiny. V průběhu praní, díky své rozpustnosti, byly odstraněny přebytečné reaktanty (dusičnan stříbrný, bromid draselný nebo amonný) a zároveň vedlejší produkty reakce (dusičnan draselný nebo amonný). Zvýšení citlivosti bylo dosahováno přidáním amoniaku a zahřátím emulze na teplotu 100°C po dobu 30 minut. Po této operaci byla emulze nanášena na naprosto čisté sklo, které v závěrečné fázi bylo čištěno křemičitanem sodným. Po zaschnutí byla použitelnost negativu několik měsíců.

2. želatinová emulze s chloridem stříbrným – místo bromidu stříbrného zde byl použit chlorid stříbrný, tento typ emulze se vyznačoval nízkou citlivostí. Skleněné negativy s touto emulzí měly velmi tenkou a velmi transparentní světlocitlivou vrstvu, proto byly často používány jako diapozitivy.

Nejvíce rozšířené byly negativní materiály s bromidem stříbrným. Během vyvolání se obraz u tohoto procesu tvořil v hloubce vrstvy, oproti mokrému kolódiovému procesu, kde byl obraz tvořen pouze na povrchu vrstvy.

Typy používaných vývojek:

1. První používané vývojky byly organokovové – šťavelan železitý.

2. Organické vývojky – kyselina pyrogallová. Od roku 1880 se začal, jako vyvolávací látka, používat hydrochinon. Tato chemikálie se běžně používá i v moderních vyvolávacích lázních, současně se začal také používat parafenylendiamín. V roce 1889 navrhli bratři Lumiérové, jako vyvolávací látky pyrokatechin a hydramin, které se staly součástí komerčních vývojek. Jedněmi z nejúspěšnějších chemikálií v komerčních vývojkách, které se používají dodnes, jsou metol (objevený v roce 1891) a glycin, tyto chemikálie podávají neutrální obraz s dobře podanou škálou šedé.

Po vyvolání byla deska ponořena do 5 % roztoku kamence chromitého, který měl zesíťovat želatinu. Ustalování těchto negativních materiálů se provádělo v thiosíranu sodném.

Často se také prováděly různé úpravy negativů, jak zesilování a zeslabování obrazu. Pro zesilování obrazu se nejčastěji používal – bromid měďnatý a jodid rtuťnatý

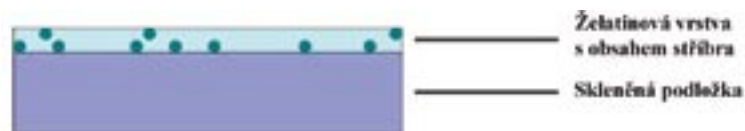
Pro zeslabení obrazu - kyanid draselný, manganistan draselný, atd. Pro ochranu před atmosférickými vlivy a mechanickým poškozením byl na citlivou vrstvu nanášen stejný lak, jako u kolódiových negativů.

V současnosti používané vyvolávací lázně mají vždy alkalickou hodnotu pH a obsahují sulfid sodný, který podporuje účinek vyvolávací látky a také má antioxidační účinky.

Identifikace

Želatinové negativy na skleněné podložce se vyznačují tenčí skleněnou podložkou (cca 1 – 2mm). Tonalita u těchto materiálů je na rozdíl u kolódiových negativů ve stupních šedé a černé barvy.

Obr. 5 Průřez želatinovým negativem



Obr. 6 Negativ s želatinovou citlivou vrstvou

Literatura ke kap. 1.1

1. REILLY, J. Care and Identification of 19th century photographic prints. Rochester: Eastman Kodak Company, 1986.
2. AUBENAS, S. Gustav Le Gray 1820–1884. Paris: Bibliothèque National de France, 2002.
3. CALRK, S. The Conservation of Wet Collodion Positives. In: Studies in Conservation, 1998, 43.
4. LAVÉDRINE, Bertrand. Le négatif à l'albumine (1847–1860). In: (re)Connaitre et Conserver les photographies anciennes, 2007, p. 244.
5. VALVERDE, María Fernanda. Collodion Glass Plate Negatives str. 9–14. In: Photographic Negatives: Nature and Evolution of Processes. 2005.
6. CAMELS H. – CLERC L. P. Les procédés au collodion humide, Paříž: Le Procédé, 1905.
7. LAVÉDRINE, Bertrand. Le négatif au collodion (1851–1885). In: (re)Connaitre et Conserver les photographies anciennes, 2007, p. 248.
8. VALVERDE, María Fernanda. Gelatin Dry Plate Negatives str. 9–14. In: Photographic Negatives: Nature and Evolution of Processes. 2005.
9. LAVÉDRINE, Bertrand. Le négatif au gélatinobromure d'argent

(1878–1840). In: (re)Connaitre et Conserver les photographies anciennes, 2007, p. 254.

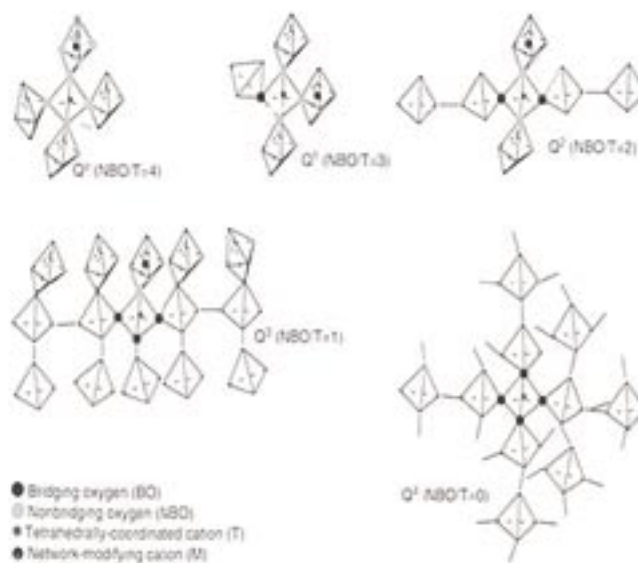
1.2 Charakterizace skleněné podložky

Použití skla ve fotografii se datuje do roku 1847 (jako sklo podložní) a ještě dříve (1839) se pravděpodobně využívalo jako sklo krycí. Sklo se používalo ve formě tenkých tabulek buď jako ochranný materiál (krycí sklíčko) na daguerrotypii nebo jako nosič světlocitlivé vrstvy (kolódiové, želatinové, albuminové) negativu. [1]

Struktura skla

Sklo je amorfní látka. Její základní strukturu tvoří tetraedry SiO_4 . Úhel sevřený atomem křemíku dvěma atomy kyslíku je $109^\circ 28'$ a délka vazby Si-O se obvykle udává 1,60 Å. Jednotlivé tetraedry SiO_4 se mohou vzájemně spojovat a tak vytvářet trojrozměrnou strukturní síť. Tetraedry bývají propojovány přes vrchol nikoli přes hranu nebo plochu. Velikost vazebního úhlu Si-O-Si mezi jednotkami SiO_4 se pohybuje v širokém intervalu od 120° do 180° s maximem při $\sim 144^\circ$. [2]

Kyslíkový atom, který spojuje dva tetraedry SiO_4 , se nazývá můstkový kyslík (BO-bridging oxygen). Kyslíkový atom, který se váže k atomu křemíku a nespojuje tetraedry SiO_4 , je nazýván nemůstkovým kyslíkovým atomem (NBO-nonbridging oxygen). Ve struktuře skla se dále vyskytují atomy kyslíku, které se neváží k atomu křemíku, bývají označovány jako volné kyslíkové aniony (FO-free oxygen).



Obr. 1 Schematické znázornění různých spojení tetraedrů SiO_4 ve struktuře skla. Převzato z ref. [3]

Přídavkem alkalických kationtů se modifikovaly některé vlastnosti skla (například teplota tání), proto jsou nazývány modifikátory. Kovy alkalických zemin (vápník, hořčík, baryum) naopak sklo stabilizují proti změnám, proto jsou nazývány stabilizátory. Olovo účinkuje jako modifikátor, ale i jako stabilizátor. Barva skla je ovlivňována přídavkem iontů mědi, železa nebo manganu. Přidané kationty rozrušují vazbu Si-O výměnou křemíkových atomů, což vede ke vzniku „nezavebných kyslíkových atomů“ ve struktuře skla. [4] To odpovídá představě, že s rostoucí koncentrací alkalických kationtů ve skle klesá rozdíl v délce vazeb Si-NBO a Si-BO z důvodu depolymerizace křemičité sítě. [5]

1.2.1 Vývoj technologie výroby tabulového skla

Technologie výroby tabulového skla se vyvíjela od ručního foukání skla do válců, přes technologii lití na podložku s následným uhlazením povrchu, technologií tažením na tažných strojích typu Owens nebo Fourcault až po technologii Float (plavení na cínové lázni).[6]

Přibližně na počátku 10. století vznikl nový způsob tvarování nových skel-ručním foukáním. Přes složitost se zachoval do jisté míry až do poloviny minulého (dvacátého) století. Tato tvarovací technika používá sklářské píšťaly k zhotovení skleněných desek. Na píšťalu se nabírá značné množství skloviny a vyfukuje se baňka, která se foukáním a máváním píšťaly postupně prodlužuje na válec. Úplně vyfouknutý válec se otvírá na konci odvráceném píšťale nůžkami a dalším opatrným máváním vzniká válec uzavřený pouze na jedné straně. Takto upravený válec se nechá vychladnout a žhavou skleněnou nití se opukávají oba jeho konce. V další fázi se rozřízne podél délky pláště, potom znovu zahřeje, až je sklovina opět tvárná a konečně narovná na šamotové desce ve zvláštní vyrovnávací peci. Ploché desky, které vznikly tímto způsobem oklikou přes válec, se řádně chladí a může se jich používat k určenému účelu. Tvarování plochého skla bylo neustále sledováno a zdokonalováno. V posledních letech 19. století bylo běžné vyfouknout válce délky 1 m, s obvodem též asi 1 m a tloušťkou stěny asi 1,5 mm. [7]

Snaha o technický pokrok a nedostatek kvalifikovaných pracovníků, směřovala k mechanizaci a zlevnění práce foukačů. Prvním pokusem byl způsob Němce Sieverta, kdy je sklovina foukaná tlakovým vzduchem a tvar válce se zachovává. Tento stroj nepracoval ještě plně automaticky a byly vyvinuty pouze tři stroje, z nichž jeden byl instalován v letech 1906-1908 v Bílině ve sklárně Engels. V době dokončení tohoto způsobu byla v Americe zavedena dokonalejší metoda mechanického foukání skleněných válců podle Lubberse. Na rozdíl od Sievertova návrhu není válec jen foukán, nýbrž tažen z vytápěné pece. Způsob výroby skleněných válců podle Lubberse byl provozován ve sklárně v Třemošné.

Až v roce 1902 byl belgickým vynálezcem Fourcaultem přihlášen patent na nový mechanický způsob tažení plochého skla, tažení skleněného pásu, vertikálně přímo z pánve. Fourcaultovi se podařilo vyřešit problém se udržení stálé šíře skla pomocí šamotového tělesa opatřeného uprostřed štěrbinou, tzv. výtlačnice. Teprve v roce 1914 byl projeven zájem ze strany belgického, německého a rakouského průmyslu o postavení zkušebního agregátu a před první světovou válkou se podařilo zahájit pokusnou výrobu. Způsob strojního tažení plochého skla podle Fourcaulta se rozšířil rychle po celé Evropě a v roce 1966 se ho, i když ve značně zdokonalené formě, používá v průmyslovém měřítku ve většině evropských států a v mnoha zemích zámořských.

Původcem dalšího způsobu mechanického tažení plochého skla byl Američan Irwing Colurn, který hledal jinou cestu udržení stálé šíře skleněného pásu než Fourcault. Konečného řešení se podařilo dosáhnout pomocí válečkových držáků okrajů, chlazených vodou, a kromě toho tažením z volné hladiny přes celou šíři tažné komory. Přitom se mohla opět uplatnit snášivost viskózní skloviny k šamotovému

materiálu. Tento způsob tažení se všeobecně označuje jako Libbey-Owensův systém tažení.

Další způsob tažení skla vznikl v letech po první světové válce. V roce 1928 byla v Americe zahájena výroba tažení způsobem Pittsburg a v roce 1930 i v Evropě. Základní myšlenkou bylo spojit výhody předchozích způsobů výroby skla. Byl převzat způsob tažení skleněného pásu z volné hladiny systému Lingey-Owens a jednoduchý tažný stroj Fourcaultova systému. Naproti tomu byla vyřazena Fourcaultova výtlačnice, která byla zdrojem některých obtíží při výrobě skla. Způsob Pittsburgh se v Čechách objevuje ve sklárně Engels a spol. v Duchcově [7].

Technologie pro výrobu taženého skla se různě vyvíjely, až daly v roce 1959 vzniknout procesu Float. Technologie výroby plaveného skla Float spočívá v tom, že utavená sklovina natéká nepřetržitě přes nátokový lip na hladinu roztaveného kovu plavící lázně (použitým kovem je cín). Množství skloviny je regulováno hladítkem. Ztuhlý nekonečný pás je vyveden z plavící lázně zvedacím válcem do chladičí pece s přesně řízeným teplotním režimem. Po průchodu pecí je nekonečný pás podroben tzv. primárnímu řezu. Odlomené tabule skla postupují dále k úpravě na konečný formát nebo k dalšímu zúšlechťení. V Československu byla zahájena výroba technologií Float v roce 1969 ve sklárně Řetenice. V tabulce 1 je pro ilustraci uveden přehled složení skel v souvislosti s používanou technologií výroby a obdobím. [8]

Tab. 1 Přehled složení skla (hmot. %) a používaných technologií na území Čech

období	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Ručně foukaná								
1846	67,7	1,4		9,9			21	
1875	75,5			8,05			16,45	
Ručně foukané Řetenice								
1906-08	70,33	1,88	0,45	15,93	0,24	10,99		
1909-10	71,57	1,27	0,50	15,17	0,20	11,17		
1913-14	72,20	0,38	0,18	13,74	0,21	12,98		0,42
1919-20	71,37	0,43	0,27	13,27	0,38	13,53		0,83
1921-25	70,23	1,07	0,24	14,05	0,40	13,24		0,72
Ručně foukané Dolní Rychnov								
1926	71,52	1,11	0,07	12,40	0,31	14,06		0,52
Ručně foukané Oloví								
1909	71,80	0,92	0,72	13,00	0,62	12,90		
1921	71,66	0,49	0,52	13,44	0,27	13,09		0,73
Ručně foukané Hostomice								
1918	72,51			13,69		12,79		
Tažené válce (Lubbers) Třemošná								
1914-21	71,39	0,95	0,41	12,99	0,89	12,95		0,88
Tažené sklo Pittsburg Oloví								
1933-34	71,02	0,43	0,065	8,66	3,89	14,99		0,65
Tažené sklo Pittsburgh Duchcov								
1938	71,56	0,99	0,065	8,90	3,06	14,69		0,53
1952-54	72,58	1,35	0,06	9,24	3,36	13,06		0,40
Lité sklo Holýšov								
1921	71,34	1,22	0,25	11,15	0,19	14,92		
Lité sklo Engels Bílina								
1921	73,95	0,75	0,36	14,34	0,41	11,40		0,77
1938	71,90	1,11	0,07	8,74	3,15	14,44		0,49
Lité sklo Duchcov								
1963-65	69,40	0,83	0,083	11,31	2,43	15,11		0,84
1971-90	72,33	0,61	0,058	8,96	3,96	13,48	0,27	0,33
Lité sklo Pozorka								
1961-62	70,11	0,76	0,062	11,03	2,88	14,39		0,35
1964-66	71,12	0,91	0,072	10,15	3,11	14,35		0,95
1971-72	70,17	0,58	0,071	11,12	3,16	14,06	0,13	0,44

1.2.2 Složení historických skel

Nejstarší česká plochá, ručně foukaná skla, vyráběná v polovině 19. století, byla draselno-vápenatá, rychle se však přešlo na kmeny na bázi sodíku. Směrné složení skel bylo asi toto:

SiO₂ 70-71 %

CaO 13-15 %

Na₂O 11-14 %

Tato skla se vyznačovala vyššími obsahy Al₂O₃ (cca 1 %) a vysokými obsahy železa (0,20-0,50 % Fe₂O₃), což bylo způsobeno velmi nečistými surovinami. Skla se dobře tavila i zpracovávala, chemická odolnost byla vyhovující.

Při přechodu na strojní výrobu podle Fourcaulta se skla při tažení odskelňovala ve výtlačnici, proto se přešlo na skla tzv. měkkí s vyšším obsahem oxidu sodného.

SiO₂ 70-71 %

CaO 9-11 %

Na₂O 16-18 %

Z důvodu vysokého obsahu alkálií se tato skla snadno slepila (při skladování skel se nepoužíval dělicí papír a skla se k sobě při delší skladovací době lepila). Proto se hledala pomoc v přidávání dalších oxidů, zejména ZnO, MgO nebo B₂O₃. Zvláště pak MgO snižuje sklon k odskelnění:

SiO₂ 70-71 %

CaO 8-9 %

MgO 3-4 %

Na₂O 14,5-15,5 %.

Vzhledem k popsaným složení skel a trendům ve výrobě, je možné se pokusit skla datovat. Již v roce 1928 začaly všechny sklárny přidávat do skla MgO, kolem roku 1933 se obsah MgO ustálil na 3,5 % a CaO na 8,5 %. Dále je možné sledovat množství Fe₂O₃. První tažená skla byla tavena z nečistých písků, proto až do roku 1925 přesahuje obsah tohoto oxidu 0,1 %. Pak dochází k rychlému poklesu a obsah železa se trvale ustaluje u všech závodů asi na 0,06 % Fe₂O₃. Vysoké obsahy železa v tomto období byly kompenzovány odbarvením MnO, což vedlo k obsahům tohoto oxidu kolem 0,25 %. [8]

Barger, Smith a White [9] dospěli k závěru, že historická skla používaná ve fotografii lze rozdělit do tří skupin:

skla s obsahem PbO

skla s obsahem K₂O

skla s obsahem Na₂O.

Skla s vysokým podílem PbO byly pravděpodobně určeny k výrobě zrcadel a jsou užity spíše výjimečně.

Tab. 2 Chemické složení historických skel dle [9]

oxid	skla sodná [hm%]	skla draselná [hm%]	skla olovnatá [hm%]
SiO ₂	70 - 72	65 - 67	56 - 72
Na ₂ O	12 - 17	1 - 1,7	2,3 - 13,8
K ₂ O	0 - 3,3	19 - 21	2,5 - 7,7
PbO	pod 0,05	0,1 - 0,4	3,1 - 29,4
CaO	6 - 14	8,5 - 11	0 - 11
Al ₂ O ₃	1 - 2,3	1 - 2	0,7 - 1,9

Drahotová a kol. [10] uvádí podrobný chemický rozbor skel tavených v ČR od počátku výroby tabulových skel. Skla (jejich chemické složení) vyráběna technologií Fourcault jsou zde zmapována velmi podrobně. Pro porovnání je v tabulce 3 uvedeno i složení skel typu FLOAT vyráběné v Řetenicích do dnešních dnů.

Tab. 3 Přehled chemického složení tabulového skla vyráběného v ČR [hm%]

Období	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	poznámka
pol.19.století	70 - 71	13 - 15	11 - 14	ne	1	Fe ₂ O ₃ : 0,2 – 0,5
Fourcault bez MgO	70 - 71	9 - 11	16 - 18	ne	pod 0,2	nížká CHO
s přídatkem MgO 1928	70 - 71	8 - 9	14,5 – 15,5	3 - 4	pod 0,2	přídavek dolomitu
Fourcault 1934	70	8,5	14,5 - 15	3,5	1	dobré tvarování
Fourcault 1940	71,3±0,4	9,4±1	15,3±0,4	2,6±1	0,8±0,3	SO ₃ : 0,5 ±0,2
plavené FLOAT 1988	72,7	8,6	13,4	3,9	0,7	SO ₃ : 0,2, K ₂ O: 0,3

1.2.3 Koroze skla

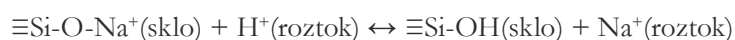
Chemická odolnost skla závisí od mnoha faktorů. Patří sem chemické složení skla (obecně nestabilní skla obsahují vysoký obsah alkálií a nízký obsah vápenatých a hořečnatých sloučenin), tepelná historie (průběh chlazení), jeho homogenita, vlastnosti povrchu (drsnota a složení povrchu), podmínky uskladnění (teplota, relativní vlhkost, pH prostředí), okolní atmosféry, respektive její znečištění, ale i zacházení se sklem (např. čištění). Proces výměny alkálií je prvním stupněm reakce skla s okolím. Na okolních podmínkách následně záleží, zda další procesy proběhnou (tj. celkové rozpouštění skelné sítě a zpětné srážení minerálních fází na povrchu nebo v povrchové vrstvě SiO₂ gelu. Sklo je obecně málo odolné vůči alkalickému prostředí (pH nad 7). Naopak vůči anorganickým kyselinám je sklo celkem dobře odolné – s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. Skelnou síť mohou významně narušit alkalické soli uhličitánů, hydrogenuhličitánů a fosfátů. I organické kyseliny jsou schopné narušit povrch skla – např. kyselina mravenčí, citrónová, mléčná atd.. Okolní podmínky ovlivňují rychlost korozního procesu.

Pozn.: CHO – chemická odolnost

1.2.3.1 Mechanismus koroze skleněné podložky

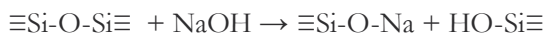
Jestliže je sklo dlouhodobě vystaveno kontaktu s okolním prostředím, je možné pozorovat změny ve složení povrchových vrstev skla. Tyto změny jsou souhrnně označovány jako koroze skla. Jedná se o vyluhování pohyblivých iontů ze skla, především iontů alkalických a iontů alkalických zemin, dále dochází k rozpouštění skla jako celku a za určitých podmínek lze pozorovat i tvorbu sekundárních vrstev na povrchu skla. V raných stádiích koroze lze na povrchu skla pozorovat jednotlivé malé důlky, které se během korozních procesů spojují a vznikají tak větší krátery. V pokročilém stádiu koroze se na povrchu skla utvoří neprůhledná korozní vrstva. [11,12,13]

Vyluhování pohyblivých iontů ze skla a jejich výměna za vodíkový kationt probíhá dle následujícího mechanismu:

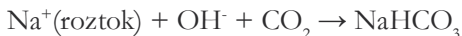


Alkálie na povrchu reagují s vodou za vzniku hydroxidů, které napadají skelnou síť:

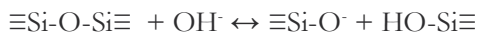




Nebo reagují s plyny za vzniku uhličitů nebo hydrogenuhličitů:



Rozklad (rozpuštění) povrchové vrstvy skla probíhá především v zásaditém prostředí:



V kyselém prostředí je proces rozpouštění sítě skla relativně pomalý.

Za vhodných podmínek může nastat zpětné **vysrážení nerozpustných solí** (křemičitany, uhličitany, sírany). Mezi nejčastější vznikající sloučeniny patří:

sádrovec - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

baryt - BaSO_4

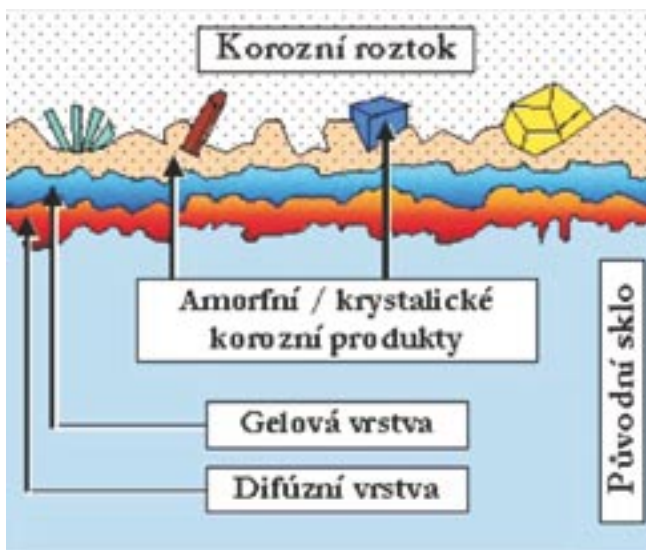
kalcit - CaCO_3

syngenit - $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - společně se sádrovcem se vyskytuje u skel s vyšším obsahem K^+ , jeho výskyt je větší u skel s vyšším poměrem $\text{CaO} : \text{SiO}_2$

hydratovaný SiO_2 gel - $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – hlavní složka krust, obsahuje 10 – 20% dalších oxidů přítomných ve skle. Tato fáze má amorfni charakter.

Křemičitany jsou produktem rozkladných reakcí sítě skla a spolupůsobení látek z okolí. Uhličitany, sírany ale i rozpustné dusičnany jsou produkty reakcí alkalických oxidů s oxidy plynů z okolní atmosféry. K jejich vzniku je zapotřebí určitý stupeň nasycenosti prostředí (tj. překročení stupně přesycení prostředí vůči jednotlivým vznikajícím minerálním složkám). Na krycích sklech daguerrotypii byly detekovány sloučeniny jako NH_4Br , AgCl , Ag_3PO_4 .

Na obrázku 2 je uvedeno názorné schéma koroze skla



Obr. 2 Koroze skla [11]

1.2.3.2 Projevy koroze povrchu skla

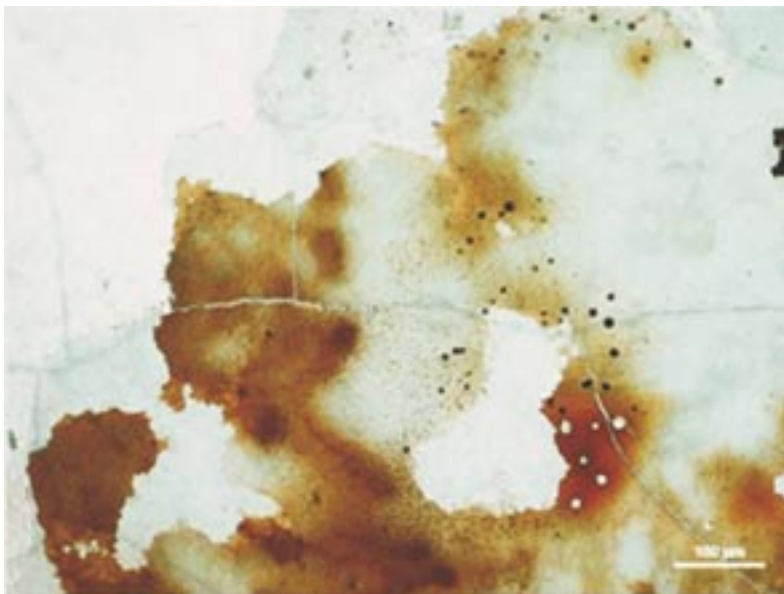
Koroze skla se začíná viditelně projevovat zběláním povrchu skla. První stádium koroze může mít formu tvorby rozpustných solí alkalických prvků. Povrchová vrstva skla je ochuzená o alkálie a může tak být díky vyššímu obsahu oxidu křemičitého dokonce vrstvou ochrannou.

V druhém stadiu koroze se projevuje iridiscencí (vznik několika různě silných vrstev řádově desítky μm s vyšším obsahem SiO_2), které se projevují barevnou duhou (Obr.3). Toto stádium se dá vhodnými podmínkami uložení „zakonzervovat“ neboli zpomalit.



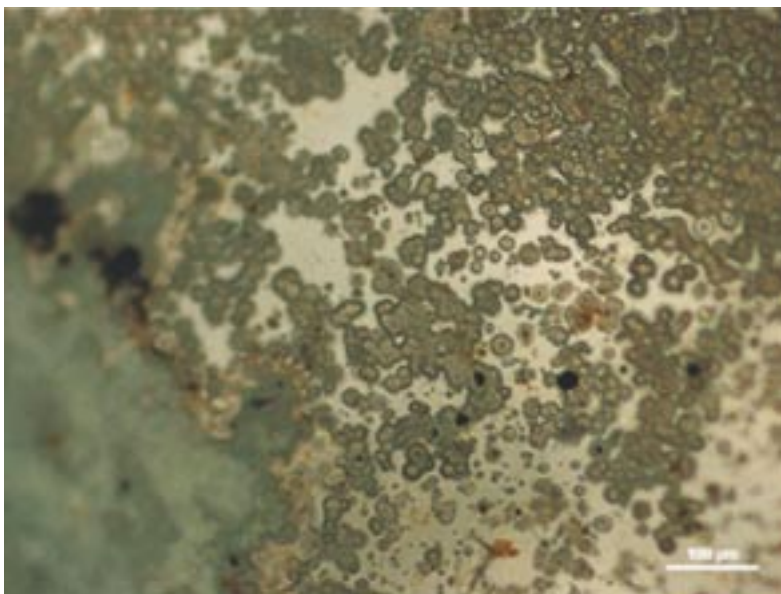
Obr.3 Iridiscence draselného skla
z 15.- 16. století

Dalším stupněm koroze skla je praskání povrchových vrstev (v důsledku objemových změn). Gel $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který zpravidla tvoří vrchní vrstvu, přijímá nebo uvolňuje vodu. Jednotlivé vrstvy se začínají od skla postupně oddělovat (Obr.4). Tento efekt je způsoben neustále se měnícími okolními podmínkami.



Obr.4 Odlupování vrstev draselného skla

Další variantou projevů koroze (druhé stadium) je vznik teček a následně důlků ve skle, tzv. důlková koroze (obr.5). Tento efekt je pozorován dost často na sklech vitrážových a archeologických. Důlková koroze pravděpodobně vzniká v místech, kde se lokálně udržela zvýšená koncentrace alkalických solí (např. po vysušení kapky vody) a postupuje směrem od povrchu skla do jeho objemu kuželovitým tvarem. Důlková koroze je často patrná na skle s vyšším obsahem draslíku. [15]



Obr. 5 Důlková koroze

1.2.4 Metody zjišťování korozních a degradačních procesů na skle

Využití optického mikroskopu odhalí nehomogenity ve skle, vady vzniklé při tepelném zpracování skla (např. denitrifikace–odskelnění tj. krystalizaci oblasti skla). Pomocí optického mikroskopu lze sledovat i mechanické poškození povrchu a nečistoty na povrchu (v odraženém světle). Chemické složení určí atomová absorpční spektrometrie (AAS) nebo atomová emisní spektrometrie (AES) – ovšem tyto metody z důvodu odběru vzorků je nutné považovat za metody destruktivní. Za nedestruktivní by bylo možné považovat metodu rentgenovou fluorescenční analýzu (RTG-F), kterou lze stanovit složení prvků přímo z povrchu skla. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM EDS) patří mezi destruktivní metody a pomocí této metody lze studovat morfologii povrchu a částečně i složení skla. Rentgenová difrakční analýza (případně mikrodifrakční analýza) určí krystalické fáze vzniklé na povrchu skla. Další možnou metodu pro odhad stavu skleněné podložky negativů by mohla být Ramanova spektroskopie [4,16,17]. Tato metoda je podrobněji popsána v kap. 2.1.1.

Souhrnně jsou metody vhodné pro identifikaci vad skla detailně popsány v knize Vady skla. [18]

Literatura ke kap. 1.2

1. MURATA, H. – KENNEDY, N. W. Introduction to glass deterioration issues in photograph conservation. In: Proceedings of the XXI CG. Kyoto 2004.
2. MOZZI, R. L. – WARREN, B. E. The structure of vitreous silica. In: Journal of Applied Crystallography, 1969, vol. 2.
3. MYSEN, B. O. – RICHEL, P. Silicate glasses and its melt. Elsevier 2005.
4. ROBINET, L. – COUPRY, C. – EREMIN, K. – HALL, CH. The Use of Raman Spectrometry to Predict the Stability of Historic Glasses. In: Journal of Raman Spectroscopy, 2006, vol. 37.
5. MACHÁČEK, J. Simulace molekulové dynamiky křemičitých skel. Disertační práce, Praha: VŠCHT, 2005.
6. DRAHOTOVÁ, O. a kol. Historie sklářské výroby v Českých zemích, I. díl. Praha: Akademia, 2005.
7. GOERK, H. Tažení plochého skla. Praha: SNTL, 1966.
8. KIRSCH, R. a kol. Historie sklářské výroby v českých zemích, II díl/2. Praha: Academia, 2003.
9. BARGER, M. S. – SMITH, D. K. – WHITE, W. B. Characterization of corrosion products on old protective glass, especially daguerrotype cover glasses. In: Journal of Materials Science, 1989, vol. 24.
10. DRAHOTOVÁ, O. a kol. Historie sklářské výroby v Českých zemích, II.díl/1. Praha: Akademia, 2003.
11. HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů. Praha: SNTL, 1981.
12. HENCH, L. L. – CLARK, D. E. Physical chemistry of Glass Surfaces. In: Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, vol. 28.
13. HELEBRANT, A. Kinetics of Corrosion of Silicate Glasses in Aqueous Solutions. In: Ceramics – Silikáty, 1997, vol. 41, (4).
14. Internetové stránky Ústavu skla a keramiky Vysoké školy chemicko-technologické v Praze (URL:<<http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/koroze/index.htm>>).
15. ROHANOVA, D. – KOZÁKOVÁ, R. Seminární práce. Praha: VŠCHT, 2008.
16. COLOMBAN, P. et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2008, vol. 37.
17. KONINENDIJK, W. L. - BUSTER, J. H. Raman-Scattering measurements of Silicate Glasses Containing Sulphate. In: Journal of Non-Crystalline Solids, 1977, vol. 23.
18. BARTUŠKA, M. a kol.: Vady skla. Praha: Práh-Martin Vopěnka, 2001.

1.3 Poškození obrazové strany

1.3.1 Albuminová, želatinová a kolódiová vrstva a jejich nejčastější poškození

1.3.1.1 Biologické poškození

Fotografická citlivá vrstva obsahuje řadu organických látek, které mohou být velmi dobře využívány mikroorganismy, případně i vyššími organismy, proto je například plísněvé napadení skleněných i ostatních negativů, fotografií, filmů a dalších materiálů velmi rozšířeným problémem. Mezi nejobvyklejší biologické škůdce lze zařadit plísně a bakterie, občas se lze setkat i se stopami po přítomnosti hmyzu nebo hlodavců.

Již v minulosti byla v různých fotografických sbírkách prováděna řada průzkumů s cílem najít nejvýznamnější kontaminanty. Ze skupiny plísní se na citlivé vrstvě nejčastěji vyskytovali zástupci rodu *Aspergillus* (*A. versicolor*, *A. terreus*, *A. ustus*, *A. nidulans*, *A. niger*), *Penicillium* (*P. funiculosum*, *P. chrysogenum*, *P. commune*), dále např. *Alternaria alternata*, *Cladosporium cladosporioides*, *Mucor racemosus*, *Phoma glomerata* a *Trichoderma longibrachiatum* [1, 19, 22]. Mezi nejrozšířenější bakteriální kontaminanty patří zástupci rodu *Bacillus* (*B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis*, *B. megaterium*, *B. pichinoty* a *B. pumilus*) a *Staphylococcus* (*S. epidermidis*, *S. hominis*, *S. lentus*, *S. haemolyticus* a *S. lugdunensis*) [19, 22].

Při srovnání míry kontaminace jednotlivých typů fotografického materiálu lze najít případy, kdy právě skleněné negativy patří mezi nejpoškozenější. Důvodem nejsou pravděpodobně odlišnosti v chemickém složení citlivé vrstvy ale dlouhá doba uchovávání těchto negativů, během které došlo postupně k nárůstu počtu mikroorganismů [14].

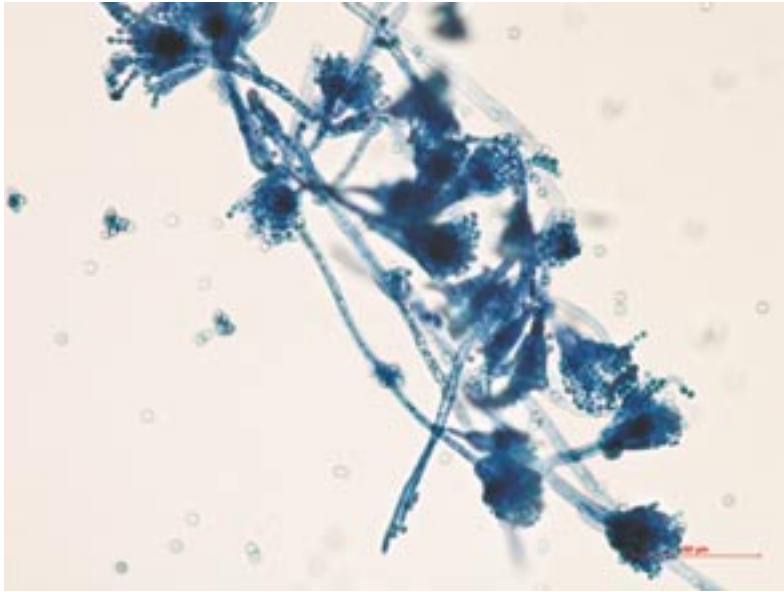
1.3.1.1.1 Poškození plísněmi

1.3.1.1.1.1 Charakteristika plísní

Plísněmi běžně rozumíme mikroskopické organismy, které vytvářejí jemné vláknité povlaky na různých substrátech. Botanicky náleží mezi houby (Mycota). Jsou to jednobuněčné nebo mnohobuněčné organismy, které žijí heterotrofně (saprofytický nebo parazitický). Pokud mají barviva, nejsou to fotosyntetické pigmenty. Na povrchu buněk je buněčná stěna, která je často chitinózní, v méně případech celulózní, nebo obsahuje chitin a celulózu nebo β -glukan; mnohdy jsou přítomné i jiné látky, takže složení stěny je velmi komplikované a obtížně stanovitelné. Jako zásobní látky se u hub vyskytují glykogen a tuky, rovněž mannit a i jiné látky, nikdy však škrob. [5, 21]

Stélka hub je nejčastěji vícebuněčná, vláknitá a rozvětvená. Sestává obvykle z mikroskopických vláken, která se nazývají hyfy. Masa hyf, které tvoří stélku houby, se označuje jako mycelium. Zatímco se mycelium rozrůstá, starší hyfy odumírají a mohou být dále rozkládány činností jiných organismů. Za příznivých podmínek mají hyfy neohraničený růst do délky.

Rozmnožování probíhá nejčastěji pomocí spor (výtrusů), které jsou jednobuněčné nebo mnohobuněčné, mívají různý tvar a různou barvu. Jejich barviva nepronikají do okolí – jestliže je tedy postižený materiál suchý, lze spory mechanicky odstranit bez vzniku nežádoucích skvrn. Naproti tomu rostoucí hyfy mohou produkovat barviva, která pronikají do substrátu. Výsledkem jsou pak obtížně odstranitelné skvrny. Spory vznikají buď uvnitř zvláštních útvarů (sporangí), nebo exogenně na hyfách, případně na tvarově a funkčně specializovaných konidioforech. Takové spory se nazývají konidie. [6, 21]



Obr. 1 Plíseň rodu *Penicillium*. Typické uspořádání rozmnožovacích útvarů.

1.3.1.1.2 Podmínky pro růst plísní

Většina plísní potřebuje ke svému růstu aerobní podmínky s přiměřenou teplotou a kyselým substrátem s obsahem cukrů. Teplota může kolísat v poměrně širokém rozmezí, optimum se však většinou nachází kolem 25 °C. Při nižších teplotách rostou tzv. psychofilní houby. Obecně nejsou plísně schopny regulovat svou vnitřní teplotu, proto je extrémní podmínky poškozují. Některé druhy ale mají teplotní optimum v širším rozmezí, ty jsou pak označovány jako termotolerantní.

Ke svému růstu potřebují plísně dále vysokou vodní aktivitu a_w s minimem okolo 0,65. V mírně nepříznivém prostředí jsou schopné krátkodobě přežít (regulují svůj vnitřní osmotický potenciál pomocí vylučování K^+ nebo glycerolu). Glycerol je navíc kapalina, která může v houbových buňkách efektivně nahrazovat vodu a udržovat buněčný metabolismus. Podobně může působit proti osmotickému stresu trehalóza, arabitol a mannitol. Ideální hodnoty relativní vzdušné vlhkosti pro růst plísní se pohybují mezi 96 a 100 %, mnohé druhy jsou však schopné růst i při nižší vlhkosti. [2, 12]

Houby jsou většinou acidofilní, rostou při pH mezi 4 a 6, jsou však schopné růst i v širším rozmezí. Substrát s obsahem organických kyselin (octová, mléčná) působí více inhibičně než substrát s anorganickými kyselinami, zejména na kvasinky. Některé plísně jsou schopné mírně upravovat externí pH pomocí vylučování nebo

příjmu iontů NO_3^- nebo NH_4^+/H^+ , případně vylučováním organických kyselin (šťařelová).

Růst plísni mohou ovlivňovat některé další parametry, například záření (světlo nebo UV záření mohou ovlivnit diferenciaci a sporulaci některých hub), aerace, tlak a stres. [12]

1.3.1.1.3 Nároky na výživu

Ke své výživě potřebují plísně jednak makronutriční látky, jejichž koncentrace v substrátu by měla být řádově v milimolech a zahrnuje zejména zdroje uhlíku, dusíku, kyslíku, síry, fosforu, draslíku a hořčíku; a jednak látky mikronutriční, u nichž postačuje koncentrace v mikromolech a týká se hlavně vápníku, mědi, železa, manganu a zinku. Některé oligotrofní mikroorganismy však jsou schopny růst i v nutričně mnohem chudším prostředí, protože pravděpodobně využívají i těkavé organické látky z ovzduší.

Základní přehled nejvýznamnějších zdrojů výživy je uveden v tab. 1. [12]

Tab. 1 Nároky plísňových buněk na výživu

Prvek	Zdroj	Funkce v buňce
uhlík	cukry	strukturální prvek buněk v kombinaci s vodíkem, kyslíkem a dusíkem; zdroj energie
vodík	protony z kyselého prostředí	transmembránový proton je hybnou silou pro příjem výživy; intracelulární kyselé prostředí (pH okolo 5-6) nutné pro metabolismus
kyslík	vzduch, O_2	substrát pro respirační a jiné multifunkční oxidativní enzymy; syntéza ergosterolu a nenasycených mastných kyselin
dusík	NH_4^+ , soli, urea, aminokyseliny	strukturálně a funkčně působící aminodusík v proteinech a enzymech
fosfor	fosfáty	převod energie; nukleové kyseliny; membránové struktury
draslík	draselné soli	iontová rovnováha; enzymová aktivita
hořčík	hořečnaté soli	enzymová aktivita; struktura buněk a organel
síra	sulfáty, methionin	aminokyseliny s obsahem síry a vitaminy
vápník	vápenaté soli	sekundární messenger v převodu signálu
měď	měďnaté soli	redox pigmenty
železo	železité soli chelatované siderofory; do buněk Fe^{2+}	hemoproteiny; cytochromy
mangan	manganaté soli	enzymová aktivita
zinek	zinečnaté soli	enzymová aktivita
nikl	nikelnaté soli	ureáza
molybden	Na_2MoO_4	nitratový metabolismus; vitamin B_{12}

Houby jako chemo-organotrofní organismy potřebují k pokrytí energetických potřeb uhlík vázaný v organických látkách. K tomuto účelu mohou být široce využívány cukry v celé škále od jednoduchých hexóz, jako je glukóza, až k polysacharidům, jako je škrob, celulóza, ale i aromatické uhlovodíky (lignin).

Houby patří zároveň mezi non-diazotrofní organismy (nejsou schopny fixovat plyný dusík), proto vyžadují dusíkaté látky, ať už v podobě anorganických sloučenin (amonné soli) nebo organických látek (např. aminokyseliny). Síran amonný je příkladem zdroje dusíku, užívaného v růstových médiích pro plísně, který obsahuje jak dobře využitelný dusík, tak síru. Některé plísně mohou také růst na substrátu s obsahem nitrátů a nitritů – je to ale podmíněno schopností tvořit enzymy nitrát-reduktázu a nitrit-reduktázu. Mnohé plísně asimilují i amino-

kyseliny, aminy a amidy. Podle schopnosti využít ureu se houby klasifikují na urea pozitivní a urea negativní organismy.

Z hlediska požadavků na kyslík se plísně řadí mezi aerobní organismy; kyslík je terminálním elektronovým akceptorem v procesu aerobní respirace.

Jako zdroj síry pro růst mohou sloužit sulfáty, sulfity, thiosulfáty, methionin, glutathion. Fosfor je nutný pro biosyntézu nukleových kyselin, fosfolipidů, ATP a glykofosfátů. Jeho obsah v plísňových buňkách je dosti vysoký, může být ukládán ve vakuolách v podobě polyfosfátů. V případě obtížné dostupnosti síry a fosforu v substrátu může být tento nedostatek limitujícím faktorem pro růst plísní. [12]

1.3.1.1.4 Klíčení

Spory (konidie) jsou charakteristické nízkou metabolickou aktivitou. Jejich cytoplazma však obsahuje vše potřebné k zahájení růstu – genetický materiál, výživu (tukové krupěje, uhlovodíky, minerály a proteiny) a vodný roztok se všemi potřebnými enzymy. Přitom obsah vody dormantních (spících) spor se liší podle druhu. Existují ale v zásadě dvě skupiny. Jedna se vyznačuje nižším obsahem vody (6 – 25 %), druhá vyšším (52 – 75 %). Spory druhé skupiny mají schopnost klíčit i při nižších hodnotách relativní vzdušné vlhkosti (do 60 %) a jsou proto nazývány xerofilní (suchomilné).

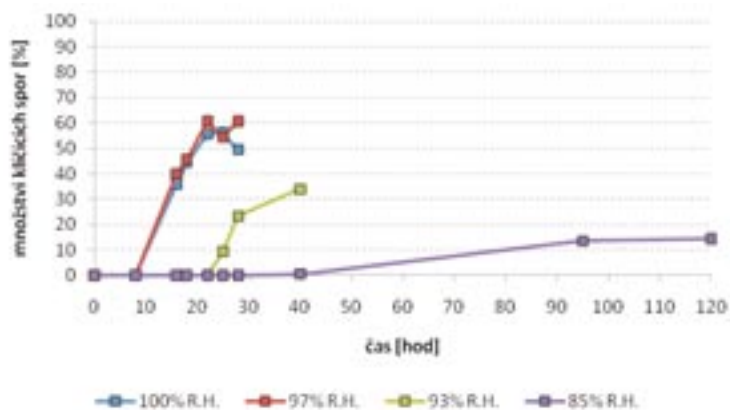
Při klíčení přechází spora z dormantního stavu přes fázi aktivace až k vlastnímu klíčení. Dormance (spánek) je stav, který zaručuje přežití mikroorganismu i za nepříznivých podmínek a který způsobují vnitřní inhibitory, nepropustnost membrány, některé chemické blokátory nebo nepříznivé vnější podmínky (nízká vodní aktivita, nedostatek výživy, extrémní pH substrátu, toxické látky a inhibitory v substrátu, extrémní teploty, nízká relativní vzdušná vlhkost, polutanty v ovzduší).

Aktivace spor je další fáze, kdy přestávají působit faktory udržující sporu v dormantní fázi a začíná příprava ke klíčení. Tento děj způsobují některé fyzikální nebo chemické faktory nebo jejich kombinace (UV záření, zvýšení teploty, střídání vlhka – sucha a tepla – chladu, některé chemikálie – aceton, alkoholy, ethylenglykol, glycerol, detergenty, kyseliny a zásady). Nejsou však ještě pozorovatelné morfologické změny spor. Aktivace není vždy nutně následována germinací (klíčením). Aktivované spory nevyklíčí, pokud nejsou vytvořeny příznivé podmínky pro růst – jedná se tedy reversibilní děj.

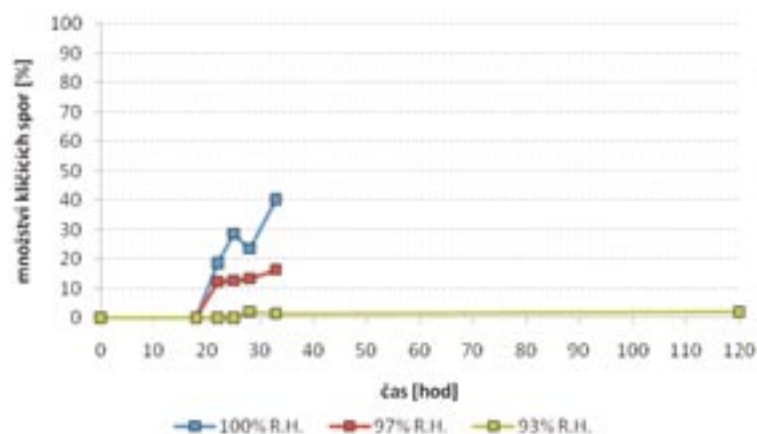
Vlastní germinace (klíčení) se projevuje nejprve botnáním spory, následuje protržení buněčné stěny a vytváří se klíček, přičemž značně narůstá metabolismus. Morfologické změny jsou dobře pozorovatelné pod mikroskopem. Za příznivých podmínek pokračuje další vývoj vegetativním růstem plísně. Germinaci a vegetativní růst ale od sebe nelze příliš dobře odlišit, protože mezi těmito ději není ostrá hranice a jsou ovlivňovány podobnými podmínkami (vlhkost, teplota, kyslík, světlo, pH substrátu a živiny). [6]

V následujících grafech jsou porovnány schopnosti spor *Penicillium aurantiogriseum* a *Aspergillus niger* ze sbírky Národního archivu v Praze klíčit na povrchu želatiny za různých hodnot relativní vzdušné vlhkosti a teploty.

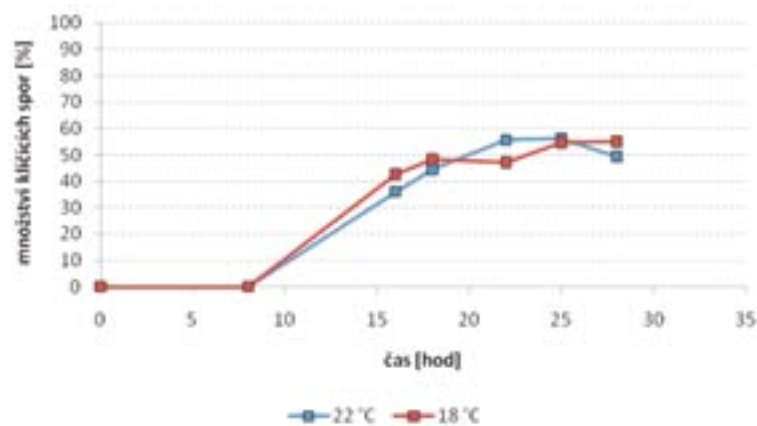
Obr. 2 Klíčení spor plísně *Penicillium aurantiogriseum* na želatině v prostředí s různými hodnotami relativní vzdušné vlhkosti a teplotou 21 °C



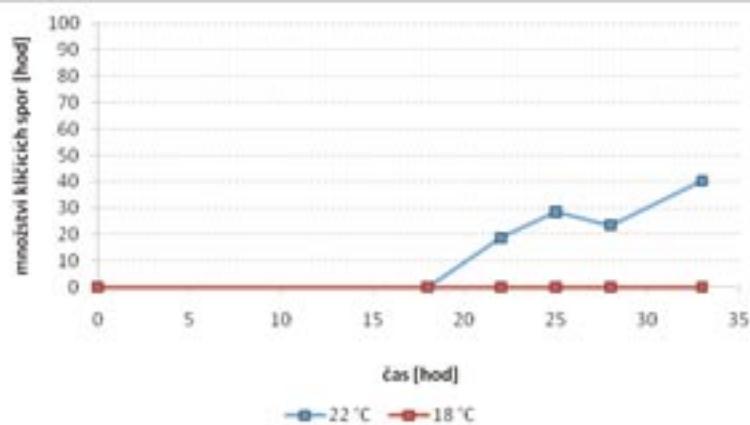
Obr. 3 Klíčení spor plísně *Aspergillus niger* na želatině v prostředí s různými hodnotami relativní vzdušné vlhkosti a teplotou 21 °C

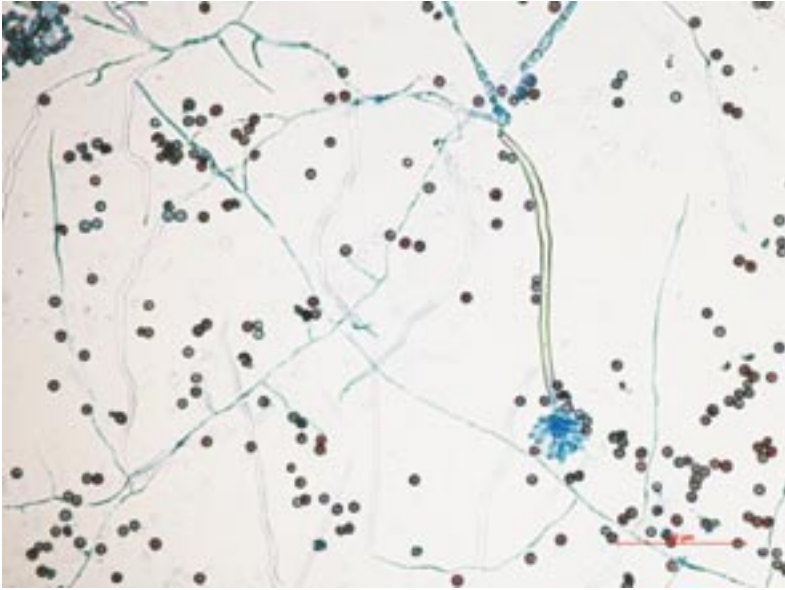


Obr. 4 Klíčení spor plísně *Penicillium aurantiogriseum* na želatině za různé teploty při relativní vzdušné vlhkosti 100 %



Obr. 5 Klíčení spor plísně *Aspergillus niger* na želatině za různé teploty při relativní vzdušné vlhkosti 100 %

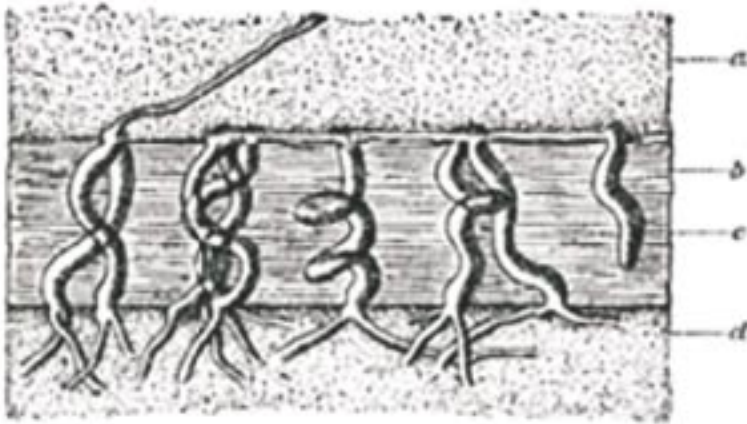




Obr. 6 Klíčení a růst plísně *Aspergillus* na želatině. Tmavě hnědé spory jsou neživé nebo se nacházejí ve spícím stavu, modře zbarvené jsou na počátku klíčení. Z některých nejrychleji klíčících spor se již vyvinuly hyfy, z nichž vyrůstá konidiofor s měchýřkem, fialidami a tvořícími se dceřinými sporama.

1.3.1.1.5 Růst hyf

Plísně potřebují ke svému životu získávat co nejvíce živin ze substrátu, proto musí být jejich hyfy schopny rozprostřít se co nejvíce po jeho povrchu, penetrovat dovnitř a podle potřeby se rozvolňovat nebo zahušťovat. Přitom růst plísně je omezen výhradně na hyfální špičku (apex), starší hyfy mají značně rigidní buněčnou stěnu. To umožňuje udržovat uvnitř buňky vyšší tlak (turgor), který pomáhá jak při prodlužování koncové části hyfy, tak při jejím pronikání substrátem. Jedná se o tzv. invazivní růst. [9]



Obr. 7 Klasická ilustrace z roku 1895 představuje hyfy plísně *Botrytis cinerea* (c) pronikající tenkým filmem koloidního gelu (b), který je uložený mezi dvěma vrstvami želatiny (a, d). Na rozhraní mezi svrchní vrstvou želatiny a koloidia dochází ke zhytnění hyf, které může být způsobeno změnami v uspořádání buněčné stěny. Buňka tak reaguje na potřebu větší síly při pronikání jiným druhem materiálu. [10]

Růst hyfálního apexu ale není jen čistě fyzikální proces. Významnou roli hraje rovněž sekrece enzymů do okolního prostředí. Protože se jedná o látky s velkou molekulovou hmotností (20 000 – 60 000 Da), které nemohou difundovat příliš daleko, způsobují v nerozpustném substrátu pouze lokalizované zóny eroze. V tomto uvolněném prostoru se mohou hyfy dále kontinuálně šířit. [4] Zároveň dochází k rozkladu makromolekul na jednodušší látky, které jsou využitelné k výživě plísní. Mezi nejdůležitější enzymy patří amylázy, celulózy a některé proteázy, z nichž mnohé jsou i průmyslově využívány.

Extracelulární proteázy napomáhají hydrolýze polypeptidových látek na menší molekuly. Lze je rozdělit na dvě základní skupiny podle toho, na kterém místě polypeptidového řetězce zasahují. Exopeptidázy odštěpují koncové aminokyseliny nebo dipeptidy a rozlišují se dále na karboxypeptidázy, které působí od karboxylového konce, a aminopeptidázy, které zasahují na aminovém konci. Endopeptidázy (proteínázy) štěpí naproti tomu polypeptidy uprostřed řetězce. [16]

Proteázy lze podle mechanismu účinku rozdělit do čtyř skupin. Aspartátové neboli kyselé proteázy jsou proteiny dvoulaločnaté struktury. Na každém laloku mají aktivní místo se zbytkem kyseliny asparagové. Mezi ně se váže substrát nebo inhibitor. Působí při nízkých hodnotách pH a jsou široce rozšířené mezi plísněmi. V aktivním centru cysteinových neboli thiolových proteáz je klíčová thiolová skupina a byly prokázány např. u plísní rodu *Microsporum*, *Aspergillus* a *Sporotrichum*. Klíčovou katalytickou skupinou serinových proteáz je hydroxylová skupina zbytku serinu. Nezbytný je však též jeden histidyl a zbytek kyselých aminokyselin. Působí obecně při pH v neutrální nebo alkalické oblasti a patří mezi ně trávicí enzymy trypsin, chymotrypsin a elastáza, dále důležitý enzym procesu srážení krve trombin a řada mikrobiálních proteáz. Pro mechanismus působení metalloproteáz je typická tvorba komplexu s iontem kovu, na níž se podílejí nejrozmanitější ligandy. Optimální pH se pohybuje mezi 5 a 9. Příkladem jsou lysozomální enzym kolagenáza a karboxypeptidáza A. [3, 16]

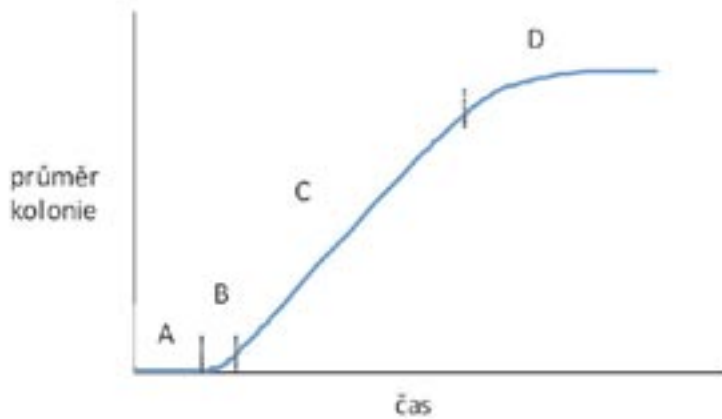
Tab. 2 Klasifikace proteáz [17]

Typ	Specifické inhibitory	Další inhibitory	Aktivátory
Serinové proteázy (EC 3.4.21)	fenylmethylsulfonyl fluorid; diisopropylfluoro-fosfát	N- α -tosyl-L-lysinyl-chloromethylketon; N-tosyl-L-fenylalaninyl-chloromethylketon; antipain; leupeptin; chymostatin	
Cysteinové proteázy (EC 3.4.22)	jodacetamid; jodoacetát; těžké kovy; N-ethylmaleimid	N- α -tosyl-L-lysinyl-chloromethylketon; N-tosyl-L-fenylalaninyl-chloromethylketon; antipain; leupeptin; chymostatin; p-chloromercuri-benzoát	redukující látky (cystein; dithiothreitol); EDTA
Aspartátové proteázy (EC 3.4.23)	pepstatin; diazocetyl-norleucin-methyl ester; epoxy-(p-nitrofenoxy)-propan		
Metaloproteázy (EC 3.4.24)	chelátotvorné látky (EDTA; o-fenantrolin; 8-hydroxychinolin; α,α -dipyridil)		

1.3.1.1.6 Růst kolonií

Růst plísňových kolonií v přirozeném prostředí je velmi komplikovaný proces a dosud o něm existuje dosti málo informací. Na plochem substrátu jsou vytvářeny víceméně kruhovitě kolonie, avšak daleko větší nárůst může probíhat (za vhodných podmínek) pod povrchem substrátu.

Na umělých živných půdách dochází k pravidelnému radiálnímu nárůstu, který obvykle probíhá v několika fázích (obr. 6).



Obr. 8 Růstová křivka plísně.

A - lag fáze,

B - fáze maximálního růstu,

C - lineární fáze,

D - stagnace

První je tzv. lag fáze, která zahrnuje dobu klíčení spory nebo – pokud je jako inokulum použito plísňové mycelium – regeneraci poškozených hyf. Následuje interval prudkého růstu kolonie, která se potom po určitou dobu zvětšuje lineárně. Rychlost se obvykle pohybuje mezi 0,1 až 6,0 mm.h⁻¹ a je charakteristická pro plísně v umělých podmínkách. Fáze lineárního růstu může teoreticky pokračovat neomezeně dlouho, avšak v reálných podmínkách se po nějaké době začne rozšiřování kolonie zpomalovat a nastává stagnace, která souvisí s metabolickou činností kolonie. Dochází zejména k nepříznivým změnám pH substrátu, které jsou způsobeny vylučováním kyselých látek jako produktu metabolismu cukrů. Dále může dojít až k autolýze mycelia v centrální části kolonie. V kulturách na Petriho miskách se obvykle nejstarší hyfy postupně vyprazdňují, kompletně se uzavírají přepážkami a odumírají. Přitom odumírání jednotlivých částí kolonie může být způsobeno rovněž vlivem vyčerpání živin v určité oblasti nebo naopak vlivem nahromadění toxických metabolitů.

Pokud se vyskytne plíseň na substrátech chudých na živiny, roste obvykle rychleji než při dostatku živin a tvoří řidší myceliální síť. Naopak na bohatých substrátech roste pomaleji, hyfy se častěji větví a vzniká husté mycelium, jehož cílem je co nejvíce využít dostupných živin. [11]

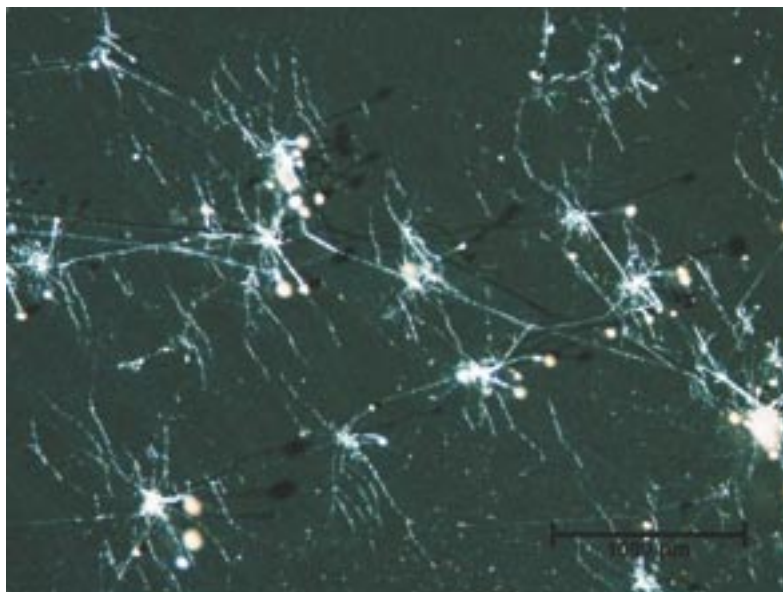
1.3.1.1.7 Typy poškození citlivé vrstvy plísněmi

Projevy poškození citlivé vrstvy jsou u všech druhů fotografického materiálu podobné. Míra poškození je závislá zejména na podmínkách uložení a na obsahu látek využitelných plísněmi. Například u skleněných negativů je velmi důležitá přítomnost povrchové ochranné lakové vrstvy, protože ta může působit protiplísňovým účinkem a zároveň chrání želatinu před degradačním účinkem proteolytických enzymů.

Zvláštním jevem je vznik modravého zbarvení spodní strany některých negativů. Činností plísní může dojít ke konverzi leukoform barviv, která jsou přítomná v antihalační vrstvě, což se projeví vznikem zbarvení. [19]

Na citlivé vrstvě lze nalézt několik stupňů poškození vlivem činnosti plísní:

1. Plísňové mycelium roste pouze na povrchu a je dobře mechanicky odstranitelné bez jakýchkoliv následků na materiálu. Tento typ poškození byl pozorován spíše u fotografií. Možným důvodem je i to, že na negativech a filmech je poškození více viditelné.
2. Plísňové mycelium roste pouze na povrchu, je beze zbytku odstranitelné, na citlivé vrstvě však zůstávají drobné nerovnosti. Ty jsou způsobené enzymatickou a mechanickou činností plísňových hyf. Makroskopicky se jeví jako matnější plochy na povrchu.
3. Plísňové mycelium zasahuje do větší hloubky, nelze jej zcela odstranit. V tomto případě je citlivá vrstva dosti poškozena enzymatickou činností hyf, které zkapalňují želatinu a mohou tak pronikat do větší hloubky. I po čištění zůstávají zbytky mycelia přítomny – pod mikroskopem lze rozlišit jednotlivá vlákna, makroskopicky pozorujeme většinou různé bělavé a šedé skvrny nebo povlaky. Mohou se objevit i barevné skvrny.
4. Citlivá vrstva je plísněmi velmi silně poškozena, odděluje se od podkladu. Tento typ poškození vzniká obvykle za extrémních podmínek, například u materiálu postiženého záplavami.
5. Citlivá vrstva je poškozena jiným způsobem. Plísní jsou napadeny současně i jiné látky nebo materiály v bezprostředním okolí citlivé vrstvy – tím je pak zpětně ovlivněn i fotografický materiál. Charakteristickým příkladem je napadení ochranného obalu negativu, které druhotně poškodí i samotný negativ.



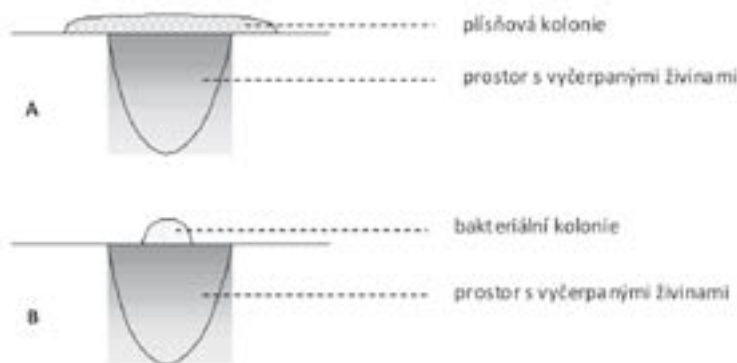
Obr. 9 Růst plísně Aspergillus na citlivé vrstvě skleněného negativu. V tomto případě je povrch opatřen ochranným lakem, který neumožňuje hyfám pronikat do hloubky. Nárůst je dobře mechanicky odstranitelný.

1.3.1.1.2 Poškození bakteriemi

1.3.1.1.2.1 Charakteristika a růst bakterií

Většina bakterií se řadí mezi jednobuněčné nižší rostliny. Základní velikost jedince je značně závislá na tvaru. Jsou popisovány bakterie kulovité (koky), tyčinkovité, vláknité, spirálovité a rohlíčkovité. Jejich velikost se pohybuje většinou v rozmezí 0,5 až 5 μm . Na pevných živných půdách vytvářejí typické, většinou uzavřené kolonie velké 1 až 5 mm. Některé druhy (především rod *Bacillus* a *Clostridium*) jsou schopny vytvořit za nepříznivých životních podmínek spory, které jsou velmi odolné vůči negativním vlivům prostředí. Tato odolnost je velmi významným faktorem při potlačování mikroorganismů dezinfekcí. Nastanou-li příznivé podmínky (zejména dostatek vlhkosti), vyvine se ze spory opět vegetativní forma původní bakterie, plně schopná všech životních dějů. [20]

Bakterie – stejně jako ostatní mikroorganismy – kladou určité nároky při svém růstu a množení na podmínky v životním prostředí. Mezi nejdůležitější patří vlhkost substrátu a ovzduší, teplota prostředí, pH prostředí a zdroje výživy. Velká část bakterií patří do skupiny tzv. organotrofních organismů, které využívají jako hlavní zdroj energie a výživy organické látky. Některé bakterie jsou schopné využívat CO_2 jako zdroj uhlíku, avšak většina dává přednost organickým uhlíkatým látkám. Také jako zdroj dusíku potřebují většinou organické látky, navíc některé bakterie mají specifické požadavky – např. streptokoky a stafylokoky vyžadují aminokyseliny, puriny a pyrimidiny. [15, 20]



Obr. 10 Porovnání množství využitých živných látek ze substrátu u plísní a bakterií. A – plísňová kolonie zaujímá velkou plochu na substrátu; plocha prostoru, ze kterého čerpá živiny, je menší. B – bakteriální kolonie naproti tomu zaujímá na substrátu mnohem menší plochu, ale využívá větší prostor [podle 18]

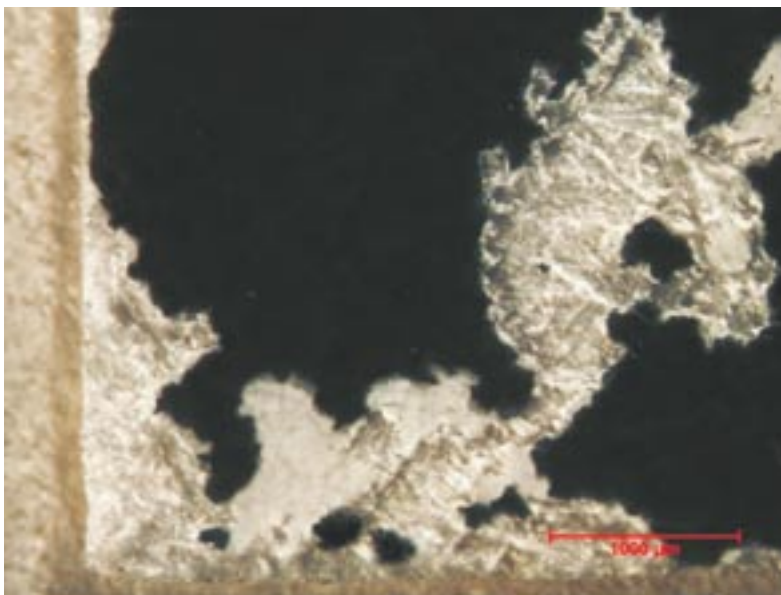
1.3.1.1.2.2 Poškození citlivé vrstvy bakteriemi

Viditelné poškození citlivé vrstvy bývá způsobeno bakteriemi, které jsou schopné produkovat enzymy zkapalňující želatinu (zejména zástupci rodu *Bacillus*). [1] Nejčastěji popisované projevy poškození jsou drobné skvrnky na povrchu, ale u skleněných negativů mohou bakterie působit i na rozhraní mezi sklem a citlivou vrstvou. [8]

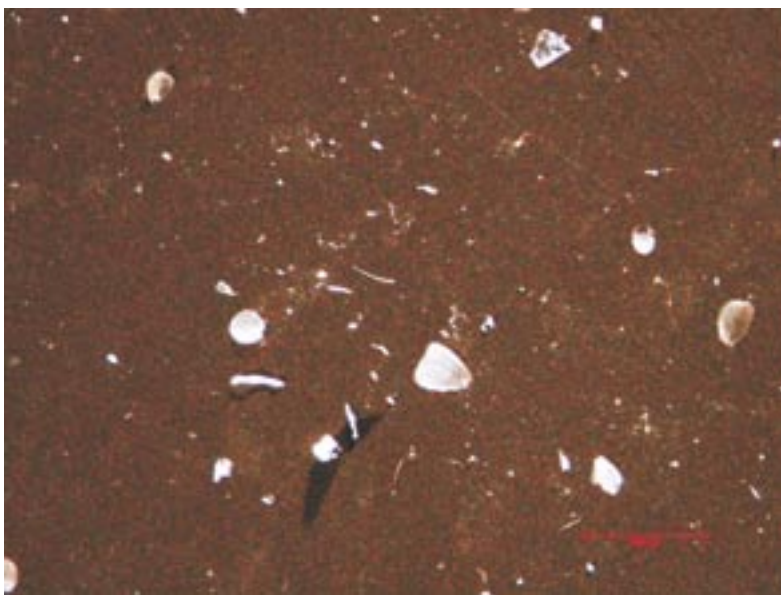
1.3.1.1.3 Poškození hmyzem

Poškození citlivé vrstvy hmyzem bývá pozorováno obvykle u fotografií. Projevuje se zejména na okrajích v podobě nepravidelně vykousaných malých plošek. Původcem bývá rybenka domácí (*Lep-*

ma sacharina) [7, 13] Skleněné negativy s vrstvou ochranného laku na povrchu jsou pro hmyz pravděpodobně málo atraktivní, proto je u nich tento typ poškození vzácný.



Obr. 11 Poškození okraje fotografie rybenkami



Obr. 12 Šupinky z pokožky rybenek skleněném negativu

Literatura ke kap. 1.3.1.1

1. ABRUSCI, C. – MARTÍN-GONZÁLEZ, A. – DEL AMO, A. – CATALINA, F. – COLLADO, J. – PLATAS, G. Isolation and identification of bacteria and fungi from cinematographic films. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2005, 56, (1), p. 58–68.
2. BLOCK, S., S. Humidity requirements for mold growth. In: *Applied and Environmental Microbiology*, 1953, 1, (6), p. 287–293.
3. ČECHOVÁ, R. Význam prokatepsinu D v rozvoji nádorových onemocnění. Bakalářská práce. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2007, 30 s.
4. DEACON, J. W. *Modern mycology*. Oxford: Blackwell Science Ltd., 1997, 303 s.
5. FASSATIOVÁ, O. Plísňe a vláknité houby v technické mikrobiologii. Praha: SNTL, 1979.
6. FLORIAN, M.–L. *Heritage eaters*. London: James & James Ltd., 1997, 164 s.
7. GALLO, F. Biological factors in deterioration of paper. Rome: ICCROM, 1985, 151 s.
8. GILLET, M. – GARNIER, Ch. – FLIEDER, F. Glass plate negatives. Preservation and restoration. In: *Restaurator*, 1986, 7, (2), p. 49–80.
9. GOW, N. A. R. – GADD, G. M. *The growing fungus*. London: Chapman & Hall, 1995, 473 s.
10. HOWARD, R. J. – GOW, N. A. R. – ESSER, K. *The Mycota. A comprehensive treatise on fungi as experimental systems for basic and applied research. Biology of the fungal cell*. Berlin: Springer Verlag, 2007, 341 s.
11. HUDSON, H. J. *Fungal biology*. Cambridge: Cambridge University Press, 1992, 305 s.
12. KAVANAGH, K. (Ed.) *Fungi. Biology and applications*. National University of Ireland, Maynooth: John Wiley and Sons, 2005, 267 s.
13. LAVÉDRINE, B. *A guide to the preventive conservation of photograph collections*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2003, 286 s.
14. LOURENÇO, M., J., L. – SAMPAIO, J., P.: Microbial deterioration of gelatin emulsion photographs: Differences of susceptibility between black and white and colour materials. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63, (4), p. 496–502.
15. MOAT, A. G. – FOSTER, J. W. – SPECTOR, M. P. *Microbial physiology*. 4. Ed. New York: Wiley-Liss Inc., 2002, 715 s.
16. MOORE, D. *Fungal morphogenesis. Developmental and cell biology series*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003, 488 s.
17. NORTH, M. J. Comparative biochemistry of the proteinases of eucaryotic microorganisms. In: *Microbiological Reviews*, 1982, 46, (3), p. 308–340.
18. OLIVER, R., P. – SCHWEIZER, M. (Ed.) *Molecular fungal biology*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999, 377 s.
19. PASQUARIELLO, G. – TALARICO, F. – COLADONATO, M. – FAVETTI, S. Problems in conservation of historic glass plate

negatives: State of researches and possible developments. Int. Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials. Erice 1996.

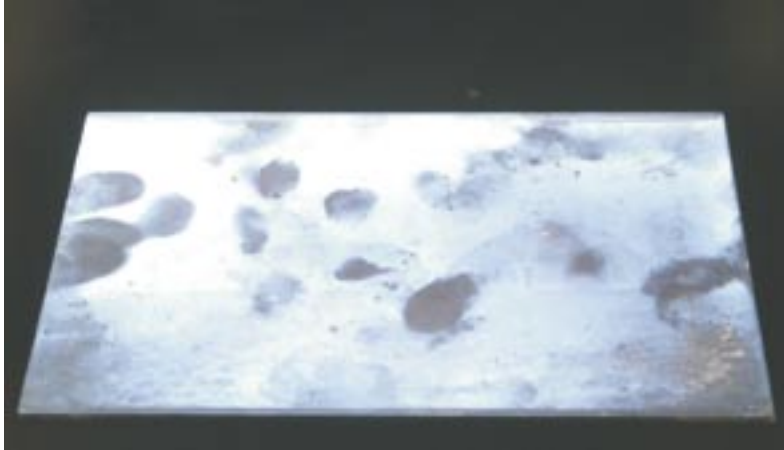
20. SKORKOVSKÝ, B. Mikroorganismy jako původci degradace archiváli. Praha: TEPS, 1991, 107 s.

21. ŠPAČEK, J. Hlenky, houby, řasy. Brno: Masarykova univerzita, 1999.

22. VALENTIN, N. Biodeterioration of library materials disinfection methods and new alternatives. In: *The Paper Conservator*, 1986, 10, p. 40–45.

1.3.1.2 Mechanické poškození [1,2,3]

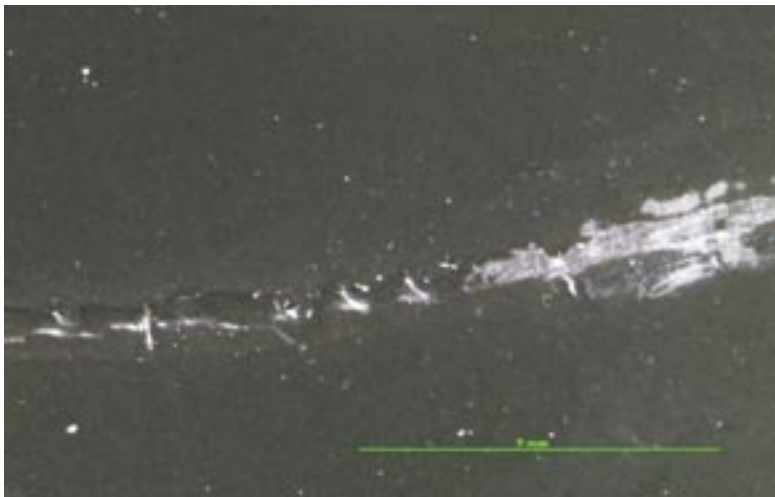
Mechanické poškození představuje viditelné fyzikální změny na citlivé vrstvě. Nejčastějším povrchovým poškozením je kontakt citlivé vrstvy s abrazivními nečistotami, plísně a dodatečné úpravy obrazu autorem (např. papírové oblepky, zbytky lepidel). Dalším častým poškozením, které se na těchto materiálech může vyskytovat, jsou mastné otisky prstů (tzv. finger print). Na obr. 13 až 15 jsou některá tato poškození ukázána na reálných vzorcích skleněných negativů.



Obr. 13 Otisky prstů (tzv. finger print) na želatinovém negativu



Obr. 14 Stříbrné zrcátko a jeho mechanické poškození



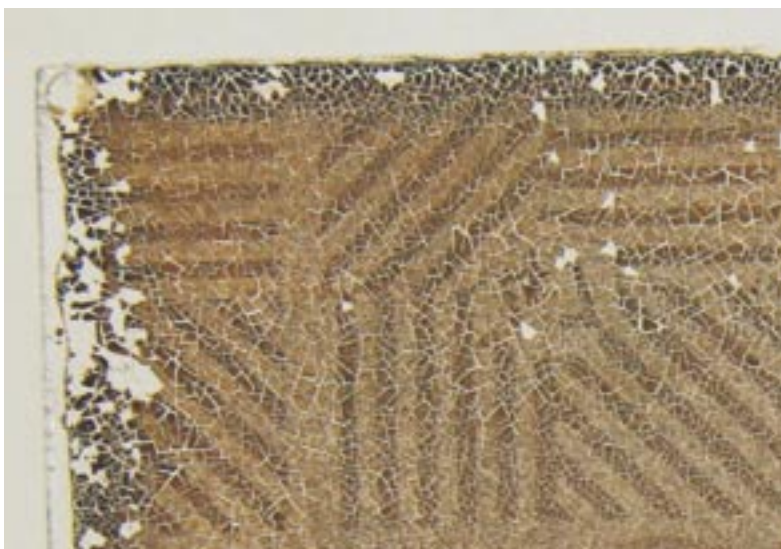
Obr. 15 Mikroskopický detail poškrábání citlivé vrstvy

U všech typů negativů na skleněné podložce se může též projevovat nedostatečná adheze citlivé albuminové, kolódiové i želatinové vrstvy ke skleněné podložce (Obr.16). Tento jev pravděpodobně vzniká v důsledku nedokonalého výrobního procesu, koroze samotné skleněné podložky, ale také nevhodnými podmínkami uložení těchto materiálů (kolísání relativní vlhkosti vzduchu při dlouhodobém uložení).



Obr.16 Citlivá vrstva ztrácí adhezí ke skleněné podložce

U skleněných negativů s albuminovou citlivou vrstvou je typickým projevem poškození tvorba krakel na citlivé vrstvě, které jsou mnohdy viditelné již pouhým okem (obr.17).



Obr.17 Krakely na albuminové vrstvě (rekonstrukce historické techniky)

Literatura ke kap. 1.3.1.2

1. EASTMAN KODAK. Conservation of Photographs. Rochester 1989, p. 71.
2. HENDRIKS, Klaus B. Fundamentals of Photograph Conservation. A Study Guide. National Archive of Canada 1991, p. 327.
3. HESS Norris Debbie. Advance Residency Program. In: Photograph Conservation, 2006.

1.3.1.3 Chemické poškození

1.3.1.3.1 Degradace albumínu[1]

Žloutnutí albuminové vrstvy

Vaječný bílek obsahuje aminokyseliny (např. tryptofan), které absorbují ultrafialové záření. Produkty fotooxidace bílku jsou pak zbarveny dohněda.

Na degradačním procesu se mimo jiné podílí:

1. Glykace, kterou lze popsat např.: Maillardovou reakcí, kdy reagují sloučeniny s karbonylovou skupinou (včetně redukujících cukrů) s volnými aminoskupinami aminokyselin bez katalytického působení enzymů. Tato reakce byla popsána Louisem Maillardem, který jako první pozoroval hnědnutí bílkovin při zahřívání s cukry.

2. Dalším důvodem je vznik organokovových sloučenin (albumináty stříbrné), které vznikají v průběhu zcitlivování. Tyto sloučeniny vznikají reakcí mezi bílkovinou a dusičnanem stříbrným, v průběhu času se rozkládají a způsobují poruchy obrazu viditelné zvláště v místech s nízkou optickou hustotou. Zvýšená vlhkost a expozice světlem tyto degradační reakce ještě urychlují.

1.3.1.3.2 Degradace kolódiových negativů[2,3,4]

Citlivá vrstva

Degradace kolódiové vrstvy není příliš obvyklá. Je to způsobeno jednak její tenkou vrstvou, která byla na sklo nanášena, a také lakem, který kolódiovou vrstvu chrání před vlhkostí a zvláště před mechanickým poškozením.

Na negativech, u nichž byla citlivá vrstva připravena nedokonale (kolodium obsahovalo vodu), může citlivá vrstva v prostředí s vyšší vlhkostí snáze botnat.

Lak

Stříbrné částice, které tvoří obraz, se nacházejí na povrchu kolódia. Lak, který je na kolódivé vrstvě nanášen, tvoří velmi dobrou fyzikální i chemickou ochranu. Účinek laku je nejlépe pozorovatelný na okrajích negativu, kde nanášen nebyl. V těchto místech může být fotografický obraz oxidován, navíc kolódiová vrstva není chráněna před mechanickým poškozením. Laky byly připravovány z různých látek (pryskyřice, gutaperča, kaučuk...), které nejsou odolné vůči stárnutí, žloutnou a tím mění barevnost negativu.

1.3.1.3.3 Degradace želatinových negativů

Nedostatečná adheze citlivé vrstvy ke skleněné podložce, zvláště u nejstarších skleněných negativů, vyplývá z nedokonalého výrobního postupu.

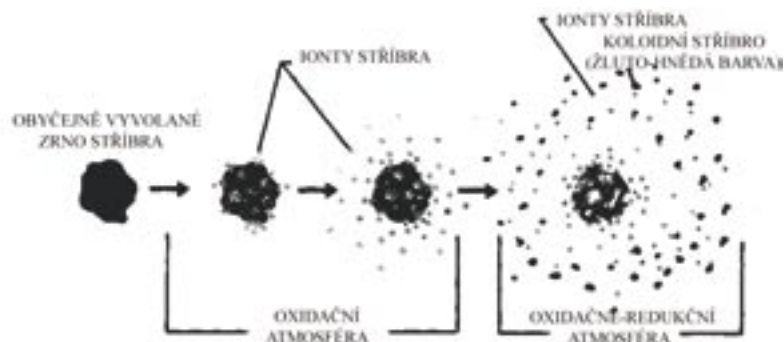
Skvrny

Degradace obrazu a žloutnutí jsou často způsobeny zbytkovými solemi z ustalovače. Tyto sloučeniny síry vznikající z thiosíranu reagují se stříbrem obsaženým v obraze a vytvářejí sulfid stříbra. Negativ může získávat hnědožlutý závoj nebo je poset hnědožlutými skvrnami. Další degradací je tvorba stříbrného zrcátka a stříbrných skvrn, které se nejvíce vyskytují po obvodu skleněných negativů. V odraženém světle mají tyto skvrny šedivou nebo kovovou barvu, ale v protisvětle

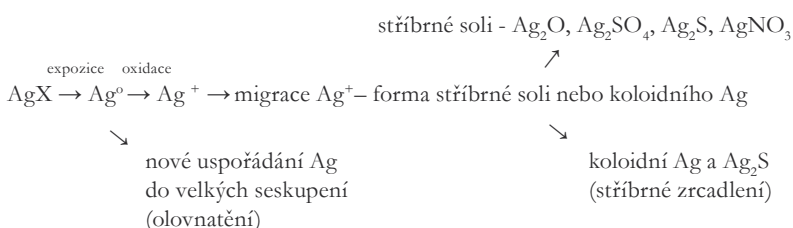
se jeví jako červené nebo hnědozelené. Jsou tvořeny tenkou vrstvou stříbra.

Oxidace stříbra v želatinové vrstvě [5,6]

Na povrchu zvláště želatinových negativů při nasvícení difuzním světlem nebo při bočním pozorování lze zvláště v tmavých částech pozorovat tmavomodré až kovové zabarvení. Zbytkové sloučeniny síry z nedokonalého vyprání (komplexní stříbrné soli, siřičitany) reagují s okolní atmosférou za vzniku žlutých až hnědých skvrn nebo závoje na povrchu emulzní vrstvy. Působením kyslíku (nebo silného oxidačního činidla) a vzdušné vlhkosti dochází k rozpadu stříbrných zrn tvořících fotografický obraz (obraz bledne) a difúzi stříbrných iontů od místa původních stříbrných zrn k povrchu. Tyto ionty následně mohou reagovat s anionty, které se vyskytují v okolní atmosféře, za vzniku sulfidů, síranů, dusičnanů nebo oxidů stříbra. Posledním stádiem chemické přeměny kovového stříbra ve sloučeniny stříbra je formování kovově lesklých ploch, tzv. zrcadel na povrchu emulze. Tento degradační proces se pro svůj vzhled nazývá „tvorba stříbrných zrcátek“, převzato z angličtiny – „silver mirror“. Na následujících obrázcích je schematicky znázorněna oxidace stříbrných zrn, jejich rozpad a následující migrace stříbrných iontů k povrchu, kde reagují s okolní atmosférou za vzniku různých druhů solí.



Obr. 18 Schéma rozpadu stříbrných částic dle [6]



Obr. 19 Schéma dezintegrace stříbrného obrazu dle [6]

Literatura ke kap. 1.3.1.3

1. LAVÉDRINE, Bertrand. La conservation des Photographies. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, 1990.
2. VALVERDE, María Fernanda. Collodion Glass Plate Negatives. In: Photographic Negatives: Nature and Evolution of Processes, 2005, p. 9.
3. HENDRIKS, Klaus B. Fundamentals of Photograph Conservation. A Study Guide. National Archive of Canada 1991.
4. CARTIER-BRESSON, A. Le vocabulaire technique de la photographie. Paris: Marval, 2008.
5. DI PIETRO, Giovanna. Silver mirroring on glass plate negatives. Inaugural dissertation. Universität Basel 2002.
6. HENDRIKS, Klaus B. The Stability and Preservation of Recorded Images. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

1.4. Metody restaurování a konzervace skleněných deskových negativů

V následujících kapitolách jsou shrnuty literární údaje a poznatky o metodách dezinfekce skleněných deskových negativů, jejich čištění, odstraňování „stříbrných zrcátek“ a přenos obrazové vrstvy z poškozeného negativu na novou skleněnou podložku.

1.4.1 Metody dezinfekce

Pokud je fotografický materiál zjevně napadený plísněmi nebo jsou na něm skvrny, jejichž původ je nejistý, mělo by být nejdříve potvrzeno, že se jedná o živé mikroorganismy. Stejně jako u jiných typů archiválií není vhodné provádět dezinfekci preventivně, protože i nejšetrnější přípravky mohou způsobit nežádoucí změny materiálu. Teprve v odůvodněných případech lze opatrně provést dezinfekci, aby při dalším zpracování fotografického materiálu nepřicházeli pracovníci do styku s živými mikroorganismy, zejména plísněmi. Dalším důvodem je ochrana samotného materiálu, protože i při sebestlepším čištění mohou zůstat na povrchu zbytky mikroorganismů nebo jejich spory. Měly by být tedy alespoň usmrcené, aby v budoucnosti nemohlo dojít k jejich opakovanému nárůstu.

1.4.1.1 Průkaz přítomnosti mikroorganismů

Metod a možností, jak prokázat přítomnost mikroorganismů, je řada. Liší se přesností stanovení a nároky na technické vybavení.

Nejjednodušší je sledování sbírkového předmětu pouhým okem, případně s použitím malého zvětšení, např. lupy nebo stereomikroskopu. Tímto způsobem lze poměrně dobře rozeznat vegetativní stadium plísní, tzn. stav, kdy organismus intenzivně roste. Na povrchu bývá patrné charakteristické mycelium, které může být různě zabarveno a které může být doprovázeno specifickým zápachem. Nelze však rozeznat živé a neživé organismy. Rovněž bakteriální napadení nelze prokázat pouhým pozorováním.

Pro přesnější průzkum je nutné použít mikrobiologických metod, které však vyžadují alespoň základní mikrobiologické vybavení. Nejvhodnější je provedení stěrů pomocí sterilních vatových tyčinek. Fotografický materiál je nutné otírat suchou neztvrděnou tyčinkou; zejména u silně poškozené citlivé vrstvy je třeba značné opatrnosti. Takto získané pevné částice se pokud možno kvantitativně přenesou na povrch agarové živné půdy. Podle předpokládaného výsledku lze volit selektivní půdy pro plísně nebo bakterie. Kultivace plísní probíhá při pokojové teplotě po dobu 7 až 14 dní, kultivace běžných bakterií 2 až 3 dny. Poté je možné spočítat množství vyrostlých kolonií (z jedné spory vyroste jedna kolonie) a zhodnotit tak intenzitu napadení. Pomocí dalšího mikroskopického a kultivačního vyšetření lze určit druhy mikroorganismů, případně i jejich citlivost k dezinfekčním přípravkům.

Další možností je přímý průzkum odebraného vzorku materiálu, který však vyžaduje speciální barvení a použití např. fluorescenčního mikroskopu. Tyto metody jsou využívány méně často. [14, 15]

1.4.1.2 Dezinfekce

Dezinfekce je zneškodňování choroboplodných nebo jinak škodli-

vých mikroorganismů na živých nebo mrtvých materiálech tak, aby nemohly působit další nákazu nebo jiné škody. Po úspěšné dezinfekci dochází tedy k usmrcení, inaktivaci mikroorganismů nebo k jejich odstranění. Na rozdíl od sterilizace nemusí dojít k usmrcení veškerých přítomných organismů, ale pouze k jejich značné redukci. [4, 14]

K dosažení požadovaného a potřebného dezinfekčního účinku na mikroorganismy se užívá metod fyzikálních, chemických, nebo jejich kombinací. Podle stupně účinnosti se popisuje působení statické (bakteriostatické, fungistatické), které je reverzibilní (dochází pouze k zábraně množení) a cidní (baktericidní, fungicidní), které je ireverzibilní (nastává usmrcení, zničení mikroorganismů). Stupeň účinnosti nemusí být ovšem totožný pro všechny druhy, nebo dokonce i kmeny mikroorganismů – i když se použije naprosto stejné dezinfekční metody. Řada postupů může být na některé mikroorganismy i zcela neúčinná. Stupeň citlivosti k dezinfekčním prostředkům velmi záleží na vývojovém stavu nebo formě mikroorganismů, na které se dezinfekce aplikuje. Vegetativní formy jsou vesměs daleko snáze postižitelné oproti velmi často dobře odolávajícím sporám. [14]

K dezinfekčním účelům se využívají především metody chemické. Základní faktory, které ovlivňují jejich účinek, jsou koncentrace (množství účinné látky) a čas (doba působení). Z ostatních faktorů se uplatňuje také teplota a pH prostředí. Pro chemickou dezinfekci je možno teoreticky použít velké množství látek i komerčních přípravků z nich vyrobených. Je nutné však zdůraznit, že jsou často zaznamenány nápadné rozdíly v účinku těchto látek mezi výsledky v laboratorních zkouškách a při praktickém využití. Konečné dezinfekční úspěchy jsou ovlivňovány i četnými faktory danými konkrétními podmínkami (materiálem, prostředím, pečlivostí provedení), za kterých se dezinfekce provádí. Organické látky v prostředí působí při potlačování mikroorganismů vesměs negativně.

Při dezinfekci je třeba brát v úvahu i určité nebezpečí poškození ošetřovaných předmětů, např. změnu zabarvení nebo změnu jiných vlastností materiálu, proto je třeba volit vhodný přípravek a postup velmi uvážlivě. Určitou komplikací může být i toxicita některých používaných látek pro člověka. [10, 14]

1.4.1.2.1 Dezinfekční postupy

Podle způsobu aplikace se dezinfekční postupy dělí na postřik, otření, ponoření a expozice v atmosféře vypařovacího dezinfekčního přípravku.

1. Postřik. Kontaminované místo je postřikáno dezinfekčním přípravkem v podobě roztoku nebo pěny. Provádí se rozprašovačem ze vzdálenosti určené výrobcem dezinfekčního přípravku (pokud tato vzdálenost není udána, postřik se provádí ze vzdálenosti 5 cm nad napadeným místem). U fotografického materiálu není tato metoda příliš obvyklá.

2. Otření, vyčištění. Napadené místo je stíráno tkaninou nebo vatovým tampónem zvlhčeným dezinfekčním přípravkem až

do vyčištění. Pro fotografický materiál je metoda dobře použitelná s výjimkou případů se zcela degradovanou citlivou vrstvou, která spráší.

3. Ponoření je použitelné pouze pro menší předměty a provádí se ponořením ošetřovaného materiálu do nádoby s dezinfekčním roztokem, který se připravuje podle návodu výrobce. Je nutné dodržovat účinnou koncentraci a dobu působení roztoku. Pro ošetření napadeného fotografického materiálu se metoda využívá poměrně často.

4. Expozice v atmosféře vypařovacího dezinfekčního přípravku se provádí zejména tam, kde nelze připustit riziko smočení materiálu. Provádí se ve vhodné hermeticky uzavíratelné skříni, komoře nebo vaku. Dezinfekční přípravek se volí podle vlastností dezinfikovaného materiálu (etylenoxid, formaldehyd, alkoholy). Metoda je vhodná pro ošetření silně poškozeného fotografického materiálu. [12]

1.4.1.2.2 Dezinfekční přípravky

Volba vhodného dezinfekčního přípravku by měla být prováděna vždy s ohledem na vlastnosti ošetřovaného materiálu a míru poškození. Přípravek by měl být co nejúčinnější na mikroorganismy (nejlépe baktericidní nebo fungicidní) a zároveň by měl mít minimální nežádoucí účinky na dezinfikované předměty.

Mezi nejčastěji používané přípravky patří zástupci několika skupin chemických látek.

1. Alkoholy

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	ethanol
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	propanol
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-OH}$	isopropanol
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	butanol

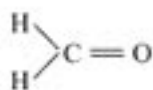
Alkoholy (ethanol, propanol, isopropanol, butanol) se používají v kapalně podobě nebo ve formě par. Jako vypařovací biocidy byly zkoušeny zejména propanol, isopropanol a butanol. Páry těchto alkoholů mají účinek jak proti plísním, tak proti bakteriím. Z hlediska pracovní hygieny je nepřijatelnější propanol, z hlediska účinnosti a vlivu na materiál se doporučuje spíše butanol. Doporučovaná doba působení je 24 až 48 hodin v hermeticky uzavřené komoře při teplotě nejlépe 24 °C. K dosažení účinku je nutná přítomnost vody, proto se do alkoholů přidává asi 5 % vody. [2, 11] Tento postup je poměrně šetrný a je tedy vhodný i pro silně poškozený fotografický materiál. Málo poškozenou citlivou vrstvou lze dezinfikovat také opatrným otřením alkoholovým roztokem (50 až 80 % vodný roztok). Výhodou je, že současně dochází k mechanickému odstranění mikroorganismů z povrchu. Naopak nevýhodné je rychlé odpaření roztoku, které neumožňuje dostatečně dlouhou dobu

působení a účinek tedy nemusí být zcela vyhovující. Ve většině případů je ale dostatečný. [2, 4]

Při dezinfekci pomocí alkoholů je třeba věnovat zvýšenou pozornost přítomným inkoustům, razítkům a podobným látkám, které by mohly být v alkoholech rozpustné. Pokud je ošetření provedeno parami, nedochází sice k jejich úplnému rozpití, ale přesto se doporučuje tato riziková místa pravidelně sledovat. Výhodné jsou v tomto případě komory alespoň částečně průhledné, s okénkem apod.

Veškeré drobnější práce s alkoholy je nutné provádět v digestoři, rovněž dezinfekční komory musí mít dobré odvětrávání. Přitom nejrizikovější je butanol, který je velmi dráždivý a může způsobovat i záněty očí.

2. Formaldehyd



Formaldehyd je plyn, který se velmi dobře rozpouští ve vodě (formalín je 34 až 38 % vodný roztok). Je to velice účinný dezinfekční přípravek, který působí jak na plísňe, tak na bakterie. Lze ho použít v podobě roztoku i par.

Při expozici v podobě par je nevhodnější doba působení 24 hodin, v prostředí by měla být zároveň relativní vzdušná vlhkost alespoň 70 %. Jako účinná koncentrace pro dezinfekci v podobě roztoku se uvádí 2 - 5 % formalínu ve vodě [1, 8] s dobou působení 3 minuty [8] nebo roztok připravený přidáním 6 ml 37 % formalínu do 1 litru vody [13].

Formaldehyd se vyznačuje velmi silným sít'ujícím účinkem na látky bílkovinného charakteru. Pokud se při restaurování fotografického materiálu někdy tohoto působení využívá pro vytvrzování želatiny, probíhá současně i dezinfekce. U lakovaných negativů však může vzniknout bílý závoj. [8] Ošetření formaldehydovým roztokem se doporučuje zejména u materiálu postiženého záplavami.

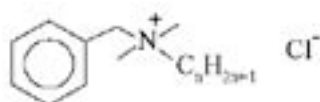
Při práci je však třeba brát v úvahu i nepříznivé účinky této látky na lidský organismus. Formaldehyd patří mezi suspektní karcinogeny, je jedovatý a dráždivý. [1]

3. Kvarterní amoniové soli (KAS)

Kvarterní amoniové soli jsou tradiční přípravky, které se používají k dezinfekci již velmi dlouho. V současné době je na trhu celá řada výrobků s obsahem těchto solí, u nás patří mezi nejužívanější Ajatin a Septonex. Mnohé průmyslově vyráběné přípravky ale obsahují také další příměsi (alkoholy, tenzidy a další látky), proto je třeba pozorně sledovat složení. Při ředění je třeba dbát doporučení výrobce; pokud není uvedeno, používá se 2 až 5 % vodný nebo lihový roztok účinné látky.

Kvarterní amoniové soli patří mezi kationové detergenty, mechanismus jejich účinku spočívá v rozpouštění lipidů obsažených v buněčné stěně mikroorganismů a denaturaci bílkovin. Tyto látky mají velmi silný účinek na grampozitivní bakterie, poněkud menší na gramnegativní bakterie, kvasinky a plísně, vesměs neúčinkují na mykobakterie a bakteriální spory. [9]

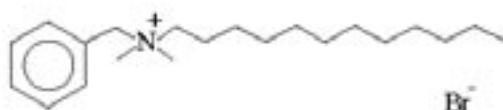
Pro dezinfekci fotografického materiálu jsou někdy doporučovány přípravky na bázi benzalkonium chloridu (Morpan BC80) v podobě 1 % vodného roztoku [13]



$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$

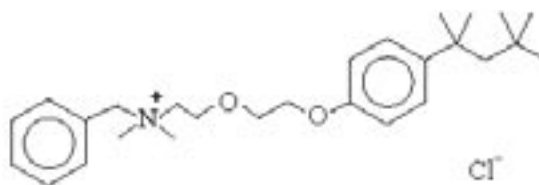
benzalkonium chlorid

Benzododecinium bromid (Ajatin) je hojně používaný český přípravek, který je chemicky podobný, avšak v tomto případě je chloridový iont nahrazen bromidovým. Ten může pravděpodobně způsobovat po stárnutí nažloutlé zabarvení citlivé vrstvy fotografického materiálu, proto není k dezinfekci zcela vhodný. [16]



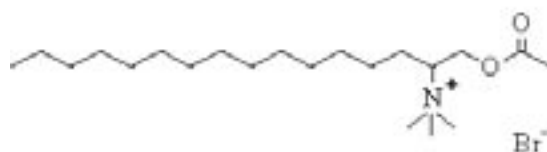
benzododecinium bromid

V zahraničí se doporučuje použití benzethonium chloridu (Hyamine 1622) v podobě 1 % roztoku po dobu 3 – 5 minut při teplotě 21 °C, ale spíše k ošetření černobílých fotografií. I v tomto případě je upozorňováno na určité riziko drobných barevných změn. Dezinfekce barevných filmů a fotografií se proto vůbec nedoporučuje. [3, 7]



benzethonium chlorid

Další u nás známý přípravek carbethopendecinium bromid (Septonex) je méně užívaný a jeho vliv na fotografický materiál není dosud zcela ověřen.



carbethopendecinium bromid

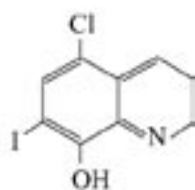
4. Ethylenoxid



Ethylenoxid je plyn, který dobře proniká pórovitými materiály a má velmi dobré dezinfekční účinky. Jeho využití pro ošetření fotografického materiálu se spíše nedoporučuje, protože by mohl mít negativní vliv na citlivou vrstvu. V praxi byl několikrát použit na silně napadený fotografický materiál, např. po záplavách.

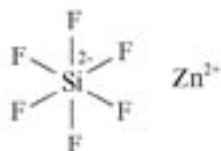
5. Ostatní přípravky

Iodochlorohydroxychinolin



Iodochlorohydroxychinolin (clioquinol, Vioform) je žlutá až hnědá krystalická látka, která se pro své antibakteriální a antifungální vlastnosti používá zejména ve zdravotnictví. Někdy bývá doporučováno u konvenčních filmů vyprání v roztoku 5 g/l této látky. Mělo by tím být zabráněno dalšímu růstu mikroorganismů. [3] Účinky přípravku na materiál nebyly dosud ověřeny.

Fluorokřemičitan zinečnatý



Fluorokřemičitan zinečnatý je bílá krystalická látka, která se využívá spíše jako insekticid, ale vyznačuje se i protiplísňovými účinky. Dříve se používal k ochraně dřeva, zejména proti dřevokazným houbám.

K ošetření fotografického materiálu je doporučována lázeň v 1 % roztoku. [7] Použití této látky je však problematické, protože její účinky na materiál nebyly dosud spolehlivě ověřeny, navíc se jedná o velmi toxickou látku.

1.4.1.3 Mechanické odstranění mikroorganismů

Mechanická očista by měla následovat vždy až po dezinfekci (pokud byly prokázány živé mikroorganismy). V některých zemích se dezinfekce vynechává a provádí se rovnou čištění, přičemž rizika vzniklá kontaktem s živými mikroorganismy jsou minimalizována důsledným používáním pracovních ochranných pomůcek. U nás tento postup pracovníci hygienické služby rozhodně nedoporučují.

1. Suché čištění

V některých případech bývá popisováno suché čištění práškovitého povrchu plísňových skvrn pomocí mikrovakuové pumpy. Plísňové mycelium je opatrně uvolňováno jemným štětečkem a současně odsáváno trubičkovým nástavcem pumpy. [6] Tento postup je rozhodně nutné provádět velmi opatrně, protože hrozí riziko poškrábání povrchu citlivé vrstvy.

2. Mokrě čištění

Mokrě čištění je nejčastější způsob odstraňování plísňového mycelia, případně bakterií z fotografického materiálu. Jeho úspěšnost je vždy závislá na intenzitě nárůstu – pokud je citlivá vrstva celá prorostlá a zdegradovaná činností mikroorganismů, nelze ji vrátit do původního stavu.

U méně poškozeného fotografického materiálu lze čištění provádět pomocí nejrůznějších jemných tampónků zvlhčených speciálními fotografickými čisticími roztoky (Kodak Film Cleaner) nebo roztoky alkoholů, případně jinými látkami. U lakovaných negativů může pomoci odstranění celé lakové vrstvy. [7]

3. Další postupy

Byly hledány i další metody a postupy, které by účinněji odstraňovaly plísňové mycelium, které již proniklo do citlivé vrstvy. Jednou z možností je použití látek, které rozpouštějí buněčnou stěnu mikroorganismu – tím dochází k jeho rozpadu a odstranění. Byl zkoušen např. enzym chitináza, který napomáhá rozkladu chitinu jako jedné z hlavních součástí buněčné stěny plísní. Zajištění optimálních podmínek pro činnost enzymu je však natolik komplikované, že metoda není příliš efektivní a navíc může dojít i k určitému poškození fotografického materiálu.

Dalším příkladem je pokus o využití fyzikálních vlivů. Vychází se z předpokladu, že při zmrazení a následném rozmrazení dojde k lepšímu oddělení mycelia od želatiny a plíseň je následně lépe mechanicky odstranitelná. K získání uspokojivých výsledků je třeba postup několikrát opakovat. [5] Tato metoda rovněž nenašla širšího uplatnění v praxi.

Literatura ke kap. 1.4.1

1. ANON. Laboratory biosafety manual. 3. Ed. Geneva: World Health Organization, 2004, 178 s.
2. BACILKOVA, B. Study on the effect of butanol vapours and other alcohols on fungi. In: Restaurator , 2006, 27, (3), p. 186–199.
3. BJELKHAGEN, H. I. Silver-halide recording materials for holography and their processing. 2. Ed., Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1995, 440 s.
4. BLOCK, S. S. (Ed.) Disinfection, sterilization, and preservation. 5. Ed., Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2001, 1481 s.
5. CALDARARO, N. – GRIGGS, C. Preliminary report on the conservation of slides with special reference to the removal of mold. In: Abbey Newsletter, 2003, 26, <http://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/an/an26/an26-5/>.

6. DONNITHORNE, A. The conservation of historical photographs at the British Museum. In: *The Paper Conservator*, 1988, 12, p. 72–79.
7. EATON, G. T. Conservation of photographs. KODAK Publications, No F-40, Eastman Kodak Co. 1985, 156 s.
8. GILLET, M. – GARNIER, Ch. – FLIEDER, F. Glass plate negatives. Preservation and restoration. In: *Restaurator*, 1986, 7, (2), p. 49–80.
9. MAYHALL, C., G. Hospital epidemiology and infection control, 3. Ed., Lippincott Williams & Wilkins 2004, 2060 s.
10. MCDONNELL, G., E. Antisepsis, disinfection, and sterilization: types, action, and resistance. Washington: Wiley-Blackwell, 2007. 361 s.
11. ORLITA, A. Vypařovací biocidy v restaurátorské a konzervátorské praxi. In: Sborník ze 6. semináře restaurátorů a historiků, Bratislava 1985, s. 74–85.
12. PAŘÍKOVÁ, J. a kol. Metodický postup dezinfekce mikroskopických hub v pracovním a životním prostředí člověka. Praha: Státní zdravotní ústav, 1997, 10 s.
13. READ, P. – MEYER, M.–P. Restoration of motion picture film. Butterworth–Heinemann 2000, 359 s.
14. SKORKOVSKÝ, B. Mikroorganismy jako původci degradace archiváli. Praha: TEPS, 1991, 107 s.
15. TORŠOVÁ, V. – KLIMEŠ, A. Kontrola mikrobiální kontaminace povrchů v prostředí zdravotnických zařízení včetně ověření účinnosti dezinfekčních metod. In: *Acta hygienica, epidemiologica et microbiologica*, 1992, příloha 7, s. 7–11.
16. WEBEROVÁ, L. Výběr vhodného čisticího prostředku na praní filmového materiálu. In: Sborník z 13. semináře restaurátorů a historiků, Třeboň 2006, s. 175–183.

1.4.2 Metody čištění skleněných podložek a citlivé vrstvy

Povrch skleněných deskových negativů bývá převážně znečištěn mastnotou (tzv. fingerprints) a částicemi prachu, kouře a průmyslových popílků. Jejich velikost se pohybuje v rozmezí od 0,01 do 20 mm. Hlavními zdroji v ovzduší jsou průmyslové prachy, prach z vozovek, činnosti související s dobýváním v lomech a obdělávání půdy. Jednotlivé prachové částice obsahují i biotické částice jako jsou bakterie, spóry, pyl a částičky rostlin. Prach poskytuje vhodný substrát pro uchycení zárodků plísní, slouží jako úkryt různému hmyzu, s vlhkostí může vytvářet žíravé roztoky, které poškozují archiválie. Na povrch prachových částic v atmosféře se váží nejrůznější semivolativní organické látky jako vyšší uhlovodíky, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), hydroxy- a oxo- polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenylly (PCB), polychlorované dibenzo-p-dioxiny/furany, aromatické ketony, aldehydy, organické kyseliny a jiné látky. Degradační vliv prachu na archivní materiál – skleněné deskové negativy nevyjímaje – je svázán s růstem relativní vlhkostí vzduchu.

Negativy bývaly ukládány v krabicích v kolmé poloze bez obalů nebo pouze proložené papírem. Fotografické ateliéry měly uložené většinou své archivy negativů v nevyhovujících podmínkách na půdě nebo ve sklepě. Navíc při manipulacích s těmito negativy nebyly používány žádné ochranné pomůcky (rukavice), mnohdy lze na negativěch nalézt i zbytky jídla. Proto odstranění prachu patří mezi prvořadé úkoly při záchraně fotografických negativů.

1.4.2.1 Druhy čištěných materiálů

Čištění albuminových negativů není v odborné literatuře prakticky popsáno. Důvodem je pravděpodobně velmi řídké zastoupení této fotografické techniky ve sbírkách. Z hlediska historického vývoje fotografických technik po albuminovém procesu následoval mokrý kolódiový proces. Citlivá kolódiová vrstva je velmi křehká a lámavá, a proto je nutné při čištění mokrých kolódiových negativů postupovat s maximální opatrností.[1] Nejpočetněji jsou ve sbírkách zastoupeny negativy s želatinovou citlivou vrstvou, které byly průmyslově vyrobené, jejichž citlivá vrstva je tudíž stejnoměrná a homogenní.



Obr. 1 Detail kolódiového negativu s poškozenou citlivou vrstvou

1.4.2.2 Mechanické čištění [2, 3]

V literatuře jsou popisovány způsoby čištění s použitím různých technik. EASTMAN KODAK doporučuje pro mechanické (tzv. suché) čištění nepoškozených fotografických materiálů i skleněných desek měkké štětce s velbloudími chlupy. Rampel [4] doporučuje používat pro mechanické čištění měkký štětec ze sobolích chlupů, přičemž upozorňuje, že samotný štětec musí být často zbavován akumulovaných nečistot, aby povrch citlivé vrstvy nebyl zbytečně poškrábán.

1.4.2.3 Čištění rozpouštědly

Obecně je čištění rozpouštědly považováno za méně invazivní a více účinné. Většinou se doporučuje rozpouštědla aplikovat pomocí bavlněných nebo buničínových tampónů, které jsou do rozpouštědel namočený, přičemž na čištěném povrchu nesmí zůstat žádné zbytky použitých tampónů (vlákna nebo chomáčky z těchto tampónů). Vzhledem k tomu, že se většinou jedná o organická rozpouštědla je nezbytné pracovat v digestoři a používat ochranné pomůcky (chirurgické rukavice, popřípadě i respirátory).

1.4.2.3.1 Voda

Při čištění skleněných deskových negativů je třeba se vodě pokud možno vyhnout. I když kupříkladu Scott [5] doporučuje ponořit negativ na 1 minutu do vody a Ostroff [6] uvádí pro odstranění mastnoty z povrchu kolódiových negativů jejich 5–10 vteřinové namočení ve vodě s přídavkem malého množství smáčedla a závěrečné rychlé proprání ve studené vodě.

1.4.2.3.2 Izopropylalkohol [2]

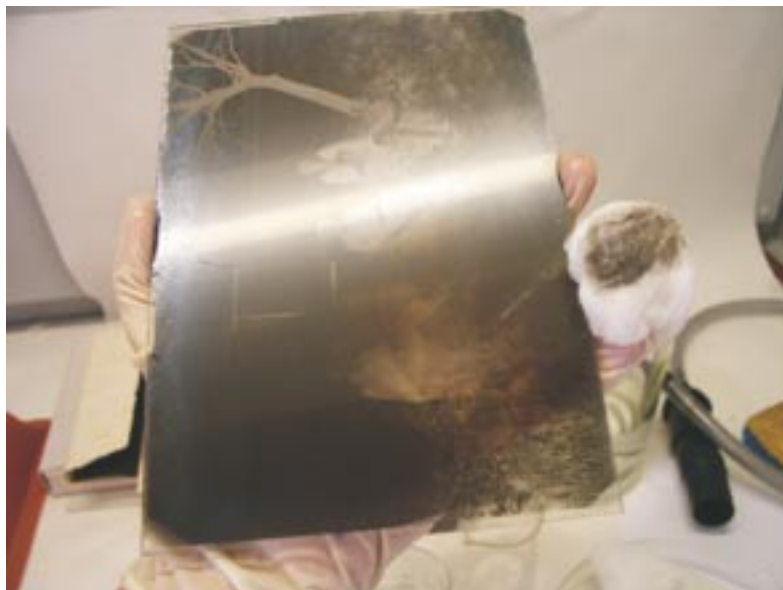
EASTMAN KODAK doporučuje pro čištění čistý izopropylalkohol. [2] Po čištění je nutné nechat alkohol dokonale odpařit, proto by se mělo pracovat v digestoři a pro čištění používat bavlněné tampóny, čistící tyčinky se smotky buničiny apod. Doporučují čistit malá místa v krátkých časových intervalech. Před čištěním je nutné provést testy na přítomnost laků, které by mohly být rozpustné v izopropylalkoholu.

1.4.2.3.3 Aceton [7]

Tram Vo doporučuje pro čištění skleněných želatinových negativů aceton a etylalkohol, které různě kombinuje a aplikuje je na čištěná místa smotky z čisté buničité vaty.

1.4.2.3.4 Lékařský benzín [8]

Čištění skleněných negativů lékařským benzínem doporučuje a v praxi využívá restaurátorské pracoviště Národního archivu v Praze. Lékařský benzín je tvořen lehkou hydrogenovanou benzínovou frakcí (min. 99,9 %) s obsahem benzenu pod 0,1%. Obsahuje přes 90 % hexanu. Díky složení patří lékařský benzín mezi nepolární rozpouštědla a citlivou vrstvu negativů nenarušuje (nebotná). Lékařský benzín je zařazen mezi látky nebezpečné, proto je nutné pracovat v digestoři a používat ochranné pomůcky (rukavice, respirátor). Použití technického benzínu se pro čištění negativů nedoporučuje. Samotný postup čištění je podrobně popsán v kap. 3.2.1.



Obr. 2 Čištění skleněného deskového negativu lékařským benzínem

1.4.2.3.5 1,1,1-trichlorethan

Řada autorů [4,9] doporučuje pro odstranění mastnoty z citlivé vrstvy použít bavlněné tampóny namočené do 1,1,1-trichlorethanu, který je hlavní složkou prostředku Kodak film cleaner. Trichlorethan se rychle odpařuje a nepenetruje do fotografické emulze. Haig [9] však upozorňuje, že toto rozpouštědlo může obsahovat inhibitory reakce s kovy dioxanového typu, 2-metylfuran nebo nitrometan, které by mohly citlivou vrstvu čištěného negativu poškodit. Proto je zapotřebí používat 1,1,1-trichlorethan bez těchto inhibitorů.

Literatura ke kap.1.4.2

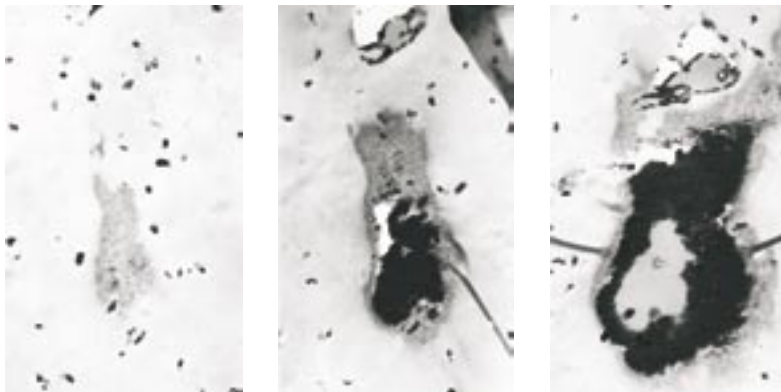
1. HESS, Norris Debbie. Collodion Wet Plate Negative. Konservatorskolen, Fotografisk Konservering. 1995.
2. Recommendations for Cleaning Photographic Materials. KODAK Publication, No. CIS-145. 1999.
3. HESS, Norris Debbie. In: Sborník z konference Care of Photographic Moving Image & Sound Collections, 20.–24. 6. 1998, s. 96–101.
4. RAMPEL, S. Le soin des collection de photographies en noir et blanc, nettoyage et stabilisation. Institute Canadien de Conservation, Ottawa 1980.
5. SCOTT, J.,R. Cleaning glass negatives. In: The Canadian Archivist, 1974, 2, (5), p. 100-102.
6. OSTROFF, E. Conserving and restoring photographic collection. In: American Association of Museums, Washington 1976.
7. TRAM, Vo. Osobní sdělení. Summer School – Module 2, The Getty Conservation Institute 2009.
8. HNULÍKOVÁ, Blanka. Čištění plochých svitkových fotografických materiálů. In: Sborník z 13. semináře restaurátorů a historiků, Třeboň 2006.

9.HAIG, R.,N. Film cleaning solvents. In: Journal of the Society of motion Picture and television engineers, 1976, 85, p. 739-742.

1.4.3 Odstraňování „stříbrných“ zrcátek

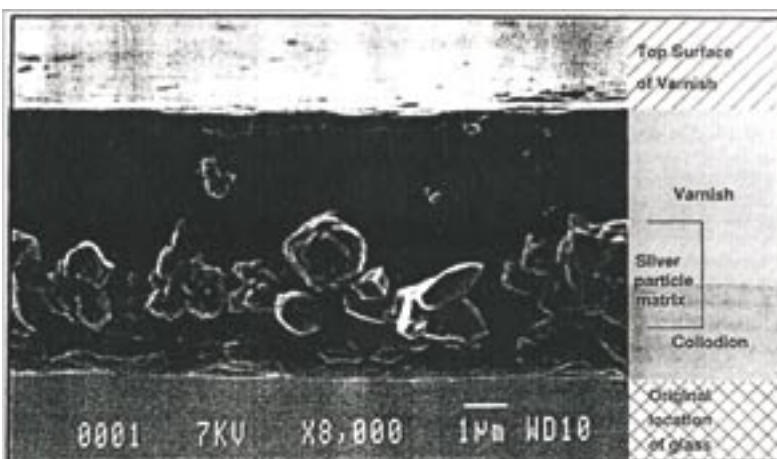
1.4.3.1 Principy vzniku „stříbrných zrcátek“

Jeden z nejčastějších projevů rozpadu stříbrných zrn, které tvoří fotografický obraz, je vznik lesklých ploch – tzv. stříbrných zrcátek. Mechanismus jejich vzniku je detailně popsán v kap. 1.3.1.3.3. Na obr. 3 jsou pomocí elektronového mikroskopu zachyceny řezy v místě „stříbrného zrcátka“. [1]



Obr. 3 Snímky pořízené elektronovým mikroskopem (zvětšení 10 000 x) místa originálního dokumentu se stříbrným zrcátkem v různých vrstvách [1]

Ke vzniku stříbrných zrcátek dochází pouze v citlivé vrstvě, kde pojivem je želatina nebo albumin. V kolódiové vrstvě ke tvorbě tohoto typu poškození nedochází, protože nitrocelulóza (hlavní složka kolódia) není citlivá na vlhkost. Na obr. 4 je velmi dobře patrný poměr tloušťky citlivé vrstvy a skleněné podložky kolódiového negativu. Skutečností, že se na kolódiových negativech netvoří „stříbrná zrcátka“,



Obr. 4 Průřez kolódiovým negativem [7]

slouží při rozlišení želatinových a kolódiových negativů. [2] Vznik „stříbrného zrcátka“ je projevem oxidačně – redukčního poškození stříbrného obrazu [3, 4]. V procházejícím světle se tato místa jeví jako hnědě zbarvená, přičemž intenzita zbarvení je úměrná

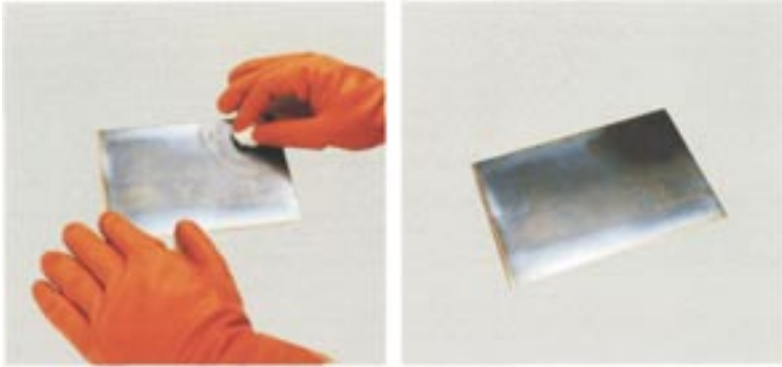


Obr. 5 Snímky místa „stříbrného zrcátka“ (zleva: snímek v odraženém světle, snímek v odraženém a procházejícím světle, snímek pouze v procházejícím světl

tloušťce vrstvy koloidního stříbra (obr. 5).

1.4.3.2 Metoda odstraňování amoniovým redukčním ustalovačem [5, 6]

Tato metoda využívá komerčně dodávaný prostředek Amonium Hypo Reducer (výrobce Kodak). Při práci je nutné používat ochranné rukavice a redukční ustalovač aplikovat pomocí bavlněných tampónů



Obr. 6 Odstraňování „stříbrných zrcátek“ pomocí amoniového redukčního ustalovače (vlevo: aplikace roztoku, vpravo: po aplikaci)

malými krouživými tahy (viz obr.6).

1.4.3.3 Metoda odstraňování jód-alkoholovým roztokem

Tento postup je znám v několika modifikacích. Koch [6] uvádí metodu odstraňování „stříbrných zrcátek“ pomocí alkoholového roztoku jódu, která se skládá z následujících 12 kroků:

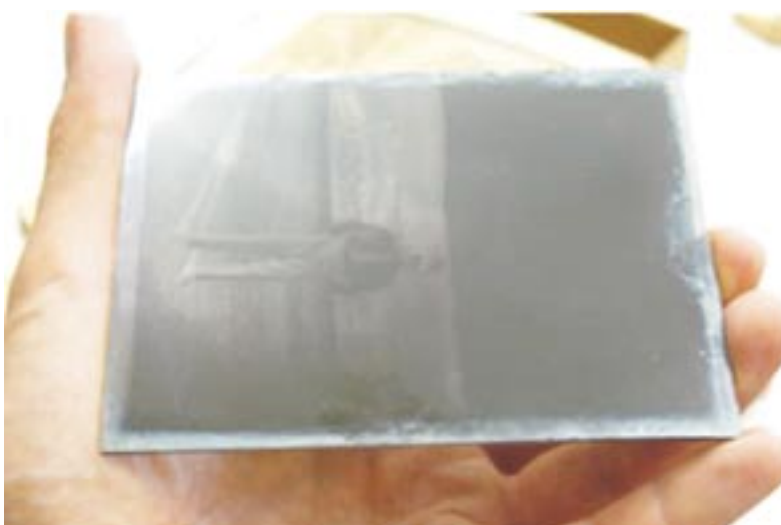
1. sepsání protokolu o fyzickém stavu negativu
2. odstranění nečistot z negativu
3. vytvoření analogové nebo digitální fotografické reprodukce
4. ponoření negativu na 2-3 min. do alkoholového roztoku jódu
5. promytí negativu v etylalkoholu (místa se zrcátka v počátku kontaktu s alkoholem lehce zmodrají - viz obr.7)
6. ponoření negativu do roztoku smáčedla Agepon – 1 min.
7. ustálení v roztoku thiosíranu sodného (10 min.) nebo thiosíranu amonného (2 min.)
8. promytí ve vodě 20 °C (1 min.)
9. ponoření na 3 min. do roztoku Hypo Cleaning Kodak (max. teplota lázně 20°C)
10. promytí ve vodě 20 °C (10 min.)
11. ponoření negativu do roztoku smáčedla Agepon – 1 min.
12. sušení

Na obrázcích 7 - 9 jsou dokumentovány některé kroky shora uvedeného postupu, který byl prakticky proveden při workshopu vedeným M.Kochem. [8] Samotný postup byl modifikován - místo smáčedla Agepon bylo použito smáčedlo od firmy FOMA Fotonal, pro ustálení ustalovač též firmy Fomafix a bylo vynecháno ponoření negativu do roztoku Hypo Cleanig od Kodaku.

Obr. 7 Promytí negativu etylalkoholem po jeho předešlém ponoření do alkoholového roztoku jódu (typické modrání „zrcátka“)



Obr. 8 Původní stav negativu se „stříbrnými zrcátky“

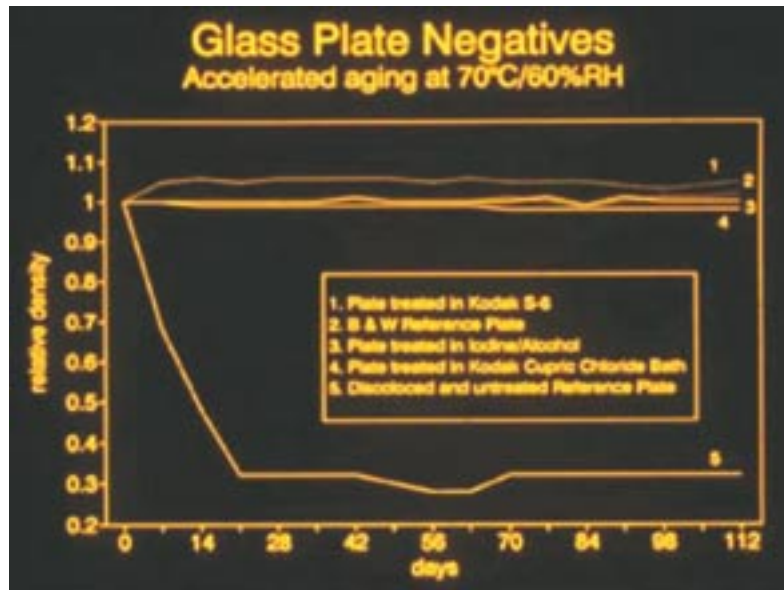


Obr. 9 Negativ po odstranění „stříbrných zrcátek“



V příloženém grafu (obr. 10) je zachycen průběh změn optické hustoty skleněných negativů, které byly chemicky „restaurovány“ pěti různými způsoby, v průběhu 112 denního umělého stárnutí při teplotě 70 °C a 60% relativní vlhkosti. Průběh křivky č.3 (negativ

konzervovaný alkoholovým roztokem jódu) ukazuje, že tento zásah nemá prakticky žádný negativní vliv na stabilitu fotografického ob-



Obr. 10 Změny optických hustot negativ, který byl konzervován alkoholovým roztokem jódu (křivka 3), v závislosti na době umělého stárnutí [8]

razu. [8]

Literatura ke kap.1.4.3

1. Workshop on research techniques in photographic conservation, Copenhagen 14.–19. 5. 1995.
2. VALVERDE, María Fernanda. Photographic Negatives – Nature and Evolution of Processes, pp. 9–13.
3. Conservation of Photographs. Eastman Kodak Company. Library of Congress Catalog Card, No. 84-80244, 1985, pp. 19–22.
4. HENDRIKS, Klaus B. Fundamentals of Photographs Conservation: a Study Guide. National Archives of Canada 1991, pp. 359–388.
5. JOHNSEN, Jesper Stub. Journal of Paging Science and Technology, 1992, 36, (1), pp. 46–55.
6. KOCH, Mogens. Chemical Treatment of Archival B/W negatives Iodine-Alcohol. Summer School – Module 2, The Getty Institute 2009.
7. MC CORMICK-GOODHART, Mark H. An Analysis of Image Deterioration in Wet-plate Negatives from the Mathew Brady Studios. In: Journal of Paging Science/Technology, 2005, 12, pp. 245–255.
8. KOCH, Mogens. Osobní sdělení. Workshop Národní knihovna v Praze, červen 2009.

1.4.4 Způsoby fixace fragmentů skleněných negativů

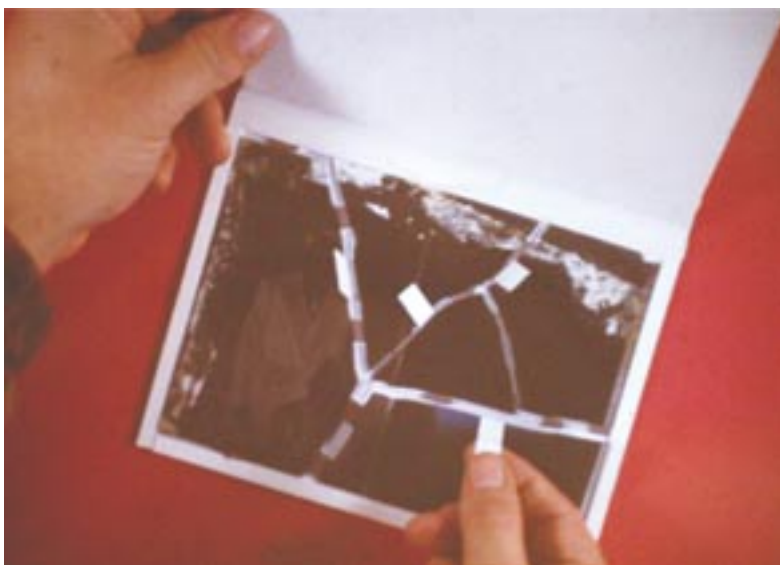
V odborné literatuře je popsána řada možností, jak přistupovat ke konzervaci nebo případnému restaurování fotografických materiálů na skle, nejčastěji negativů, ale také pozitivů nebo diapozitivů. V následujících kapitolách budou proto popsány a ukázány pouze některé přístupy k této problematice.

1.4.4.1. „Pasivní“ restaurování

Rozbitý objekt, nejčastěji negativ je volně sestaven na průhledné podložce. Poté je vytvořen duplikát poškozeného negativu. Pro badatelské účely je také možné vytvořit i pozitivní kopii. Zároveň jsou velmi často na duplikační negativní kopii retušovány viditelné stopy po prasklinách. Poté jsou jednotlivé fragmenty rozbitého negativu zabaleny do japonského papíru a uloženy do obálky archivní kvality.

V některých případech nejsou jednotlivé fragmenty zabaleny, ale každý fragment je samostatně podložen papírem archivní kvality s malými ohnutými pásky. Všechny takto podložené fragmenty jsou opět volně složeny do původního obrazu a vloženy do obalu s lepenkovým okrajem. Tento okraj ohraničuje celý negativ a zamezí tak uvolnění fragmentů (obr. 11). Někdy se tento způsob nazývá „ukládání do pasparty“ [1].

Obr.11 Uložení rozbitého negativu pomocí podkladového papíru. Další možností je ukládání jednotlivých fragmentů do samostatných obálek. Každá část negativu je pak doplněna v chybějících místech lepenkou (archivní kvalita, PAT test) stejně jako je rozbitý negativ. Výhodou této metody je, že nedochází k přímému kontaktu fragmentů a je také zabráněno jejich dalšímu mechanickému poškození. Tento způsob adjustace je však vhodný jen pro rozbité negativy s malým množstvím fragmentů. Rozdělení jednoho rozbitého negativu na 12 samostatných obalů, by mohlo narušit systém ukládání ve fondech a tím i lokaci materiálů v depozitářích. [2]



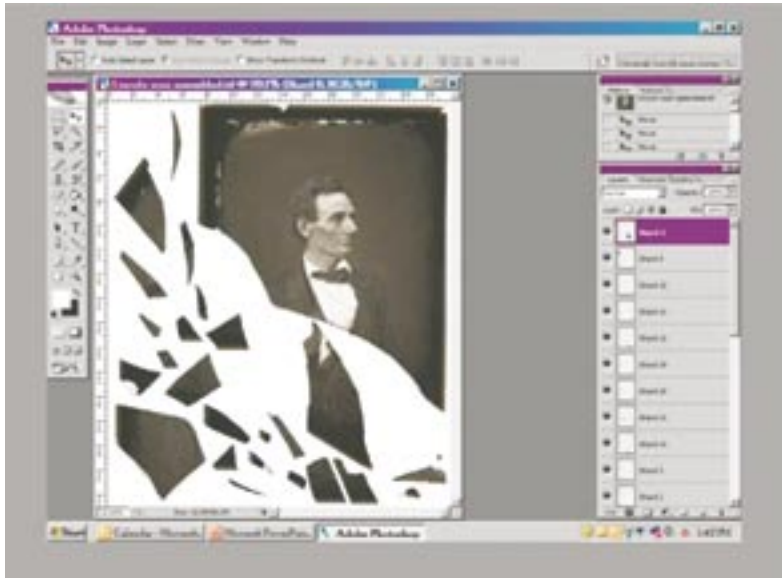
1.4.4.2 Digitální „restaurování“ [3]

Rozbitý objekt na skleněné podložce (pozitiv, negativ nebo diapozitiv) je naskenován ve vhodném rozlišení na plochem skeneru v procházejícím světle. Rozlišení je voleno podle velikosti daného objektu. Například negativ 13x18cm je skenován při rozlišení 500dpi a diapozitiv 10x10cm při rozlišení 600dpi. Menší předlohu je vhodné skenovat ve větším rozlišení, protože při následném zpracování obrazu se více zvětšuje. Soubor naskenovaného objektu je vhodný ve formátu rastrového obrázku (bmp).

Při skenování není rozbitý obraz sestavený, ale naopak jsou jednotlivé fragmenty volně rozloženy po ploše skeneru, tak aby se nedotýkaly. Naskenovaný obrázek je zpracováván v grafickém programu Adobe

Photoshop. Podle počtu fragmentů jsou danému obrazu duplikovány vrstvy. Pak je každý fragment samostatně otáčen a umístěn na své místo. Vrstva každého samostatně uloženého fragmentu je svázána s podkladem.

Na následujících obrázcích je ukázka zpracování rozbitého pozitivu na skle, portrét Abrahama Lincolna restaurovaný v restaurátorských ateliérech muzea Georgie Eastman House z roku 1881.



Obr. 12 Digitalizace jednotlivých fragmentů rozbitého negativu [3]



Obr. 13 Digitálně zrestaurovaný pozitiv [3]

Takto zpracovaný obraz je připravený pro vytvoření kopie. Je možné jej standardně vytisknout (např. termosublimační nebo laserový tisk) nebo použít technologii digitální projekce na citlivou vrstvu, a tím vytvořit pozitivní fotografii.

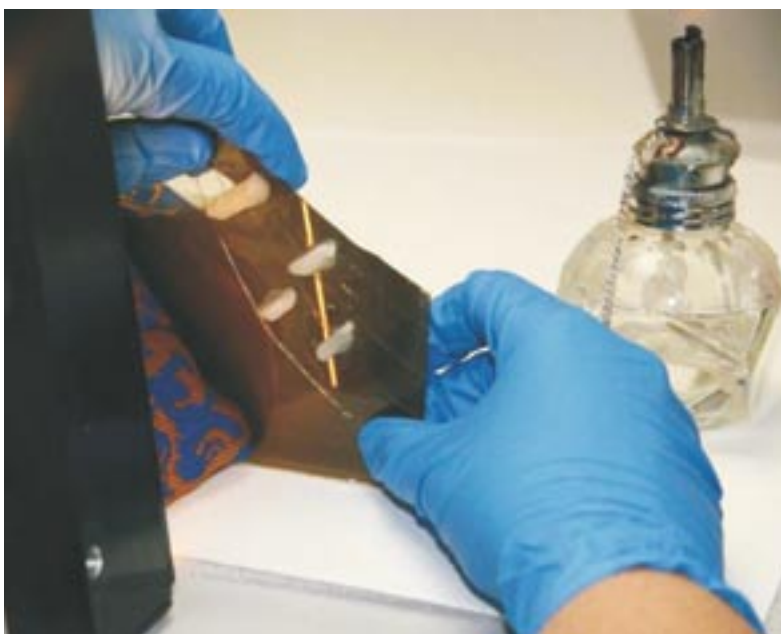
1.4.4.3 Lepení fragmentů ve svislé poloze [4]

Tato metoda je doporučována pro skla 19. století, která nemají zcela rovný povrch a jsou rozbitá na mnoho samostatných fragmentů nebo prasklin zasahujících až do emulze. Negativ se začíná sestavovat na nejrovnější straně nebo od největšího fragmentu. Pomocí vhodné

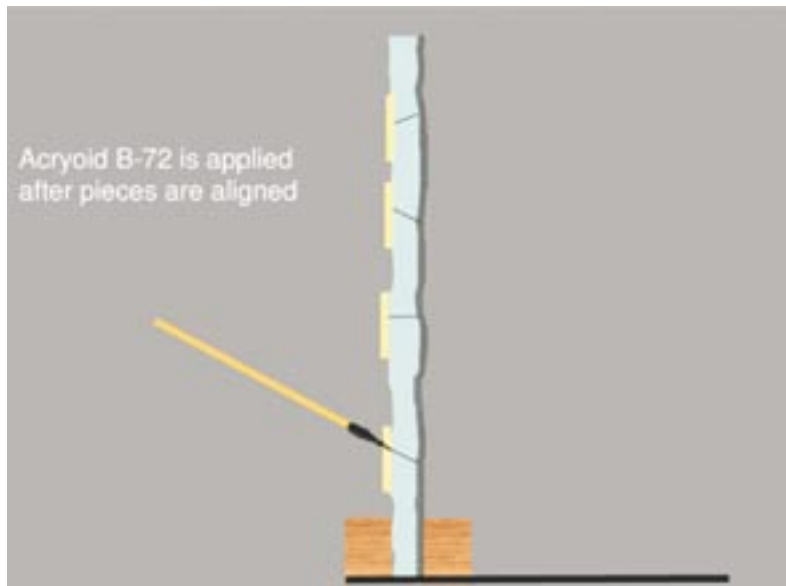
tvárovaneho podkladoveho materialu z archivni lepenky se zachyti prvni zvoleny fragment. Nasledne se prikłada dalsi fragment. Jednotlivé fragmenty jsou lepeny 10% roztokem Paraloidu B-72 (kopolymer metylakrylát/etylmetakrylát) v toluenu, který je nanášen velmi tenkým štětcem ze strany skla. Každý fragment negativu je přilepený a spoj je fixován tyčinkami mírně nahřátého vosku ze strany skla. Aby se při lepení udržela rovina lepeného skla, je na stranu skla prosvětlována světelná linka (vlákno optické tužky). Podle ní jsou případné nerovnosti opraveny (Obr. 14). Na obrázku 15 je ukázka průběhu lepení pozitivu na skle s kontrolou světelnou linkou a fixací voskovými tyčinkami. Na dalším obrázku (obr. 16) je schéma celého postupu lepení, kde je zdůrazněna nerovnost pozitivu. Po zaschnutí jsou opatrně odstraněny voskové tyčinky a důkladně očištěny zbytky vosku. Chybějící místa byla vyplněna dvousložkovým transparentním epoxidovým lepidlem. Po drobných úpravách byl restaurovaný pozitiv vložen do původní adjustace a v současné době je vystaven.



Obr. 14 Kontrola světelnou linkou (vlevo před vyrovnáním, vpravo po vyrovnání)



Obr.15 Horizontální lepení rozbitého negativu



Obr. 16 Schéma lepení rozbitého negativu



Obr. 17 Detail restaurovaného pozitivu



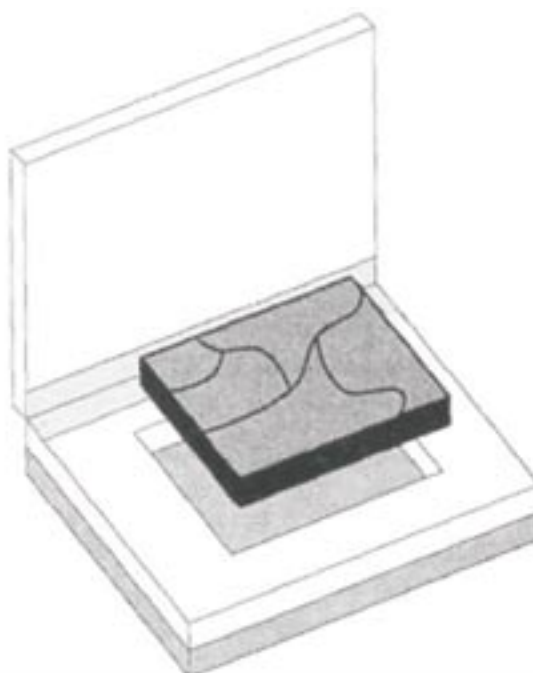
Obr. 18 Restaurovaný pozitiv vystavený v expozici

1.4.4.4 Lepení fragmentů v horizontální poloze [5]

Tato metoda je již dlouhou dobu používána pro lepení neporézní materiálů a využívá bezbarvou dvousložkovou epoxidovou pryskyřici HXTAL NYL-1, která byla vyvinuta speciálně pro konzervátorské a restaurátorské účely. Původně byl tento postup používán v Kanadském konzervátorském institutu na lepení archeologického skla. Jednotlivé fragmenty rozbitého negativu se skládají na plexisklovém stojánku s předem vytvořenými okraji z lepenky (obr. 19). Lepí se emulzní vrstvou nahoru a sklem k podkladové desce z polymethylmetakrylátu. Jednotlivé díly jsou natřeny lepidlem a přitlačeny k sobě. Při této metodě je využívána rovná strana skla. Po zaschnutí lepidla jsou přebytečné části oříznuty skalpelem. Opravený negativ je pak uložen do krabičky vyrobené z lepenky archivní kvality, ve které je vyříznutá pasparta ve velikosti negativu (obr. 20). Tato pasparta nejen slepený negativ zpevňuje, ale zároveň i chrání před dalším poškozením.



Obr. 19 Lepení jednotlivých fragmentů negativu na desce podkladového PMMK



Obr. 20 Uložení slepeného negativu

1.4.4.5 Fixace fragmentů na podkladovém skle

Tento způsob restaurování byl aplikován již v době vzniku skleněných deskových negativů. Ve fotografických sbírkách se setkáváme s různými postupy přichycení rozbitého negativu k podkladovému sklu, např. papírovými nebo plátěnými proužky (obr. 21). Též je známá technika zpevnění rozbitého negativu vložení mezi dvě skla. Tato technika spočívala ve složení skleněných fragmentů bez lepení a jeho vložení mezi dvě skla. Tento „sendvič“ byl po stranách oblepen papírovým nebo plátěným proužkem nebo lepicí páskou.



Obr. 21 Oprava rozbitého negativu plátěným proužkem na podkladovém sklu

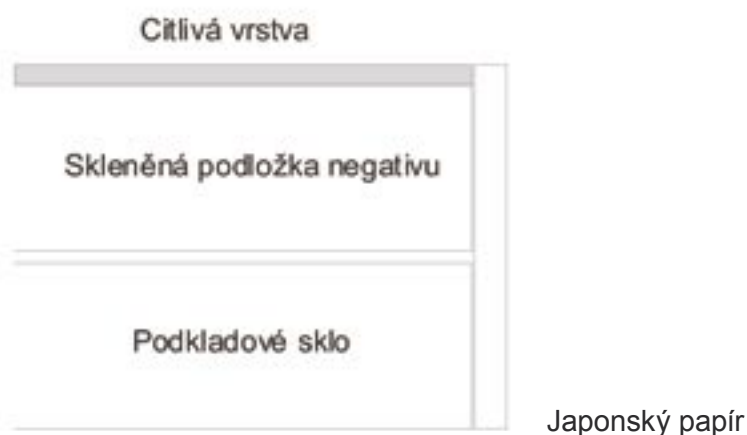
V současné době se fixace na podložní sklo dále používá, ale postupy jsou různě modifikovány:

1. Fragmenty negativu jsou složeny na podložním skle stejného rozměru jako originál. Po stranách jsou fixovány lepicí páskou (většinou japonský papír $8 - 17 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$), která přesahuje do obrazové plochy. Tento způsob vždy zakrývá část obrazové plochy a kontaminuje citlivou vrstvu lepidlem. Jako lepidlo se používá vodný roztok fotografické želatiny (obr.22).



Obr. 22 Schéma přilepení podkladového skla japonským papírem s přesahem do citlivé vrstvy

2. Fragментy negativu jsou složeny na podložním skle stejného rozměru jako originál. Po okrajích jsou fixovány lepicí páskou, která nezasahuje do obrazu. Tento způsob je méně stabilní než předešlý postup. Jeho výhodou však je, že lepicí páska není v kontaktu s citlivou vrstvou negativu (obr. 23).



Obr. 23 Schéma přilepení podkladového skla japonským papírem bez přesahu do citlivé vrstvy

3. Fragментy negativu jsou sestaveny na podkladovém skle, které je cca o 1–2 mm ze všech stran větší než původní negativ. Po stranách je nanášena slabá vrstva vodného roztoku fotografické želatiny, která tyto fragmenty zafixuje (obr. 24). [6]



Obr. 24 Schéma spojení negativu s podkladovým sklem pomocí fotografické želatiny

4. Fragментy negativu jsou sestaveny na skle, které je přibližně o 1–2 mm ze všech stran větší než původní negativ. Po stranách je negativ fixován japonským papírem, který nepřesahuje do obrazové vrstvy. Jako lepidlo se používá rýžový škrob (obr. 25). [7]



Obr. 25 Schéma spojení negativu s podkladovým sklem pomocí rýžového škrobu a japonského papíru

Literatura ke kap. 1.4.4

1. LAVÉDRINE, Bertrand. La conservation des Photographies. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, 1991, pp. 172–175.
2. HERSKOVITZ, Robert. Storage of Glass Plate Negatives. In: Minnesota History Interpreter, 1999, No. 7, pp. 3–6.
3. WHITMAN, Katharine. The Virtual Assembly of an American Icon, In: Advanced Residency program in Photograph Conservation. 2009.
4. WIEFANDT, Ralph. The Conservation of the Hesler-Ayres glass plate interpositive of Abraham Lincoln. In: Advanced Residency program in Photograph Conservation. 2009.
5. HENDRIKS, KLAUS, B. Fundamentals of Photographs Conservation: a Study Guide. National Archives of Canada 1991, p. 319–322.
6. GILLET, Martine – GARNIER, Chantal – FLIEDER, Françoise. Glass Plate Negatives. Preservation and Restoration. In: Restaurator, 1986, 7, (2), p. 49.
7. HNULÍKOVÁ, Blanka. Restaurování rozbitých skleněných negativů. In: Sborník z 13. semináře restaurátorů a historiků, Třeboň 2006, str. 192–199.

1.4.5 Transfer obrazové vrstvy na novou skleněnou podložku [1]

V případě, že skleněná podložka negativu je rozbita a fotografický obraz poškozen, lze přistoupit k přenosu citlivé obrazové vrstvy na nové sklo. Tento postup však lze aplikovat pouze u negativů s želatinovou emulzí.

Příprava nové skleněné podložky – je důležitá pro dobrou přilnavost emulze. Povrch skla musí být absolutně čistý, proto se k čištění používá chromsírová lázeň, ve které deska zůstane 18 hodin. Poté je důkladně opláchnuta ve vodě a ponořena do 5% vodného roztoku uhličitanu sodného, aby zbytky kyseliny byly neutralizovány. Po uschnutí se nanese pomocí pipety po okrajích 1% vodný roztok křemičitanu sodného, aby se dosáhlo lepšího přilnutí přenesené obrazové vrstvy k nové skleněné podložce. Roztok křemičitanu může být nahrazen 1% vodným roztokem 1% fotografické želatiny s přídatkem 0,1 % roztoku kamence chromitého.

Zesíťování emulze je důležité pro následné zamezení botnání želatiny ve vodní a kyselé lázni. Pro tento účel byly zkoušeny různé roztoky na bázi kamence chromitého nebo formaldehydu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při ponoření desky po dobu 3 min do 2% vodném roztoku formaldehydu. Lakované negativy nemohou být ošetřeny v činici formaldehydové lázni, protože ochranný film by se stal neprůhledným. Proto byla testována různá rozpouštědla vhodná pro odstranění laku (etanol, metanol, aceton, benzen, ether a chlorová rozpouštědla). Ze všech použitých rozpouštědel byl etanol nejúčinnější.

Úplné odlepení citlivé vrstvy od poškozeného negativu – se provádí ponořením desky do vodného roztoku kyseliny fluorovodíkové. Bylo zjištěno, že nižší koncentrace kyseliny a kratší čas ponoru jsou nejúčinnější – deska musí být proto ponořena po dobu 30 vteřin v 1% roztoku kyseliny fluorovodíkové. Tímto se izoluje obrazová vrstva od podkladu. Následným krokem je minimálně trojnásobné opláchnutí v destilované vodě pro odstranění zbytků kyseliny. Následuje přenos vlhké obrazové vrstvy na novou skleněnou podložku.

Byly zkoušeny různé metody pro odlepení emulze od skla, doporučené na začátku století: ošetření obrazu ponořením do roztoku 2 % formaldehydu a 2 % glycerolu po dobu 30 min – nedošlo k žádným rozměrovým změnám obrazu.

Při přenosu citlivé vrstvy na novou skleněnou podložku, která musí být alespoň o 10 % větší než původní skleněná podložka, bylo jako adhesiva použito kamence chromitého.

Modifikace

Po zesíťování želatinové vrstvy je na citlivou vrstvu nanесena silnější vrstva želatiny, která dává této vrstvě dostatečnou pevnost, aby po oddělení od původní skleněné podložky nemusela být přenesena na podložku novou. Takto získaná obrazová vrstva může být konzervována mezi dvěma skly, nebo uložena mezi kartóny.

Literatura ke kap. 1.4.5

1. GILLET, Martine – GARNIER, Chantal – FLIEDER, Françoise.
Glass Plate Negatives. Preservation and Restoration. In: Restaurator,
1986, 7, (2), p. 49.

1.5 Úpravy obrazové strany

1.5.1 Nejčastěji používané laky a jejich složení

V letech 1850 až 1880 byla aplikace laků na skleněné fotografické materiály a zvláště na negativy velmi častá, pouze malá část negativů z této doby nemá emulzní stranu opatřenou vrstvou laku. Tyto laky měly chránit negativní materiály před mechanickým poškozením; vrstva laku také umožňovala lépe fixovat retuše. Bylo zjištěno, že negativy, na kterých byly aplikovány pryskyřičné laky jsou odolnější proti biologickému poškození.

Tab. 1 Laky používané před rokem 1930 [1]

Složení	Fotografická technika	Aditivní přísady
Sandarak 10 – 15% Etanol	Zvláště želatinové a kolódiové negativy Všechny typy skleněných negativů	Chloroform Terpentýnová esence Levandulová esence Benátský terpentýn
Sandarak 5% Šelak 5% Metanol nebo etanol	Všechny typy skleněných negativů Ambrotypie	Ricínový olej Mastix Levandulová esence Benátský terpentýn Kafr Mastix
Sandarak 15% Šelak 10%	Všechny typy skleněných negativů	Bergamotový olej Želatina a kolódium
Terpentýn Damara Benzen	Všechny typy skleněných negativů	Levandulová esence
Benzín Gutaperča Damara	Všechny typy skleněných negativů	-
Damara Terpentýn Benátský terpentýn Kalafuna	Všechny typy skleněných negativů	-
Kalafuna Terpentýn Damara	Všechny typy skleněných negativů	-
Damara Kolódium Benzen	Zvláště želatinové a kolódiové negativy	-
Arabská guma 10 % Voda	Všechny typy skleněných negativů	-
Kopál 6 % Ambra 6 % Mastix 3% Gazolin 30 % Etanol	Všechny typy skleněných negativů	-
Ambra 1,5 % Chloroform nebo benzen	Pouze želatinové a kolódiové negativy	-
Terpentýn Damara	Všechny typy skleněných negativů	-
Bílý šelak 10%	Všechny typy skleněných negativů	-

Složení laků

V 19. století většina fotografů si vyráběla vlastní chemické přípravky, tedy i laky. V tomto období byla velmi oblíbená odborná literatura, která obsahovala a uváděla nejrůznější receptury pro malíře i fotografy. Většina receptur laků vycházela zejména z laků používaných v malířství, ale fotografické laky musely ještě navíc být kompatibilní s citlivou vrstvou a absolutně transparentní. Byly aplikovány zvláště dva druhy pryskyřičných laků: pryskyřice tepelně rozpustitelné a rozpustitelné i v organických rozpouštědlech (převážně benzen nebo etanol). Na skleněné negativy z 19. století se nejvíce používaly laky, jejichž základ tvořily tyto pryskyřice: sandarak, damara, kopál a mastix, nejčastějšími rozpouštědly byly etanol nebo benzen. Ian Moor ve své studii o ambrotypii uvádí, že pro ochranný lak se používaly převážně tyto pryskyřice: kopál, damara, sandarak, ambra s přísadkou ricínového nebo bergamotového oleje.[2]

Detailně je o jednotlivých látkách používaných pro přípravu laků pojednáno v kap. 1.6.2, kde je uvedeno jejich chemické složení, původ, teploty tání, čísla kyselosti, rozpustnosti v organických rozpouštědlech a jsou popsány hlavní absorpční pásy FTIR spekter významné pro jejich charakterizaci.

Laky na bázi sandaraku[3,4]

Sandarak je laková pryskyřice, která je produkována severoafrickým jehličnanem. Sandarak býval zpracováván s vysychavými oleji na olejové laky; rozpuštěný v etanolu poskytuje tvrdé, zpočátku světlé později tmavě červené filmy.

Nejčastějšími aditivními přísadkami byly:

1. Terpentýnová esence;
2. Benátský terpentýn: modřínová pryskyřice nebo balzám;
3. Ricínový olej- patří do skupiny nevysychavých olejů;
4. Mastix - pochází z rostliny řečík lentišek a má podobné použití jako damara. Rozpuštěný v terpentýnu se často používal jako obrazový lak. Zpočátku nepatrně zabarvené, velmi lesklé, elastické filmy stárnutím žloutnou o něco výrazněji než filmy damarové.

Laky na bázi damary

Damara patří také do skupiny lakových pryskyřic a vyváží se z malajských ostrovů a ze Sumatry. Tato pryskyřice se zvláště přidává do lihových laků a bílých lesklých smaltů.

Laky na bázi kopálu

Kopál je fosilní pryskyřice, která pochází převážně z Konga a Kamerunu. Podíl kopálu ve fotografických lacích je kolem 10 %. Do tohoto druhu laku se často přidávalo kolódium nebo jiný druh pryskyřice (damara nebo mastix), jako rozpouštědlo se nejčastěji používal benzen, etanol nebo tetrachlormetan.

Laky na bázi šelaku

Šelak je přírodní pryskyřice vylučovaná samičkami východoindického červce, kteří jim obalují větévky stromů a rostlin. Určuje se podle naleziště jako argentinský, javanský či východoindický, má různé zabarvení od citrónově žluté až po tmavě červenou.

Šelak pro svou křehkost, rychlé schnutí a časté žloutnutí se ovšem

v malířství nepoužívá, ale spolu s lihem, který ho rozpouští, se využívá k fixaci kreseb tužkou, úhlem a akvarelu (jedná se o tzv. bílý šelak). Klasický šelak se spolu s vodou a boraxem používá k výrobě nesmyvatelných tuší.

Podíl šelaku ve fotografických lacích se pohybuje kolem 10 %, pro dosažení vyšší elasticity laku byl často smícháván s dalšími druhy pryskyřic. Nejlépe se šelak rozpouští v alkoholech a glykolech, pro výrobu laků se používal zvláště metanol a etanol.

Další používané přídavky

Ambra fosilní pryskyřice pocházející z pobřeží Baltského moře.

Benzoová pryskyřice - přírodní pryskyřice získávaná ze stromů tropických a subtropických rostlin rodu *Styrax*. Siamské benzoe je tvořeno na bázi esterů benzoové kyseliny.

Arabská guma - nejznámější a nejčastěji používaná přírodní guma. Její roztok je vylučován infikovanou nebo zraněnou kůrou stromů rodu *Accacia* ve formě velkých slz, které se po uschnutí sbírají. Arabská guma přichází na trh ve formě zakulacených nepravidelných kousků sklovitého lomu. Dobré druhy bývají slabě nažloutlé a při rozpouštění ve vodě zanechávají jen malý nerozpustný zbytek. Roztoky arabské gumy jsou slabě kyselé.

Přírodní gumy se rozpouštějí v alkoholech nebo jiných organických rozpouštědlech. Při zahřívání zuhelnatují podobně jako cukry, aniž by se před tím tavily. Arabská guma bývá měkčena glycerinem, glykolem, apod. Filmy, které gumy po odpaření vody poskytují, jsou křehké.

Kalafuna - je destilační zbytek vzniklý při destilaci pryskyřic borovic. Kalafuna je směs slabých organických kyselin. Při teplotě 20 °C je ve vodě nerozpustná, taje mezi 60–80 °C a plně tekutá je při 120 °C. V horkém stavu reaguje jako silná kyselina.

Gutaperča - je obsažena v mizách některých tropických rostlin; např.: brslen bradavičitý obsahuje gutaperču v kůře kořenů stromů. Z latexu se gutaperča vylučuje podobným způsobem jako kaučuk – koagulací kyselinou octovou nebo mravenčí. Na rozdíl od kaučuku je gutaperča tvrdá, nepružná, světlá až hnědočervená hmota. Nejčastějším rozpouštědlem je benzín. Za zvýšených teplot se gutaperča stává ohebnou a velmi plastickou.

Metody aplikace laků a příprava na retuš[5]

Některé typy laků se nalévaly na skleněné negativy při standardní pokojové teplotě – „lakování za studena“, u jiných bylo potřeba teplotu zvýšit – „lakování za tepla“.

Pro „lakování za tepla“ byl negativ mírně zahřátý nad plamen a poté se na citlivou vrstvu nalilo přiměřené množství laku. Při aplikaci bylo nezbytné mírně negativem pohybovat, aby se lak rozlil rovnoměrně po celé ploše a nedocházelo ke kumulaci na jedné straně plochy. Negativ se poté nechal zaschnout při pokojové teplotě.

Jiný typ laků se také dal aplikovat ponořením celého negativu do roztoku. Takto ošetřené negativy se však doporučovaly použít pouze pro kontaktní kopírování; pro zvětšování nebyly vhodné.

Pokud bylo nutné provést retuš a povrch citlivé vrstvy neměl dostatečnou adhezi, následovalo dodatečné zmatnění povrchu. Místa, která měla být retušována se zmatnila práškovou pemzou, pryskyřicí, křídou nebo práškovanou sépiovou kostí. Prášek se nasypal na citlivou vrstvu a na daném místě se roztíral krouživými pohyby nejčastěji prstem. Jemný prach se následně setřel štětcem. K lokálnímu zdrsnění povrchu citlivé vrstvy bylo možné použít také kalafunu. Dobové příručky uvádějí, že pro zbavení lepkavosti kalafunové prášku se přidávala třetina množství cigaretového popela. Směs se dala do mušelinového sáčku a aplikace se prováděla tupováním na dané místo.

1.5.2 Nejčastěji používané retuše [6,7]

Většina retušerských zásahů na negativěch se musela provádět proti světlu na tzv. retušovacím pultu. Retušovací pulty byly v podstatě matnice upravené v rámu tak, aby bylo možné negativ, který na matnici leží dobře pozorovat v průhledu. Nejdůležitější bylo stejnoměrné osvětlení. Starší retušerské pulty využívaly pro nasvícení systém zrcadel, který byl nahrazen žárovkovým osvětlením. Při žárovkovém světle bylo zrcadlo pokryto bílým papírem, aby nedocházelo k odrazu žárovky na negativu.

Nejstarší retušerské pulty se vyráběly se sadou dřevěných rámečků pro různé rozměry negativu, nebo s vložkami pro menší formáty, do nichž se negativ vložil a položil na matnici. Některé pulty měly výřez pro negativ v kruhové otočné desce, aby bylo možné negativem natáčet bez přímého kontaktu.

Červené lazurové barvy

Negativy, které měly vlivem expozice některá místa s nižší denzitou (méně krytá) a tudíž docházelo při kopírování ke ztrátě podrobnosti kresby nebo tyto části splývaly s okolními místy na negativu. V tomto případě se často používaly retuše na větší části negativu červenou průhlednou barvou. Červená barva částečně zadrží účinek světla, takže černání na zbarvených místech je méně intenzivní. Barva se nanášela pomocí měkkých plochých štětců z přírodních chlupů.

Pro dosažení stejnoměrného krytí dané části negativu bylo nutné aplikovat méně koncentrovaný roztok barvy a podle potřeby několikrát přetřít a přitom dodržovat kontury obrazu. Tento typ retuše se používal jak pro negativy na skleněných podložkách, tak pro ploché filmy.

Dobové receptáře uvádějí použití těchto komerčních barviv: negativní červen Pelikán (Günther-Wagner), Agfa-Coccin, Kodak a Schminke. Tyto barviva byla dodávána ve formě tablet, prášku nebo na lístkách v bločku. U všech těchto barviv se uvádí rozpustnost ve vodě. Dále se uvádí, že negativ musel být dobře vypraný, protože látky obsažené v barvách mohly změnit odstín nebo i barvu negativu.



Obr. 1 Aplikace lazurové retuše v horní části negativu

Matolein [8]

Matolein byl používán pro fixování lokálních retuší, které byly prováděny převážně tužkou. Tento přípravek byl aplikován zvláště na emulzní stranu negativu a ojediněle na skleněnou podložku.

Předpisy z literární rešerše:

1. Ricínový olej 24 ml
 Alkohol 8 ml

2. Terpentýn 75 ml
 Damara 10 ml
 Benzen

Směs mírně zahřejeme a po rozpuštění přidáme několik kapek levandulového oleje.

3. Damara 10 ml
 Terpentýn 50 ml

4. Benzen 200 ml
 Damara 8 ml
 Gutaperča 1 ml

5. Kalafuna 250 ml
 Terpentýn 400 ml
 Damara 25 ml

6. Benátský terpentýn 8 ml
 Kalafuna 4 ml
 Terpentýn 200 ml

Úplné vykryvání

Vykrytí větší části obrazu na negativu se provádělo nanesením laku s přídavkem červené nebo černé barvy. Při tomto vykryvání bylo důležité, aby při kopii nebylo vidět ostré ohraničení vykryvané plochy. Lak se nalil na skleněnou stranu negativu a místa, která neměla být vykryta, jsou odstraněna retušovacím nožem.

Pro vykryvání pouze lokálních míst bylo možné použít tuš, která se upravovala tak, aby netvořila trhliny. Podle dobové příručky se k tuši přidávala arabská guma a krystalový cukr.

Dalším možný způsob, který se používal především pro orámečkování negativu, bylo vyříznutí masky z černého papíru.

Retuš na zadní straně negativu

Pro dosažení lepší adheze retušovací barvy nebo tužky na skleněné straně negativu se používal matný lak.

Předpisy z literární rešerše:

1. sandarak	9 g
mastix	2 g
ethér	96 ml
benzen	35 ml
2. sandarak	5 g
damara	3,5 g
éter	63 ml

Do obou těchto laků je nutné po úplném rozpuštění přidat 50 ml benzenu a několik kapek alkoholu a vody. Laky po nalití na desku zaschnou za několik vteřin.

3.

roztok A:

alkohol	380 ml
sandarak	215 g
terpentýn	27 ml
levandulový olej	18 ml

roztok B:

alkohol	100 ml
éter	24 ml
kafr	24 g
voda	50 ml

Po úplném rozpuštění všech složek oba roztoky smícháme.



Obr. 2 Retuš tužkou s použitím matného laku na skleněné straně negativu

Retuš tužkou[9]

Retušování tužkou se nejčastěji používalo k retuši portrétních snímků. Používaly se tuhy různé tvrdosti, na méně razantní zásah bylo vhodnější použít tuhu s větší tvrdostí. Čím byla tužka tvrdší, tím jemnější byla retuš. Před aplikací musel být na citlivou vrstvu pomocí jemné textilie nanesen matolein (viz. Matolein), který byl stejnoměrně rozetřen, aby povrch byl jen mírně lepkavý. V dobových příručkách je doporučováno aplikovat retuš pomocí štětce v malých smyčkách, které se více přiblíží charakteru zrna negativu. Při retuši portrétu se vedou tahy, kličky i čárky vždy ve směru příslušného svalstva nebo kostí. Tužka se má držet lehce a daleko od špičky, aby pružně doseďala na negativ.

Retuš nožem

Tento typ retuše se používal ke zmírnění nebo odstranění některých partií negativu. Retuš se prováděla tzv. škrábání pomocí retušovacího nože. Při škrábání se postupně seškrabávala tenká vrstva želatiny, nuž nesměl rýt do hloubky, aby nedošlo k odhalení podkladu. Pro jemnější škrábání bylo možné použít rytecké jehly.

Tímto způsobem se například odstraňovaly odstávající vlasy u portrétu.



Obr. 3 Retušování pomocí vyškrábání vrstvy lazurové barvy

Literatura ke kap. 1.5

1. LAVÉDRINE, Bertrand – SUSBIELLES, J. M. Étude des vernis des négatifs sur plaque de verres. In: Support/Tracés, 2001, no. 1.
2. GILLET, Martine – GARNIER, Chantal – FIEDLER Françoise. Les négatifs sur plaque de verre: conservation et restauration. In: Les documents graphiques et photographiques, Analyse et conservation, 1984–1985.
3. McCABE, Constance, a kol. Coatings on Photographs: Materials, Techniques and Conservation. AIC 2006.
4. ZELINGER Jiří – ŠIMŮNKOVÁ, Eva – KOTLÍK, Petr, Chemie v práci konzervátora a restaurátora. 1982.
5. SKOPEC, Rudolf. Negativní a pozitivní retuš. In: Fotorádce, 1959, sv. 3.

6. SKOPEC, Rudolf. Retuš a opravy negativů. Praha 1946.
7. BOUČEK, J. Vývoj fotografické a filmové techniky v českých zemích v 19. a na počátku 20. století. In: Studie o technice v českých zemích. NTM 1985.
8. VITSKÝ, J. F. Slovíčko o retuši. Praha 1900.
9. KULHÁNEK, J. Černobílá fotografie. Orbis 1972.

1.6 Instrumentálně - analytické metody používané při studiu fotografického materiálu a jeho degradace

1.6.1 Nejdůležitější instrumentálně-analytické metody

1.6.1.1 Úvod

Využití instrumentálně analytických metod v oblasti konzervace a restaurování archivních a knihovních fondů si našlo svoje místo především v průzkumu použitých historických technik, použitých materiálů a jejich chemického složení (např. pojiv, pigmentů, barviv, laků), ale i při studiu a sledování degradačních změn v materiálu probíhajících během stárnutí. Řada materiálů je organického původu, a proto jsou používány především techniky, které jsou schopny určit jejich chemickou strukturu jako FTIR nebo Ramanova spektroskopie.

U fotografického materiálu jsou průzkumy zaměřeny také na identifikaci použitých historických fotografických technik. Při analýzách fotografických materiálů včetně skleněných negativů jsou upřednostňovány tam, kde je to vhodné, nedestruktivní metody (FTIR, XRF).

1.6.1.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací [1,2]

1.6.1.2.1 Princip metody

Infračervená spektroskopie je jedna z technik, která pomáhá určit organickou strukturu neznámého materiálu. Principem metody je interakce elektromagnetického záření s molekulami organických nebo anorganických sloučenin. Absorbované infračervené záření o vlnových délkách 2 – 15 μm způsobuje vibrační a rotační excitaci (v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly), která je pro jednotlivé druhy vazeb i molekuly typická. Získané IČ spektrum ukazuje na přítomnost charakteristických skupin a vazeb. Každá organická sloučenina má své charakteristické IČ spektrum, kde fundamentální absorpční pásy identifikují přítomnost funkčních skupin a chemické vazby a kombinační a vyšší harmonické absorpční pásy, které lze přirovnat k otisku palce (proto fingerprint).[3]

V oblasti konzervace a restaurování je velmi hojně využívána infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), jejíž rozvoj začíná od osmdesátých let dvacátého století a souvisí s rozvojem výpočetní techniky. Toto uspořádání umožňuje měřit i silně absorbující vzorky nebo měřit s nástavci pevné či kapalné vzorky v odraženém světle. Má význam při identifikaci pigmentů a barviv, olejů, vosků, laků, přírodních pojiv a pryskyřic a dalších látek organického původu. Používá se i pro studium stárnutí a degradace organických látek. Po roce 1980 byla v konzervační praxi zavedena FTIR mikroskopie. Zdokonalení designu IČ mikroskopu zlepšilo citlivost přístroje a schopnost analyzovat malé vzorky. Mikroskopy byly vyvinuty pro analýzy plochy o průměru kolem 10 mikrometrů. Pro analýzu historických materiálů se používají jak invazivní, tak především neinvazivní metodologie.

Významné místo v analýzách fotografického materiálu zaujímají reflektanční techniky. Výraznou výhodou nedestruktivní analýzy poskytují mikroskopické techniky. Metodika je v posledních letech

využívaná i pro identifikaci různých typů fotografického materiálu a ATR nástavec mikroskopického objektivu (technika ATR – attenuated total reflection) umožňuje nedestruktivní analýzu fotografického materiálu bez odebrání a přípravy vzorků. Technika je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu. ATR krystal bývá vyroben z materiálu o vysokém indexu lomu, který sám má velmi omezené infračervené spektrum, např. z germania nebo křemíku (další ZnSe, AgCl). Pro zvýšení flexibility lze umístit ATR krystal do kabelu s optickými vlákny. Výhodou techniky ATR je, že infračervený paprsek proniká jen několik málo mikrometrů do hloubky materiálu, což znamená, že lze měřit složení povrchových úprav různých substrátů. Hloubka průniku IČ záření materiálem s použitím krystalu ATR je závislá na indexu lomu materiálu (n_2), indexu lomu krystalu (n_1), vlnové délce infračerveného záření (λ), úhlu dopadu paprsku na fázové rozhraní (q) a kontaktu mezi měřeným vzorkem a ATR krystalem.

Rovnice výpočtu hloubky penetrace:

$$d_p = \lambda / 2\pi n_1 [\sin^2 q - (n_2/n_1)^2]^{1/2}$$

Aby došlo k úplnému vnitřnímu odrazu, musí být úhel dopadu větší než kritický úhel q_c , který je definován vztahem:

$$q_c = \sin^{-1} n_2/n_1$$

Z uvedených výrazů je patrné, že penetrační hloubka infračerveného záření do vzorku závisí na vlnové délce záření. S vlnovou délkou záření se zvyšuje hloubka penetrace.

Např. pro materiál s indexem lomu 1,4 při vlnovce 1000 cm^{-1} je průnik záření při použití germaniového krystalu 0,65 mikrometrů a s použitím křemíkového krystalu 0,85 mikrometrů.[4] Zvyšováním indexu lomu ATR krystalu se penetrační hloubka snižuje (např. výměnou krystalu ze ZnSe za krystal z germania). Současně se tím snižuje efektivní dráha paprsku a relativní intenzita pásů ve spektru.

V případě použití mikro-ATR je v kontaktu mezi krystalem a povrchem vzorku jen velmi malá plocha.

Relativní intenzity pásů ve spektru se snižují s rostoucími hodnotami vlnovců ve srovnání se spektry v transmittančním modu. Tento jev je matematicky kompenzován, ATR korekce je standardní součástí softwarového vybavení FTIR spektrometrů.

1.6.1.2.2 Analýzy fotografického materiálu

Velké uplatnění ATR FTIR nachází při rychlé identifikaci typu fotografií, resp. použitých fotografických technik. Ze získaných ATR spekter je možné odečíst chemické složení jednotlivých vrstev fotografie či filmů jako např. typ podložky (acetátová, nitrátová), typ emulze (kolodium, albumin, želatina) či případnou povrchovou úpravu (laky). Základem úspěšné interpretace naměřených spekter je dostatečně velká knihovna spekter známých vzorků materiálů používaných během vývoje fotografických procesů. Systematickému vytváření knihovny IČ spekter fotografického materiálu se v posledních letech věnuje pracoviště GCI (Getty Conservation Institut).

Uvádí se, že touto technikou je možné v některých případech vedle

sebe rozlišit i proteinové sloučeniny jako je vaječný albumin a želatina, pokud pozice IČ pásů amidové funkční skupiny není ovlivněna přítomností některých dalších látek.[5] Metodika je vhodná i pro identifikaci lakových vrstev skleněných negativů, které chrání emulze před poškozením. Byla využita i ke studiu jejich poškození. Při studiu skleněných negativů je však problematické použití ATR techniky vzhledem k poměrně vysokým tlakům vznikajícím při přitížení ATR krystalu na plochu skleněného negativu. V tomto případě hrozí poškození (prasklina) negativu. Tehdy je lepší volit uspořádání mikroskopické analýzy metodou DRIFTS (difúzně reflektanční IR spektroskopie).

Příkladem využití FTIR může být průzkum kolodiových skleněných negativů, provedený v analytických laboratořích Smithsonianu ve Washingtonu. [6]

Tato sbírka kolodiových skleněných negativů (mokrý proces) vyrobených kolem roku 1860 ve studiích Mathew Bradyho byla vážně poškozena saponifikací lakového povrchu. Pomocí FTIR byly identifikovány kovové soli karboxylových kyselin. Laková vrstva byla opatrně separována od kolodio-stříbrné vrstvy při pozorování ve stereomikroskopu (zvětšení 35-50x) tak, že byla sejmuta pouze čistá fáze bez stříbra, a byla analyzována pomocí FTIR. Vrstva byla identifikována jako šelak, který byl v době vzniku negativu velmi populární. Během období kolodiové fotografie bylo používáno několik druhů přírodních pryskyřic jako je šelak, sandarak, kopál, damara, mastix, atd., ale použití šelaku rozpuštěného v alkoholu převládlo. Lihové roztoky šelaku rychle vysychaly na rozdíl od laků na bázi olejů.

FTIR spektra degradovaného laku vykazaly pásy při 1564 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , které se neobjevují u spektra přírodní pryskyřice, nitrátu celulózy nebo plastifikátorů připadajících v úvahu v době kolodíí. Tyto pásy jsou však charakteristické pro kovové soli karboxylových kyselin. Studované degradované laky obsahovaly snadno detekovatelný sodík (SEM-EDS), který nebyl nalezen v čerstvém šelaku. Poškození lakového povrchu bylo způsobeno alkalickou hydrolyzou esterové skupiny v pryskyřici. Saponifikací se stala poškozená deska hygroskopickou. Pro ověření této teorie byla provedena reakce roztoku šelaku v alkoholu s hydroxidem sodným, při které šelak ztmavnul. FTIR tak potvrdil tuto degradaci u originálu.

V práci Pedersena a kol. je provedena analýza a identifikace lakových vrstev želatinových skleněných negativů ze sbírek Národního muzea a Královské knihovny Dánska. [7] Všechny testované negativy pocházejí z období 1880 až 1930 a jsou dánské provenience. K analýzám asi 50 negativů byla použita opět technika ATR FTIR. Bylo zjištěno, že většině lakových nátěrů tvoří hlavní složku sandarak.

Identifikace emulzní vrstvy (želatiny) skleněných negativů, které nejsou opatřeny lakovou vrstvou je s pomocí FTIR velmi snadná a získá se velmi čisté IR spektrum. Je však třeba dávat pozor, aby při použití ATR nedošlo vlivem tlaku k poškození skleněné desky.

Vždy je třeba pečlivě zvážit jaká technika FTIR je pro určitý typ analýzy nejvhodnější.

Starší literární odkaz uvádí, že nevhodné uspořádání FTIR pro analýzu emulzí skleněných negativů s sebou přineslo problémy. Sklo samo o sobě absorbuje většinu IČ záření v širokém rozsahu frekvencí a zastínilo tak pásy emulzí. V tomto případě je třeba se zaměřit na spektra metodou difúzní reflektance. Pokud současně znaménáme spektrum volného skla, metoda diferenční spektroskopie umožní snížit vliv skleněné desky v ploše negativu. [8]

Derrick [9] zpracoval klíč (viz. tab1) pro identifikaci nejčastěji používaných přírodních pryskyřic (šlak, sandarak, mastix, kopál a kalafuna). Vzorokly byly předem zpracovány různými způsoby, např. rozdílnoú přípravou laků, extrakcí rozpouštědla, filtrací, oxidací. Pro identifikaci jednotlivých pryskyřic pak byly vybrány jejich stabilní absorpční FTIR pásy. Byly připraveny různé směsi těchto pěti pryskyřic, kde byla každá látka identifikována pomocí polohy IČ pásu počítačovým softwarem, a to metodou dekonvoluce a spektrální substrakce.

Tab. 1 Klíč pro identifikaci přírodních pryskyřic pomocí infračervených spekter

		↙	rostlinný původ	↘		živočišný původ ↓
pásy karbo- nylu		1690-1700			1700-1715	1715-1722 1730-1738
C-H valenční	2935 2870 2646- 2654	↙ ↘	2933 2873 2849		2949 2874	2930 2857
Vinyl valenč- ní	1697		3079 1694 1643		1650	1636
Charakt.pásy fingerprint	1612 1496 1365 1275 1239 1151 1130 1107 980 910 823 707 652	1497 1236 1213 972 909 856 823 789-792	1466 1449 1329 1315 1259-1263 ↙ ↘	1228 1149 889 850 795	1458-1460 1245 1161 1115 1046 1008 837 580	1466 1412 1377 1291 1250 1165-1176 1112 1041 945 930 722
pryskyřice	kalafuna	sandarak		kopál	mastix	šlak
čeleď	Pinaceae	Cupressaceae		Araucaria- ceae	Aracardia- ceae	Laccifer Lac- ca
složky	kyseliny	sandarakopima- rová kyselina komunové kyse- liny		komunové kyseliny	triterpeny	šlaková ky- selina

Kromě analýzy fotografického materiálu je možné FTIR využít i pro identifikaci obalů a ukládacího materiálu, který se v archivech často vyskytuje a není znám jeho původ. Jedná se většinou o látky jako polyetylen, polypropylen, polyetylenetereftalát, které patří ke stabilním polymerům, a acetáty celulózy či polyvinylchlorid, které naopak patří k nestabilním a jsou pro ukládání materiálu nevhodné. [10]

1.6.1.3 Rentgenfluorescenční spektrometrie [11]

1.6.1.3.1 Princip metody

Rentgenfluorescenční spektrometrie (XRF) patří mezi nedestruktivní analytické metody. Je založena na měření intenzity a energie charakteristického fluorescenčního záření, které emitují jednotlivé prvky analyzovaného materiálu po své excitaci primárním rentgenovým zářením. Kvalitativní prvková analýza je založena na interpretaci energie charakteristického rentgenfluorescenčního záření daného prvku. Prvek poskytuje své charakteristické rentgenové záření bez ohledu na to, v jakém chemickém stavu se nachází.

Rentgenfluorescenční analýza se s úspěchem používá pro analýzu a studium prvkového složení uměleckých objektů. Je to metoda, která je teoreticky schopna detekovat a kvantifikovat většinu prvků periodické tabulky (vyjma helia a vodíku). Prakticky se provádí analýza od sodíku po uran. Běžné přístroje pro XRF jsou schopny měřit prvky s atomovým číslem přibližně od 16 (síra). XRF analyzuje pevné, práškové i kapalně vzorky. Vzhledem ke skutečnosti, že rentgenfluorescenční záření je zejména u lehčích prvků velmi silně absorbováno vzduchem, je velmi často analýza prováděna ve vakuu. RTG fluorescence je nedestruktivní analytická metoda, pokud je ve spojení se skanovacím elektronovým mikroskopem (tj. elektronová mikrosonda), dovoluje analyzovat i velmi malé plochy vzorků.

1.6.1.3.2 Analýzy fotografického materiálu

V restaurátorské oblasti má největší uplatnění při analýze malby, kamene, kovů a jejich slitin, skla a iluminovaných rukopisů. Tyto získané zkušenosti byly využity i při zavedení XRF metody pro analýzu fotografického materiálu. Při rozlišování fotografických technik se provádí nejprve analýza obrazové vrstvy. Nejběžnějším nalezeným kovovým prvkem obrazu je stříbro, které indikuje éru klasické fotografie. Ze zkušeností GCI vyplývá, že stříbro bývá doprovázeno dalšími prvky (zlato, platina, uran nebo další prvky v kombinaci se stříbrem v tónované fotografii). Pokud je identifikována např. platina nebo paladium společně s železem, jedná se o platinotypii nebo paladiotypii.

U skleněných negativů (či pozitivů) obdobně jako u dalších fotografických záznamů na keramickém či kovovém substrátu (daguerrotypie, ambrotypie) je získané spektrum s relativně slabým analytickým signálem prvků obsažených v obraze a výrazným analytickým signálem prvků skla či jiného anorganického substrátu. Interpretace získaných spekter není jednoduchá. Ve spektru se často objevují nečistoty z použitých chemikálií i prací vody během fotografického procesu.

Getty Conservation Institut [12] používá pro prvkovou analýzu přenosný Niton XL 700 XRF spektrometr, který považuje za klíčový přístroj v laboratoři. Niton je přístroj s radioaktivním zdrojem

záření, kadmiem (Cd-109), americiem (Am-241) a železem (Fe-55) v kombinaci s chlazeným Peltier PIP detektorem a velmi sofistikovaným programem pro kvalitativní i kvantitativní analýzu tenkých filmů a vzorků. Tyto radioaktivní zdroje umožňují analýzu 25 prvků, které lze ve fotografickém materiálu nalézt. Kadmiový zdroj se používá pro detekci chrómu, manganu, železa, kobaltu, olova, selenu, platiny, zlata, rtuti a uranu. Zdroj americia se používá při analýzách stříbra, kadmia, antimonu a baria a zdroj železa pro prvky s nízkým atomovým číslem tj. draslík, vápník, titan a vanad. Přístroj analyzuje plochu o rozměrech 15 x 10 mm. Výsledné koncentrace prvků jsou uváděny v $\mu\text{m}/\text{cm}^2$.

Rentgenová fluorescenční analýza se běžně používá v řadě sklářských firem pro rutinní kvantitativní chemickou analýzu skla a vstupních surovin pro jeho výrobu. [13]

Byla použita i v případě analýz kolodiových skleněných negativů Národní obrazové galerie ve Washingtonu. [14]

1.6.1.4 SEM/EDX

Rastrovací elektronová mikroskopie v kombinaci s energiově disperzní rentgenovou analýzou (SEM/EDX) patří mezi techniky prvkové analýzy. Ve fotografii se využívá ke studiu distribuce různých chemických prvků v příčném řezu fotografie a fotografických negativů, které nám dávají představu o jejich vnitřní struktuře.

S pomocí elektronové mikroskopie spojené s energiově–disperzním analyzátozem SEM/EDS byly studovány možnosti a účinnost odstranění zrcadel pomocí gumy nebo roztoku jodu v alkoholu (1% roztok jódu). Takto restaurované fotomateriály byly vystaveny atmosféře obsahující 2000 ppm peroxidu vodíku a síru. Agresivní atmosféře lépe odolávaly materiály ošetřené jodem. [15]

1.6.1.5 Ramanova spektroskopie

1.6.5.1 Princip metody

Ramanova spektra jsou spektra vznikající na základě nepružného rozptylu, kdy zdroj záření je obvykle ve viditelné nebo blízké infračervené oblasti spektra ($15\,000$ až $25\,000\text{ cm}^{-1}$ resp. $700 - 400\text{ nm}$). [16] Ramanova spektroskopie poskytuje stejně jako IČ spektroskopie informace o struktuře organických látek, zejména aromatických sloučenin. Je komplementární metodou k IČ spektroskopii. Vibrace funkčních skupin, které nejsou viditelné v FTIR, lze najít pomocí Ramanovy spektrometrie. Podmínkou aktivity vibrace v Ramanově spektru je změna polarizovatelnosti molekuly. Tuto schopnost mají zejména nepolární části molekul (opak IR). Pro molekuly se středem symetrie platí princip alternativního zákazu, tj. pásy vibrační patrné v Ramanově spektru jsou zakázány v infračerveném spektru a naopak; plně (totálně) symetrické vibrace jsou aktivní v Ramanově spektru a v infračerveném spektru jsou inaktivní.

V konzervační praxi našla uplatnění při analýzách anorganických látek, především pigmentů.

Tuhé látky není třeba zvlášť upravovat a miniaturní vzorky lze zkoumat přímo in situ díky přímému spojení Ramanova spektrometru s optickým mikroskopem. Další využití Ramanovy spektrometrie by

mohlo se nalézt i v oblasti studia degradace fotografického obrazu. FT Raman byl použit pro studium pryskyřic a vosků na fotografiích. [17]

1.6.1.5.2 Analýzy fotografického materiálu

Technika konfokální Ramanovy spektroskopie využívá totálního odrazu laserového paprsku, který proniká do materiálu. Tato metoda našla uplatnění při zkoumání různých archeologických a historických předmětů ze skla a keramiky a jejich případných korozních produktů, na studium skleněných negativů dosud nebyla přímo aplikována. Tato technika by mohla umožnit srovnání struktury skla na povrchu se strukturou stejného skla ve hmotě. [18]

Ramanovo spektrum skla je nejvíce prostudováno v oblasti 150–1350 cm^{-1} . Oblast mezi 200 a 600 cm^{-1} je spojená s deformačními vibracemi vazby Si-O skelné struktury a oblast mezi 900 a 1300 cm^{-1} , která představuje valenční vibrace Si-O depolymerizovaných Si částic. Malý pás v oblasti 800 cm^{-1} je přiřazen pohybu atomu Si v rámci tetraedru. V Ramanově spektru lze hlavní oblasti dále rozdělit a lépe interpretovat pomocí „Q-motivů“. [19] Na základě tohoto rozdělení je možné blíže specifikovat jednotlivé oblasti měřeného spektra. Jedná se o oblast 550 cm^{-1} , která je spojená s obsahem SiO_2 ve skle a v důsledku toho i s množstvím alkalického kationu ve struktuře. Když množství alkalického kationu klesá, posouvá se tento pás k vyšším hodnotám vlnočtů. Tento jev byl pozorován u binárních systémů křemičitých skel. [20]

Pomocí mikro-Ramanovy spektroskopie (MRS) byly studovány přírodní pryskyřice (šelak, damara, kalafuna, sandarak, Kongo kopál, elemi, jantar, mastix), polysacharidy (škrob, arabská guma, tragant a trešňová guma) proteinová pojiva (albumin, kasein, želatina, vyzina, rybí klíh) v oblasti 1800 – 200 cm^{-1} . Byly popsány základní charakteristické pásy jednotlivých látek. Všechny pryskyřice vykazovaly nejméně jeden pás v oblasti 1800 – 1500 cm^{-1} , což indikuje přítomnost C=C vazby. Rostlinné gummy a škrob naopak v oblasti 1800 – 1500 cm^{-1} nemají žádný intenzivní pás a tím se odlišují od proteinových a pryskyřičných látek. Tyto látky také nemají aromatické ani alifatické C=C vazby. Významný pás je v oblasti 1500 – 1200 cm^{-1} , který je připisován deformačním vibracím vazby CH. Pásky nižších vlnočtů jsou spojeny se symetrickými valenčními vibracemi C-C a C-O (1200-950 cm^{-1}) a vibracemi skupiny COC v kruhu cukru (950 – 800 cm^{-1}).

Uvádí se, že pomocí této metody lze rozlišit i benátský a štrasburský terpentýn, přestože se jedná o velmi podobné látky. [21]

1.6.1.6 GC-MS

Plynová chromatografie ve spojení s hmotovým spektrometrem poskytuje detailní informace např. o složení lakových úprav negativů. Tato separační metoda je ovšem destruktivní, i když vyžaduje odběr jen několika mikrogramů vzorku. Separací techniky mikrovzorků (10 μg) vyžadují značné zkušenosti. Metody však mají naději rozlišit i materiály stejné skupiny, jako např. mastix od kopálu.

Pedersen při analýzách lakových vrstev sbírky skleněných negativů doplnil výsledky získané ATR FTIR, kde jako hlavní složka byl identifikován sandarak, o minoritní složky - benátský terpentýn (larixol)

a damaru (triterpenoid).[22] Před analýzou byly vzorky hydrolyzovány 10 % KOH v roztoku metanol /voda (1:1) po dobu 60 min. Po okyselení 6 M HCl byla provedena extrakce dietyleterem. Vzorky byly vysušeny v proudu dusíku a derivatizovány přidávkem diizopropyleteru obsahujícího čerstvě připravený diazometan. [23] Zajímavé je, že lakové vrstvy byly tvořeny sandarakem, přestože v této době bylo daleko běžnější použití šelaku.

1.6.1.7 ICP-MS

ICP-MS je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Patří k velmi citlivým analytickým technikám, které mohou ve fotografii analyzovat až 70 chemických prvků. Jedná se však o destruktivní metodu. Technika ICP-MS je prakticky využívána všude tam, kde je požadována velmi vysoká citlivost analýz a současně přináší praktické výhody v možnosti velmi rychle a relativně přesně analyzovat velké množství prvků v jednom vzorku. Malé množství vzorku odebraného z fotografie se chemicky rozpustí, nasaje se do prostředí horkého plazmatu argonu, kde dochází k jeho ionizaci. Jednotlivé chemické elementy jsou separovány a detekovány pomocí hmotové spektrometrie.

Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky od lithia po uran s citlivostí až jednotek ppt po stovky ppm. Je však metodou destruktivní.

1.6.1.8 TEM

Transmisní elektronový mikroskop umožňuje pozorování preparátů do tloušťky 100 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností.[24] Vzhledem k příbuznosti paprskových diagramů lze jej považovat za analogii světelného mikroskopu v procházejícím světle. Oba přístroje mají společnou i řadu součástí - zdroje světla nebo elektronů, čočky skleněné nebo elektromagnetické a v obou se preparát umísťuje na mechanický stolek. TEM potřebuje ke své činnosti i mnoho dalších systémů, které u světelného mikroskopu nejsou, např. vysokonapěťové zdroje, elektroniku k řízení mikroskopu a výkonný vakuový systém pro vyčerpání jeho vnitřních prostor mikroskopu na hodnotu, která zabezpečí střední volnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m.

Metoda TEM byla použita ke studiu poškození černobílých fotografií stříbrným zrcadlením. Byly prováděny testy na historických i uměle zestárlých fotografiích, při kterých byly sledovány změny stříbrných zrn v procesu stárnutí. Autor článku upozorňuje na správnou přípravu vzorků. [25]

1.6.1.9 Literatura:

1. KHANJIAN, P. H. – STULIK, D.: Infrared spectroscopic studies of photographic material. *Conservation Science*, 2002, pp. 195–200.
2. STULIK, D. C. Getty Conservation Institute portable analytical laboratory for photograph conservation: the first three years. Published in the 14th Triennial meeting The Hague Preprint, vol II., pp. 556-564.
3. ČERVINKA, O. – DĚDEK, V. – FERLES V. *Organická chemie*. Praha 1980.

4. MCGLINCHEY, CHRISTOPHER – MAINES, A. CHRISTOPHER. Chemistry and Analysis of Coating Materials. In: Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation. Edited by Constance McCabe. AIC 2005, pp.23–47.
5. CHRISTENSEN, M. CH. FT-IR Techniques for studying the composition and degradation of Photographic Materials. Studijní materiál GCI.
6. MCCORMICK–GOODHART, M. H. An analysis of Image Deterioration in Wet-Plate Negatives from the Mathew Brady Studios. Preprinted with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copying owners of the Journal of the Imaging Science/Technology, pp. 245–255.
7. PEDERSEN, Karen Brynjolf – KEJSER, Ulla Bogvad – JOHNSEN, Jesper Stub – CHRISTENSEN, Mads CH. Coatings on Black and White Glass Plates and Early film. In: Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation. Edited by Constance McCabe. AIC 2005.
8. PERRON, Johanne. The use of FTIR in the study of Photographic Materials. In: Topics in Photographic Preservation, Vol. 3. The Photographic Material group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Work, 1989, pp.112–119.
9. DERRICK, Michele. Fourier transform infrared spectral analysis of natural resins used in furniture finishes. Research in Conservation. In: Infrared Spectroscopy in Conservation Science (Michele Derrick, Dusan Stulik, James M.Landry). Scientific Tools for Conservation. The Getty Conservation Institute 1999.
10. CHRISTENSEN, M. CH. FT-IR Techniques for studying the composition and degradation of Photographic Materials. Studijní materiál GCI.
11. STULIK, D. C. – KHANJIAN, P.H. Insight into photographic processes: quantitative XRF approach. In: Conservation Science, 2002, pp.188–194.
12. STULIK, D. C. Getty Conservation Institute portable analytical laboratory for photograph conservation: the first three years. Published in the 14 th Triennial meeting The Hague Preprint, vol II. pp. 556–564.
13. BARTUŠKA, Miroslav a spol. Vady skla. PRÁH 2001.
14. MCCORMICK–GOODHART, MARK. H. Glass Corrosion and its Relation to Image Deterioration in Collodion Wet-Plate Negatives. London (postprint The Imperfect Image) 1993, s. 256–265.
15. Nielsen a Lavédrine 1993.
16. ZÝKA, Jaroslav. Nové směry v analytické chemii. Svazek III. Praha: SNTL, 1988.
17. EDWARDS, H. G. M. et al. Fourier transform Raman Spectroscopic Study of Natural Waxes and Resins. In: Spectrochimica Acta, 1996, part A 52, 1639–1684.
18. COLOMBAN, P. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. Applied Physics A 79, 2004, p. 167–170.
19. ROBINET L. – COUPRY C. – EREMIN K. – HALL, CH. The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses, Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37, p. 789–797.

20. ZAKAZNOVA-HERZOG V. P. – MALFAIT W. J. – HERZOG F. – HALTER W. E. Quantitative Raman spectroscopy: Principles and application to potassium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353, p. 4015–4028.
21. VANDENABEELE, P. – WEHLING, B. – MOENS, L. – EDWARDS, H. – DE REU, M. – VAN HOOYDONK, G. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes in Art. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 407, pp. 261–274. www.elsevier.com/locata/aca (staženo 11. 1. 2010).
22. PEDERSEN, Karen Brynjolf – KEJSER, Ulla Bogvad – JOHNSEN, Jesper Stub – CHRISTERSEN, Mads CH. Coatings on Black and White Glass Plates and Early film. In: *Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation*. Edited by Constance McCabe. AIC 2005, p 121–122.
23. Podle GLASTRUP, J. Diazomethane Preparation for Gas Chromatographic Analysis. In: *Journal of Chromatography*, 1998, A 827/1, 133–136.
24. www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/3.0.html (staženo 11. 1. 2010).
25. KEJSER, Ulla Bogvad. Examination of Photographs with TEM – Sample Preparation and Interpretation of the Image. *Research Techniques in Photographic Conservation. Proceedings of the Conference in Copenhagen 1995*.

1.6.2 Charakterizace základních látek používaných při přípravě, lakování a retušování skleněných negativů

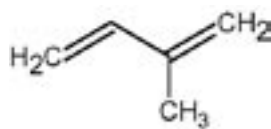
V této kapitole jsou sumarizovány základní vlastnosti látek, které se používají při přípravě a povrchové úpravě skleněných negativů. U těchto látek uvádíme jejich původ, chemické složení, případně podíl hlavních komponent, teploty tání, čísla kyselosti a rozpustnosti v organických rozpouštědlech.

U jednotlivých látek bylo změřeno FTIR spektrum a jsou popsány hlavní absorpční pásy významné pro jejich charakterizaci.

1.6.2.1 Pryskyřice

Většina přírodních pryskyřic je rostlinného původu. Pryskyřice se získávají z poraněných stromů, odkud vytékají jako viskózní kapaliny (balzámy), které dále tvrdnou odpařováním rozpouštědel a i polymerací. Pryskyřice jsou složité směsi pryskyřičných kyselin, alkoholů, esterů, uhlovodíků, fenolů, ketonů a dalších látek.

Hlavní složkou pryskyřic jsou terpenoidy (mono-, seskvi-, di-, triterpenoidy s 10, 15, 20, 30 atomy uhlíku v molekule).



izopren

Terpenoidy jsou odvozeny od izoprenu (2-methylbuta-1,3-dien), přičemž v molekule jsou minimálně dvě izoprenové jednotky.

Tabulka 1: Stavba terpenoidů

monoterpeny	2 izoprenové jednotky	10 atomů uhlíku v molekule
seskviterpeny	3 izoprenové jednotky	15 atomů uhlíku v molekule
diterpeny	4 izoprenové jednotky	20 atomů uhlíku v molekule
triterpeny	6 izoprenových jednotek	30 atomů uhlíku v molekule

Mono- a seskviterpenoidy jsou za normálních podmínek kapalné a mohou sloužit jako rozpouštědla di- a triterpenoidů. Diterpenoidy a triterpenoidy se nikdy nevyskytují společně. [1]

Z pryskyřic živočišného původu má ve fotografii význam šelak.

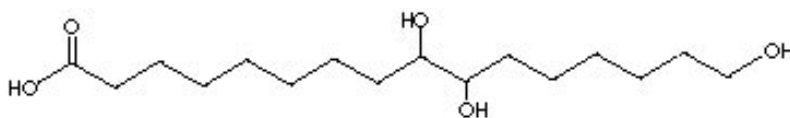
1.6.2.1.1 Šelak

Šelak je přírodní pryskyřice živočišného původu. Je produkována drobným hmyzem *Kerria lacca* (*Laccifer lacca*, *Tachardia lacca*) žijícího v jižní Asii (Indie, Barma, Thajsko). Tento hmyz, který parazituje na různých stromech a keřích, vylučuje pryskyřici jako ochrannou vrstvu svých larev. Vzniklé vrstvy o tloušťce až 10 cm se zpracují na lupínkový nebo roubíkový šelak. Surový šelak je tříděn, vypírán

vodou (odstranění červeného barviva) a po roztavení převeden do formy šupinek. [2] Šelak obsahuje vždy určité procento vosku. Pro přípravu lihových politur se rafinací snižuje obsah vosku z 6 % až na 0,2%, protože politury musí být zcela čiré. V lakařství se používá tzv. bělený šelak. Uchovává se pod vodou, aby se nesnížila jeho rozpustnost v ethanolu.

Přesné chemické složení šelaku není známé. Obsahuje kromě barviv estery seskviterpenových kyselin a mastných kyselin s relativní molekulovou hmotností 1000. Složení je závislé na místě a době sklizně. [3] Asi 30-40 % šelaku tvoří aleuritová kyselina (9,10,16-trihydroxyhexadekanová kyselina), která tvoří vnitřní estery, druhou alifatickou kyselinou je kyselina butolová. [4] Šelak neobsahuje terpenové kyseliny a fenolické sloučeniny. Je to silně polární sloučenina, která vytváří v roztoku vodíkové můstky. Bod tání může být v rozmezí 77 – 120°C. Nejlépe se rozpouští v alkoholech a glykolech. Nejčastěji se roztoky připravují v etanolu. Po odpaření rozpouštědla vznikají tvrdé, lesklé filmy, které jsou odolné vůči vodě ale ne vůči alkoholům. Ve vodě šelak není rozpustný, ale rozpouští se v horkém alkalickém vodném roztoku (uhličitan amonný, borax). Molekula šelaku podléhá hydrolýze zředěnými alkáliemi.

kyselina aleuritová



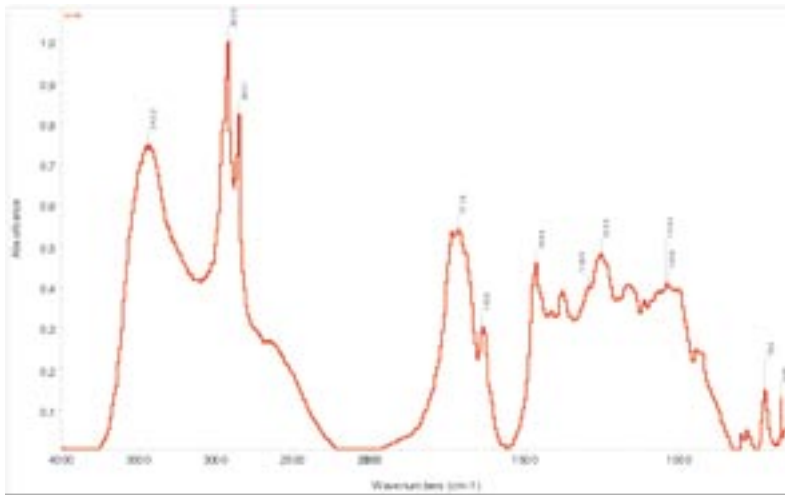
Šelak vykazuje v UV světle oranžovou fluorescenci.

Užití

V Orientu se používá rozpuštěný ve vodě k přípravě nerozpustných čínských tuší a také jako pojídla barev, které jsou po uschnutí též nerozpustné. Šelak se v lihu rozpouští úplně a dává tvrdý lesklý odolný film, známý jako politura na nábytek. Pružnost křehkých šelakových laků lze zvýšit přidáním 3 % ricinového oleje nebo přidáním 5 % benátského terpentýnu. [5]

Šelakové laky předčí svou odolností proti atmosférické vlhkosti laky damarové, laky z měkkých kopálů manilských. 2 až 3%ní roztok šelaku s lihem se používá jako fixativum pro uhlokresby, nevýhoda je, že částečně žloutne. Jako laky na olejomalbu jsou zcela nevhodné, protože líh je silným rozpouštědlem linolixinu, tj. že způsobuje bobtnání olejové barvy, která není zcela prochlá. Adhezivo lze rozrušit pomocí 2-methoxyethanolu.

Šelak rozpuštěný v etanolu se používal na vytvoření lakové vrstvy na kolodiových deskách. Po vyschnutí nevykazoval lepidivé vlastnosti i při vystavení negativu slunečnímu záření. Vytvořená vrstva je však příliš tvrdá a bylo obtížné na ní provádět retuše. Proto byly používány směsi s měkčími pryskyřicemi jako je sandarak, mastix nebo damara. Přídavek měkčí pryskyřice k šelaku měl i další význam, a to zabránění práškovatění po usušení. [6]



Obr. 1 FTIR spektrum šelaku
(standard VŠCHT Praha)

Ve spektru jsou viditelné pásy valenčních vibrací skupiny C-H při vlnočtu 2930 a 2851 cm^{-1} , dále pásy karbonylového dubletu (C=O) při 1718 (příslušejícího kyselinám) a 1734 cm^{-1} (příslušející k esterům), další pásy C-O se nacházejí při 1255, 1160 a 1042 cm^{-1} , které přísluší funkční skupině esteru, kyseliny a alkoholu. Malý pás olefinu se nachází při 1634 cm^{-1} .

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)

3600 – 3200 cm^{-1}	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm^{-1}	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm^{-1}	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm^{-1}	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm^{-1}	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm^{-1}	C-O valenční vibrace

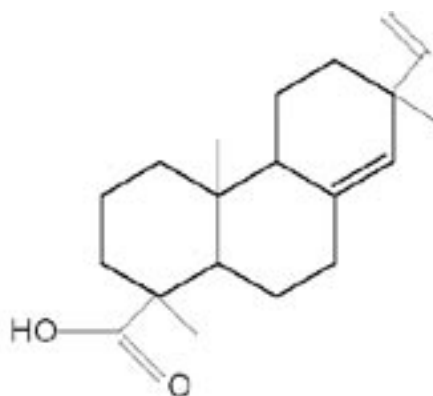
1.6.2.1.2 Sandarak

Získává se z cypřišovitých stromů (Cupressaceae), konkrétně z jehličnatého stromu *Tetraclinis articulata* (*Callitris quadrivalis*) rostoucího v oblasti Středomořího moře v Maroku, Tunisu nebo v Austrálii. Je to diterpenoidní pryskyřice, která je tvořena volnými labdanovými diterpenoidy a frakcí vysoce zesíťované polykomunové kyseliny. Byla identifikována krystalická fáze sandarakopimarové kyseliny (až 80 %), sandarakopimarinol a 4-epidehydroabietová kyselina.[7] Do obchodu přichází pod označením sandarak magadarský nebo alexandrijský v podobě drobných žlutých kousků. Jejich tvar je kapkovitě protáhlý až tyčinkovitý. Je křehký. Taje při 135 – 150°C, číslo kyselosti je 120-155. Dobře se rozpouští v alkoholu a éteru, v terpentýnu, chloroformu a sirouhlíku jen částečně. Poskytuje silně křehký, lesklý film, který je tvrdší než film mastixový a damarový. Stářím však červená. [8]

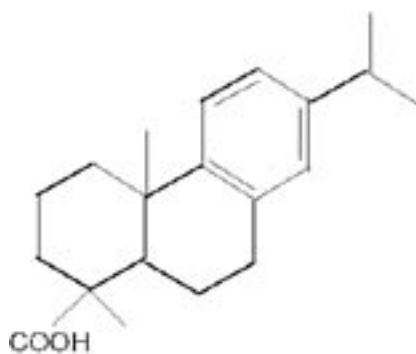
Australský sandarak (z *Callitris robusta*) je používán převážně v Austrálii, je měkčí než africký sandarak a obsahuje větší podíl inaktivní kyseliny sandarakové a pinenu. [9]

Užití

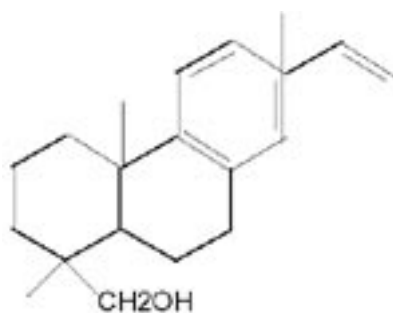
Sandarakové laky měly význam pro retušování skleněných negativů tužkou, v literatuře se uvádí, že většina laků používaná pro retušování kolodiových skleněných negativů obsahovala sandarak. Sandarakový lak není tak tvrdý jako šelak, avšak čistá laková vrstva sandaraku má sklony k práškovatění. Proto bylo doporučováno používat směs s benátským terpentýnem, ricínovým olejem nebo pryskyřicí benzoe, aby se dosáhlo změkčení lakové vrstvy, případně s šelakem pro vytvoření tvrdšího povrchu. [10]



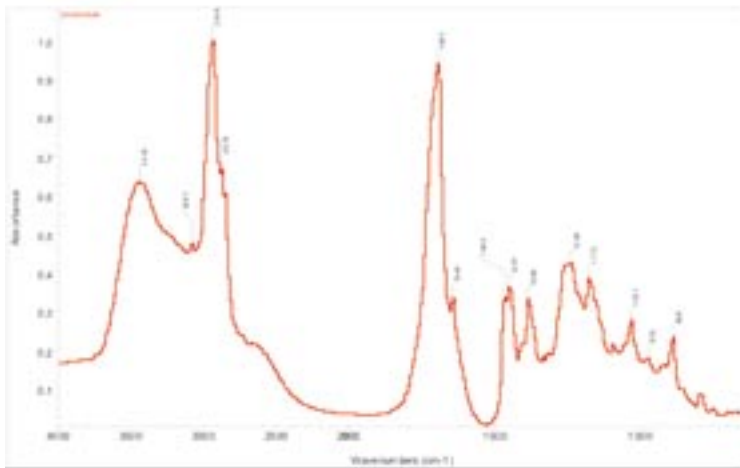
sandaracopimarová kyselina



4-epidehydroabietová kyselina



sandaracopimarinol



Obr.2 FTIR spektrum sandaraku
(standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)

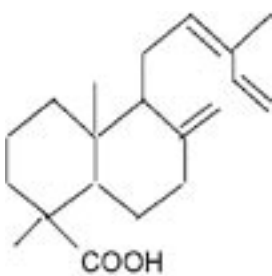
3600 – 3200 cm^{-1}	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm^{-1}	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm^{-1}	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm^{-1}	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm^{-1}	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm^{-1}	C-O valenční vibrace

1.6.2.1.3 Jantar (amber, sukcinít)

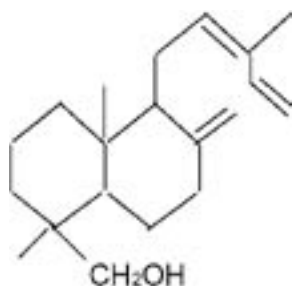
Diterpenoidní fosilní pryskyřice vyhynulých jehličnatých stromů (*Pinus succinifera*), které v třetihorách tvořily pralesy na pobřeží Baltického moře. Složení $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ s příměsí síry. Obsahuje kyselinu komunovou a komunol. Významná je kyselina jantarová $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ v množství 3 – 7 %. Jantar se nachází v průhledných nebo průsvitných kouscích zbarvených žlutě až hnědočerveně. Taje mezi 350 – 370°C. Není úplně rozpustný, částečně se rozpouští v lihu, acetonu, benzenu, éteru. Aby se z něho mohly připravit laky, musí se nejprve roztavit. Vytavený jantar (tzv. jantarová kalafuna) je tmavě hnědá pryskyřice, je měkkí a křehčí než původní jantar. Je rozpustná v terpentýnu, v lihu a za zvýšené teploty v tuhneoucích olejích. Jantarové laky jsou hnědočervené až tmavě hnědé, dávají příliš křehký film. Vynikají značnou odolností proti atmosférickým vlivům. V dnešní době se pod názvem jantarové laky prodávají světlejší laky kopálové nebo syntetické. [11]

Užití

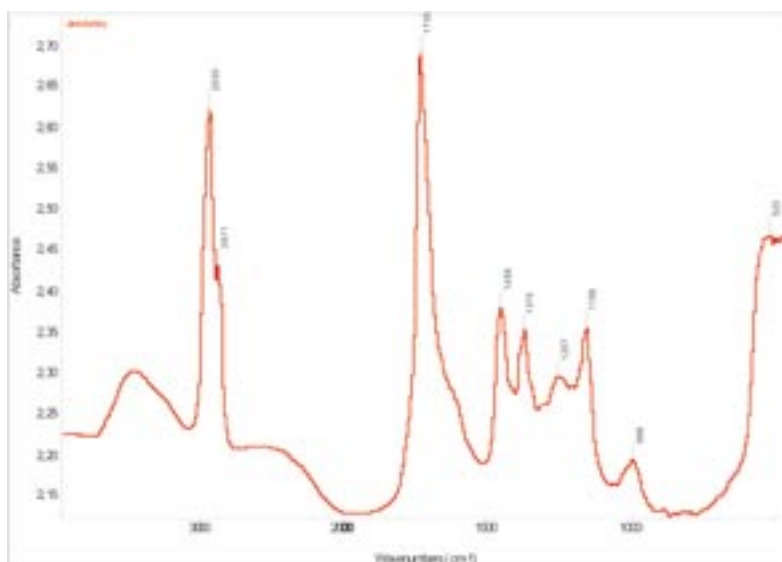
Jantar se používal na ochranu citlivé vrstvy kolodiových skleněných negativů proti poškrábání.



kyselina komunová



komunol



Obr.3 FTIR spektrum jantaru baltiského (standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)

3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace, tato spektrální oblast je nejčastěji využívána pro určení místa původu jantaru

1.6.2.1.4 Kopály

Pod tímto názvem se označuje velký počet pryskyřic, které se od sebe liší svým původem a vlastnostmi. Získávají se ze stromů *Trachylobium* species v Africe, *Hymenaea courbaril* v Jižní Americe, *Agathis australis* z Nového Zélandu. Získávají se i jako fosilní pryskyřice ze Zairu a Zanzibaru. Rozdělujeme je na měkké a tvrdé.

Měkké kopály jsou nazývány též nepravé – manilské, indické a kaurí. Kaurí kopál se získává z *Agathis australis* z Nového Zélandu, manilský kopál ze stromů *Agathis* z Indonésie a Filipín. [12] Nejsou tvrdší než měkké pryskyřice jako je damara, mastix, kalafuna. Připravují se z nich těkavé laky, terpentýnové a lihové nevalné jakosti. Měkké kopály jsou částečně rozpustné v etanolu, chloroformu a ledové kyselině octové.

Tvrdé kopály zvané též pravé, se vyskytují v písčité půdě v hloubce několika decimetrů až 1 metru. jako pozůstatky dávnověkých kopálovníků. Jsou to pryskyřice fosilního nebo polofosilního původu,

kteří mají charakteristické vlastnosti a to tvrdost, vysoký bod tání a nerozpustnost v organických rozpouštědlech. [13] K nejtvrdějším patří východoafrický zanzibarský, madagaskarský a mozambický.

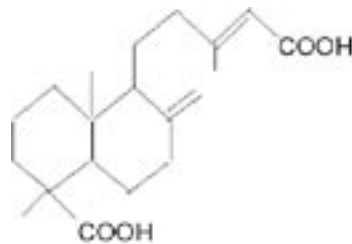
Ze západoafrických kopálů je nejvýznamnější Kongo, který pochází z *Copaifera guibourthiana* (demeusi). Surový je nerozpustný ve většině organických rozpouštědel. V některých alkoholech, horkých olejích a rozpouštědlech tvoří transparentní gel. Bod tání má 180–200°C, číslo zmýdelnění 132,4 a číslo kyselosti 122,5.

Tvrdé kopály se rozpouštějí částečně a velmi nestejně v lihu, terpentýnu, chloroformu a jiných organických rozpouštědlech. Tvrdé kopály australské, které přichází na trh jako kopály bauri, jsou snadno tavitelné a dobře snášejí vlhko.

Nejkvalitnější kopálové laky se vyrábějí z kopálů – kongo a bauri.

Manilský kopál (*Araucariaceae*) (*Agathis dammara*) pochází z Filipín a Indonésie. Je to diterpenoidní pryskyřice, která obsahuje komunovou kyselinu, sandarakopimarovou kyselinu s větším množstvím aghatové kyseliny a acetátem aghatové kyseliny. Jedna varianta kopálu obsahuje ještě navíc podíl torulosové kyseliny. Je rozpustný v éteru, metanolu, etanolu a částečně amylalkoholu, je nerozpustný ve vodě. Bod tání je 230–250°C, číslo zmýdelnění 178 a číslo kyselosti 128°C

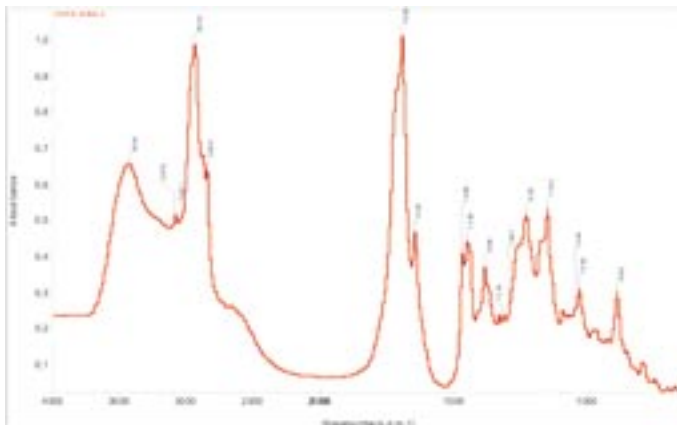
Kopály při krátkovlnném UV záření bíle fluoreskují. [14]



kyselina aghatová

Užití

Nejtvrděší pryskyřice byly doporučovány pro lakování kolodiových skleněných negativů, protože poskytovaly dobrou ochranu před poškrábáním. Z kopálů byly často doporučovány Sierra Leone a zanzibarský kopál. [15]



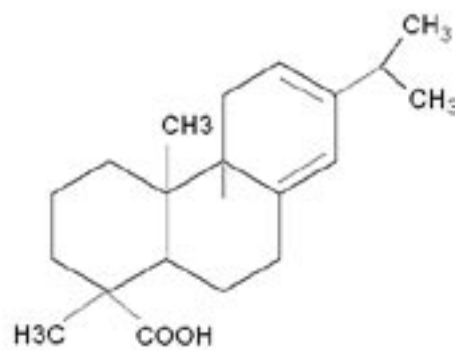
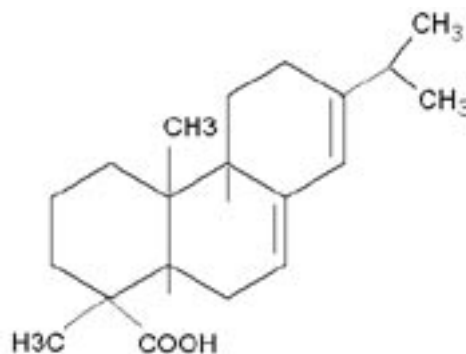
Obr. 4 FTIR spektrum manilského kopálu (standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IR absorpční pásy

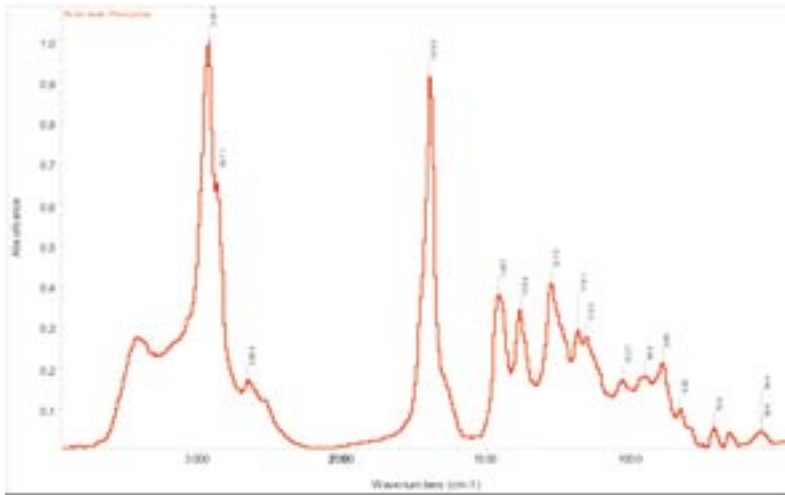
3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace

1.6.2.1.5 Kalafuna

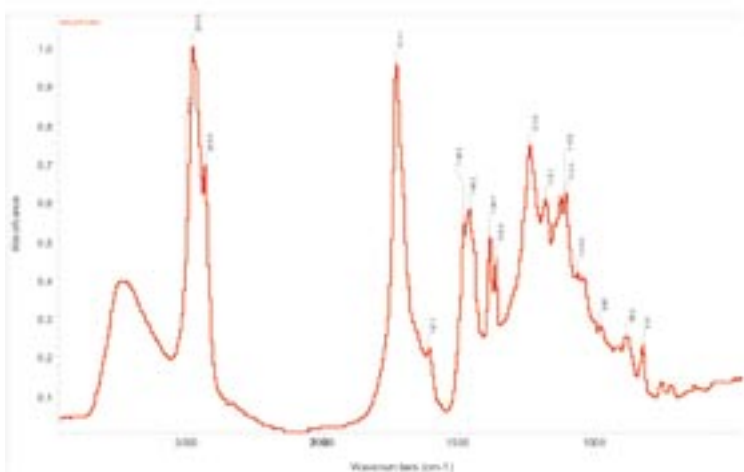
Je jedním z nejobyčejnějších a nejlevnějších druhů diterpenoidních pryskyřic, usazuje se jako pevný zbytek při destilaci balzámu terpentýnu získávaného z různých druhů borovic (Pinus). Podle toho se rozlišují různé druhy jako je kalafuna francouzská, ruská, americká, německá a rakouská. Její hlavní složkou jsou bietadienové kyseliny sumárního vzorce C₁₉H₂₀COOH (až 90 %), z nich je převážně kyselina abietová a její izomér kyselina L-pimarová. Kyseliny se od sebe liší pouze polohou dvojných vazeb [16]. Dále jsou přítomny i příměsi fenolických sloučenin a menší množství kyselin pimaradienových. [17] Byla nalezena i kyselina metyldehydroabietová a izopimarová. Kalafuna je amorfni, křehká, sklovitě lesklá, zbarvena žlutě až hnědě. Taje při 80 – 110°C. Má kyselý charakter, rozpouští se za tepla v alkáliích za vzniku pryskyřičných mýdel. Je dobře rozpustná v terpentýnu, alkoholech, ketonech, aromatických a chlorovaných uhlovodících a jiných rozpouštědlech. Číslo kyselosti je 150-180, číslo zmydelnění 150-200. [18]. Z kalafuny se vyrábějí levné laky, které malířským účelům nevyhovují. Přidává se k průmyslovým tekavým lakům. Má malou odolnost vůči vlhkému prostředí.

kyselina L-pimarová*kyselina abietová*

FTIR spektrum pryskyřičných kyselin vykazuje pásy valenčních vibrací C-H při 2935, 2869 a 2654 cm^{-1} , pás valenčních vibrací karbonylu při 1695 cm^{-1} (viz. obr.5)



Obr. 5 FTIR spektrum pryskyřičných kyselin (standard VŠCHT Praha)



Obr. 6 FTIR spektrum kalafuny (standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IR absorpční pásy

3600 – 3200 cm^{-1}	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm^{-1}	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm^{-1}	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm^{-1}	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm^{-1}	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm^{-1}	C-O valenční vibrace

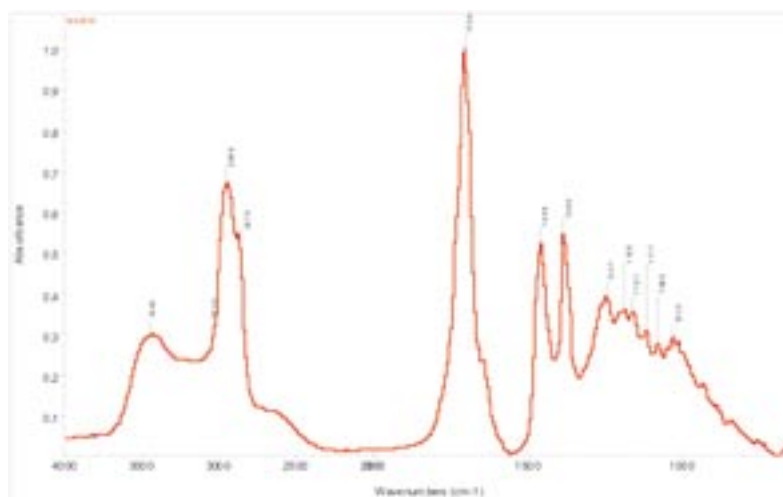
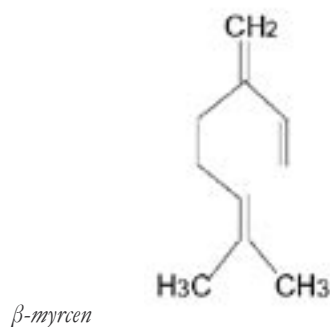
1.6.2.1.6 Mastix

Vytéká z kůry keříčkovité rostliny *Pistacia lentiscus* rostoucí na pobřeží Středozemního moře (čeleď Anacardiaceae Lindl.), v průmyslu se používá mastix získaný ze stromů na řeckém ostrově Chios. Pevná pryskyřice je složena ze směsi triterpenoidů. Obsahuje přibližně 42 % pryskyřičných kyselin a 50 % nezmýdelnitelných rezenů. Byl izolován alfa-pinen a beta-myrcen. Stářím žlutne a oranžoví, je méně hodnotná než damara, která je opticky stálější. Rozpouští se v terpentýnu, dietyleru, amylalkoholu, chlorovaných uhlovodících

a aromatických uhlovodících a částečně v etanolu. Mastixový lak s terpentýnem schne velmi pomalu, s petrolejem rychleji. Vlivem fotooxidace absorbuje kyslík a stává se více polárním, proto vyžaduje i polárnější rozpouštědlo. Bod měknutí mastixu je kolem 80°C, bod tání v rozmezí 95 – 120°C, číslo zmydelnění 82-92 a číslo kyselosti 50-71. [19]

Užití

Mastix byl ideální prostředek pro lakování skleněných negativů, bohužel z důvodu jeho vyšší ceny byl častěji používán levnější sandarak [20]



Obr. 7 FTIR spektrum mastixu
(standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)

3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace

1.6.2.1.7 Damara

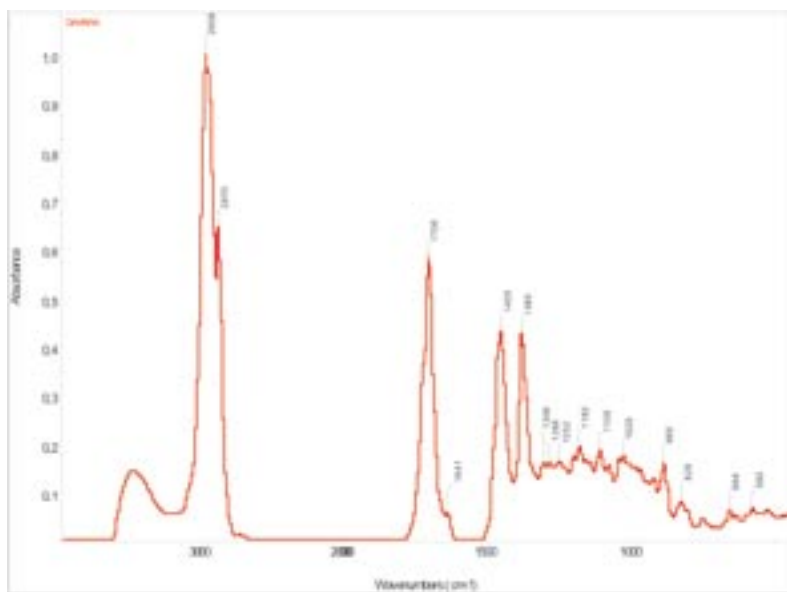
Damara je přírodní triterpenoidní pryskyřice získaná z různých druhů tropických stromů rodu Dipterocarpaceae. Dováží se z Malajsie, ze Sundských ostrovů a Indonesie. Vytéká z poraněné kůry stromů čeledi blahočetových (Araucariaceae) a na vzduchu houstne. Do obchodu přichází v podobě průhledných beztvarych kousků zamoučněného povrchu.[21] Je bezbarvá nebo mírně nažloutlá, lasturovitého sklovitého lomu, je měkčí než sandarak a o málo tvrdší

než kalafuna. Nejdůležitější je její velká optická stálost, stářím žlutne zcela nepatrně. Každá molekula damary absorbuje za působení UV záření přibližně dvě molekuly kyslíku. K rozpouštění je pak třeba zvolit rozpouštědla s vyšší polaritou.

Damara obsahuje 23 % kyseliny damarové $C_{54}H_{77}O_3(COOH)_2$, 40 % alfa-rezenu (rozpustný v alkoholu) a 22% beta-rezenu (nerozpustný v alkoholu) a 10 % damarového vosku, který je rozpustný v uhlovodíkových rozpouštědlech. Bod měknutí je kolem 90°C, bod tání je v rozmezí 100 - 180°C, číslo kyselosti 16-18 a číslo zmydlnění 20-65. [22] V etanolu je rozpustná jen částečně, úplně se rozpouští v oktylacétátu a tetralinu. Dobře, ale za vzniku zákalu se rozpustí v amylacetátu, benzenu, toluenu, xyleny, amylalkoholu, tetrachlormetanu a terpentýnové silici.[23] Ve vlhkém prostředí se v krátké době zakaluje. Její film zbledá a stane se úplně neprůhledným. Větší stálosti a trvanlivosti dodávají damaře přísady vosků nebo tuhoucích olejů (včelí vosk). Aplikuje se jako lihový lak s terpentýnem, kde je zcela rozpustná.

Užití

Z damary se připravují matné laky fotografické a přidává se do fermeží.



Obr. 8 FTIR spektrum damary (standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)

3600 – 3200 cm^{-1}	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm^{-1}	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm^{-1}	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm^{-1}	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm^{-1}	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm^{-1}	C-O valenční vibrace

1.6.2.1.8 Terpentýnová silice (terpentýn) [24]

Terpentýnová silice se získává destilací terpentýnového balzámu s vodní parou, v kterém je obsaženo až 20-25 % silice. Pro technické účely je možné tuto silici získat i destilací dřeva či dřevných odpadů

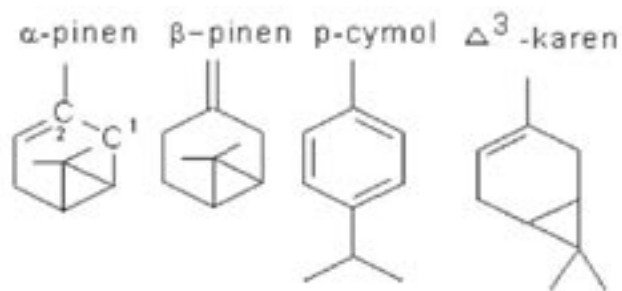
s vodní parou. První produkt, který vzniká při destilaci, se pro svou hnědou barvu a kyselou reakci rektifikuje s trochou vápna a vzniká čirý bezbarvý nebo slabě nažloutlý roztok nahořklé chuti a příjemné vůně.

Je to čirá, bezbarvá kapalina, silně lámající světlo. Má charakteristický jemný zápach a palčivou, hořkou chuť. S vodou je nemísitelná, je však poněkud rozpustná v lihu.

Hlavní složkou silice z borovice lesní je α -pinen (60 %) a β -pinen, který tvoří asi 30 % silice, dále jsou přítomny limonen, felandren, methylchavikol, terpinolen, bornylacetát, pinokarveol a verbenol. Silice podléhá autooxidaci, při které vznikají α -pinenové peroxidy.

Silice z borovice hvězdovité obsahuje méně pinenů (15 %) a její hlavní složkou jsou jiné terpeny (Δ^3 -karen, p-cymol a kafr), takže má jiné vlastnosti.

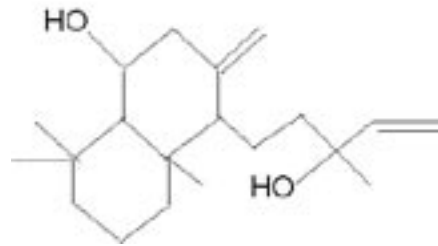
Čerstvě destilovaná silice je bezbarvá, oxidací tmavne a houstne. Oxidací vznikají organické peroxidy včetně peroxidu vodíku, které způsobují bělicí vlastnosti silice.



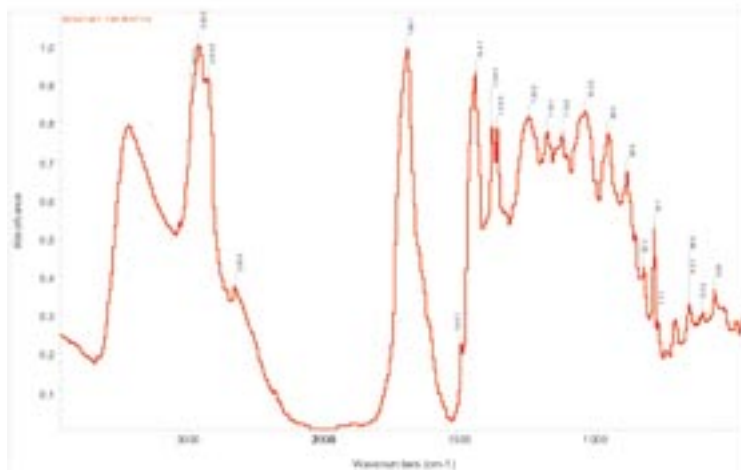
1.6.2.1.9 Benátský balzám – zvaný též benátský terpentýn

Vytéká z modřínu *Larix occidentalis* (*Larix decidua*). Je obsažen ve dřevní stromu, proto se kmen musí hluboko navrtávat.[25] Diterpenoid obsahuje 15-30 % silice a 70 – 85 % pryskyřice. Obsahuje abietadienové a pimaradienové kyseliny, larixol a larixylacetát, který umožňuje identifikaci benátského balzámu. Je čirý, téměř bezbarvý, aromatický, rozpouští se v terpentýnu, benzínu, alkoholu, acetonu, ledové kyselině octové a mnoha jiných rozpouštědlech.[26] Příměs tohoto balzámu k barvám dodává emailový charakter.

Po zaschnutí vytváří průhledný elastický film, který sice nežloutne, časem však křehne a zakaluje se. Se škrobovým mazem se pojí v silně lepivou emulzi, která je osvědčeným prostředkem pro podlepování starých obrazů novým plátnem. Vařením ve vodě se z něho získává pevná pryskyřice, z níž se tavením olej. pryskyřic připravovaly olejové laky.



larixol



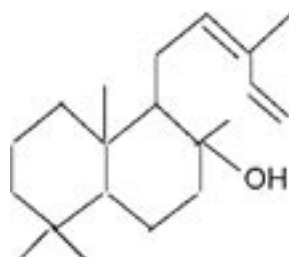
Obr. 9 FTIR spektrum benátského terpentýnu (standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)

3600 – 3200 cm^{-1}	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm^{-1}	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm^{-1}	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm^{-1}	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm^{-1}	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm^{-1}	C-O valenční vibrace

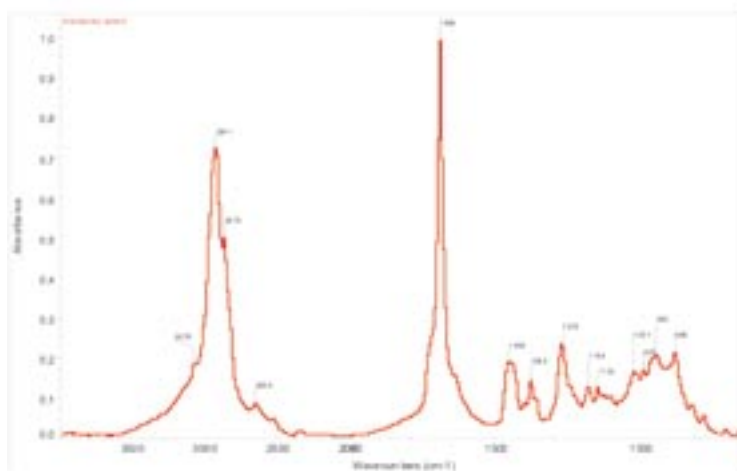
1.6.2.1.10 Štrasburský balzám – štrasburský terpentýn [27]

Těží se z jedlí, zvláště hodnotný se získává ze stříbrných jedlí (*Abies excelsa*, *Abies picea*, *Abies alba*, *Abies pectinata*) v jižních Alpách. Je čirý, aromatický, má malou viskozitu. Obsahuje abietadienové a pimaradienové kyseliny a významný podíl abienolu (46 %), který polymeruje. Je často zaměňován s benátským balzámem, jemuž se velmi podobá. Rozezná se podle toho, že s magnesií vytváří sraženinu. Po odpařování terpentýnu zanechává průhledný tenký film, který podobně jako film benátského balzámu není stálý a brzy zvětrává. Je dosti vzácný a byl proto z trhu vytlačen levnějším benátským balzámem. Až do 19. století se ho užívalo jako laku, buď čistého nebo v kombinaci s pryskyřicí nebo olejem.



abienol

Obr.10 FTIR spektrum štrasburského balzámu (standard VŠCHT Praha)



Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)

3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace

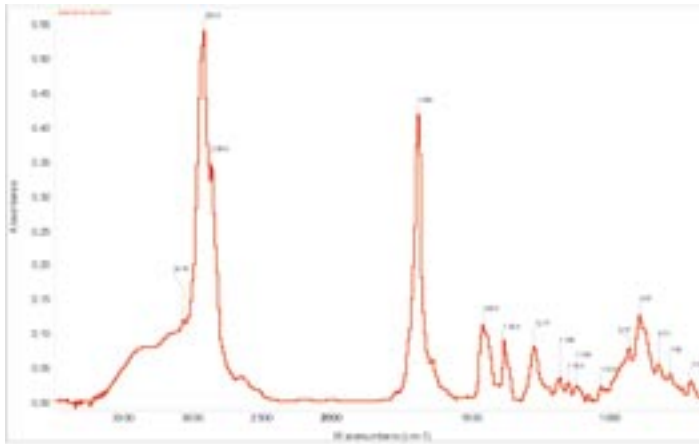
1.6.2.1.11 Kanadský balzám [28]

Řadí se mezi diterpenoidní pryskyřice. Získává se z kanadských jedlí balzámových (*Abies balsamea*) a má složení podobné jako štrasburský balzám, obsahuje abietadienové a pimaradienové kyseliny a významný podíl abienolu (27 %), který polymeruje. Je bledě žlutý, úplně průzračný, je jemně aromatický. Do Evropy se dovážel již v 18. století, má vysoký index lomu, stejně jako optické sklo. Uplatňuje se v optice jako tmel čoček. Je rozpustný v éteru, amylalkoholu, chloroformu, toluenu, benzenu, xylenu a chloridu uhličitém a nerozpustný ve vodě. Slabě fluoreskuje. Číslo zmýdelnění je 89 – 95 a číslo kyselosti 81 – 86.[29]

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)



cis-abienol



Obr.11 FTIR spektrum kanadského balzámu (standard VŠCHT Praha)

3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace

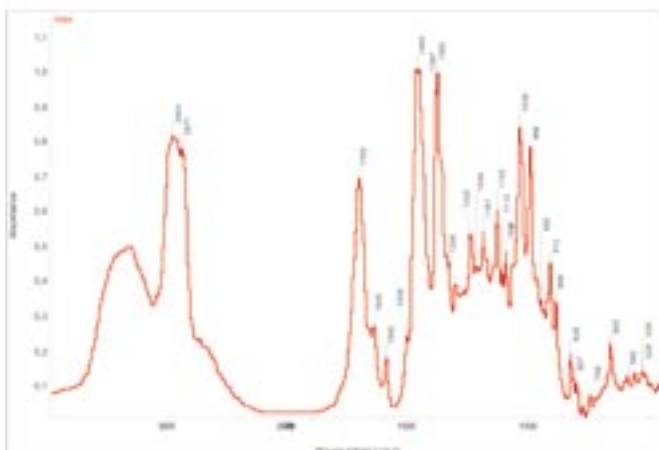
1.6.2.1.12 Balzám elemi – zvaný též jako měkká manilská elemi [30]

Je řazena k balzámům, ale větší počet druhů jsou pryskyřice. Získává se ze stromů rodu Burseraceae (*Canarium indicum*), nejoblíbenější druh Manila elemi se dováží z Filipínských ostrovů. Elemi má kořenou chuť a příjemnou balzamickou vůni. Je to polotuhá, částečně krystalická látka šedobílé barvy. Vůni připomíná fenykl. Je rozpustná v benzínu, toluenu, xylenu, a alkoholu pouze částečně. Taje při 125°C. Někdy se přidává místo benátského balzámu ke křehkým lakům lihovým a terpentýnovým jako zvláčňovadlo. Na vzduchu stářím ztrácí pružnost a tuhne (dochází k odpaření některých mono a seskviterpenoidů). Přimíchá-li se k temperám obsahující křehké pryskyřice, zvýší se na určitý čas jejich pružnost.

Užití:

Používá se při výrobě některých tiskařských inkoustů, v úpravě textilu a papíru. Další využití bylo jako zvláčňovadlo do lihových laků, u starších filmů však snižuje pružnost.

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)



Obr. 12 FTIR spektrum elemi (standard VŠCHT Praha)

3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace

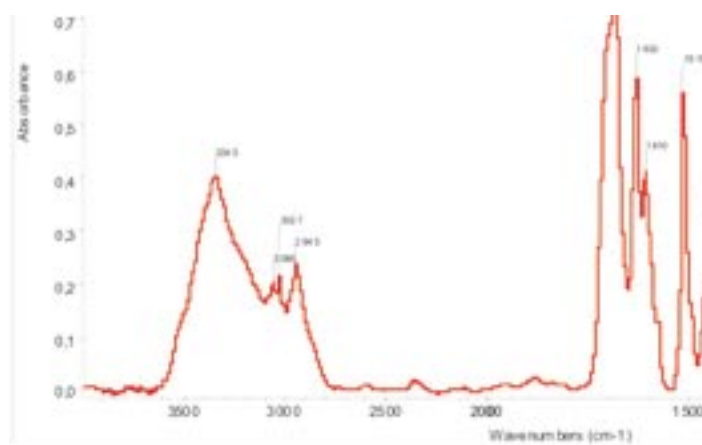
1.6.2.1.13 Benzoe

Získává se nařezáním kůry tropických stromů *Styrax tonkinensis*, *Styrax benzoin* z oblasti Indie a Malajsie. Po ztuhnutí se sbírá v podobě zgelovatělé šťávy. Benzoe má různé vlastnosti, které jsou závislé na původu a stáří stromu (benzoe siamská, sumatra-benzoe). Obsahuje hlavně kyselinu benzoovou a vanilin. Benzoová pryskyřice mandlová je snadno rozpustná v rozehrátém lihu a v etheru. Rozpouští se i ve studeném etanolu, ale pouze částečně. Je nerozpustná v samotném terpentýnu, ovšem při použití do olejových laků můžeme přidat olej (levandulový), který ji rozpouští. Vyžaduje to však delší dobu. Benzoe je měkká pryskyřice, která zpomaluje schnutí laku.

Užití

Pryskyřice se používala při přípravě jemných politur a laků pro fotografické negativy. Nahrazuje se levnějším materiálem.

Charakteristické IR absorpční pásy (GCI)



Obr. 13 FTIR spektrum benzoe (standard VŠCHT Praha)

3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1750 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300 – 900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace

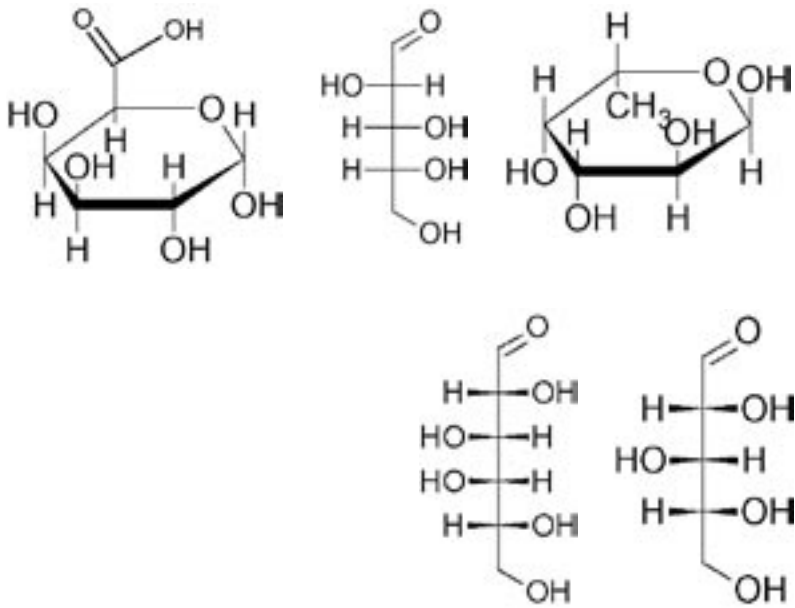
1.6.2.2 Přírodní polysacharidy

1.6.2.2.1 Tragant [31]

Tragant je přírodní polysacharid vylučovaný keři rodu *Astragalus* (kozinec), které rostou v hornatých oblastech Řecka, Iránu, Turecka a Sýrie. Hlavní složkou jsou polysacharidy s vysokou molekulovou hmotností basorin a tragakanthin. Basorin je ve vodě nerozpustný, silně botná za vzniku gelu. Hydrolýzou poskytuje kyselinu galakturonovou, glukuronovou, D-galaktózu, L-arabinózu, D-xylózu

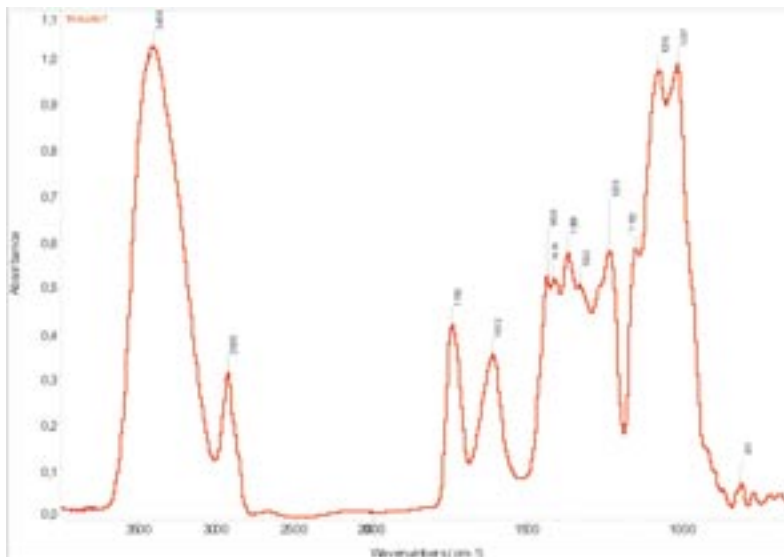
a L -fukózu. Tragakanthin je ve vodě rozpustný a skládá se z kyseliny traganthové, kyseliny galakturonové, L-arabinózy a D-galaktózy. Může obsahovat také malé množství rhamnózy a glukózy.

Nerozemletý tragant se vyskytuje ve formě zploštělých, lamelových, rovných nebo zakřivených úlomků nebo ve formě spirálovitě stočených kousků silných 0,5-2,5 mm a dlouhých až 3cm. Barva je bílá, bledě žlutá nebo s červenavým nádechem. Ve vodě se obtížně rozpouští, většinou pouze botná a vytváří gel, který je nutno zahřát a protlačit plátnem, aby byl alespoň trochu tekutý.



*kyseľina galakturonov
D-arabin
fuk*

*D-galakt
D-xylop*



*Obr.14 FTIR spektrum tragantu
(standard VSHT Praha)*

Charakteristick IR absorpční pásy (GCI)

3600 – 3200 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace
3100 – 2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1740 – 1640 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace
1650 - 1630 cm ⁻¹	O-H deformační vibrace

1650 – 1600 cm ⁻¹	C-C valenční vibrace
1480 – 1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace
1300-900 cm ⁻¹	C-O valenční vibrace (C-OH + C-O-C)

1.6.2.2.2 Arabská guma

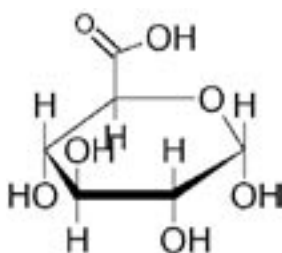
Je to přírodní polysacharid, který se získává sběrem zaschlých pryskyřičných látek z poraněných nebo infikovaných kůr stromu rodu *Acacia* (např. *Acacia nilotica*, syn. *Acacia arabica* Wild, *Acacia senegal* Wild). Arabská guma přichází na trh ve formě zakulacených a nepravidelných kousků sklovitého lomu. [32] Je rozpustná ve studené i horké vodě a na rozdíl např. od tragantu mají její roztoky nízkou viskozitu. Molekulová hmotnost arabské gumy se pohybuje od 250 000 do 1 000 000. Se stoupající koncentrací nad 40 % také výrazně stoupají pojivě vlastnosti jejich roztoků. Roztoky jsou slabě kyselé, jsou náchylné k plesnivění. Arabská guma snižuje povrchové napětí kapalin.

Arabská guma se skládá především z polysacharidů s vysokou molekulovou hmotností a jejich vápenatých, hořečnatých a draselných solí, které hydrolyzou poskytují arabinózu, galaktózu, rhamnózu a kyselinu glukuronovou.

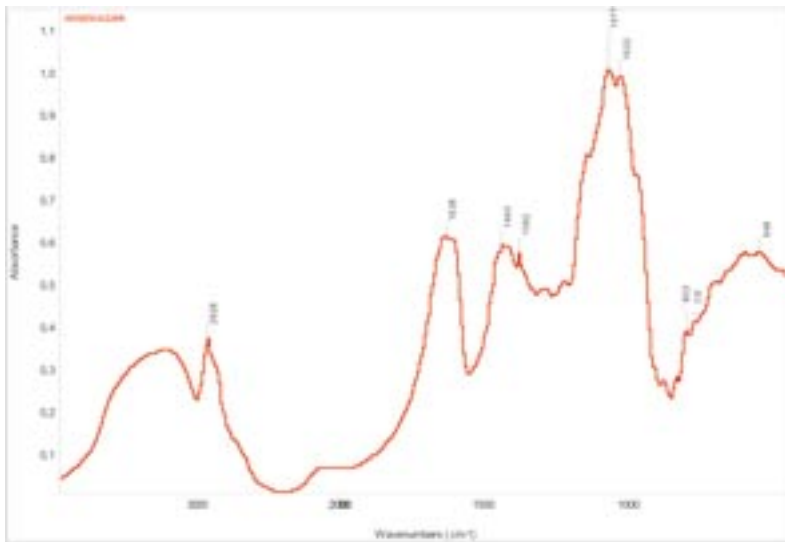
Arabská guma podléhá degradaci hydrolyzou a fotooxidací, je citlivá k biodegradaci. V suchém prostředí je velmi stálá, nežloutne, nezačaluje se, ale je velmi křehká. Proto se k ní přidávají změkčovadla (glycerin, glukóza nebo cukr). Molekuly mohou zesítovat pomocí hlinitých a železitých solí, olovnatých a rtuťnatých solí a působením želatiny.

Užití:

Význam má především jako pojivo barevné vrstvy (např. akvarelové a temperové barvy, pojivo v inkoustech) a lepidlo. Používá se jako fixativum pigmentů. Byla používána jako adhezivum v papírových lepicích páskách, často měkčená glycerolem. Užití též u prvních kolodiových negativů.



glukuronová kyselina



Obr.15 FTIR spektrum arabské gumy (standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IČ absorpční pásy (GCI)
 3600-3200 cm^{-1} O-H valenční vibrace
 3000-2800 cm^{-1} C-H valenční vibrace
 1650 - 1630 cm^{-1} O-H deformační vibrace
 1480-1300 cm^{-1} C-H deformační vibrace
 1300-900 cm^{-1} C-O valenční vibrace (C-OH + C-O-C)

1.6.2.3. Nitráty celulózy

Nitrocelulóza se vyrábí reakcí celulózy s kyselinou dusičnou za přítomnosti kyseliny sírové (nitrační směs). Podle rozsahu nitrace vznikají druhy nitrocelulózy rozdílných vlastností, z nichž pro přípravu laků jsou nejvýhodnější nitrocelulózy se středním obsahem dusíku (10,5 až 12,7 %), které s rozpouštědly dávají roztoky menší viskozity než nitrocelulózy vysokého stupně nitrace. [33]

Kolódium vynalezené roku 1846 je nitrocelulóza nitrovaná na nižší nitrační stupeň oproti již dříve známé střelné bavlně. Je to roztok nitrocelulózy rozpuštěné v diethyleteru a etanolu. Je to bezbarvá až mírně zažloutlá kapalina, vysoce hořlavá. Kolodium po nalití na podložku rychlým vyprcháváním rozpouštědel ztuhlo v pevnou, sklovitě průhlednou, ohebnou blánu, nepřijímající vodné roztoky.

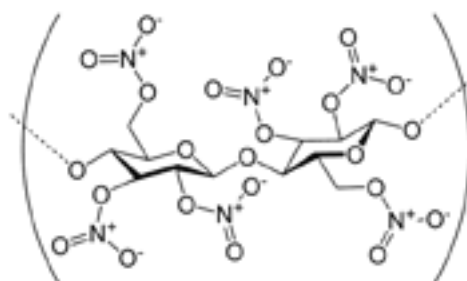
V roce 1862 byl představen Alexandrem Parkesem nový materiál na bázi nitrátu celulózy ve směsi s kafrem a rostlinnými oleji, který byl nazýván Parkesin. V zápětí se objevuje celuloid (vyrobený z nitrátu celulózy a kafru). Nitráty celulózy se staly populární od poloviny 19. století, jako laková vrstva odolná proti vlhkosti se používala v Evropě i Americe.

Nejčastějším ochranným nátěrem používaným ve fotografii byl tzv. „Zapon lak“ známý jako amylacetát-kolodium (kolodium rozpustné v amylacetátu), který ještě mohl obsahovat celou řadu různých aditiv (název Zapon se objevuje v 90. letech 19. století). [34]

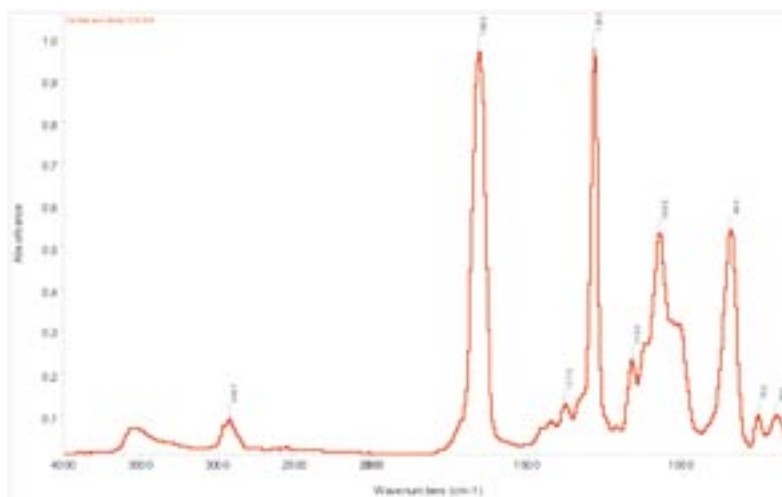
Nitrát celulózy je dobře rozpustný v acetonu, metyletylketonu, etylacetátu, butylacetátu a amylacetátu. Částečně se rozpouští v etanolu, slabě botná v butanolu a alkoholech s delším uhlíkovým řetězcem. Nitrát celulózy vykazuje v UV zelenou fluorescenci, během jeho degradace se fluorescence mění ze zelené do žluté. [35]

Užití

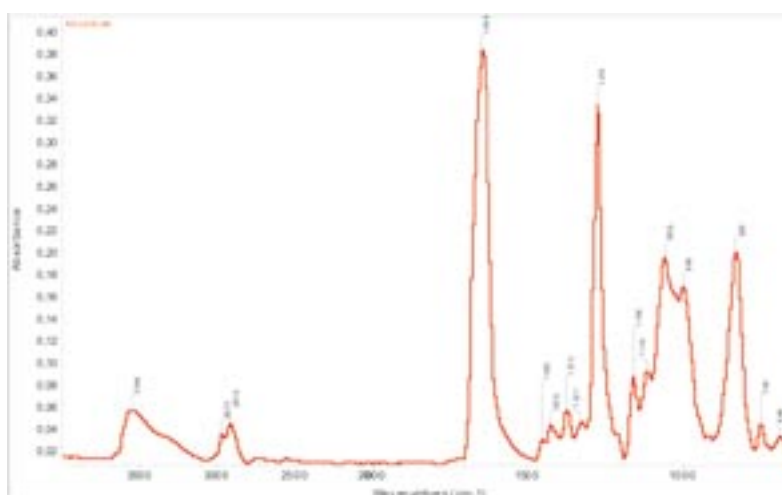
Nitráty celulózy byly používány na přípravu kolodiových skleněných negativů. Mnoho kombinací s kolodiem bylo používáno na ochranné lakování želatinových desek. Kolodium bylo aplikováno za studena z důvodu jeho hořlavosti.



nitrocelulóza



Obr.16 FTIR spektrum nitrocelulózy (standard VŠCHT Praha)



Obr. 17 FTIR spektrum kolodia (standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IČ absorpční pásy (GCI)
 3600–3200 cm⁻¹ O-H valenční vibrace
 3100–2800 cm⁻¹ C-H valenční vibrace

1660–1625 cm^{-1}	N-O valenční vibrace
1285–1270 cm^{-1}	N-O valenční vibrace
1480–1300 cm^{-1}	C-H deformační vibrace
1300–900 cm^{-1}	C-O deformační vibrace
890–800 cm^{-1}	N-O deformační vibrace

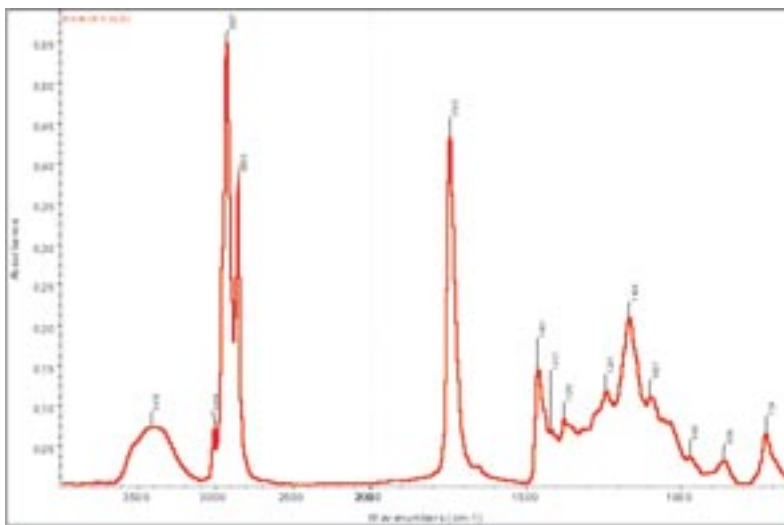
Nejsilnější pás, který je charakteristický pro nitrocelulózu je kolem 1656 cm^{-1} , další pásy se obvykle vyskytují při 1281 , 1060 a 846 cm^{-1} .

1.6.2.4 Aditiva lakových směsí - oleje

Do lakových směsí se přidávala aditiva např. esenciální oleje, které zabraňovaly křehnutí lakové vrstvy. Takovou látkou je terpentýnový olej nebo levandulový olej. Upřednostňován byl ricínový olej, který zvyšoval odolnost laků. Kanadský balzám a benátský terpentýn byly přidávány pro zabránění vysychání a práškovatění.

1.6.2.4.1 Ricínový olej [36,37]

Olej se získává lisováním plodu Skočce obecného (*Ricinus communis*), který pochází z východní Afriky z Tanzánie, Keni a Ugandy. Dnes se pěstuje v řadě dalších zemí. Ricínový olej obsahuje řadu mastných kyselin jako je kyselina olejová, linoleová, stearová a palmitová. Nejvyšší podíl je však ricinolejové kyseliny ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), a to více než 85 % z celkového podílu mastných kyselin. Tato nenasycená mastná kyselina je výjimečná tím, že obsahuje v prostřední části řetězce jednu hydroxylovou skupinu. To zvyšuje polaritu ricínového oleje a také díky ní je možné získat řadu zajímavých derivátů. Kyselina je rozpustná v alkoholu a éteru.



Obr. 18 FTIR ricínového oleje
(standard VŠCHT Praha)

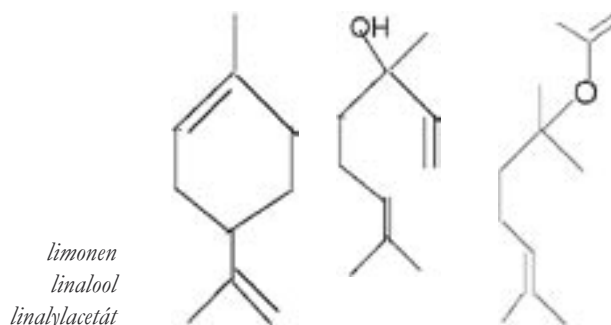
Charakteristické IČ absorpční pásy

3600–3200 cm^{-1}	valenční vibrace OH
3100–3000 cm^{-1}	valenční vibrace CH na C=C
3000–2800 cm^{-1}	valenční vibrace CH ve skupinách CH_3 , CH_2
1800–1690 cm^{-1}	valenční vibrace C=O v esterech, aldehydech, ketonech a kyselinách
1600–1380 cm^{-1}	C=O v COO^- soli mastných kyselin
1490–1350 cm^{-1}	deformační vibrace CH ve skupinách CH_3 a CH_2
1300–1060 cm^{-1}	valenční vibrace C-O ester, kyselina, peroxid

960 cm^{-1} – mimorovinná deformační vibrace CH na C=C – trans vazba
 740–710 cm^{-1} – rocking vibrace řetězce $(\text{CH}_2)_n$, kde $n \geq 4$

1.6.2.4.2 Levandulový olej

Levandulový olej se získává z rostliny *Lavandula angustifolia* (*Lavandula officinalis*). Vysychá pomaleji nežli terpentýnový olej. Hlavními chemickými složkami levandulového oleje jsou monoterpeny α -pinen a limonen, terpenický oxid 1,8-cineol, dále cis-ocimen (5–9 %), trans-ocimen (3–4%), 3-oktanon, kafr, linalool (20–35 %), linalylacetát (30–40 %), karyofylen, terpinen-4-ol a levandulylacetát. [38]

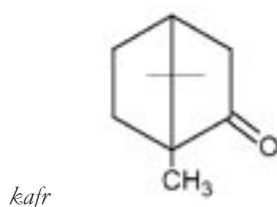


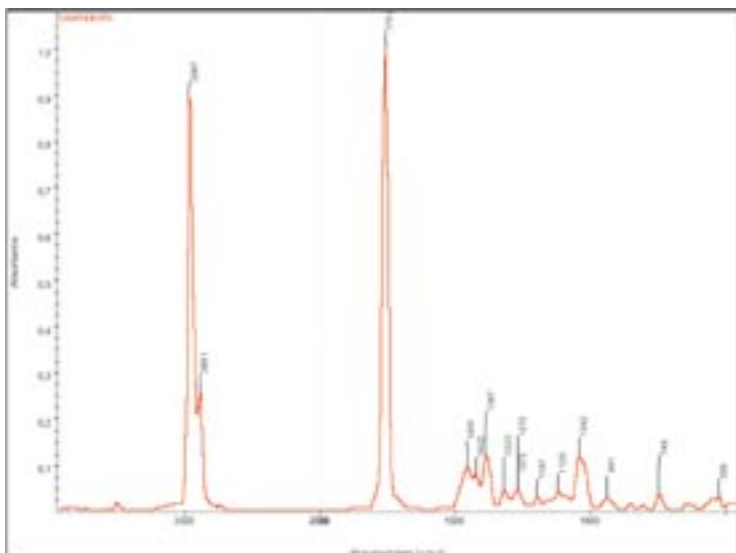
1.6.2.4.3 Kafr

Kafr je voskovitá, bílá nebo transparentní pevná látka se silnou, aromatickou vůní. Je to terpenoid s chemickým vzorcem $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Získává se ze dřeva kastrovníku lékařského (*Camphora officinarum* nebo *Cinnamomum camphora*) rostoucího v Asii, nejlépe 50 let starého. [39] Dřevo se destiluje s vodní párou a kafr buď krystaluje přímo, nebo se získá frakční destilací silice. Kafr sublimuje, bod tání je 176°C a bod varu je 209°C. Kafr také se vyskytuje v některých jiných příbuzných stromech *Ocotea usambarensis*. Dnes se vyrábí synteticky z pinenu z terpentýnových silic. Poprvé byl syntetizován v roce 1859. [40, 41].

Užití

Užívá se na nabalzámování, v náboženských obřadech, pro léčivé účely a také jako plastifikátor nitrocelulózy.





Obr.19 FTIR spektrum kafru
(standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IČ absorpční pásy

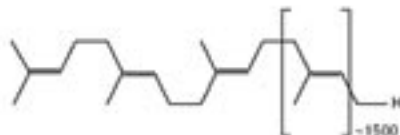
3000–2800 cm^{-1} valenční vibrace CH ve skupinách CH_3 , CH_2

1800–1690 cm^{-1} valenční vibrace C=O keton

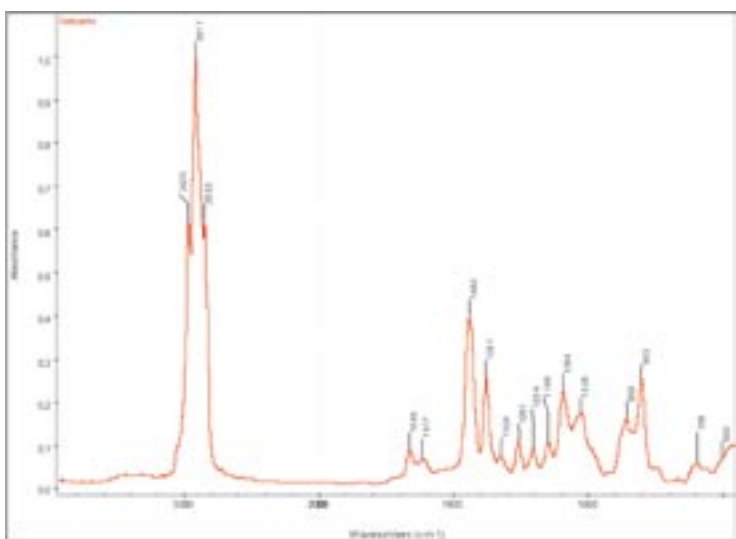
1490 – 1350 cm^{-1} deformační vibrace CH ve skupinách CH_3 a CH_2

1.6.2.4.4 Gutaperča

Pryskyřice, která vytéká ze stromů Palaquium (Palaquium gutta) po naříznutí. Je to polyterpen, polymer izoprenu –trans-1,4, polyizopren. Není elastický jako kaučuk. [42]



Gutaperča se používala při přípravě matoleinů.



Obr.20 FTIR spektrum gutaperči
(standard VŠCHT Praha)

Charakteristické IČ absorpční pásy

3100–3000 cm^{-1} valenční vibrace CH na C=C3000–2800 cm^{-1} valenční vibrace CH ve skupinách CH_3 , CH_2 1490–1350 cm^{-1} deformační vibrace CH ve skupinách CH_3 a CH_2 1300–1060 cm^{-1} valenční vibrace C-O ester, kyselina, peroxid960 cm^{-1} – mimorovinná deformační vibrace CH na C=C – trans vazba**1.6.2.5 Emulzní vrstva****1.6.2.5.1 Želatina[43]**

Základní surovinou pro výrobu želatiny je kolagen, který se získává z živočišných kůží, vaziva nebo kostí. Principem výroby je částečné odbourání kolagenových vláken vlivem tepla a chemikálií. Kolagen je protein, který obsahuje přibližně 14 % hydroxyprolinu, 16% prolinu a 26 % glycinu. Želatina není nikdy přesně definovanou chemickou sloučeninou.

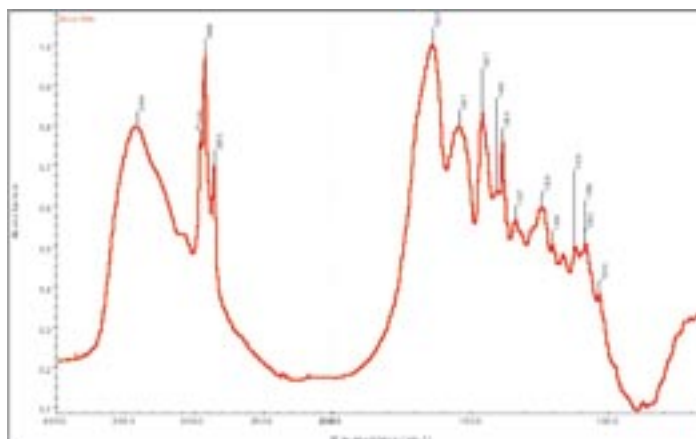
V suché formě je želatina průhledná, v tenkém filmu bezbarvá, v koncentrovaných roztocích je lehce nažloutlá. Za normálních podmínek obsahuje asi 20 % vody. Při teplotě 20 °C se ve vodě nerozpouští, ale pouze silně botná. Stupeň botnání je závislé na pH. Při zahřátí na 35° C tvoří ve vodě viskózní koloidní roztoky, z kterých po ochlazení vzniká gel již při koncentraci 0,25 %. [44] Nadměrným zahříváním roztoků želatiny nad 55° C se snižuje její viskozita.

Želatina se nerozpouští ve většině organických rozpouštědel, jako je absolutní ethanol, chloroform, benzen, sirouhlík, alifatické uhlovodíky. Vodné roztoky želatiny jsou dobře mísitelné s vícesytnými alkoholy jako je glycerin, polyethyleglykol a ethylenglykol a sorbitol, pomocí kterých se mohou dále modifikovat vlastnosti želatinových filmů. Je rozpustná v 2,2,2- trifluorethanolu a formamidu při laboratorní teplotě, ve vodě, dimethylsulfoxidu a glykolu se rozpouští jenom při zahřívání. [45]

Na kvalitě použité želatiny závisí fotografické vlastnosti hotové citlivé vrstvy. Důležitou surovinou pro získání fotografické želatiny je indická a argentinská kostní drť, kůže, a to především telecí, a kosti bez chrupavek. [46]

Užití

Užití želatiny je velmi široké v konzervaci papíru i pergamenu, pro fotografii má význam při přípravě citlivé vrstvy.



Obr.21 FTIR želatiny (standard
VŠCHT Praha)

Charakteristické IČ absorpční pásy (GCI)	
3600–3350 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace, vlhkost
3300–3200 cm ⁻¹	N-H valenční vibrace
3100–2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1660–1600 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace (amid I)
1565–1500 cm ⁻¹	CO-N-H deformační vibrace (amid II)
1480–1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace

1.6.2.5.2 Albumin (vaječná bílkovina)

Vaječný bílek obsahuje přibližně 80-85 % vody a 15 % směsi různých bílkovin, mezi kterými převládá vaječný albumin. Dalšími látkami jsou stopová množství minerálů, vitamíny a glukóza. Bílek je směsí asi 40 různých typů proteinů, které strukturálně patří mezi fibrilární a globulární proteiny.

Mezi nejdůležitější proteiny patří [47,48] :

- 54 % ovalbumin (fosfoglykoprotein, který snadno denaturuje)
- 12–13 % ovotranferin (=konalbumin, glykoprotein, váže železo)
- 11 % ovomukoid (glykoprotein, inhibitor)
- 4 % ovoglobulin G2
- 4 % ovoglobulin G3
- 3,5 % ovomucin (glykoprotein)
- 3,4 % lysozym (enzym)
- 1,5 % ovoinhibitor
- 1 % ovoglykoprotein (glykoprotein)
- 0,8 % flavoprotein

Viskozita bílku je ovlivněna obsahem lysozymu, který tvoří komplexy s ostatními proteiny bílku. Zpracování bílku pro fotografickou emulzi se provádí denaturací. Denaturace bílkovin je ovlivněna rozmezím hodnot pH, relativní vlhkostí, teplotou. Bílkoviny mohou být denaturovány také organickými rozpouštědly nebo mechanickou silou. Denaturace může

být způsobena vysokým tlakem, zářením nebo dokonce zvukovými vlnami. Každou z bílkovin albuminu lze denaturovat za jiných podmínek.

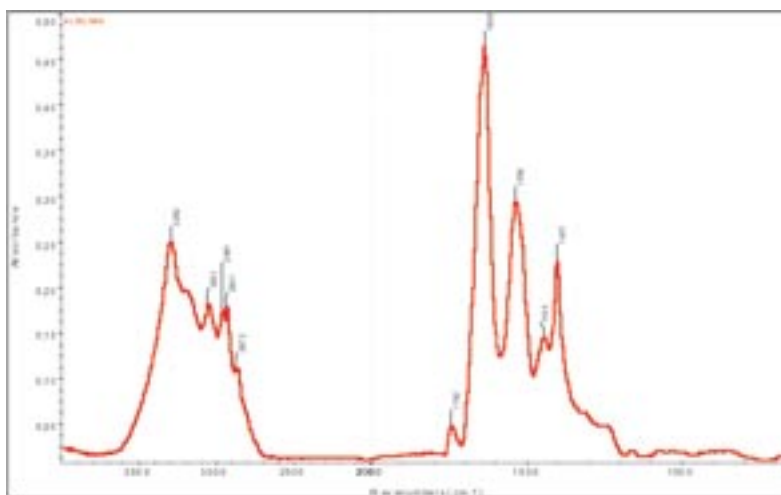
Při zpracování vaječného bílku na fotografickou emulzi v mixéru dochází k denuraci bílkovin vlivem mechanické síly. Nejlepší schopnost tvořit pěnu mají proteiny v blízkosti izoelektrického bodu. Na tvorbě pěny se podílejí především ovalbumin, ovotransferin a ovomukoid.

Všechny proteiny jsou tvořeny aminokyselinami. Při hydrolyze 100 g suchého vaječného albuminu vznikají tyto aminokyseliny [49]:

5,7 mg alaninu, 5,9 mg argininu, 9,2 mg aspartové kyseliny, 9,2 mg glutamové kyseliny, 3,2 mg glycinu, 2,41 mg histidinu, 7,1 mg isoleucinu, 9,9 mg leucinu, 6,4 mg lysinu. 5,4 mg methioninu, 7,5 mg fenylalaninu, 3,8 mg prolinu, 8,5 mg serinu, 4,0 mg treoninu a 8,8 mg valinu.

Užití

Albumin byl požíván v omezeném časovém období na výrobu albuminových skleněných negativů, ve větší míře potom při výrobě albuminových fotografií.



Obr. 22 FTIR albuminu (standard
VŠCHT Praha)

Charakteristické IČ absorpční pásy (GCI)

3600–3350 cm ⁻¹	O-H valenční vibrace, vlhkost
3300–3200 cm ⁻¹	N-H valenční vibrace
3100–2800 cm ⁻¹	C-H valenční vibrace
1660–1600 cm ⁻¹	C=O valenční vibrace (amid I)
1565–1500 cm ⁻¹	CO-N-H deformační vibrace (amid II)
1480–1300 cm ⁻¹	C-H deformační vibrace

Pozn.:

Podmínky měření standardních FTIR spekter:

Analýza byla provedena na FTIR spektrometru Nicolet 6700 (Thermo-Nicolet, USA) ve spojení s mikroskopem Continuum, reflektanční měření, vzorek nanesen na leštěnou ocelovou podložku, detektor MCT, parametry měření: spektrální rozsah 4000 – 650 cm⁻¹, rozlišení 8 cm⁻¹, počet akumulací spekter 128, apodizace Happ-Genzel.

Příloha

Poznámky k lakům a retušovacím lakům z literatury:

Karen Brynjolf Pedersen, Ulla Bogvad Kejser, Jesper Stub Johnsen, Mads Chr. Christensen: Coating on Black and white Glass Plates and early film. In Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation, edited by Constance McCabe, AIC 2005

Běžnou praxí u prvních kolodiových negativů bylo nejprve nátěr arabskou gumou, pak provedení retuše vodovými barvami a finální laková vrstva tvrdou pryskyřicí jako je šelak. Až když se začalo retušovat tužkou, změnila se technologie a používal se lak na bázi damary nebo sandaraku.

Populární technika pro retušování citlivé vrstvy negativu tužkou bylo použití matoleinu. Jednalo se o pryskyřičnou látku nejčastěji damaru rozpuštěnou v kapalinách na bázi terpentýnu. Tato retušovací media se běžně nazývala matolein podle původního obchodního názvu zavedeného v roce 1872.

Matné laky vhodné pro tužkové retuše se připravovaly rozpuštěním sandaraku a mastixu v éteru s přidáním benzenu. Protože v benzenu je rozpustný pouze mastix a éter se vypařuje mnohem rychleji nežli benzen, zůstane sandarak usazený v mastixovém filmu v jemných zrnech a vytvoří matný povrch.

Matný povrch z hladného a tvrdého ochranného laku na kolodiovém negativu se také mohl vytvořit pomocí abraze jemným práškem ze sepiové kosti nebo směsí dextrinu a kalafuny.

Matné laky a retušovací media se aplikovaly po celém povrchu desky nebo lokálně (např. u portrétu jenom tvář).

Na lakování skleněných negativů se používaly laky na bázi vodných i alkoholových roztoků, i když alkoholové roztoky byly častější. Tyto laky poskytovaly lepší ochranu. Běžné byly laky na bázi sandaraku a šelaku, protože vznikal relativně tvrdý a pevný povrch. Většina laků kolodiových a prvních želatinových desek byla rozpustná v alkoholu a aplikovala se teplá. Kombinovala se s dalšími pryskyřicemi jako je mastix a damara. Laky obsahující aceton, amylacetát, éter nebo rozpouštědla s vyšším obsahem alkoholu se nehodila pro příjmu aplikaci na povrch kolodiových negativů, protože rozpouštěla pojivo. Zde se aplikovala mezivrstva rozpuštěná ve vodě jako např. arabská guma.

Receptury na fotografické laky

(Antonín Vydržel: Codex-Agrol, Olomouc 1935)

Lak na negativ jako ochrana proti poškrábání:

100 g sandaraku

10 g kafru

10 g bezvodého etanolu

10 g benátského terpentýnu hustého

Jiný lak:

10 g oranžového šelaku

3 g pryskyřice elemi

100 g bezvodého lihu

Lak bez lesku na retušování

5 g sandaraku

5 g kalafuny nebo damary

5 g éteru

100 g benzolu

3 g bezvodého lihu

nebo

9 g sandaraku

1 g mastixu

50 g éteru

120 g benzenu

pozn. Bezvodý luh se připraví nasypaním do čistého lihu 96% dobře vysušené (vyžíhané) práškové modré skalice, která přebytek této vody (3-4%) do sebe nasákne a v lihu se nerozpustí.

Lak zaponový

3 g kolodia

50 g octanu amylnatého

Matoleiny

8 g damarové pryskyřice

1 g gutaperči

200 g benzínu

10 g damary

50 g terpentýnová silice

2 g kalafuny

4 g benátského terpentýnu

1 g ricinového oleje

100 g terpentýnové silice

Receptury podle Rudolfa Skopce:

Negativní a pozitivní retuš. Orbis, Praha 1959- retuše na sklo

9 g sandaraku

2 g mastixu

96 ml etheru

35 ml benzenu

5 g sandaraku

3,5 g damarové pryskyřice

63 ml etheru

Po úplném rozpuštění se přidá 50 ml benzenu a několik kapek alkoholu. K oběma lakům se přidá několik kapek vody, aby se vytvořila matná vrstva. Oba laky zaschnou po několika vteřinách po nalití na desku.

Literatura ke kap.1.6

1. ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮNKOVÁ, E. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha: Academia, 1987, str. 109.
2. ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮNKOVÁ, E. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha: Academia, 1987, str. 113.
3. <http://www.drugs.com/npp/shellac.html> (staženo 11. 8. 2009).
4. HORIE, C. V. *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Butterworth-Heinemann GB 1995, str. 149.
5. SLÁNSKÝ Bohuslav. *Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál*. Paseka 2003, str. 69.
6. PEDERSEN, Karen Brynjolf – KEJSER, Ulla Bogvad – JOHNSEN, Jesper Stub – CHRISTERSEN, Mads Ch. *Coatings on Black and White Glass Plates and Early film*. In: *Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation*. Edited by Constance McCabe. AIC 2005, p 110.
7. SUGIMITO, NAOKI a kol. *Identification of the Main Constituents in Sandarac Resin, a Natural Gum Base*. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)*, 2006, vol. 47, no. 2, s. 76–79.
8. SLÁNSKÝ Bohuslav. *Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál*, Paseka 2003, s. 69.
9. Henriette's Herbal Homepage. Sandarac. <http://www.henriettesherbal.com/clectic/bpc1911/callitris> (staženo 12. 2. 2010).
10. PEDERSEN, Karen Brynjolf – KEJSER, Ulla Bogvad – JOHNSEN, Jesper Stub – CHRISTERSEN, Mads Ch. *Coatings on Black and White Glass Plates and Early film*. In: *Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation*. Edited by Constance McCabe. AIC 2005, p 110–111.
11. SLÁNSKÝ Bohuslav. *Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál*, Paseka 2003, s. 70.
12. RICE, P. C. *Amber the golden gem of the ages*. NY: Kosciuszko Foundation, Inc., 1993.
13. SLÁNSKÝ Bohuslav. *Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál*. Paseka 2003, s. 70.
14. Databáze www.mfa.org/cameo/materials (staženo 20. 2. 2010).
15. PEDERSEN, Karen Brynjolf – KEJSER, Ulla Bogvad – JOHNSEN, Jesper Stub – CHRISTERSEN, Mads Ch. *Coatings on Black and White Glass Plates and Early film*. In: *Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation*. Edited by Constance McCabe. AIC 2005, p 110.
16. VANDENABEELE, P. – WEHLING, B. – MOENS, L. – EDWARDS, H. – DE REU, M. – VAN HOOYDONK, G. *Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes in art*. In: *Analytica Chimica Acta*, 2000, 407, pp. 269. www.elsevier.com/locate/aca (staženo 25. 2. 2010)
17. ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮNKOVÁ, E. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha: Academia, 1987, str. 110.

18. Databáze Museum of Fine Arts, Boston. [http:// www.mfa.org/ cameo](http://www.mfa.org/cameo) (staženo 15. 2. 2010).
19. [http:// www.mfa.org/cameo/](http://www.mfa.org/cameo/) (staženo 18. 2. 2010).
20. PEDERSEN, Karen Brynjolf – KEJSER, Ulla Bogvad – JOHNSEN, Jesper Stub – CHRISTERSEN, Mads Ch. Coatings on Black and White Glass Plates and Early film. In: Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation. Edited by Constance McCabe. AIC 2005, p. 112.
21. SLÁNSKÝ, Bohuslav. Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál. Paseka 2003, s. 67.
22. <http://mfa.org/cameo> Internetová srovnávací databáze materiálů používaných v konzervaci historických a uměleckých děl. Museum of fine Arts. Boston (staženo 20. 2. 2010).
23. ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮNKOVÁ, E. Chemie v práci konzervátora a restaurátora. Praha: Academia, 1987, str. 110.
24. MORAVCOVÁ, Jitka. Biologicky aktivní přírodní látky. Interní studijní pomůcka. Praha 2006, s. 94.
25. SLÁNSKÝ, Bohuslav. Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál. Paseka 2003, s. 58.
26. [http:// www.mfa.org/cameo](http://www.mfa.org/cameo) Internetová srovnávací databáze materiálů používaných v konzervaci historických a uměleckých děl. Museum of fine Arts. Boston (staženo 20. 2. 2010).
27. SLÁNSKÝ, Bohuslav. Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál. Paseka 2003, str. 59.
28. SLÁNSKÝ, Bohuslav. Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál. Paseka 2003, s. 60.
29. [http:// www.mfa.org/cameo](http://www.mfa.org/cameo) Internetová srovnávací databáze materiálů používaných v konzervaci historických a uměleckých děl. Museum of fine Arts. Boston (staženo 20. 2. 2010).
30. SLÁNSKÝ, Bohuslav. Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál. Paseka 2003, s. 60–61.
31. MORAVCOVÁ, Jitka. Biologicky aktivní přírodní látky. Interní studijní pomůcka. Praha 2006, s. 97.
32. ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮNKOVÁ, E. Chemie v práci konzervátora a restaurátora. Praha: Academia 1987, s. 116.
33. SLÁNSKÝ, Bohuslav. Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál. Paseka 2003, s. 88.
34. PEDERSEN, Karen Brynjolf – KEJSER, Ulla Bogvad – JOHNSEN, Jesper Stub – CHRISTERSEN, Mads Ch. Coatings on Black and White Glass Plates and Early film. In: Coatings on Photographs. Materials, Techniques and Conservation. Edited by Constance McCabe. AIC 2005, p 111.
35. GRUBER, Andreas –TAIYOUNG, Ha. A History of Zapon Lacquer Coating and Its Use on the Daguerreotypes in the Albertina Photograph Collection. In:Coatings on Photographs. Materials, Techniques, and Conservation. Edited by Constance McCabe. AIC 2005.
36. http://wikipedia.org/wiki/castor_oil (staženo 2. 3. 2010).
37. http://www.nnfcc.co.uk/mrtadot/index.p/?id=2629;isa=DBRow;op=show;dbview_id=2329 (staženo 2. 3. 2010).

38. <http://www.nhv-theophrastus.de/users/> (staženo 5. 1. 2010).
39. MORAVCOVÁ, Jitka. Biologicky aktivní přírodní látky. Interní studijní pomůcka. Praha 2006, str. 91.
40. REILLY, A. Julie. Celluloid objects: Their chemistry and Preservation. In: Journal of American Institute for Conservation, 1991, vol. 30, no. 2, Article 3, pp. 145–162 http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic30-02-003_2.html (staženo 2. 3. 2010).
41. <http://wikipedia.infostar.cz/c/ca/camphor.html> (staženo 12. 2. 2010).
42. www.cs.wikipedia.org/wiki/Gutaper%C4%8Da (staženo 7. 1. 2010).
43. ZELINGER, J. – HEIDINGSFELD, V. – KOTLÍK, P. – ŠIMŮNKOVÁ, E. Chemie v práci konzervátora a restaurátora. Praha: Academia 1987, s. 80.
44. KOLBE Gesa. Gelatine. Eigenschaften und Auswahlkriterien in der Papierrestaurierung. In: PapierRestaurierung der IADA, 2001, vol. 2, s. 41–56.
45. HORIE, C. V. Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings. Butterworth-Heinemann GB 1995.
46. JUNGE, K. W. – HÜBNER, G. Fotografická chemie. Praha: SNTL, 1987, s. 56.
47. http://en.wikipedia.org/wiki/Egg_white (staženo 17. 3. 2010).
48. GOSSETT, P. W. – RIZVI, S. S. H. Quantitative Analysis of Gelation in Egg Protein Systems. Food Technology 1984, vol. 38, no. 5, s. 67–96. <http://albumen.conservation-us.org/library/c20/gossett1984.html> (staženo 11. 3. 2010).
49. LEWIS, J. C. – SNELL, N. S. – HIRSCHMAN, D. C. – HEINS Fraenkel Conrat. Amino Acid Composition of Egg Proteins, 1950 www.jbc.org/content/186/1/23full.pdf (staženo 17. 3. 2010).

Charakteristické IČ absorpční pásy (GCI) podle: Infrared Spectroscopy in Conservation Science (MICHELE DERRICK, DUSAN STULIK, JAMES M.LANDRY). Scientific Tools for Conservation. The Getty Conservation Institute. Los Angeles 1999.

1.7 Dlouhodobé ukládání skleněných deskových negativů a vystavování

1.7.1 Způsoby dlouhodobého ukládání skleněných deskových negativů

Skleněné deskové negativy jsou velmi citlivé historické fotografické materiály, které by měly být co nejlépe a nejkvalitněji uloženy. Vzhledem k jejich citlivosti by takové uložení mělo být definitivní a již by s nimi nemělo být dále manipulováno a originály by neměly být ani vystavovány.

Skleněné deskové negativy se mohou rozdělit na dva druhy podle způsobu výroby a to na mokré kolodiové skleněné negativy, které byly vyráběny od přibližně roku 1850 do roku 1890. A na suché želatinové skleněné negativy, které se začaly vyrábět kolem roku 1880 a postupně mokré kolodiové negativy zcela nahradily. Jejich společným znakem je skleněná podložka, která je křehká a náchylná k mechanickému poškození a mnohdy je ve velmi špatném fyzickém stavu. Rozdílnost fotografické vrstvy by se měla zohlednit i při trvalém ukládání, především při volbě klimatických podmínek. Vzhledem k nízkému počtu skleněných deskových negativů zastoupených v běžných archívních sbírkách se však pro oba druhy skleněných deskových negativů nastavují v depozitáři stejné klimatické podmínky.[1]

1.7.1.2 Klimatické podmínky

Klimatické podmínky jsou pro uložení všech fotografických materiálů velmi důležité a zásadní hlediska dlouhou životností. Špatně zvolená teplota, relativní vlhkost vzduchu spolu s nečistotami a vzdušnými polutanty může velmi snadno způsobit nereversibilní poškození celé fotografické sbírky. Nejenom skleněné deskové negativy jsou citlivé jak k vysoké, k nízké tak i ke kolísající teplotě i relativní vzdušné vlhkosti.

Vysoká hodnota relativní vzdušné vlhkosti způsobuje, že se fotografické vrstva stává měkkou, lepkavou a snadno může dojít k jejímu mechanickému poškození. Hodnota relativní vzdušné vlhkosti by rozhodně neměla překročit 60 %. Při takto vysoké relativní vlhkosti spolu s vyšší teplotou dochází mnohem snadněji k růstu mikroorganismů především plísní.

Nízká hodnota relativní vzdušné vlhkosti naopak způsobuje křehnutí citlivé emulsní vrstvy, ke vzniku krakel a dochází k odchlípnutí fotografické vrstvy od podložky. Hodnota relativní vlhkosti by proto neměla klesnout pod 15 %, to by mohlo způsobit i trvalé poškození samotné podložky.

Vysoká teplota urychluje všechny degradační procesy, zvláště přidá-li se i vysoká relativní vlhkost. Časté změny – kolísání teploty a relativní vzdušné vlhkosti vede také k urychlení přirozeného stárnutí skleněných negativů a narušování vazeb mezi fotografickou vrstvou a skleněnou podložkou.[1, 2, 3]

Navržené klimatické podmínky v depozitářích se liší podle toho, jaké typy materiálů uložená sbírka obsahuje. Pro fotografické sbírky, které jsou kombinované s dalšími materiály jako papír, kůže či pergamen

je doporučená hodnota relativní vlhkosti vzduchu 40–50 % \pm 5 % a teplota mezi 18°C a 21°C s kolísání do 2°C.

Sbírky, které jsou tvořeny pouze kombinací různých typů fotografických materiálů, mají doporučené hodnoty relativní vlhkosti 30–40 % \pm 5 % a teploty 18–21°C \pm 2°C. Kolekce fotografických materiálů, která ve většině obsahuje materiály s acetátovou podložkou, by měla být uložena při nižší relativní vlhkosti 20–30 % \pm 2 %. Sběrka fotografického materiálu, která je tvořena především z barevných fotografií a filmů by měla být uložena při mnohem nižší teplotě, která bývá udávána v rozmezí – 4°C až 5°C. Pakliže jsou fotografické materiály ukládány při teplotách nižších než je běžná pokojová (laboratorní) teplota, je třeba po vyjmutí nechat objekt postupně aklimatizovat, neboť by došlo k velkému teplotnímu šoku, který by mohl mít za následek poškození fotografické vrstvy. [2, 4, 5, 6, 7, 8,9, 10]

Z těchto rozdílných dat vyplývá, že nejlepší variantou je ukládání různých typů fotografických materiálů odděleně a to platí i pro skleněné deskové negativy. Ty by vzhledem ke své citlivosti neměly být vůbec ukládány ve společném depozitáři s acetátovými či nitrocelulózovými filmy. Americký národní institut pro standardy ANSI (American National Standards Institute) doporučuje pro dlouhodobé uložení skleněných deskových negativů tyto klimatické podmínky teplota 18°C \pm 2°C a relativní vlhkost vzduchu 30–40 % \pm 5 %. Velmi podobné podmínky doporučuje i CSA (Canadian Standards Association). [3, 11, 12] Někteří autoři doporučují rozdílné hodnoty klimatických podmínek pro mokré kolodiové skleněné negativy, kde by rozmezí relativní vlhkosti mělo být 25–40 % a hodnota 40 % by neměla být rozhodně překročena, aby nedošlo k poškození emulzní vrstvy. Teplota by měla být nižší než 18°C. [13, 14]

1.7.1.3 Kvalita ovzduší

Kvalita ovzduší je pro dlouhodobé uložení skleněných deskových negativů stejně důležitá jako klimatické podmínky. Vzdušné polutanty přítomné v ovzduší mohou velmi snadno reagovat s fotografickou vrstvou a jejich vlivem dochází k urychlení přirozené stárnutí až k následné degradaci. [2, 3, 5, 12, 15]

Prachové částice jako prach, saze se v ovzduší vyskytují běžně a do depozitářů se mohou dostat například okny, dveřmi a nebo nekvalitní klimatizací. Působí především abrazivně, mohou být lepkavé a snadno přilnou k jakémukoli materiálu. Mohou být chemicky i biologicky aktivní, a nebo mohou tvořit substrát pro růst mikroorganismů.

Oxidační plyny (NO_x , CO_2 , ozón) vznikající spalováním uhlí, automobilovým provozem atd. Jejich reakcí se stříbrem ve fotografické vrstvě dochází k blednutí obrazu, či změně barevnosti.

Kyselé plyny jako SO_2 či NO_2 vznikají například spalováním uhlí, olejů, jsou běžně přítomné v ovzduší vlivem činnosti člověka. Jejich reakcí se vzdušnou vlhkostí vznikají kyseliny, které pak mohou atakovat všechny komponenty skleněných negativů (všech fotografických materiálů) a způsobit naprostou destrukci.

Další znečištění prostředí, ve kterém jsou skleněné negativy uloženy, způsobují látky těkající např.: z dřevěného nábytku, nevhodných nátěrů stěn i regálů, koberců, čisticích prostředků ale i nevhodně zvoleného obalového materiálu. Mohou to být peroxidy, chloridy či různé organické materiály, které opět vedou k urychlení přirozeného stárnutí.

Prostředí, ve kterém jsou skleněné negativy uloženy, by mělo mít kvalitní filtraci vzduchu, která všechny tyto polutanty zachytí. V dnešní době existuje neuvěřitelné množství filtračních systémů, které budou navrženy přesně pro podmínky dané budovy. Mohou fungovat na principu celulózových filtrů, filtrů ze skleněných vláken, aktivního uhlí či jiných chemických filtrů.[3, 10, 11]

Stav ovzduší je třeba pravidelně kontrolovat, filtry čistit a měnit. Zároveň by v depozitářích

neměl být žádný nábytek krom kvalitních regálů, žádné koberce, ale ani kopírovací stroje, které mohou emitovat ozón. Je třeba zvolit i vhodné čisticí prostředky, které nebudou obsahovat sloučeniny chlóru, amoniak a jiné agresivní chemické sloučeniny.[3]

Doporučené parametry čistoty prostředí pro ukládání fotografických materiálů: [10]

Druh znečištění	Přípustná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]		
	kategorie 1	kategorie 2	kategorie 3
SO ₂	≤ 1	≤ 1	≤ 1
NO _x	≤ 5	≤ 2,5	≤ 1
O ₃	≤ 25	≤ 25	≤ 25
CO ₂	≤ 4,5	≤ 4,5	≤ 4,5
jemné prachové částice	≤ 75	≤ 75	≤ 75

Kategorie jsou zvoleny podle citlivosti fotografických materiálů vzhledem k znečištění ovzduší a skleněné deskové negativy patří do kategorie 3 jako jedny z nejcitlivějších.

1.7.1.4 Vliv světla [2, 3, 4, 10]

Světlo – světelné záření představuje pro fotografický materiál další nebezpečí a to především v podobě UV záření o vlnové délce 300–400 nm. Vliv světla na všechny typy fotografických materiálů je kumulativní a závisí na intenzitě a době působení. Světelné záření způsobuje nereversibilní změnu barevnosti, blednutí obrazu a může být i iniciátorem dalších chemických reakcí. Z hlediska citlivosti skleněných deskových negativů ke světlu je třeba je ukládat v naprosté tmě. Což předpokládá uložení v depozitářích bez oken, v krabicích a v ochranných obalech, které nepropouští světlo. Originály skleněných deskových negativů by se vůbec neměly vystavovat. Případná manipulace s nimi (čištění, nejnnutnější restaurování atd.) by měla probíhat pouze v místnostech, kde je zcela, nebo na minimum omezeno UV záření. To znamená, že všechna okna jsou opatřena UV fóliemi, umělé zdroje světla jsou zvoleny bez UV záření a není-li to možné, jsou opět opatřeny UV fóliemi. V době, kdy neprobíhá práce na skleněném negativu, je třeba ho zakrýt, a nebo uložit zpět do neprůsvitného obalu.

1.7.2 Materiály vhodné pro dlouhodobé ukládání skleněných deskových negativů

1.7.2.1 Ukládací systémy [3, 6, 9, 16]

Jak již bylo zdůrazněno pro dlouhodobé ukládání velmi citlivých fotografických materiálů, jako jsou skleněné deskové negativy, je třeba zvolit samostatnou místnost, ve které je možné zaručit dokonalé klimatické podmínky. Skleněné deskové negativy je možné ukládat jak na regály, tak do skříní.

Regály jsou dobře přístupné a pro manipulaci s těžkými krabicemi jsou i vhodnější. Jsou navíc dobře odvětrané, na druhou stranu dobře přístupné usazování případného prachu.

Skříně poskytují uloženým objektům větší bezpečí, jak před prachovými částicemi, tak i před případným poškozením vodou či ohněm. Nevýhodou může být, že v nevětraných prostorech může vznikat mikroklima, které může mít na skleněné deskové negativy nepříznivý vliv.

Regály i skříně musí být vyrobeny z kvalitního inertního materiálu. Zcela nevhodné je použití dřeva, které obsahuje lignin a další těkavé chemické látky, které mohou reagovat s citlivou vrstvou negativu. Navíc se dřevěné regály mnohdy chrání nátěry proti snadnému hoření a také proti působení biologických škůdců. Všechny chemické látky z těchto nátěrů mohou těkat a následně velmi negativně působit na skleněné negativy, jako urychlovače přirozeného stárnutí či dokonce způsobit degradaci citlivé vrstvy. Proto se pro výrobu regálů a skříní doporučuje nerezová ocel, galvanicky pokovená ocel, nebo ocel ošetřená vypáleným práškovým lakem. Vždy je třeba před tím, než se nové regály či skříně zaplní citlivým historickým materiálem, nechat je nějakou dobu „odstát“, aby případné škodliviny mohly odtékat.

Především při ukládání skleněných deskových negativů, které jsou velmi těžké, je třeba zcela přesně dodržovat nosnost polic, regálů i skříní. Přetížení by velmi snadno mohlo vést k prohnutí či dokonce zborcení police či celého regálu. To by mohlo mít za následek rozbití uložených skleněných negativů.

1.7.2.2 Krabice [3, 6, 16, 17]

Žádný fotografický materiál by se neměl ukládat do regálů a polic volně bez ochranného obalu. U skleněných deskových negativů platí toto doporučení několikanásobně, protože jsou velmi náchylné k poškození a to nejen fotografické vrstvy, ale i skleněné podložky, která je sama o sobě křehká. Pro skleněné negativy, které jsou velmi citlivé ale zároveň i těžké, je nejvhodnější ukládání do krabic.

Krabice chrání materiál před nečistotami, plynnými polutanty, světlem a částečně i před výkyvy klimatických podmínek. Zároveň krabice znamenají lepší přehled o sbírce a usnadňují vyhledávání jednotlivých desek. Měly by být zcela uzavíratelné, aby chránily její obsah před případnými nečistotami. Zároveň se s takovými krabicemi lépe a bezpečněji manipuluje.

1.7.2.2.1 Materiál pro výrobu krabic [3, 4,6 ,16 ,17]

Krabice pro dlouhodobé ukládání skleněných deskových negativů musí být vyrobeny k těmto účelům a musí splňovat normu ISO 18902:2001. Neměly by být vyrobeny ze dřeva ani z kovového materiálu, který nezaručí zcela chemicky inertní prostředí pro obsah krabic.

Krabice vyrobené z papíru či lepenky musí mít dostatečně vysokou plošnou hmotnost, aby byly dosti pevné a unesly těžké skleněné negativy. Je výhodné použít krabice skládané, které se lépe skladují i transportují, zároveň jsou vyráběny pomocí vysekávání s přetlačenými ohyby. Tyto krabice proto nemají žádné lepené spoje, což je pro skleněné deskové negativy nejlepší varianta. Každé použití lepidla při výrobě krabic v sobě nese riziko uvolňování chemických látek z adheziva a jeho následnou reakci s uloženým materiálem. Lepený spoj nikdy nesmí přijít do kontaktu s uloženým materiálem. Ten musí být před adhezivem chráněn dalším ochranným obalem.

Lepenka použitá na výrobu krabic by měla být vyrobena především z alfa celulózy, nesmí obsahovat dřevovinu, lignin, musí být neutrálně klížena (pomocí alkyketendimerů), nesmí obsahovat nevhodná barviva, optické zjasňovače, UV absorbéry a jiné látky, které by nezaručily chemicky inertní prostředí. Hodnota pH alkalického extraktu lepenky vhodné pro ukládání skleněných negativů by měla být 6 – 7. Některé tyto podmínky v sobě zahrnuje takzvaný Test fotografické aktivity (PAT – Photographic Activity Test, ANSI IT9.2-1988).

Někteří autoři doporučují pro uložení krabic, jejichž vrchní vrstva může být slabě alkalická (hodnota pH 7 – 8,5) a může tak eliminovat škodlivý vliv případných kyselých oxidů v ovzduší.[49] Některé krabice jsou vyráběny z lepenky, která ve své svrchní vrstvě obsahuje aktivní uhlí či zeolity (např.: MicroChamber), které zachytávají plynné polutanty. Používat tento typ krabic pro skleněné deskové negativy není zcela vhodné a může se doporučit jen v případech, kdy je skladovací místnost velmi znečištěna chemickými polutanty.[2]

Jako další materiál pro výrobu krabic je možné použít inertní plast jako polyetylen, polypropylen či polyester. Takto zpracované plasty nesmí obsahovat změkčovadla, UV absorbéry, plniva či jiná chemicky nestabilní aditiva. Zcela nevhodné je použití polyvinylchloridu. Výhodou takových krabic je, že jsou lehčí, mají delší životnost, může být vidět obsah krabice, snižuje se možnost poničení krabice při manipulaci a v porovnání s krabicí z lepenky lépe chrání před vlivem atmosféry a případným poničením způsobeným vodou. Na druhou stranu se v takové krabici vytváří mikroklima, které může velmi negativně působit na citlivou vrstvu skleněných negativů.[17] Z těchto důvodů a mnohdy i z důvodů ekonomických, protože plastové krabice jsou mnohem dražší, se mnohem více používají krabice vyrobené z lepenky. (Plastové krabice pro dlouhodobé uložení skleněných negativů je možné vidět např.: ve Skotském národním archivu).

1.7.2.2.2. Ukládání skleněných negativů do krabic [2, 3, 6, 18]

Skleněné deskové negativy by se do všech typů krabic měly ukládat v ochranném obalu, aby nedocházelo k poškrábání či jinému mechanickému poškození fotografické vrstvy, ale i skleněné podložky. Specifikum skleněných negativů oproti ostatním fotografickým materiálům je, že by se měly ukládat v horizontální poloze. Je to dáno tím, že jsou těžké a vrstvením několika skleněných negativů v horizontální podobě na sebe, by mohlo mít za následek velký tlak na spodní desky a jejich následné popraskání. Zároveň je při horizontálním uložení větší pravděpodobnost mechanického poškození negativů a také je to mnohem méně přehledný způsob. Při vyhledávání konkrétního negativu se ostatní musí z krabice vyjmout a každá zbytečná manipulace se skleněnými deskami přináší určité riziko.

Vzhledem k hmotnosti skleněných negativů je třeba zvolit vhodnou velikost krabice. Krabice by vždy měly respektovat velikost skleněného negativu, nesmí být příliš těsné, aby bylo možné snadno skleněnou desku vyjmout a opět uložit, ale nesmí být o mnoho větší než umístěné negativy, protože by mohlo docházet k pohybu negativů uvnitř a tím by mohlo dojít i k jejich poničení. Zároveň je třeba respektovat, že do jedné krabice smí být uloženy pouze skleněné negativy stejných rozměrů. Různé velikosti desek v jedné krabici by opět znamenaly riziko mechanického poškození.

Pakliže není možné krabici zcela zaplnit skleněnými deskami, ať již z důvodu malého počtu desek v dané velikosti, nebo z důvodu, že by zcela plná krabice byla příliš těžká, je potřeba volný prostor vyplnit složenou lepenkou, která zajistí negativům stabilní horizontální polohu. Takto použitá lepenka musí být ze stejného materiálu jako krabice a nejčastěji se skládá do písmene V nebo W. V některých případech se místo takto složené lepenky používají lepenkové proklady, to znamená, že se pravidelně střídá jeden skleněný negativ a lepenka o stejném rozměru.

Skleněné negativy velkých rozměrů je vhodné ukládat na police horizontálně, ale pokud je to jen trochu možné, tak samostatně v krabici. Není-li jiná možnost, je přípustné položit na sebe do jedné krabice třeba tři velké negativy, v tom případě je ale nutné, je mezi sebou oddělit lepenkou stejného rozměru.

Ve všech případech je třeba dbát uvedené nosnosti krabic, aby přílišnou hmotností obsahu nemohlo dojít k poničení krabice, což by následně vedlo i k poškození jejího obsahu. Také osoby, které s krabicemi manipulují, mohou unést jen určitou hmotnost a s tím je třeba počítat. Z těchto důvodů není vhodné umístit krabice se skleněnými deskovými negativy příliš vysoko na regály ani do zcela spodních regálů. Při vyjímání krabice z větší výšky i při zvedání téměř ze země je větší pravděpodobnost, že dojde k nehodě, která by mohla způsobit rozbití obsahu krabice.

Krabice je vždy potřeba kvalitně popsat a to nejen z hlediska jejího obsahu, ale vždy je nutné krabice, které obsahují skleněné negativy, označit nápisy křehké, pozor sklo, velmi těžké atd. Krabice, které jsou plné jen částečně, je také dobré označit touto informací, osoby, které s nimi budou manipulovat, to usnadní práci. Označení je třeba na krabici umístit tak, aby bylo viditelné, když je krabice uložena na polici či regálu, aniž by se s ní muselo jakkoli manipulovat.

1.7.2.3 Ochranné obaly pro skleněné deskové negativy [4, 6, 16, 18]

Ochranné obaly (obálky, kapsy atd.) jsou pro skleněné negativy velmi důležité, protože jsou s nimi v přímém kontaktu a poskytují jim prvotní ochranu před vlivy prostředí. Každý skleněný negativ má být uložen ve vlastním obalu. Nikdy by se nemělo ukládat více desek do jednoho obalu, neboť by to mohlo mít za následek jejich mechanické poškození vzniklé oděrem, poškrábáním atd. Každý takto uložený negativ musí být na obalu dobře popsán, aby bylo patrné, co je uvnitř obalu, aniž by se negativ musel vyjmout. K označení obálky je třeba použít obyčejné tužky, rozhodně není vhodné použít razítka, lepené štítky, či inkousty, které jsou vodorozpustné či by mohly jinak reagovat s uloženým negativem.

Má-li skleněný negativ stále svůj původní obal, je i tak vhodné ho umístit do kvalitního nového obalu. Původní obal se také umístí do nového obalu a označí a společně se pak dají do třetí obálky. Je to nejbezpečnější a nejpřehlednější způsob uložení. Často totiž zdrojem poškození skleněných negativů byl jejich obal z nekvalitních materiálů.

1.7.2.3.1 Konstrukce ochranných obalů [3, 6, 17]

Podoba ochranného obalu může být různá, každopádně by měla být konstruována tak, aby poskytovala dostatečnou ochranu a aby ukládání a vyjímání negativu bylo co nejsnazší. Z těchto důvodů je nejlepší variantou takzvaná čtyřchlopňová obálka, která je vysekávaná, skládaná a bez lepených švů. Všech pět stran obálky je stejně velkých jako rozměr negativu a čtyři strany (chlopně), které se postupně přehnou přes uložený negativ, zajišťují dostatečnou ochranu jak před škodlivými vlivy prostředí, tak před případným vypadnutím z obálky při nešetrné manipulaci.

Další možností mohou být obálky ve tvaru tzv. rukávu, který může mít jednu nebo dokonce dvě strany zcela otevřené. Negativ se do takové obálky zasouvá, což může způsobit mechanické poškození fotografické vrstvy. Zároveň je jasné, že tento typ obalu musí mít lepený spoj, který je spojen nějakým adhezivem. Tento obal není zcela uzavíratelný a tak nemůže poskytnout dokonalou ochranu uloženému negativu.

Podobné jsou i obaly ve tvaru poštovní obálky, ty jsou již zcela uzavíratelné, ale negativ se do nich musí nasunout a tak opět hrozí možnost mechanického poškození. I tento typ obalu musí mít lepený spoj, aby držel tvar.

Každé adhezivum použité pro výrobu ochranného obalu, představuje pro skleněný negativ potencionální riziko chemického

poškození. Lepidlo musí být chemicky inertní, aby nemohlo reagovat s fotografickou vrstvou negativu, která nesmí nikdy přijít do přímého kontaktu s lepeným spojem. Je proto nejlepší zvolit obal, který žádné adhezivum neobsahuje.

1.7.2.3.2 Materiál pro výrobu ochranného obalu [2, 3, 5, 6, 17, 18, 19]

Ochranné obaly vhodné pro dlouhodobé ukládání skleněných negativů musí být zhotoveny z kvalitního, chemicky inertního materiálu, který nebude s uloženým negativem reagovat a podílet se tak na jeho přirozené degradaci.

Ochranné obaly vyrobené z papíru musí splňovat normu ISO 18902:2001. To znamená, že papír musí být alespoň z 87 % vyroben z alfa celulózy, nesmí obsahovat dřevovinu, lignin, nesmí být použita pryskyřičná klíždla, ale musí být neutrálně klížen (pomocí alkyketendimerů). Nesmí obsahovat barviva, plniva, optické zjasňovače, UV absorbéry, sloučeniny chlóru, síry a jiné látky, které by nezaručily chemicky inertní prostředí. Hodnota pH alkalického extraktu papíru pro výrobu obalů by měla být 6 – 7. Obsah redukovatelné síry musí být menší než $2 \cdot 10^{-4}$ hmotnostních procent. Některé tyto podmínky v sobě zahrnuje takzvaný Test fotografické aktivity (PAT – Photographic Activity Test, ANSI IT9.2-1988), který se ale liší od požadavků na papír archivní kvality. Vzhledem ke skleněné podložce negativů by měl použitý papír mít vyšší gramáž.

Diskutabilní je často hodnota pH použitého papíru, která byla dlouhou dobu doporučována slabě alkalická (s malou alkalickou rezervou). Jak ukázaly různé výzkumné práce, je pro skleněné deskové negativy vhodnější použití papíru neutrálního bez obsahu alkalických složek. Ten může být použit pro fotografické materiály jiného charakteru, ale i od toho se dnes upouští. Hlavní obecnou zásadou je splnění požadavku PAT.

Další méně častou možností pro ukládání skleněných negativů je použití plastových obálek, které také musí splňovat PAT atest a musí být vyrobeny z inertních plastů. Tento požadavek splňuje polyetylen, polypropylen či polyester, nikdy však nesmí být použit polyvinylchlorid. Takto zpracované plasty nesmí obsahovat změkčovadla, UV absorbéry, plniva či jiné chemicky aktivní látky. Polyester je z těchto třech plastů nejvíce inertní, rozměrově velmi stabilní a nejpevnější, tudíž může skleněné desce poskytnout dostatečnou oporu. V archivnictví jsou nejčastěji používány materiály firmy DuPont Mylar D nebo ICI Melinex. Polypropylen i polyetylen už jsou mnohem měkčí a proto se pro ukládání skleněných negativů většinou nepoužívají.

Plastové obaly se používají v případech, kdy je skleněná deska badatelsky více využívaná a může negativu poskytnout lepší ochranu před mechanickým poškozením než papírový obal. Rozhodně není možné použití plastových obalů pro negativy, které mají jakýmkoli způsobem narušenou fotografickou vrstvu. Plastový obal by svojí statickou elektřinou mohl způsobit její další mechanické poškození – potrhání, odloučení od podložky atd.

Výhodou plastových obalů před papírovými je jejich průhlednost, což zamezuje neustálému vyjímání negativu z obalu při prohlížení. Mají také delší životnost, ale jsou zase mnohem dražší. Také vzhledem k tomu, že nejsou porézní, mohou více chránit negativ před vlivem znečištění ovzduší, na druhou stranu se uvnitř obalu může vytvářet nevhodné mikroklima.

Vzhledem k obecnému přístupu ke skleněným negativům, které by se neměly vůbec vystavovat a ani by neměly být přístupné široké badatelské skupině, by pro negativy bylo mnohem vhodnější jejich ukládání do papírových obalů. Tyto obaly negativy na rozdíl před plastovými chrání před světlem, jsou porézní, tudíž uvnitř nevzniká mikroklima, jsou levnější a také se mnohem snadněji popisují.

1.7.2.3.3 Ukládání rozbitých skleněných negativů [6, 18]

Skleněné deskové negativy mohou mít poškozenou jak emulzní vrstvu, tak samotnou skleněnou podložku a podle toho se volí i způsob ukládání.

Negativy s málo poškozenou emulzní vrstvou, která je jinak stabilní, se ukládají stejně jako negativy nepoškozené, jen se doporučuje na obal napsat upozornění o stavu emulzní vrstvy.

Skleněné desky, které mají fotografickou emulzní vrstvu velmi poničenou, tvořící krakely, nebo která není soudržná s podložkou, je třeba v ochranném obalu uložit do krabice horizontálně. Takto je možno na sebe uložit maximálně 5 kusů a to vždy s lepenkovým prokladem. Na krabici je nutné poznamenat, že se jedná o rozbité skleněné negativy a manipulace je možná pouze v horizontální poloze.

Skleněné negativy, u kterých došlo k rozbití skleněné podložky, se ukládají několika způsoby. Někteří autoři doporučují složit kusy negativů k sobě a ze spodní i vrchní vrstvy je podložit lepenkou a takto je uložit do ochranného obalu a umístit v horizontální poloze do krabice. To je možné aplikovat, pro negativy, které jsou rozbité na dvě či maximálně tři části a jsou jinak v dobrém stavu. Bezpečnější způsob je uložení každého kusu skleněného negativu zvlášť do obálky a všechny popsané obálky vložit do jedné společné, která se pak v horizontální poloze uloží do krabice.

Nejbezpečnější způsob uložení je, když se fragment negativu položí na lepenku o formátu původního negativu a jeho chybějící část je přesně doplněna lepenkou. Chybějící fragment negativu vyrobený z lepenky se k podkladové lepence může lehce přilepit vhodným lepidlem. Tak je zajištěna stabilita skleněného fragmentu a nehrozí jeho další poškození způsobené volným pohybem v obálce. Takovýmto způsobem se zajistí každý skleněný fragment a poté se umístí do obálky. Všechny jednotlivé fragmenty v obálkách se uloží do jedné společné obálky. Takto zajištěný rozbitý skleněný negativ není nezbytně nutné ukládat v krabici v horizontální podobě, ale je to lepší. Tento způsob je také velmi vhodný, pakliže bude nutné negativ někam transportovat.

1.7.2.3.4 Manipulace se skleněnými negativy [1, 6, 7, 18]

Jak již bylo několikrát zmíněno, skleněné deskové negativy by měly být trvale uloženy a nemělo by docházet po jejich uložení do kvalitních obalů a po jejich dokumentaci k následné manipulaci. Nezbytně nutná manipulace např.: z důvodů restaurování, vytváření pozitivu či digitalizace, musí být prováděna s velkou opatrností. U skleněných negativů se stejně jako u ostatních fotografických materiálů nesmí sahat na fotografickou vrstvu, je možné je uchopit pouze za hrany. K manipulaci s nimi by se měly používat čisté rukavice, které zabrání otisku prstů, jež způsobují degradaci citlivé vrstvy. Vhodným materiálem pro rukavice je bavlna, která ovšem nesmí „pouštět chloupky“, které by se mohly zachytit v emulzní vrstvě. Je možné použít i rukavice latexové nebo nylonové. Pakliže se s negativem nepracuje, je třeba ho zakrýt nebo umístit zpět do obálky, aby byl chráněn před světlem a před škodlivinami v ovzduší.

1.7.3 Metodiky a příslušné normy pro stanovení požadovaných vlastností materiálů použitých pro uložení skleněných deskových negativů

ISO 18916:2007

Imaging materials – Processed paging materials – Photographic activity test for enclosure materials

ANSI IT9.2-1988, Photographic Processed Films, Plates and Papers – Filing Enclosure and Storage Containers

Pro stanovení vlastností materiálů vhodných pro dlouhodobé ukládání skleněných negativů je to nejdůležitější norma. Tento test byl vyvinut v American National Standards Institute a skládá se ze dvou částí. První část je zaměřena na to, zda chemikálie obsažené v obalovém materiálu reagují s citlivou fotografickou vrstvou či jestli urychlují reakce, které vedou ke ztrátě obrazu (urychlují stárnutí a degradaci). Druhá část je zaměřena na prokázání, zda změna barevnosti, blednutí či výskyt skvrn na fotografii je způsoben absorpcí chemikálií z obalového materiálu do želatinové vrstvy fotografie. Během testu se používají dva typy citlivých detektorů a jako standart se používá filtrační papír Whatman No.1. Test se provádí po dobu 15 dní při teplotě $70^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $86\% \pm 2\%$. Vyhodnocení se provádí pomocí měření optické denzity.

Tato norma je obecně aplikovatelná na všechny typy ochranných materiálů, jako papír, lepenka, kartón, plasty, ale i na komponenty obalů jako jsou lepidla, inkousty, lepicí pásy.

Splnění tohoto testu nezaručuje, že je materiál zdravotně nezávadný, že je zcela chemicky stabilní, že nemůže docházet k migraci adheziva nebo plastifikátorů atd. Zároveň nezaručuje archivní kvalitu takového materiálu.

ISO 18902:2007

Imaging materials – Processed imaging materials – Albums, framing and storage materials

Tato norma specifikuje fyzikální a chemické požadavky pro ochranné obaly, alba, rámečky atd. určené pro uchovávání fotografických

filmů, desek a papíru vyrobených suchým i mokrým způsobem. Zahrnuje požadavky jak pro papír, lepenku, plasty, kov, adheziva, tak i pro materiál vhodný pro označování obalů. Při uložení v jiných než doporučených podmínkách nemusí být specifikované podmínky zaručeny.

Tato norma nahrazuje normu ISO 18902:2001 Imaging materials – Processed photographic films, plates and papers – Filing enclosures and storage containers, která nahradila normu ISO 10214:1991 Photography – Processed Photographic Materials – Filing Enclosures for Storage

ISO 18918:2000

Imaging materials – Processed photographic plates – Storage practices

Tato norma specifikuje podmínky uložení, vybavení pro bezpečné uložení a zacházení. Je aplikovatelná pro černobílé fotografické, desky, želatinové a stříbrné fotografické desky.

Tato norma nahrazuje normu ČSN ISO 3897:1997 Fotografie – Zpracované fotografické desky - Požadavky na uložení, jejíž platnost skončila v roce 2008.

ISO 18901: 2002

Imaging materials - Processed silver gelatin Imaging materials type black-and-white films - Specifications for stability

Tato norma nahrazuje normu ČSN ISO 10602 Fotografie. Zpracované stříbro-želatinové černobílé filmy. Požadavky z hlediska stálosti, jejíž platnost skončila v roce 2008.

ČSN 50 0388 Zkoušení papíru. Stanovení obsahu redukovatelné síry v papíru

Redukovatelnou sírou se rozumí síra obsažená ve sloučeninách, z nichž se v kyselém prostředí vodíkem ve stavu zrodu uvolňuje sulfan. Jsou to sulfidy, thiosíraný a částečně i síra elementární. Tyto sloučeniny se v papíru, kartónu nebo lepence objevují jako zbytky výluhů nedostatečně odstraněných při praní buničiny.

ČSN ISO 10716 Papír a lepenka – Stanovení alkalické rezervy.

ČSN ISO 6588 Papír, lepenka a buničiny – Určení pH vodného výluhu.

Literatura ke kap. 1.7.1 – 1.7.3

1. HENDRICKS, B. K. Care of Black-and-White Photographic Glass Plate Negatives. In: CCI, Notes 16/2.
2. Care of Photographs, Technical Leaflet. Northeast Document Conservation Center. www.nedcc.org/leaflets/phocar.htm.
3. Care Handling, and Storage of Photographs. Information Leaflet, Aug. 1992. International Federation of Library Associations and Institutions.
4. DERBY, D. Caring for Your Photographs. <http://aic.stanford.edu/treasure/photos.html>.

5. WILSON, B. Basic Care of Photographic Materials. www.mnhs.org/about/publications/techtalk/TechTalkMay1998.pdf.
6. HERSKOVITZ, R. Storage of Glass Plate Negatives. Minnesota: History Interpreter, 1999.
7. Protecting and handling photographs. In: Archives Advice 7, 1999.
8. Caring for your artifacts. <http://www.hfmgy.org/research/cis/photo.html>.
9. EATON, G. Conservation of Photographs. In: Kodak Publication No. F-40. Rochester, NY: Eastman Kodak Co., 1985.
10. HENDRIKS, B., K. Fundamentals of Photograph Conservation: A Study Guide. Lugus Publ. Toronto: National Archives of Canada, 1991.
11. GILLET, M. Chantal, Garnier. Glass Plate Negatives. Preservation and Restoration. In: Restaurator, 1986, vol. 7.
12. PEDERSEN, K., B. Indoor Air Quality in a Photo Archive Climate Control. A Case Story. National Museum of Denmark 2003.
13. MC CABE, C. Glass Plate Negatives: The Importance of Relative Humidity in Storage. Advance Residency Program in Photograph Conservation 2006.
14. VALVERDE, M., F. Photographic Negatives: Nature and Evolution of Processes. Advanced Residency Program in Photograph Conservation 2005.
15. BURGE, M. D. – REILLY, M. J. – NISHIMURA, W. D. Effects of Enclosure Papers and Paperboards Containing Lignins on Photographic Image Stability. In: Journal of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2002, vol. 41.
16. DOBRUSSKIN, S. Fundamentals of Photograph Archiving – A Manual. Special Publication of journal Rundbrief Fotografie, 2001, No. 1.
17. ALBRIGHT, G. Storage Enclosures for Photographic Materials. Technical Leaflet. Storage and Handling, Section 4, Leaflet 11. www.nedcc.org.
18. WAGNER, S. Housing Glass Plate Negatives at the National Archives and Records Administration. 2006. www.archives.gov.
19. REILLY, M. J. – NISHIMURA, W. D. – PAVAO, L. Photograph Enclosures: Research and Specification. In: Restaurator, 1989, Vol. 10, No. 3–4.

1.7.4 Podmínky a způsoby vystavování

Vystavování archivních dokumentů, fotografické materiály nevyjímaje představuje důležitou součást vzdělávacího poslání. Vystavování představuje také účinný způsob získání pozornosti a podpory veřejnosti. Někdy se však zdá, že vystavení často křehkých (zranitelných) objektů představuje pro instituce pečující o kulturní dědictví konflikt s jejich dalším hlavním cílem – se snahou o zachování a konzervaci těchto objektů. Vystavení může ztížit a někdy i ohrozit cíl péče o zachování; to se stává zvláště obtížné, nelze-li se vyhnout vystavení originálů. Riziko poškození nebo zrychlení procesu degradace je nutno minimalizovat souborem opatření a preventivních zákroků. Tato opatření a prevenci je nutné zvážit pro každý dílčí krok, od vynětí vystaveného objektu z depozitáře, až po jeho opětovné vrácení.

Mnohé země si pro vystavování archivních či muzeálních památkových objektů vytvořily vlastní předpisy. Předpisy se obsahově liší – sahají od obecných doporučení až po konkrétnější a podrobnější normy postupů pro vystavení. Většina těchto předpisů zahrnuje dva aspekty, které jsou zvláště důležité pro zachování vystavovaných předmětů:

- obecné postupy a administrativní požadavky, zejména např.: schválení výpůjčky, uzavření smlouvy o vypůjčení, pojištění a zajištění přepravy;

- technické požadavky zajišťující bezpečnost a minimalizující možná rizika pro zapůjčované předměty či dokumenty, s uvážením jejich stavu a požadavků péče o jejich zachování a konzervaci. Stanoveny jsou rovněž podmínky týkající se prostředí v okolí výstavních ploch, úrovně a typy osvětlení, a také konkrétněji podmínky mikroklimatu ve vitrínách, v nichž jsou objekty vystaveny.

Ve spojení s vystavováním je nevyhnutelně nutné uvážit dobu, po kterou jsou exponáty vystaveny návštěvníkům. Doba této expozice je pro osud mnoha památkových předmětů naprosto zásadní, avšak tento důležitý faktor není vždy v předpisech zahrnut. Některé předpisy vůbec nestanovují maximální dobu takovéto expozice, jiné uvádí jen velmi flexibilní časovou limitní hodnotu. Nejpresnější požadavky stanovují předpisy definující maximální expozici světlu pro velmi citlivé objekty, kterými obecně jsou mnohé archivní dokumenty a další papírové či papíru-podobné památkové objekty, a to v jednotkách lux/rok.

Norma ISO 11799 [1] pokrývá určité aspekty týkající se výstav, např. klima výstavních prostor a jejich zabezpečení, ale příslušné specifikace jsou v podstatě stejné, jaké platí pro depozitáře dokumentů. Normy pro výstavy by však měly být přísnější, neboť památky jsou během výstavy vystaveny zvýšenému riziku. Je nutné si uvědomit, že degradace dokumentů účinkem světla je kumulativní, takže kromě stanovení normy pro intenzitu osvětlení by měla být kvantifikována i skutečná doba expozice světlu vystaveného objektu. To je zvláště nutné pro necitlivější materiály, jako jsou např. moderní inkousty (tiskové barvy), kyselé dřevité papíry, **barevné fotografie**, barevné tisky a kresby.

Britská norma BS 5454:2000 [2] pokrývá mnohé požadavky týkající se zachování, kladené na vystavování dokumentů. Po obecném úvodu o krátkodobých a dlouhodobých výstavách tato norma zahrnuje osvětlení, vitríny a také podmínky pro vystavení pečeti, papežských bul, svazků a fotografií. Zahrnuje rovněž několik doporučení ohledně expozice světlem, např. úroveň dopadajícího světla by v případě inkoustů (či tiskových barev), barev a světlo-citlivých pigmentů neměla přesáhnout 50 lux. Norma stanoví, že denní světlo by mělo být vyloučeno, stejně jako ultrafialová složka záření z elektrických zdrojů, a to její minimalizací pomocí filtrů.

Norma Standardizačního institutu USA (The American National Standard Institute standard) ANSI/NISO Z39.79-2001[3] zavádí kritéria pro minimalizaci vlivu faktorů prostředí na degradaci vystavených knihovních a archivních materiálů, vyžaduje od uživatele, aby si zvolil konkrétní limitní hodnoty pro dané podmínky výstavy. Tato norma je zamýšlena jako vodítko pro knihovníky, archiváře, organizátory (kurátory) výstav, a další osoby zapojené do příprav knihovních a archivních materiálů k vystavení (www.niso.org).

Nejkomplexnějším normou oboru je francouzská norma 2002 “Požadavky ochrany pro vystavování grafických a fotografických děl”. [4] Administrativní část pokrývá obecné otázky, např. vhodné aplikace norem na situace výstav, postupy zajištění výpůjček a podmínky pojištění. Část o nakládání s materiály před a po výstavě definuje opatření, která by měl učinit vlastník děl, opatření týkající se balení (materiály obalů), podmínky přepravy a odpovědnosti vypůjčovateli. Kapitola o podmínkách výstavy je velmi komplexní a specifikuje podmínky ve výstavních místnostech, umístění, zařízení, vitríny a materiály podložek či uchycení vystavovaných dokumentů a také zásady pro jejich instalace a deinstalace.

1.7.4.1 Klimatické podmínky při vystavování

Teplota a relativní vlhkost vzduchu

Teplota charakterizuje tepelný stav materiálu. Je známo, že s rostoucí teplotou roste rychlost chemických reakcí exponenciálně. Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě, respektive její rychlostní konstanty, je popsána Arrheniovou rovnicí pro rychlostní konstantu a pro mnoho chemických reakcí je přibližně platná. Vynesením rychlostní konstanty (k) do grafu proti převrácené hodnotě teploty ($1/T$) dostáváme přímkovou závislost. Proto snížení teploty i jen o několik stupňů významně zpomalí degradační reakce, čímž může prodloužit životnost materiálu. Odhaduje se, že snížení teploty o 10 °C zdvojnásobí trvanlivost materiálů. [13]

Relativní vlhkost (RV) vzduchu je dána poměrem absolutní vlhkosti k vlhkosti vzduchu nasyceného parami za téže teploty a tlaku a uvádí se v procentech. Množství vlhkosti v daném objemu vzduchu se mění s teplotou. Důležitým pojmem je teplota rosného, při níž vzdušná vlhkost počíná kondenzovat. Ke kondenzaci může docházet na povrchu archiválií, jsou-li přeneseny z chladného deponitáře, kde je udržována teplota nižší, než je teplota rosného bodu vzduchu v daném prostředí.

Proto ve výstavních prostorech musí být teplota a relativní vlhkost udržovány na předem dohodnutých hodnotách, tj. bez jejich kolísání, a to po celou dobu trvání výstavy. Udržovat ve výstavních prostorech relativní vlhkost na konstantní úrovni je často velmi obtížné, zejména pokud prší a na výstavu proudí velký počet návštěvníků. Pak je nutné počet návštěvníků ve výstavních prostorech omezit a zajistit, aby mokré nebo vlhké oděvy odložili v šatnách.

V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty teploty a relativní vlhkosti, které doporučují při výstavách některé významné světové galerie, muzea a knihovny. [5]

Instituce	Doporučená teplota (°C)	Doporučená rel. vlhkost (%)
National Gallery of Canada, Ottawa	18 - 22	43 - 50
Int. Museum of Photography G. Eastman House, Rochester	20,5 - 23	37 - 50
National Gallery, Washington	19 - 25	50
Chicago Art Institute	20 - 21	40
Hansom Humanities Research Center, Austin	21	45
Cincinnati Art Museum	21	50
Victoria and Albert Museum, London	20	50
British Library, London	20	30 - 40
J.Paul Getty Museum, Los Angeles	20,5	30 - 40

Michalski [6] rozdělil některé archivní a knihovní materiály dle jejich chemické stability v prostředí o teplotě 20°C a relativní vlhkosti 50 do tří kategorií – vysoce, středně a málo stálé:

Chemická stabilita Vysoká Životnost 300-1000 let při 20°C/50% RV	Chemická stabilita Střední Životnost 100-300 let při 20°C/50% RV	Chemická stabilita Malá Životnost 30-100 let při 20°C/50% RV
Pergamen Hadrový papír, neokyselý Alkalický papír Dřevo Většina černobílých (stříbro-želatinových) fotografií na papíru, skle nebo polyesteru nebo mikrofiší Většina kolodiových negativů na skle. Malby na dřevě, na plátně nebo na trvanlivém papíru.	Mírně kyselé papíry (většina papírů a kartonů) . Většina černobílých (stříbro-želatinových) negativů a filmů na bázi acetátové a nitrátové celulózy. Albuminové fotografie. Některé kolodiové skleněné negativy. Některé barevné fotografie na papíru a na filmu. Dobře vyrobená optická digitální média (CD).	Silně kyselé papíry (např. kyselé novinové papíry nebo papír a usně v minulosti exponované v kyselém prostředí). Nedostatečně vyprané fotografie. Většina barevných fotografií. Některé filmy na bázi acetátové a nitrátové celulózy (a negativy). Magnetická média (např. video, digitální pásky a disky). Nekvalitně vyrobená optická digitální média (CD).

Doporučené hodnoty

Většinou při výstavách bývá doporučeno udržovat stabilní teplotu v rozsahu **16 až 20 °C** a především stabilní relativní vlhkost v rozmezí **45 až 55 %**.

Měřicí přístroje

Teplota je měřena teploměry, vlhkost je měřena hygrometry, obě veličiny najednou měří registračními thermohygrografy, které zároveň zaznamenávají jejich časový průběh (7 dnů). Datové ústředny (data logger) mohou zaznamenávat průběh teploty a vlhkosti v delším časovém úseku a umožňují tato data uchovat po delší dobu a dále je elektronicky zpracovávat. Všechna tato zařízení však vyžadují pravidelnou kalibraci.

1.7.4.2 Světlo

Světlo – především jeho vysokoenergetická ultrafialová část, ale i část viditelná - obecně poškozují archivní a knihovní sbírky. Papír, inkousty, tiskové barvy, barviva, pigmenty, ale i fotografická emulze jsou na světlo zvláště citlivé. Papír může vlivem světla blednout, žloutnout nebo tmavnout, a celulózová vlákna papíru mohou slábnout a křehnout. Částice stříbra rozptýlené v citlivé fotografické vrstvě nejsou přímo ovlivňovány dopadajícím světlem, výzkumy Image Permanence Institutu v Rochestru [7] však prokázaly, že vedlejší produkty fotooxidace organických sloučenin mohou oxidovat kovo-
vé stříbro, což v konečném důsledku vede k postupné ztrátě optické hustoty, blednutí fotografického obrazu.

Poškození fotografických materiálů vlivem světla a UV záření během vystavení je možno shrnout do následujících bodů [8]:

1. Stříbro obrazu, bez ohledu na morfologii částic, není přímo ovlivňováno světlem a UV zářením.
2. Produkty fotooxidační degradace některých organických složek fotografie mohou narušovat stříbro.
3. Zbytky halogenidů stříbra přítomné v nedokonale ustálených fotografiích mohou tmavnout vlivem světla.
4. Thiosíraný a jiné komplexy stříbra, které se nahromadily v nedokonale vypraných stříbrných fotografiích mohou působením světla vyvolat vznik skvrn.
5. Stříbrné ionty vzniklé působením vlhkosti a oxidačních činidel, mohou být redukovány vlivem světla.
6. Produkty degradace polyethylenu RC-papírů vzniklé působením světla a UV záření mohou ovlivnit stříbro obrazu.
7. Organické barviva, tvořící fotografický obraz nebo přítomná jako filtry či senzibilizátory, jsou ovlivňována světlem. Barviva papírové podložky některých albuminových fotografií jsou mimořádně citlivá.
8. Sloučeniny železa, které tvoří obrazy kyanotypie, mohou blednout vlivem světla. Toto blednutí je částečně reversibilní při uložení v temnu.
9. Proteiny jsou poškozovány vlivem světla a UV záření. Molekuly albuminu jsou narušovány přetržením vazeb a fotooxidací. Želati-

na, která je méně citlivá než albumin, může po delší době osvětlení žloutnout a křehnout. To je však nepravděpodobné v případě, že je vystavena osvětlení za běžných muzejních světelných podmínek.

10. Papír se vyběluje vlivem UV záření a ztrácí své mechanické vlastnosti. Papír, který obsahuje lignin, se může zbarvovat. Želatinová emulze absorbuje většinu energie UV záření a barytová vrstva papírové podložky odráží většinu dopadajícího světla.

11. Polyethylen používaný v počátcích na potažení RC-papírů, podléhá degradaci UV zářením katalyzované oxidem titaničitým krycí vrstvy papíru. Je pravděpodobné, že tento jev bude vážným problémem do budoucna.

12. Monochromatické a barevné fotografie byly často zdůrazněny a doplněny malbami různými medii. Ty mohou představovat nejméně stabilní složky fotografie. Je nezbytné si uvědomit, že černá barva není zárukou, že malba bude trvanlivá. Barvivo může být složeno z několika málo stabilních složek.

Klasifikace materiálů podle jejich citlivosti na světlo.

Většina výstavních strategií vychází ze skutečnosti, že umělecká díla – fotografický materiál nevyjímaje - lze zařadit dle jejich citlivosti ke světlu do tří kategorií, které jsou založeny na Britském standardu modré vlny (British Blue Wool Standard) nebo na standardu ISO (International Standards Organisation).

Systém modré vlny se vztahuje k Britskému standardu modré vlny BS 1006; 1978, známému také jako standard R 105 série Mezinárodní organizace standardů (International Standards Organisation – ISO 105 series). [9,10, 11] Systém se skládá z 8 obarvených proužků vlny, které blednou vlivem světla charakteristickou rychlostí. ISO 1 je nejméně stálý a ISO 8 je nejstálejší. Změna barvy zkoumaných materiálů je přirovnávána k změně barvy vzorku některé ISO hladiny.

Tab.1 Kategorizace citlivosti muzejních objektů na světlo dle ISO hladin stupnice modré vlny

ISO hladina (modrá vlna)	1	2	3	4	5	6	7	8
Expozice* vyvolávající 1 JNF (Mlx.h) **	0,4	1,2	3,6	10	32	100	300	900
Kategorie	1 citlivé			2 střední			3 trvalé	

* *Expozice viditelným světlem bez UV záření.*

** *Právě rozlišitelné vyblednutí (JNF) bylo stanoveno kolorimetricky pomocí diagramu chromatičnosti jako barevný rozdíl mezi původním a novým barevným bodem po stárnutí. Expozice světlem, které u normálního fotometrického pozorovatele vyvolá právě rozzeznatelnou barevnou odchylku má JNF = 1.*

Do kategorie 1 citlivé byly zařazeny následující materiály a techniky: pastely, akvarely, kvaše, tempery, barevné tiskové barvy, většina tónovaných papírů, barevné fotografie, fotografie z Polaroidů, většina přírodních barviv na textiliích, kresby popisovačem, bistry, sépie, složité černé inkousty, neznámé žluté a červeně japonských tisků, neznámé žluté a červeně evropských rukopisů, peří (např. v kolážích). Z pigmentů byly zařazeny do této kategorie: gumiguta, složité černě, mořena a indigo na bavlně, indigo v akvarelu, tenké lazury a lavírované malby přechodnými pigmenty, např. většina karmínových lakových pigmentů (kvercitron, karmín v lavírované malbě na bílém papíru), světlice barvířská, kurkuma, křížatka (*Commelina communis*).

Do kategorie 2 středně citlivé byly zařazeny dřevovina a ostatní málo kvalitní papíry a papírové podložky, tisky pořízené bělením stříbrnými barvivy, barevné diapozitivy značek Kodachrome, Ektachrome, Fujichrome atd., Cibachromy, nové barevné fotografie. Specifické pigmenty zahrnují některá starší barviva textilu, vermilion, indickou žlut', základní brilantní červené: lak karmínový, mořenový a alizarinový.

Do kategorie 3 nejméně citlivé na světlo patří: hadrový papír dobré kvality, inkousty na bázi karbonové černi, grafit, přírodní křídly – krvavě červené, hnědé, černé a bílé (conté crayons), černobílé stříbro-želatinové fotografie, fotografie tónované zlatem, selenem nebo jinak trvale zpracované, plasty - polyethylen, syntetické pryskyřice. Specifické pigmenty: moderní barvy nejvyšší kvality, včetně vodových barev, barev pro kvaše, pastely, moderní kadmiové červeně, ultramarín, většina modří, aureolin (kobaltová žlut'), indigo a mořena barvířská na vlně.

Kongresová knihovna USA v roce 2001 publikovala výstavní strategii pro fotografické materiály, ve které jsou tyto materiály na základě jejich citlivosti vůči světlu rozděleny do 4 kategorií.[12] Pro každou kategorii jsou uvedeny doporučené maximální expozice světlem za rok. Tato kategorizace byla učiněna za předpokladu dodržení běžných výstavních standardů, tj. světlo bez ultrafialové složky, relativní vlhkost 45–50 %, filtrování polutantů, materiály použité pro adjustaci byly testovány testem fotografické aktivity (Photographic Activity Test).

Tab. 2 Kategorizace fotografických materiálů dle Kongresové knihovny [12]

Kategorie	Maximální roční expozice světlem (lx·hod)	Minimální doba uložení ve tmě po výstavě (rok)	Fotografické techniky
Extrémně citlivé na světlo	Lze vystavit pouze kopie, nikoliv originály		Autochromy a jiné dřívější barevné techniky Experimentální procesy jako nefixované slané papíry
Velmi citlivé na světlo	50 000	3	Špatně zpracované nebo blednoucí nebo žloutnoucí fotografie Architektonické plány nebo fotoreprodukce jako kyanotypie, van Dykovy tisky Positivы kolorované nezemítmí pigmenty, jako uhlotisk, gumotisk, woodburytypie Barevný transferový tisk, Ciba/Ilfochrom Tisky z inkoustových tiskáren Fotografie na RC podložkách Orámované objekty, jsou-li rámy exponovány světlem jako např. daguerrotypie, ambrotypie Kolorované papíry a pasparty Ručně kolorované fotografie Fotografie se zabarvenou podložkou nebo pojivem
Středně citlivé na světlo	100 000	2	Albuminové pozitivы kolodium a želatina POP Platinové nebo paladiové fotografie Slané papíry Inkousty rukopisů
Málo citlivé na světlo	300 000	1	Černo-bílá fotografie na papírové podložce Uhlotisky, gumotisky, Woodburytypie, jestliže použité pigmenty jsou uhlík a zemité pigmenty Zarámované fotografie bez ručního kolorování, pouze kovový obrázek je exponovaný světlem Fotomechanické tisky jako fotogra-vury, autotypie, kalotypie – pouze je-li použit černý zemité pigment (jinak je nutno zařadit do kategorie velmi citlivé na světlo)

Lavédrine rozděluje fotografické materiály dle jejich citlivosti na světlo do tří kategorií a doporučuje poně-

kud odlišné maximální roční expozice světlem. [13]:

Tab. 2 Kategorizace fotografických materiálů dle Lavédrina[13]

Kategorie	Maximální roční expozice světlem (lx·hod)	Fotografické techniky
Kategorie 1 obzvláště citlivé	12 000	fotografické techniky 19.století, barevné fotografie
Kategorie 2 velmi citlivé	42 000	Dye-transfer fotografie, Ilfochrom, černo-bílá fotografie na RC podložce)
Kategorie 3 citlivé	84 000	(černo-bílá fotografie na barytovém papíru, pigmentové barevné fotografie

Doporučení

Základním požadavkem při výstavách je eliminace ultrafialové záření (vlnová délka nižší než 400 nm) ze světla, kterým jsou osvětlovány exponáty. Thomson [14] připouští, že v dopadajícím světle může lze akceptovat 75 $\mu\text{W}/\text{lm}$ ultrafialového záření (tolik UV záření emituje wolframová žárovka), avšak v současné době se doporučuje snížit emisi UV záření na 10 $\mu\text{W}/\text{lm}$.

Intenzita osvětlení exponátů obzvláště citlivých fotografických materiál by neměla přesáhnout 50 lx, u velmi citlivých 75 lx a citlivých 150 lx. [13] Osvětlení výstavy jen 50 luxy se může zdát velmi nízké (zejména pokud návštěvník přichází na výstavu z velmi jasného denního světla), avšak vysvětlující zdůvodnění tlumeného osvětlení obvykle veřejnost s pochopením přijme.

Měřicí přístroje

Osvětlení se měří luxmetrem, zařízením obsahující fotoelektrický článek stejného typu, jaký se používá v kamerách. Spektrální citlivost luxmetru je teoreticky přizpůsobena citlivosti lidského oka. Proto je toto měření orientováno na zdůraznění záření ležící ve středu viditelného spektra..

Podíl ultrafialového záření se měří tzv. UV-metrem, který využívá fotoelektrický článek schopný měřit množství záření v oblasti vlnových délek 300 až 400 nm (UV-A) v okolním světle. Výsledek je vyjadřován v mikrowattech na lumen ($\mu\text{W}/\text{lumen}$) nebo ve watech na čtvereční metr, (W/m^2).

Dosimetry jsou registrační zařízení vybavená fotočlánky, které snímají světelné podmínky v blízkosti vystavených položek, kde je lze pokládat za stejné jakým jsou položky exponovány. Tato zařízení registrují celkový světelný tok, který na ně dopadne, čímž je zjištěna expozice světlem.

1.7.4.3 Znečišťující látky z ovzduší

Jak již bylo napsáno v kap. 1.7.1.3. řada znečišťujících látek (polutantů), které se nacházejí v ovzduší, nepříznivě působí na fotografické materiály nejen při jejich dlouhodobém uložení, ale představují též riziko pro exponáty během výstav.

Množství polutantů lze snížit využitím pravidla 80-20 (tzv. Paretova principu), podle něhož 80 % všech polutantů lze v muzeích, knihovnách a archivech omezovat tím, že se omezí 20 % nejvýznamnějších známých polutantů. Mezi sedm klíčových znečišťujících látek v ovzduší patří kyselina octová, sirovodík (sulfan), oxidy dusíku, oxid siřičitý, ozon, jemné prachové částice a vodní pára.

Hlavním problémem polutantů ve výstavních prostorách je infiltrace venkovních plynných polutantů a prachových částic. Významným zdrojem polutantů může být jejich emise z materiálů v interiérech a v některých případech i ze samotných vystavovaných exponátů, tzv. volatile organic compounds (VOCs).

Polutanty emitované materiály, které byly použity v interiérech výstavních prostor, obvykle nedosahují vysoké úrovně, avšak použití následujících látek by mělo být vyloučeno: olejové nebo alkydové barvy a laky, vlněné koberce, a povrchově neošetřené dřevotřískové desky nebo překližky lepené lepidly na bázi močoviny a formaldehydu

Omezit výskyt polutantů vně budovy, kde se koná výstava je prakticky nemožné. Avšak snížit nebo minimalizovat výskyt polutantů ve výstavních prostorách je technicky řešitelné. Jsou-li prostory klimatizovány, lze do stroje vzduchotechniky umístit například chemisorpční filtry Purafill [13,15], které jsou schopny velmi účinně odstranit většinu plynných polutantů. Ve výstavních místnostech, které nejsou klimatizovány a větrány, může díky velkému množství návštěvníků vzrůst koncentrace polutantů, jako je např. amoniak (NH_3), sulfan (H_2S), prach a vodní pára. Proto pro pohodlí návštěvníků, ale i větší bezpečnost exponátů se doporučuje omezit počet návštěvníků v místnosti.

1.7.4.4. Výstavní vitríny

Výstavní vitríny představují základní bariéru a ochranu exponátů před nepříznivými vnějšími vlivy a měly by zajistit i odlišné klima vzhledem k podmínkám ve výstavních prostorách.

Všechny materiály použité pro výrobu výstavních vitrín by měly být chemicky inertní, vyrobené přednostně z kovu (s vyloučením elektrolytické/galvanické koroze) a ze skla. Vnější opláštění by mělo být vyrobeno z vrstveného nerozbitného, případně neprůstřelného skla. Sklo Float může být použito jako materiál pro police uvnitř vitrín. V případě skleněných polic však musí být zkontrolována jejich skutečná zátěž a nosnost.

Materiály použité pro výrobu výstavních skříní a pro vystavování originálů nesmí obsahovat změkčovadla. Měla by rovněž být vyloučena možnost uvolnění korozivních plynů. Mezi bezpečné materiály jsou zařazeny: sklo, alkoxylované silikony, nebělená a nebarvená bavlna a len, papír a karton archivní kvality, kovy – jsou-li voleny s ohledem na jejich elektrodové potenciály, silikagel, polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyester – polyethylentereftalát (PET), polymethylmetakrylát (PMMA), polykarbonát (PC) a polytetrafluorethylen (PTFE).

Zvláštní pozornost by měla být věnována samotné konstrukci výstavních vitrín. Vitríny musí umožnit dostatečný přístup k vystaveným exponátům. Vnitřek by měl být členům personálu bezpečně přístupný pro účely instalace exponátů a údržby a současně by měl umožnit dostatečné zajištění před otevřením nepovolanými osobami. Otevření výstavních skříní či vitrín nesmí exponáty nijak ohrozit; musí umožnit vyjímat objekty bez rozebírání pláště. Úchyty uvnitř výstavních skříní či vitrín musí být bezpečně spojeny s jejich pláštěm a musí znemožnit spadnutí exponátů z police a tím i jejich poškození. Mechanické a elektrické součásti výstavních vitrín by měly být umístěny mimo jejich vnitřní prostor. Konstrukční návrh by měl počítat s riziky souvisejícími s možným selháním jejich mechanických či elektrických systémů.

Výstavní skříně či vitríny lze uzpůsobit tak, aby bylo minimalizováno pronikání vzduchu do nich a aby umožnily udržet fyzikálně vhodné podmínky splňující žádoucí úroveň relativní vlhkosti, teploty, intenzity osvětlení a úroveň znečišťujících látek, a současně by mělo být možné měnit pasivní pufrы relativní vlhkosti (např. silikagelem či prostředkem Art-Sorb) umístěné ve vhodných obalech/podnosech pod vnitřním prostorem. Mělo by být možné vyměnit tyto vlhkost-absorbující pufrачní materiály, aniž by tím bylo narušeno prostředí vystavované položky.

Výstavní skříně či vitríny by neměly mít vlastní vnitřní osvětlení. Světla by měla být instalována odděleně od exponátů s tím, že mezi zdrojem světla a osvětleným exponátem jsou vloženy filtry nepropouštějící ultrafialové složky světla a je k nim nezávislý přístup.

1.7.4.5 Materiály a způsoby adjustace

1.7.4.5.1 Materiály vhodné pro adjustaci

Veškeré materiály použité při adjustování fotografických materiálů musí splňovat stejné požadavky, jaké jsou kladeny na obalový materiál používaný pro dlouhodobé uložení (viz. kap. 1.7.2.3.2). Z estetického hlediska se volí především neutrální pastelové barvy, které však nesmí být zdrojem škodlivých látek. Jako lepidla je akceptovány vodné pasty éterů celulózy (např. etylcelulóza) nebo škrob.[13]

1.7.4.5.2 Typy adjustace fotografických materiálů

Současné techniky adjustace fotografických materiálů jsou totožné s technikami adjustace grafických listů. Obecně se pro vystavování doporučují pasparty, kde jsou objekty přichyceny různými způsoby. Tyto pasparty mohou být ve výstavních vitrínách umístěny ve vodorovné poloze, nebo mírně šikmé poloze, popřípadě mohou být zavěšeny ve svislé poloze.

Uchycení pomocí „růžků“ (Obr. 1)



Obr. 1 Typ adjustace – uchycení

Typ adjustace, ve které je fotografie přichycena papírovými růžky přilepenými textilní páskou archivní kvality. Výhodou tohoto způsobu adjustace je zamezení přímého kontaktu fotografie s použitým lepidlem. Tento typ je vhodný především pro výstavní účely.

Závěsný systém „S“ (Obr. 2 a 3)



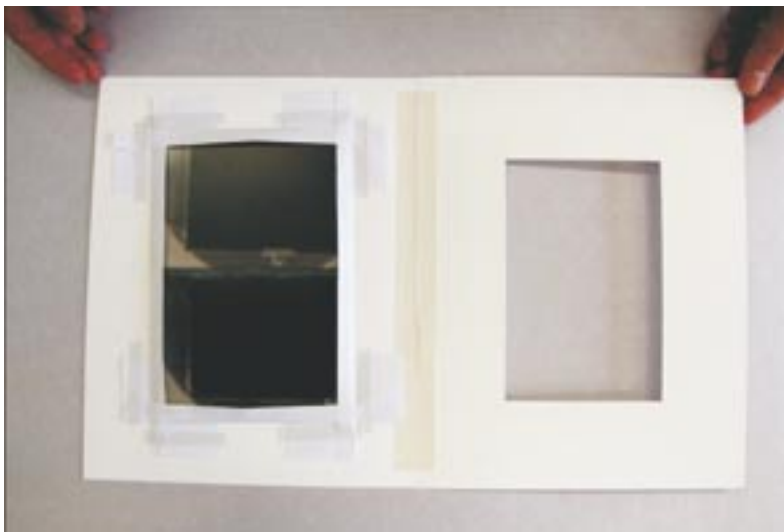
Obr. 2 Typ adjustace – závěs do „S“

Závěsný typ adjustace, ve které je fotografie přichycena ze zadní strany proužky japonského papíru. Tyto proužky jsou vedeny průřezem v zadní části pasparty a fixovány textilní páskou archivní kvality. Nevýhodou tohoto závěsného typu je přímý kontakt fotografie s použitým lepidlem.



Obr. 3 Detail průřezu zadní části pasparty

Pasparta pro výstavní účely a dlouhodobé uložení (Obr. 4 a 5)



Obr. 4 Typ adjustace – pomocí papírových proužků

U tohoto typu je fotografický materiál fixován pomocí složených širších proužků do tvaru písmene „L“ z neutrálního papíru, které jsou v rozích vzájemně protažené a ke spodní lepence pasparty přichyceny textilní páskou archivní kvality. Výhodou této adjustace je zamezení kontaktu fotografického materiálu s lepidlem. Tento typ je vhodný pro ukládání všech fotografických materiálů, ale lze jej použít i pro výstavní účely.



Obr. 5 Detail systému uchycení papírových proužků

Literatura ke kap. 1.7.4

1. ČSN ISO 11799 Informace a dokumentace – Požadavky na uchování dokumentů, a archivních a knihovních materiálů.
2. BS 5454: 2000 Doporučení pro skladování a vystavování archivních dokumentů.
3. ANSI/NISO Z39.79-2001 Podmínky prostředí pro vystavování knihovních a archivních materiálů.
4. Norma NF Z40-010: 2002 Pravidla konzervace grafických a fotografických děl pro výstavy (ANFOR– Francouzská normalizační asociace).
5. WATKINS, Stephanie. Exhibition Guidelines for Photographic Materials. In: Conservation Catalogue of the Photographic Materials Group. American Institute for Conservation. 2003.
6. MICHALSKI, Stefan. Guidelines for Humidity and Temperature in Canadian Archives. Canadian Conservation Institute. 2000.
7. EASTMAN KODAK CO. Conservation of Photographs. Rochester 1985.
8. ZELINGER, Jiří. Viditelnost a doporučené intenzity osvětlení různých archivních materiálů. In: Vliv světla a ultrafialového záření na archivní dokumenty. Závěrečná zpráva grantového úkolu. Praha: Národní archiv, 2009.
9. MICHALSKI, STEFAN. The Lighting Decision. In: sborník Symposium 97: Fabric of an exhibition: an interdisciplinary approach. Canadian Conservation Institute. Ottawa 1997.
10. MICHALSKI, Stefan. Time's Effect on Paintings. In: Sborník přednášek semináře pro kurátory a konzervátory Shared Responsibility. Ottawa: National Gallery of Canada, 1990.
11. ČSN EN ISO 105: Textilie – Zkoušky stálobarevnosti. (Série norem A01, A02, A05, B05).
12. WAGNER, Sara – MCCABE, Connie – LEMMEN, Barbara. Guidelines for Exhibition Light Levels for Photographs. In: Topics in Photographic Preservation, Vol. 9. The American Institute for Conservation, Photographic Material Group 2001.
13. LAVÉDRINE, Bertrand. A Guide to the Preventive Conservation of Photograph Collection. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2003.
14. THOMPSON, G. The Museum Environment (Second Edition). London: Butterworth-Heinemann 1986.
15. Monitorování plynných polutantů v depozitářích státních archivů ČR a způsoby jejich odstranění. Závěrečná zpráva grantového úkolu. Praha: Národní archiv 2008.

2 Experimentální část

2.1 Využití některých instrumentálně-analytických metod pro studium stavu skla deskových negativů

2.1.1 Úvod

Cílem práce bylo nalézt vhodné nedestruktivní analytické metody, které by nevyžadovaly odběry vzorků, nebyly rizikové a dovolily sledovat probíhající degradační procesy již na jejich počátku tak, aby bylo možno nastavit vhodné podmínky uložení fotografických skleněných desek.

Na základě korelace mezi daty získanými standardními dosud používanými metodami rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) a elektronovou mikroskopií ve spojení s energeticko-disperzní rentgenovou fluorescenční analýzou (SEM/EDS) byly jako vhodné zvoleny Ramanova spektroskopie a infračervená spektroskopie. Tyto metody molekulové spektroskopie ve spojení s optickou mikroskopií jsou schopny identifikovat povrchové nečistoty a korozní produkty na povrchu skel.

Ramanova spektroskopie dovolila na základě vyhodnocení vhodných strukturních parametrů popisujících tetraedry SiO_2 v povrchových vrstvách (tzv. Q motivy) zhodnotit probíhající degradační procesy i jejich intenzitu. Na základě Ramanova spektra lze také odvodit chemické složení skla, pokud jsou k dispozici relevantní srovnávací data. Infračervená spektroskopie dovoluje sledovat povrchové korozní produkty.

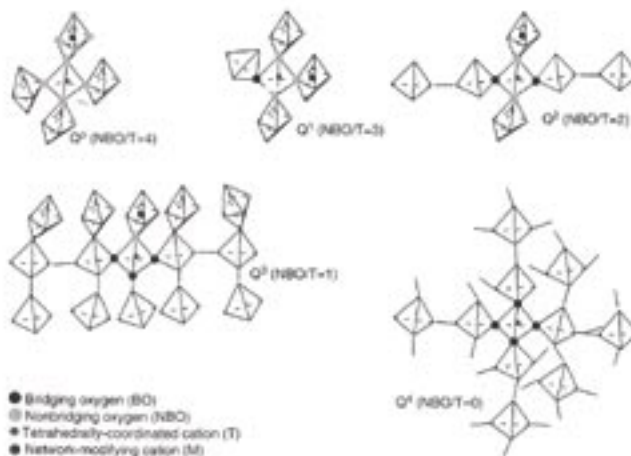
2.1.2 Struktura skla

Sklo je amorfní látka. Její základní strukturu tvoří tetraedry SiO_4 . Úhel sevřený atomem křemíku a dvěma atomy kyslíku je $109^\circ 28'$ a délka vazby Si-O se obvykle udává 1,60 Å. Jednotlivé tetraedry SiO_4 se mohou vzájemně spojovat a tak vytvářet třídímní strukturní síť. Tetraedry bývají propojovány přes vrchol nikoli přes hranu nebo plochu. Velikost vazebního úhlu Si-O-Si mezi jednotkami SiO_4 se pohybuje v širokém intervalu od 120° do 180° s maximem při $\sim 144^\circ$. [1]

Kyslíkový atom, který spojuje dva tetraedry SiO_4 , se nazývá můstkový kyslík (v lit. často označován jako BO-bridging oxygen). Kyslík, který se váže k nějakému atomu křemíku a nespojuje tetraedry SiO_4 , je nemůstkový kyslík (NBO-nonbridging oxygen). Také kationy modifikačních oxidů (jako jsou Na_2O , K_2O , PbO) tuto síť rozrušují a dávají tak vzniknout nemůstkovým kyslíkům. Ve struktuře skla se dále vyskytují atomy kyslíku, které se neváží k atomu křemíku, bývají označovány jako volné kyslíkové aniony (FO-free oxygen). Diference mezi chemickým posunem BO a NBO se snižuje v závislosti na koncentraci alkalického oxidu. To odpovídá představě, že s rostoucí koncentrací alkalických kationů ve skle klesá rozdíl v délce vazeb Si-NBO a Si-BO z důvodu depolymerizace křemičité sítě. [2]

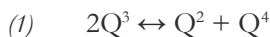
Síťotvorný atom křemíku bývá zvykem označovat symbolem „ Q^n “, tento symbol představuje křemík, ke kterému se váže n můstkových

kyslíků. Symboly Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 a Q^0 jsou tedy tetraedry SiO_4 se čtyřmi, třemi, dvěma, jedním a žádným můstkovým kyslíkem. [3]

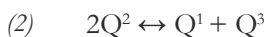


Obr. 1: Schematické znázornění různých spojení tetraedrů, představující Q^n strukturní jednotky (krátké čáry u Q^4 naznačují nekonečnou strukturu). Převezato z ref. [3]

V křemičitých sklech s koncentrací oxidů typu M_2O (např. Na_2O , K_2O) kolem 33 % plyne, že čím menší alkalický kation je ve skle obsažen, tím víc se ve skelné struktuře objevují jednotky Q^2 a Q^4 . Takže směrem od Cs k Li množství Q^3 klesá na úkor Q^2 a Q^4 , neboť celkové množství Q-motivů musí být zachováno. Mezi Q^2 a Q^4 na jedné straně a Q^3 na straně druhé existuje chemická rovnováha popsaná rovnicí speciace Q-motivů [4, 5]:

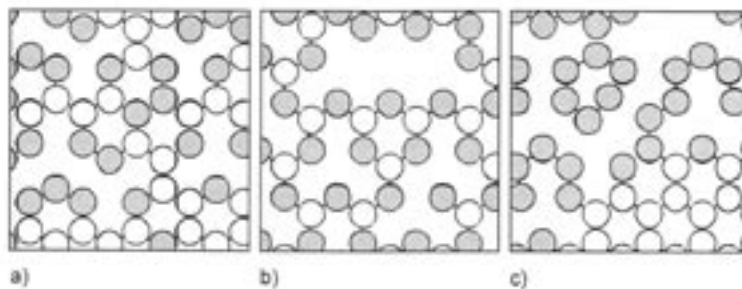


Speciace může nastat i u jednotek Q^2 :



Q-motivy bohužel nedávají postačující odpověď na otázku, jak vypadá struktura křemičitého skla a jak jsou navzájem SiO_4 tetraedry propojeny. K tomu by bylo potřeba prozkoumat větší strukturní celky sahající minimálně ke třetímu nejbližšímu sousedu. To umožňují např. jednotky Q^{abcd} , které jsou zjistitelné pomocí metody ^{29}Si NMR (nukleární magnetická resonance pevné fáze) nebo pomocí moderní metody MQ-NMR (vícedimensionální nukleární magnetická resonance). Metody MQ-NMR však zatím nejsou standardním nástrojem strukturní analýzy skel a jejich výsledky jsou publikované spíše sporadicky. [6]

Obr. 2: Zjednodušené schéma propojení tří variant jednotek Q^2 (šedé) a Q^3 (bílé) ve skle:
a) náhodné spojení;
b) střídavé propojení;
c) fázová separace.
Obrázek převzat z ref. [2]



Množství (zastoupení) Q^n motivů lze kvantifikovat analytickou metodou ^{29}Si NMR spektroskopií [5]. Bohužel touto technikou není

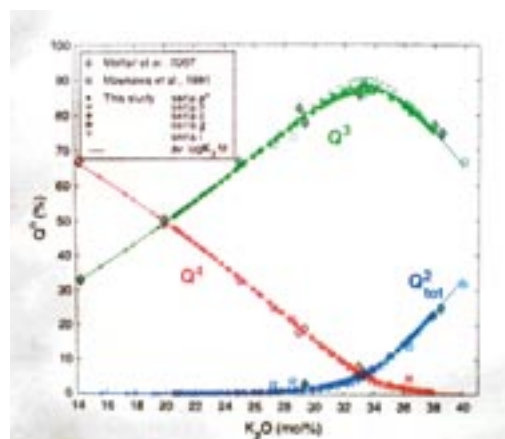
možné měřit in situ. Právě tento potenciál má metoda Ramanovy spektroskopie. Vhodnou numerickou metodou lze Ramanova spektra analyzovat, jednotlivé pásy matematicky separovat a získat tak přehled o přibližné nebo poměrné distribuci Q-motivů [7].

Právě díky změně v distribuci těchto Q-motivů, lze sledovat vybrané vlastnosti skla. Jedná se o změnu v důsledku rozdílné teploty tavení skel, kdy s vyšší teplotou dochází k posunu Ramanových pásů Q-motivů k nižším vlnočtům. Tento posun pásů byl zkoumán u modelových binárních křemičitých skel a jeho příčinou je různý podíl modifikačních oxidů (PbO, CaO, K₂O, Na₂O, MgO aj.) [8]. V tabulce 1 je shrnuta interpretace Ramanových charakteristických pásů pro draselné sklo podle Malfaita:

Tab.1 Interpretace Ramanových spekter skla, podle ref. [8]

Pozice pásu [cm-1]	Přiřazená interpretace
široký asymetrický pás 500	tento pás je složený, představuje deformační vibrace skelné sítě a čtyřčetných Si kruhů
	pokles intenzity a posun k vyšším vlnočtům z důvodu klesání koncentrace K ₂ O
ostrý pás 590	tříčlenný kruh Si
	plocha pásu se zmenšuje s úbytkem K ₂ O
široký char. pás 800	Si-O valenční vibrace, popis Si chování
900	Q ¹
930	Q ²
1070	Q ²
1100	obecně Q ³ , zůstává víceméně konstantní
rameno pásu 1150	spojeno s Q ⁴ , roste intenzita s poklesem K ₂ O

Další případ odlišného zastoupení Q-motivů je u skel, která se liší druhem přidaného modifikujícího oxidu, konkrétně K₂O. Tento jev je pro ilustraci uveden na obrázku 6. Malfait a kol. se ve své další studii věnují sledování změn v Ramanově spektru v závislosti na změně koncentrace tohoto oxidu. Změna se děje v distribuci Q-motivů, ale zdůrazňuje potřebu kalibrace jinou metodou např. ²⁹Si NMR (nukleární magnetická rezonance pevné fáze) [9].



Obr. 3: Změna distribuce Qⁿ motivů v závislosti na množství K₂O v křemičitém skle, převzato z ref. [9]

Rozsáhlou výzkumnou činností na měření různých druhů historických skel se zabývá Colombar, který využívá přenosné Ramanovy spektroskopie při studiu historických skleněných vitráží, kdy určuje skla původní a skla moderní vyměněná při restaurátorském zásahu. Pomocí Ramanovy spektroskopie, určuje tři hlavní typy skel, podle zastoupení alkalických oxidů [10].

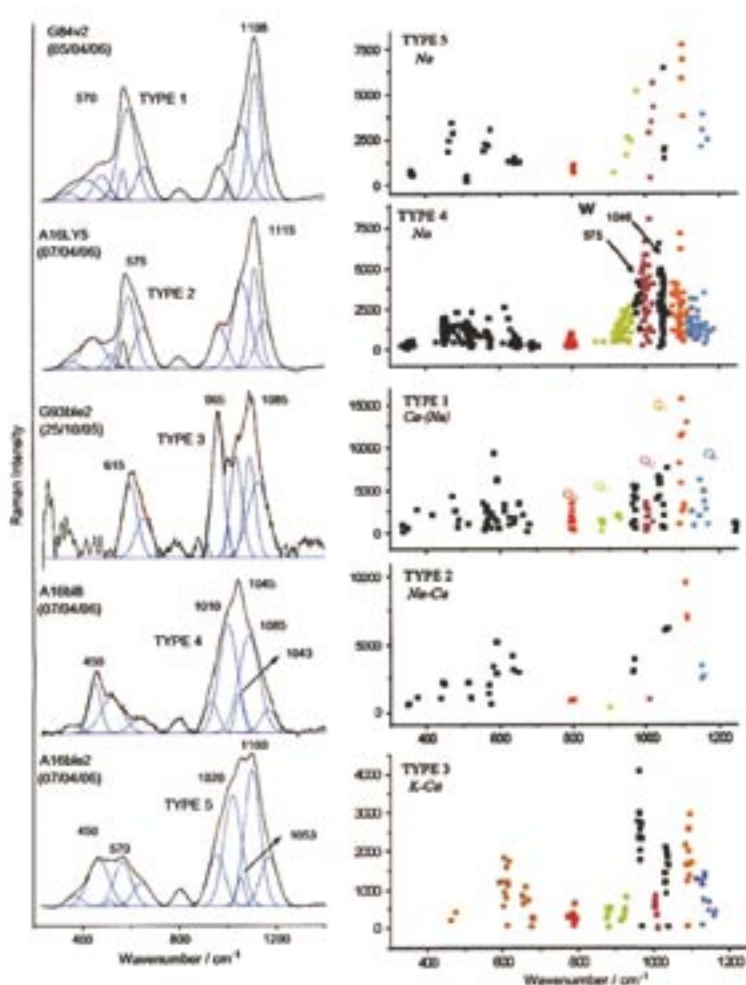
Ramanova spektra skel se skládají ze dvou hlavních multiplétů, oblasti $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ patřící deformačním vibračním vazeb Si-O-Si a oblasti $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ vztahující se k valenčním vibračním vazeb Si-O-Si. Nejčastěji se věnuje porovnávání spekter sodno-vápenatého a draselno-vápenatého skla. Tabulka 3 shrnuje interpretace Ramanových pásů na základě odlišného chemického složení skla [11].

Tab.2 Rozdíly v Ramanových spektrech skel s různými alkalickými oxidy z ref. [10]

sklo bohaté na Ca	
velmi široká oblast 450 cm^{-1}	
dublet pozorovatelný pro oblast $950\text{-}995 \text{ cm}^{-1}$	
intenzivní pás $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$	
sklo typu Na+Ca	
pás se silnou intenzitou $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$	
nižší intenzita pásu ~ 950 i 990 cm^{-1}	
větší intenzita pásu $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$	
sklo typu K+Ca	
silná deformační vibrace Si-O $590\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$	
s ostrým pásem $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$	
silný, široký pás def. vibrace Si-O $1080\text{-}1090 \text{ cm}^{-1}$	

Jestliže se takto nastaví sledované parametry v Ramanových oblastech u jednotlivých druhů skel, pak lze tato spektra numericky separovat a vyhodnotit tak podle předem zvolených a nastavených strukturálních parametrů. Pomocí distribuce jednotlivých Q-motivů, se lépe rozeznají změny ve struktuře skla, která je ovlivněna příslušným alkalickým oxidem nebo různým stupněm korozního poškození.

Na následujícím obrázku 4 jsou ukázané numerické separace Ramanových spekter podle Gaussovy funkce. Ke každému zpracovanému spektru je přiřazen graf s distribucí Q-motivů.



Obr. 4: Reprezentativní Ramanova spektra vybraných druhů skel, ukázka separace (podle Gaussovy funkce) a distribuce jednotlivých Q -motivů. Převzato z ref. [12].

Colomban se také věnuje průzkumu archeologických skleněných, keramických a porcelánových užitkových předmětů s různými povrchovými úpravami a odlišným složením skla (Pb sklo, Pb+Na sklo, Na+Al sklo aj.) [13, 14].

Dalším zajímavým parametrem pro sledování změn ve struktuře skla je tzv. polymerační index. Tento parametr udává poměr plochy nejintenzivnějšího pásu deformačních vibrací k ploše nejintenzivnějšího pásu valenčních vibrací. Z hodnot tohoto parametru, lze vysledovat soudržnost struktury křemičité sítě skla. Pomocí tohoto indexu lze také odlišit skla s různým složením. Polymerační index je největší u skel s vysokým obsahem Al_2O_3 [15].

Na Colomabanovy práce navazuje L. Robinet, která sleduje nejenom změnu Ramanových spekter na základě složení skla, ale také rozdílnost spekter u korodovaných a nekorodovaných skel [16]. Uvádí, že Ramanova spektroskopie může poskytnout informaci o stabilitě skla bez plné znalosti podrobného složení skla, kterou můžeme získat pouze pomocí destruktivních analytických metod.

2.1.3 Instrumentální metody pro průzkum skel

2.1.3.1 Optická mikroskopie

První analytickou metodou používanou pro průzkum skleněných předmětů je optická mikroskopie. Touto metodou je možné identi-

fikovat korozní produkty a nečistoty na povrchu předmětu. Dále je možné pomocí optické mikroskopie vyhodnotit mechanické poškození na povrchu skla (škrábance apod.). Bylo prokázáno, že narušení povrchu skla mechanickými nebo chemickými vlivy má za následek prudký pokles pevnosti. [17]

Pro vyhodnocení stavu povrchu skel pomocí optické mikroskopie není stanovena normovaná metoda.

2.1.3.2 Infračervená spektroskopie

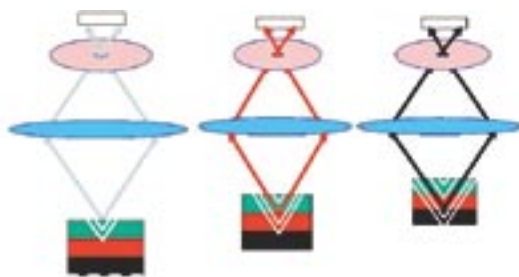
O této metodě pojednává podrobněji kapitola 1.6, která vyzdvihuje přednosti infračervené spektroskopie především k analýze organických poživ fotografické vrstvy a ochranných laků. Infračervenou spektroskopií lze také využít pro průzkum povrchu skleněných podložek, jedná se především o analýzu možného znečištění povrchu skel organickými nebo anorganickými látkami a dále je možné analyzovat případné korozní produkty a vyhodnotit typ koroze skla. Jedná-li se o korozi skla v prostředí s vysokou vlhkostí vzduchu, tvoří se na povrchu skla hydratovaná forma SiO_2 (dále také Si-OH), tzv. gelová vrstva. Přítomnost této vrstvy je možné prokázat nárůstem absorpčních pásů IR spektra odpovídajícím valenčním vibracím O-H vazby v oblasti $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$. [1]

2.1.3.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie studuje Ramanův rozptyl, k němuž dochází při interakci dopadajícího elektromagnetického záření viditelné části spektra s proměnným elektrickým polem, které se vytváří vibrací molekuly [18].

Při ozáření vzorku monochromatickým zářením lze ve spektru rozptýleného záření kromě budící čáry pozorovat také slabší linie. Ty jsou nezávislé na vlnové délce budícího záření a jsou charakteristické pro rozptylující látku. Frekvence těchto čar jsou dány přechody mezi jednotlivými hladinami potenciální energie dané vibrace molekuly. [19, 20]

Technika konfokální Ramanovy spektroskopie využívá totálního odrazu laserového paprsku, který proniká do materiálu. Jestliže přibližujeme analyzovaný předmět k okuláru konfokálního mikroskopu, odráží se k detektoru záření o vlnové délce odpovídající příslušné strukturní vrstvě v materiálu, protože i v tomto případě platí Snellův zákon. Tato technika by měla umožnit srovnání struktury skla na povrchu se strukturou stejného skla v obehmu (viz. Obr. 5).



Obr. 5: Průběh měření jednotlivých strukturálních vrstev materiálu konfokální Ramanovou spektroskopií [21]

Ramanova spektroskopie nebyla přímo aplikována na skleněné negativy. Touto metodou byly zkoumány různé archeologické a historické předměty ze skla a keramiky a jejich případné korozní produkty [22, 23, 24].

Ze studií, které se zabývají Ramanovou spektroskopií skel lze shrnout následující poznatky:

na základě odlišnosti v Ramanových spektrech různých druhů skel, lze určit typ skla

numerická separace Ramanových spekter podle Gaussovy funkce je možná, a poskytuje reálné výsledky

porovnáním jednotlivých typů Q-motivů je možné poměrně sledovat úbytek alkálií ve skle

soudržnost skelné sítě (Si-O-Si) lze charakterizovat pomocí polymeračního indexu, i když se podle některých studií polymerační index u jednoho typu skla významně nemění

pomocí konfokální Ramanovy spektroskopie, lze postihnout stav skla na povrchu i v jeho objemu.

2.1.3.4 Rentgenová fluorescence (XRF)

Rentgenová fluorescence využívá také elektronů jako zdroje záření. Dopadající elektrony interagují s povrchem vzorku, který je opět umístěn ve vakuu a vyrazí elektron ze spodních slupek atomu. Během zaplnění vzniklé vakance jiným elektronem svrchnější slupky atomu vznikne fluorescenční záření, které je v rentgenové oblasti světelného spektra. Tato fluorescence je charakteristická pro jednotlivé prvky a je následně detekována.

Pomocí této metody XRF lze získat kompletní a velice přesné prvkové složení předmětu. Pro běžnou analýzu se využívá vysokovakuových přístrojů a tudíž je pro analýzu nutný odběr vzorku. V současné době lze využít také přenosné přístroje pro měření rentgenové fluorescence, které jsou nedestruktivní ke vzorku a v některých případech i k celému analyzovanému předmětu, tj. nevyžadují odběr vzorku a měření je možno provést in-situ. [25]

2.1.3.5 Rastrovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním spektrometrem (SEM/EDS)

Principem rastrovací elektronové mikroskopie je bombardování vodivého povrchu vzorku (u nevodivých vzorků se povrch opatří vrstvou uhlíku nebo zlata) elektrony v evakuované komůrce. Dopadající elektrony interagují s povrchem a vyvolají emisi různých částic

(odražené elektrony, sekundární elektrony, Augerovy elektrony aj.). Právě odražené elektrony jsou detekovány a výsledkem je černobílý obraz povrchu vzorku. U běžně používaných přístrojů lze dosáhnout až tisícinásobného zvětšení. SEM bývá spojena s energeticko-disperzním RTG fluorescenčním spektrometrem, který na základě rozdílné energie částic určí prvkové složení povrchu vzorku. [25]

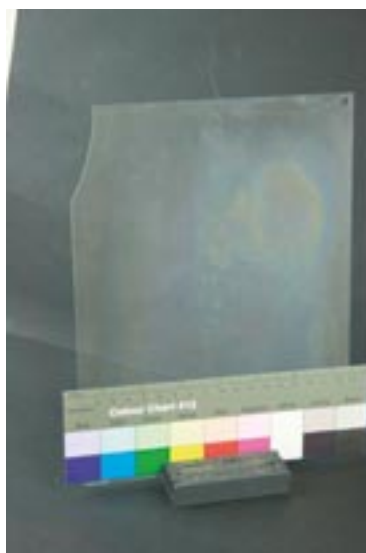
2.1.3.6 Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (XPS, ESCA)

Tato spektroskopická metoda měří energetické spektrum elektronů uvolněných z atomu po excitaci rentgenovým zářením, které emituje vnitřní elektrony. Energie elektronů se určuje pomocí zakřivení dráhy v magnetickém či elektrickém poli. Metodou ESCA se detekuje energie emitovaných elektronů a pomocí metody XPS je detekována vlnová délka a intenzita rentgenového záření spojeného s přechodem elektronů do vyšších energetických stavů.

2.1.4 Metodika průzkumu podložních skel – komplexní průzkum

2.1.4.1 Dokumentace vzorku a charakterizace složení

Pro ověření informací získaných z literatury byl proveden experiment, který by napomohl k získání metodiky pro nedestruktivní průzkum skleněných podložek fotografických negativů. Pro získání uceleného přehledu o stavu skla byl vybrán modelový vzorek. Jedná se o skleněnou desku, která byla původně určena pro přípravu fotografických negativů a pochází z 60. let minulého století. Na povrchu desky je patrná iridiscence (tj. barevné změny, které jsou způsobeny korozními produkty, jejichž vlivem dochází ke změně indexu lomu na rozhraní korozní produkt-sklo). Fotografická dokumentace stavu skleněné desky je na obr. 6. na obr. 7 vpravo je znázorněná mikroskopická dokumentace narušení povrchu. Tato deska byla také určena pro destruktivní analýzy.



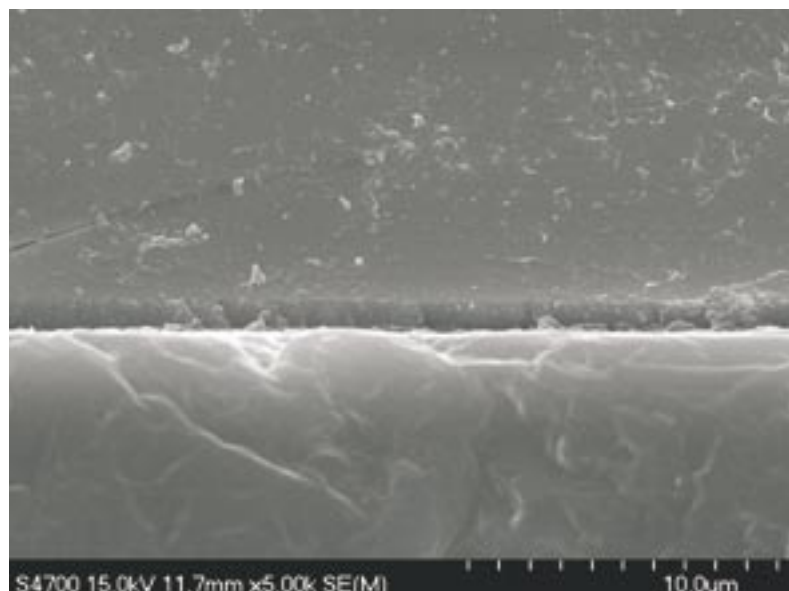
Obr. 6 Fotografická dokumentace

Obr. 7 Mikroskopická dokumentace povrchu



Vzhledem k tomu, že určité korozní napadení bylo na skleněné desce patrné už pouhým optickým průzkumem, mikrofotografie z elektronického mikroskopu tento fakt potvrdily. Na řezu deskou je možné pozorovat určité fázové rozhraní. Lze předpokládat, že na povrchu

skleněné desky vznikla přirozená korozní vrstva, proto byla metodou XRF provedena nejenom analýza povrchového složení skla, ale také skelné drtě. Měření bylo provedeno v laboratoři rentgenové difrakto-metrie v Centrálních laboratořích VŠCHT Praha pomocí spektrometru ARL 940. Na základě výsledků analýzy shrnutých v tabulce 3, je možné říci, že i když je na povrchu desky patrná výrazná korozní vrstva, tak se prvkové složení vzorku stanovené z povrchu skla a z drtě skla odlišují velice málo.



žalévací hmota

sklo

Obr. 8 Snímek z elektronového mikroskopu příčného nábrusu skleněné desky

Tab.3 Složení fotografické desky (hmot. %), stanoveno metodou XRF

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Na/Si
povrch	13,43	4,46	0,68	73,96	0,284	0,14	6,88	0,004	0,061	0,18
drt'	15,72	4,53	0,96	70,43	0,27	0,15	7,75	0,004	0,074	0,22

Tab.3a Povrchové složení skla (hmot. %) stanovené metodou EDS, uvedené v oxidech pro porovnání s metodou XRF

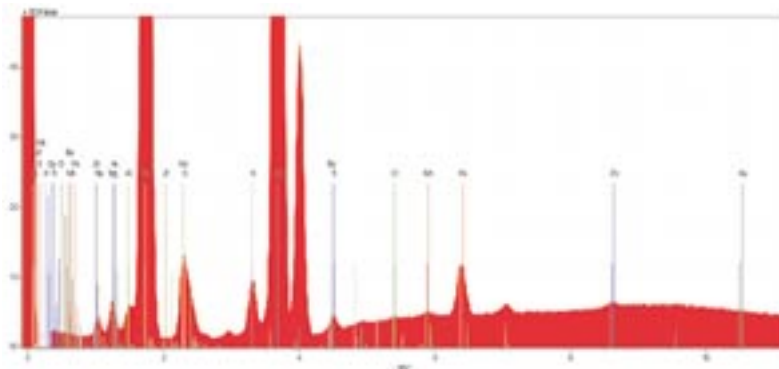
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na/Si
foto. deska povrch	13,04	3,81	0,68	74,47	8,02	0,17

2.1.4.2 Korelace Ramanovy spektroskopie a nedestruktivní metody XRF-Artax

Zachycení změn ve složení skla způsobených korozí skla a případnými korozními produkty pomocí povrchových analýz prvků je patrné z analýzy EDS i XRF, srovnáme-li poměr koncentrace alkálie a křemíku na povrchu vzorku (Na/Si v tabulce 3 a 3a). Proto byla pro dokreslení stavu skla použita Ramanova spektroskopie.

Vzhledem k tomu, že ze vzorků negativů není možné připravit vzorek pro tento typ XRF analýzy, bylo provedeno korelační měření na přístroji Artax 400 (fa. Bruker-AXS) ve Vědecko-výzkumném centru kulturního dědictví ČR při Národním muzeu. Cílem analýzy bylo kvalitativní stanovení prvkového

složení skel. Analýzy byly sanoveny přímo z povrchu desek. Z každé desky bylo, dle její velikosti, provedeno 3 až 5 analýz ve směru úhlopříčky. Z těchto měření byly následně získány průměrné hodnoty fluorescenčních intenzit pro jednotlivé prvky. Měření bylo provedeno v atmosféře helia. Na následujícím obrázku je průměrné XRF spektrum pro vzorek skleněné desky s vyznačenými spektrálními čarami odpovídající jednotlivým prvkům. Pro tato spektra nebylo získáno kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků pouze intenzity jednotlivých přiřazených píků. Pro vyhodnocení složení vzorků negativů z fondu Národního archivu byla použita korelace dat získaných z obou metod XRF.



Obr. 9 Spektrum složení skleněné desky měřené z povrchu metodou Artax

Další metodou pro vyhodnocení vlastností skel byla Ramanova spektroskopie. Spektra byla naměřena v laboratoři molekulové spektroskopie v Centrálních laboratořích VŠCHT Praha. Pro měření vzorků byl použit disperzní Ramanův spektrometr (fa. Jobin Yvon) model Labram HR s konfokálním mikroskopem Olympus, s budícím laserem o vlnové délce 523 nm. Pro úpravu Ramanových spekter byl použit program Omnic verze 7.3 (Nicolet Instruments Co., USA).

V tomto programu byly také provedeny numerické separace Ramanových spekter. Tato matematická metoda slouží k lepšímu rozlišení pásů spektra. Matematickými funkcemi používanými pro separaci jsou funkce podle Voigta, Lorenze, Gausse a smíšená funkce Gaussova-Lorentzova. Pro separaci Ramanových spekter skla byla vybrána funkce podle Gausse, která je vhodná pro spektra s oblémi pásy a téměř ideálně přiřadí ke spektru vypočtenou obalovou křivku. [26]

Gaussian (3)
 a_0 výška pásu
 a_1 vrchol pásu
 a_2 pološířka pásu

$$f(x) = a_0 e^{-0,5(x-a_1)^2 \left(\frac{1}{a_2}\right)^2}$$

Dalšími parametry ovlivňující numerickou separaci jsou oblast spektra, korekce na základní linii, hodnota šumu spektra, citlivost automatického vyhledávání pásů a pološířka pásů. Aby bylo možné jednotlivé separace spekter mezi sebou porovnat, měly by tyto parametry být pro všechny separace stejné. Výstupem z matematické

separace spektra jsou poloha, výška, pološířka a plocha jednotlivých rozlišených pásů. Právě relativní poměry mezi plochami pásů nám umožňují srovnání mezi jednotlivými vzorky. [64]

Pro vyhodnocení vlastností vzorků skel (strukturních změn) byly na základě údajů z literatury navrženy následující strukturní parametry, které vyjadřují relativní podíl zastoupení příslušného Q-motivu v oblasti valenčních vibrací vazby Si-O-Si (oblast 800-1200 cm^{-1} Ramanova spektra). Strukturní parametry byly pro zjednodušení nazvány jako podíl Q^x , kde $x=1,2,3,4$. S jistým přiblížením a záměrně tolerovanou chybou lze Ramanovu spektroskopii označit jako jedinou nedestruktivní metodu pro určení zastoupení strukturních jednotek skla. [8, 10, 16]

Podíl zastoupení Q^1 motivu v oblasti valenčních vibrací (800-1200 cm^{-1})

$$\text{podíl } Q^1 = \frac{A_{Q1}(830 - 930 \text{ cm}^{-1})}{\sum A_v(800 - 1200 \text{ cm}^{-1})} \cdot 100 \quad (4)$$

Podíl zastoupení Q^2 motivu v oblasti valenčních vibrací (800-1200 cm^{-1})

$$\text{podíl } Q^2 = \frac{\sum A_{Q2}(950 - 1000 \text{ cm}^{-1})}{\sum A_v(800 - 1200 \text{ cm}^{-1})} \cdot 100 \quad (5)$$

Podíl zastoupení Q^3 motivu v oblasti valenčních vibrací (800-1200 cm^{-1})

$$\text{podíl } Q^3 = \frac{A_{Q3}(1100 \text{ cm}^{-1})}{\sum A_v(800 - 1200 \text{ cm}^{-1})} \cdot 100 \quad (6)$$

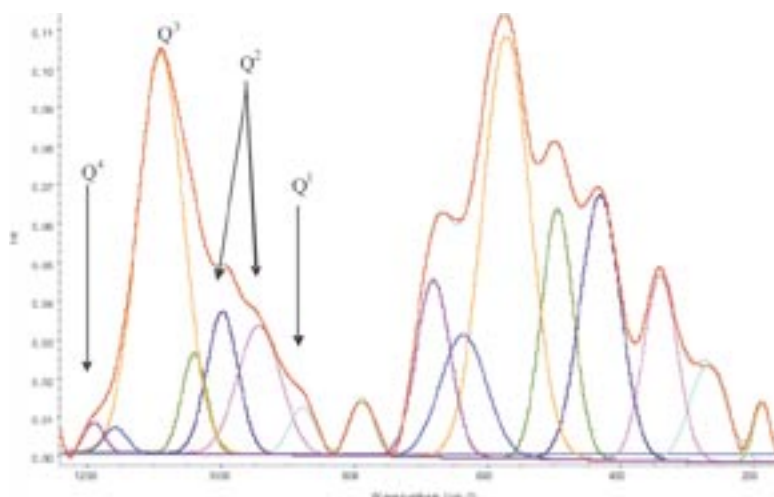
Podíl zastoupení Q^4 motivu v oblasti valenčních vibrací (800-1200 cm^{-1})

$$\text{podíl } Q^4 = \frac{A_{Q4}(1150 \text{ cm}^{-1})}{\sum A_v(800 - 1200 \text{ cm}^{-1})} \cdot 100 \quad (7)$$

$A_{Q1,2,3,4}$ integrální intenzita (plocha) příslušného separovaného pásu Ramanova posunu

$\sum A_n$ součet integrálních intenzit všech separovaných pásů v oblasti 800-1200 cm^{-1}

Přesné a exaktní zastoupení strukturních jednotek skla je podle literatury Ramanovou spektroskopií obtížně stanovitelné, avšak pro relativní srovnání a zjištění trendů je možné Ramanovu spektroskopii využít. Na následujícím obrázku 10 je znázorněné Ramanovo spektrum skla, které bylo pomocí Gaussovy numerické funkce rozloženo na jednotlivé pásy dle zjištěných literárních studií.



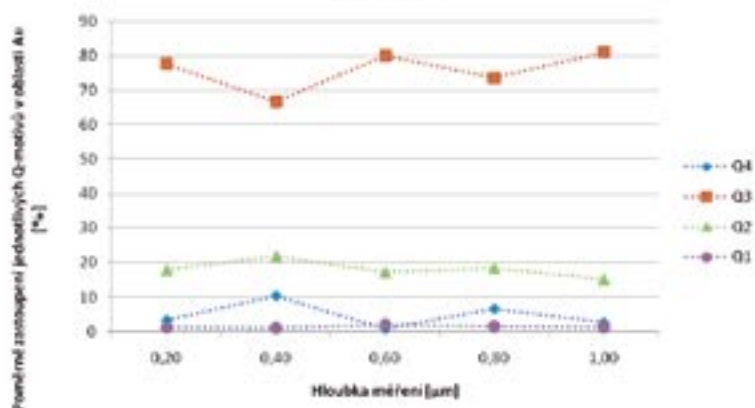
Obr. 10 Ukázka separace Na-Ca skla s vyznačenými polohami Q-motivů

Na následujícím obrázku je graficky vyjádřen hloubkový profil jednotlivých Q-motivů pro skleněnou fotografickou desku, které byly vypočítány dle výše uvedených rovnic. Z průběhu Ramanova spektra skla, vychází předpoklad, že nejvíce zastoupeným síťotvorným strukturním parametrem ve skle je Q^3 motiv, který představuje tři spojené tetraedry SiO_4 .

Pokud dochází ke korozi skla vlivem vnějšího prostředí, předpokládá se podle klasického modelu koroze skla, že dochází k migraci pohyblivých iontů (alkalických a alkalických zemin) z povrchu skla v důsledku interdifúze, jehož doprovodným jevem může být případná nestabilita a rozrušování sklené sítě.

Skleněná deska byla analyzována v několika místech vzorku (jednalo se o náhodné vybrání bodů, které dovolil posuvný stolek Ramanova mikroskopu). V každém místě bylo měření provedeno konfokálně postupným otáčením mikrometrického šroubu do hloubky 1 μm . Hodnoty měření vzorku na povrchu jsou determinovány případným znečištěním povrchu, proto nebyly výsledky získané měřením přímo na povrchu skla zahrnuty do koncentračních profilů jednotlivých Q-motivů.

Distibuce strukturních parametrů v modelovém vzorku skla



Obr. 11 Koncentrační profily jednotlivých strukturních parametrů pro skleněnou desku

Z průběhu křivky zaznamenávající hloubkový koncentrační průběh Q³-motivu, můžeme vysledovat pokles koncentrace tohoto motivu ve vrstvách těsně pod povrchem skla. Jestliže při mikroskopickém průzkumu vypadá povrch skla kompaktně a celistvě, pak tento fakt není možné potvrdit na základě zkoumání distribuce Q-motivů. V hloubkách blízkých k povrchu skla je veliký rozptyl těchto motivů, blížíme-li se s měřením hlouběji do objemu skla, hodnoty odpovídající poměrnému zastoupení sledovaných Q-motivů se postupně ustalují. Na základě tohoto vývoje lze prohlásit, že k největším strukturním změnám dochází ve vrstvách těsně pod povrchem skla.

2.1.4.3 Potvrzení a shrnutí výsledků získaných měření modelového vzorku

Vzhledem k tomu, že na základě měření jednou analytickou metodou, která není pro danou problematiku běžně používaná, není možné vyslovit jednoznačný závěr, proto byla pro ověření výsledků zvolena metoda elektronové spektroskopie pro chemickou analýzu, která relevantně popisuje vazby mezi jednotlivými atomy.

Měření probíhá na přístroji ESCA PROBE P (Omicron Nanotechnology Ltd) v ultra vysokém vakuu (za tlaků řádu 10⁻¹⁰mbar). Podle nastavení přístroje byla analyzovaná plocha o průměru cca 1mm. Zdrojem rentgenového záření je Al anoda o energii 1486.7 eV. Přístroj je vybaven monochromátorem a hemisférickým analyzátozem elektronů. Informace jsou získávány z povrchové vrstvy o tloušťce cca 5-10 nm. Mez detekce je cca 0,1 at% (nelze stanovit H, He). Kromě vzorku 1 byla u všech vzorků při měření použita kompenzace povrchu, pro získání přesných a neovlivněných spekter.

Naměřená spektra byla vyhodnocována pomocí programu CasaXPS. Kvalitativní analýza byla provedena z přehledových spekter, měřených pokaždé s krokem 0,5 eV v rozsahu 1386 až 0 eV. Výskyt jednotlivých prvků byl zjištěn pomocí databáze a knihovny prvků. Výsledky kvantitativní analýzy jsou v atomových procentech. Pro jednotlivé prvky byla naměřena detailní spektra s krokem 0,2 eV a vyšším stupněm opakování, pro určení chemického stavu prvků.

Nejprve byl změřen stav povrchu bez prášení tj. 0 min a poté po 5 min a 50min odprašování Ar ionty o energii 5 keV a 2,8 *10⁻⁵ mbar. Dodaná skleněná fotodeska byla měřena z obou stran - Vz 1, Vz 2 – opačná strana vzorku. Vzorky byly vyříznuty přibližně z prostředku desky.

Složení povrchu vzorku skleněné fotografické desky z obou stran (vzorek 1 a 2) po 0, 5 a 50 min odprašení je uveden v následujících tabulkách 4 a 4a

Tab.4 Prvkové složení skla v % at. vzorku skleněné desky z jedné strany (vzorek 1) po odprašení vrstvy v různých časových intervalech stanovené metodou XPS

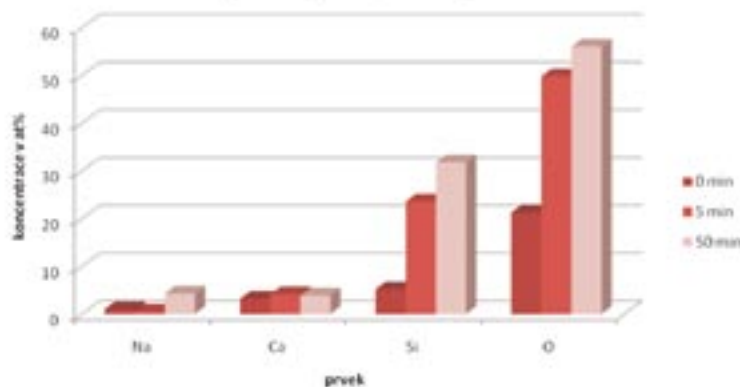
	Na	Ca	Si	O
0 min	1,02	3,22	5,23	21,31
5 min	0,54	4,16	23,62	49,83
50 min	4,33	3,91	31,82	56,07

Tab. 4a Prvkové složení skla v % at. vzorku skleněné desky z jedné strany (vzorek 2) po odpaření vrstvy v různých časových intervalech stanovené metodou XPS

	Na	Ca	Si	O
0 min	0,54	2,80	8,51	32,33
5 min	0,00	7,45	3,00	54,55
50 min	1,00	3,81	31,98	61,40

Zajímavou informací z měření hloubkového profilu (pro Vz1 i Vz2) je měnící se koncentrace prvku sodíku. Po odprašení po 5 min koncentrace tohoto prvku značně klesá (v případě vzorku 2 nebyl sodík detekován vůbec) a po odprašení vzorku po dobu 50 min se koncentrace sodíku opět zvyšuje. Koncentrační profil prvků tvořící skelnou síť (křemík, kyslík) roste do objemu skleněné matrice. Grafické vyjádření naměřených dat je znázorněno na obr. 12.

Koncentrační profil prvků, získaný metodou ESCA



Obr. 12 Koncentrační profily jednotlivých prvků po určitých časových úsecích získané měřením ESCA

Dalším jevem, který je možné sledovat pomocí XPS analýzy, je chemický stav prvků, který se dá zhodnotit podle tvaru jednotlivých píků a podle posunu vazebné energie. Obecně např. platí, že čím vyšší vazebná energie tím vyšší oxidační stupeň prvku. U skla je ale situace komplikovanější, protože se jedná o nevodivý materiál. Je tedy třeba kompenzovat povrch elektronovým dělem. I po kompenzaci může ale dojít k jisté deformaci spekter nebo jejich posunu. Kalibrace a určení skutečného chemického stavu je pak o to komplikovanější.

Z porovnání naměřených dat Ramanovou spektroskopií a XPS, lze vysledovat společný trend, který ukazuje na to, že skutečně v důsledku korozních procesů dochází migraci alkalických iontů z podpovrchových vrstev z důvodu vzniku koncentračního gradientu.

2.1.4.4. Vyhodnocení stavu skel reálných vzorků bez použití destruktivních analytických metod

Na základě získaných informací z komplexního průzkumu skleněné desky určené pro zhotovení fotografického negativu, byl učiněn pokus o získání obdobné informace ze vzorků negativů a skel z fondů Národního archivu bez použití destruktivních analytických metod. Vybrány byly vzorky z různých časových období, v následující tabul-

ce je uveden seznam vzorků a zkratky pro jejich další značení, které je použité ve výsledných grafech.

Tabulka 5: Seznam vzorků a použitých zkratek

Označení	Název vzorku, fondu
NA1	Kropáček 1920-1922
NA2	Laboratorní sklo 2005
NA3	Běžné sklo 2009
NA4	Staré fotografické sklo 1960-70. léta
NA5	Kolódiový negativ 1851-1885
NA6	Ukrajinské muzeum 1925-1948 (inv. č. 23/1)
NA7	Balkanpress 1947-1953 (inv. č. 300.187)
NA8	K. Gottwald 21. 7. 1946 (inv. č. 02/68.184)
NA9	Fotoarchiv ústavu Marxismu leninismu ÚV KSČ po roce 1970 (15535)
NA10	Fotodokumentace ČTK 1930-1936 (inv. č. 110.760/2)
NA11	První světová válka 1914-1918 (inv. č. 167)
NA12	archiv KSČ 1946-1951 (inv. č. 04/1818)
NA13	Fond ČTK TGM 1914-1930 (inv. č. 851)
NA14	Fond ČTK 1930-1939 inv. č. 110/855)

Nejprve byl stav povrchu podložních skel negativů zdokumentován pomocí binokulární lupy Olympus BX60F-3 s pomocí připojeného fotoaparátu Olympus C-3030ZOOM a počítače se softwarem QuickPHOTO Industrial 2.3. Na následujících obrázcích jsou uvedeny vybrané fotografie pořízené při dokumentaci vzorků, dokumentace byla provedena ze strany bez fotografické negativní vrstvy. Pro příklad jsou uvedeny pouze fotografie vybraných 4 ze 14 analyzovaných desek.



obr. 13	obr. 14
obr. 15	obr. 16

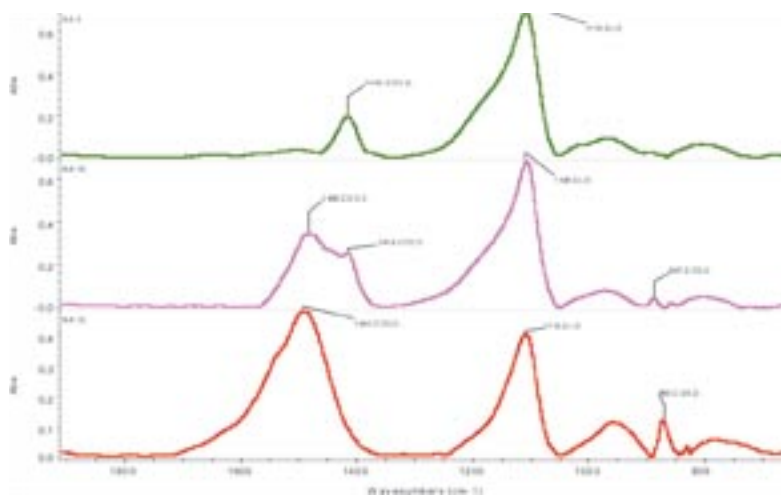
Obr. 13 Dokumentace vzorku NA8

Obr. 14 Dokumentace vzorku NA7

Obr. 15 Dokumentace vzorku NA9

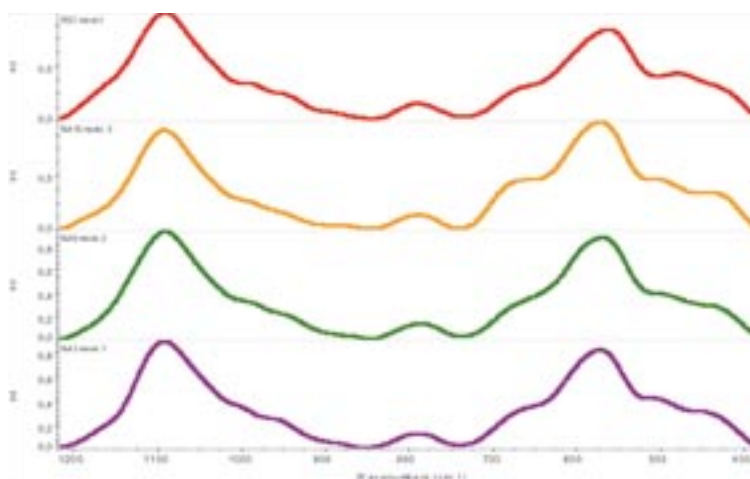
Obr. 16 Dokumentace vzorku NA4

Mezi charakteristická poškození patří různé tvary škrábanců, které byly způsobeny mechanickým poškozením vzorku. Dále se na většině vzorků nachází maličkaté krystalky, které byly pomocí infračervené spektroskopie ve velké většině identifikovány jako alkalické uhličitany. Naměřená reprezentativní infračervená spektra vybraných vzorků (vz. NA3, NA10 a NA12) jsou uvedena na obr. 17 (pro uhličitany jsou charakteristické pásy v oblasti 1400 a 850 cm^{-1} , vlivem podkladu může docházet k posunu pásů, je-li přítomno více alkalických iontů, dochází k rozštěpení pásu).



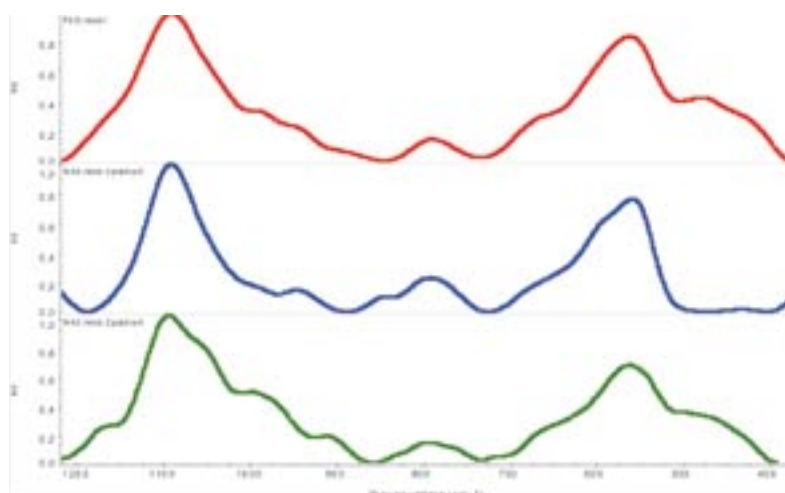
Obr. 17 Infračervená spektra získaná z povrchu vybraných vzorků

Dalším postupem bylo proměření Ramanových spekter vzorků. Z průběhu Ramanových spekter je patrné, že chemickou podstatu většiny podložních skel u zkoumaných fotografických negativů tvoří z velké většiny sodno-vápenaté sklo (charakteristické pásy v oblasti 950 a 990 cm^{-1}) s odlišnou koncentrací vápníku a sodíku. Toto tvrzení je podloženo prvním spektrem na následujícím Obr. 18, které bylo stanoveno pro skleněnou desku určenou pro přípravu negativů (ozn. FSD), jejíž vlastnosti jsou komentovány v předchozím odstavci. Aby byla postižena případná nehomogenita desky, byla Ramanova spektra měřena v 5 různých bodech desky (v rozích a ve středu desky). Na Obr. 18 je pro příslušnou vybranou desku uvedeno vždy jedno z těchto získaných spekter.

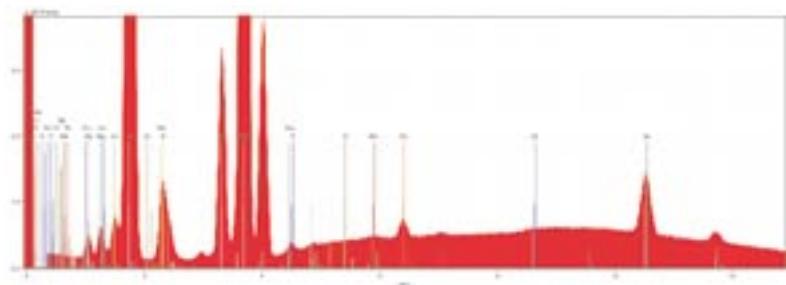


Obr. 18 Ramanova spektra skel vybraných vzorků negativů

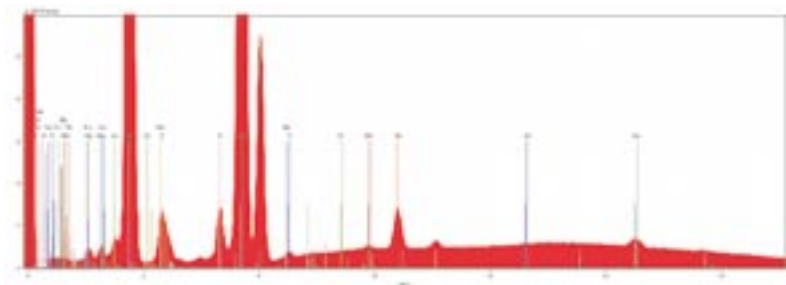
Zaměříme-li se na prvky sodíku a draslíku, jejichž koncentrace ve sklech nejvíce ovlivňuje mechanické vlastnosti a korozní odolnost skla, tak ze získaných dat vyplývá, že koncentrace sodíku u většiny podložních skel měřených vzorků negativů neklesá pod 10 hm. % a koncentrace draslíku nepřesahuje 0,2 hmot. %. U vzorků NA2 a NA8 roste intenzita pásu 950 cm^{-1} a pomocí XRF spektroskopie byla také naměřena vyšší koncentrace draslíku. Ramanova spektra vzorků NA2 a NA8 jsou uvedena na Obr. 19, první spektrum v sadě patří skleněné desce. Na následujících obrázcích jsou pak uvedena rentgen-fluorescenční spektra získaná pomocí přístroje Artax.



Obr. 19 Porovnání Ramanových spekter skel pro vzorky NA2, NA8 a skleněné desky FSD



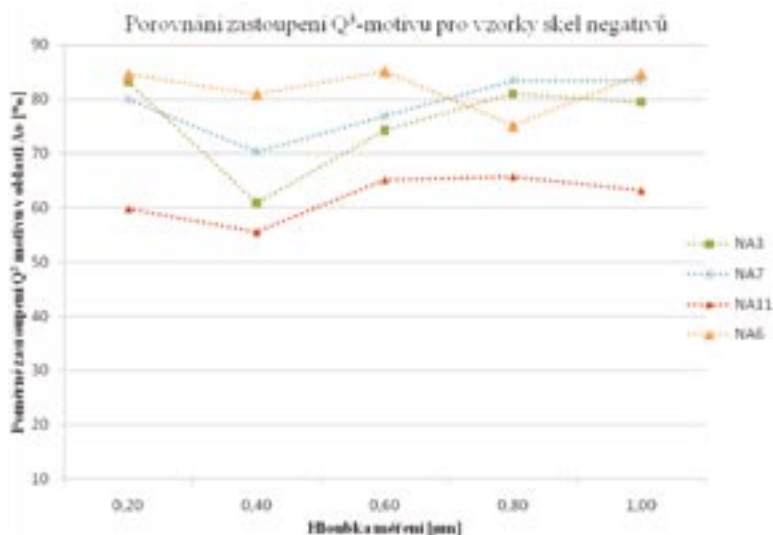
Obr. 20 Spektrum XRF-Artax spektrum vzorku NA2



Obr. 21 Spektrum XRF-Artax spektrum vzorku NA8

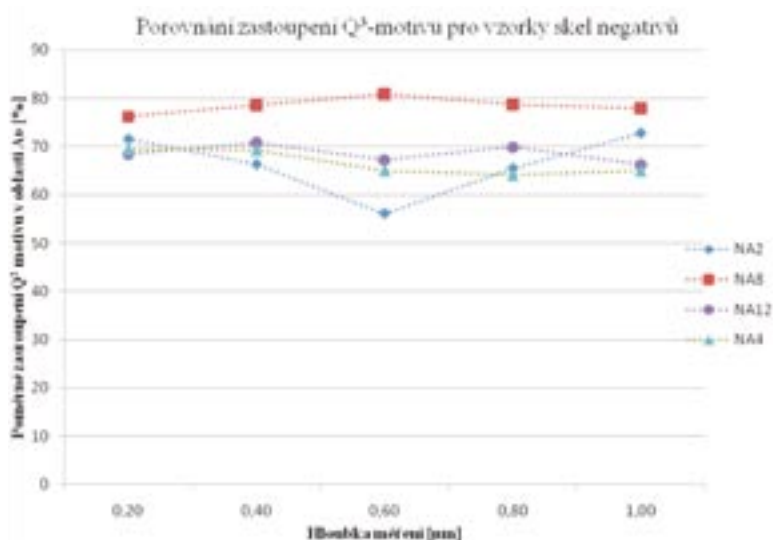
Na základě těchto poznatků XRF analýzy byla vyhodnocována separovaná Ramanova spektra. Postup měření a vyhodnocení spekter byl stejný jako v případě vzorku skleněné fotografické desky. Byl vyhodnocen hloubkový koncentrační profil Q^3 motivu, který charakterizuje nejvíce zastoupené útvary tetraedrů Si-O se třemi můstkovými kyslíky ve struktuře skelné sítě.

Nezávisle na dataci příslušného vzorku negativu byly vybrány takové vzorky, jejichž průběh koncentračního profilu pro Q^3 -motiv, je podobný průběhu téhož motivu pro vzorek skleněné desky FSD. Na obr. 22 je uveden průběh Q^3 -motivů pro vzorky NA3, NA6, NA7, NA11. Lze předpokládat, že tyto vzorky skla se chovají obdobně jako vzorek skleněné desky a ve vrstvě pod povrchem dochází ke změnám v charakteru vazby Si-O, Na-O. Směrem do objemu skla se koncentrace ustaluje. (obr22)



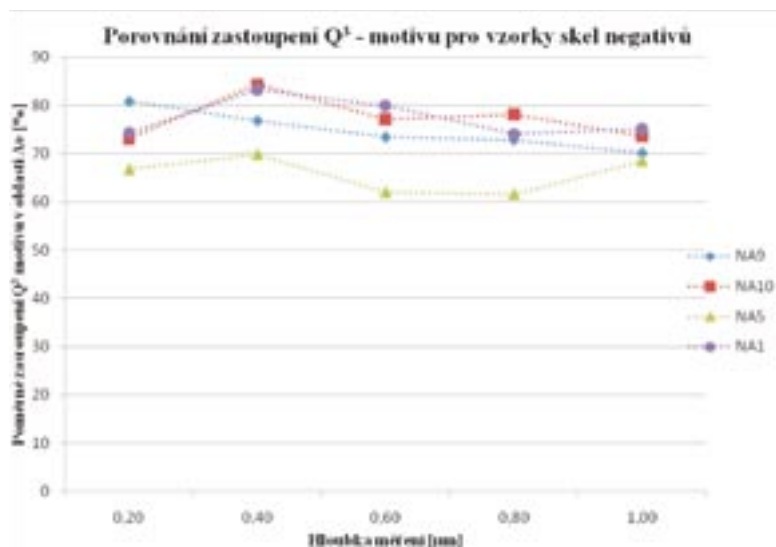
Obr. 22 Průběh Q^3 -motivů pro vybrané vzorky negativů NA3, NA7, NA6 a NA11

Do další skupiny vzorků, byly zařazeny negativy NA2, NA4, NA8 a NA12. U těchto vzorků se koncentrační profil Q^3 -motivů mění s malými odchylkami, a to v hlubší vrstvě skla. Tato skutečnost ukazuje na fakt, že ve vrstvě pod povrchem dochází také k určitým změnám, jejichž důsledek není možné vysvětlit pomocí modelového vzorku. Je také zajímavé, že se tak děje u vzorků, které mají vyšší koncentraci draslíku ve skle. Hloubkový koncentrační profil Q^3 -motivů pro vzorky NA2, NA4, NA8 a NA12 je znázorněn v grafu na Obr. 23.



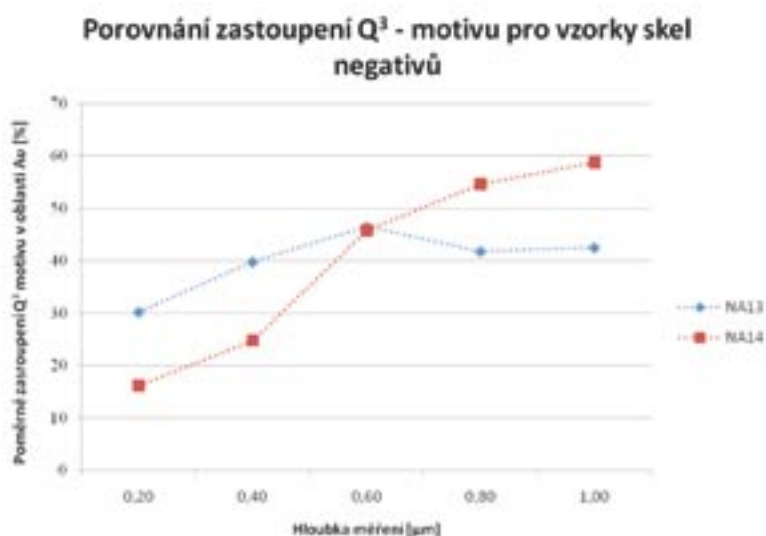
Obr. 23 Průběh Q^3 -motivů pro vzorky NA2, NA4, NA8 a NA12

Dalším zajímavým trendem, který se objevuje u vzorků NA1, NA5, NA9 a NA10, je skoková změna v poměrném zastoupení tohoto motivu ve vrstvě pod povrchem skla. Směrem do objemu se koncentrace tohoto motivu nepatrně snižuje, ale v zásadě s malým rozptylem. Charakterizace sledovaného jevu není popsána v dostupné literatuře a tento jev nebyl pozorován u modelového vzorku skla desky (FSD) určené pro přípravu skleněného negativu. Grafické znázornění průběhu Q^3 -motivu pro vzorky negativů NA1, NA5, NA9 a NA10 je uvedeno na Obr. 24.



Obr. 24 Průběh Q^3 -motivu pro vzorky negativů NA1, NA9, NA10 a NA5

Odlisný průběh koncentračního profilu u vybraného Q^3 -motivu můžeme pozorovat u vzorků NA13 a NA14. Poměrné zastoupení tohoto motivu v oblasti valenčních vibrací vazby Si-O je o dost nižší než u všech ostatních proměřených vzorků a jeho výskyt v podpovrchových vrstvách je velice nízký. Grafické znázornění průběhu koncentračního profilu Q^3 -motivu pro vzorky NA13 a NA14 je uvedeno na Obr. 25.



Obr. 25 Průběh Q^3 -motivu pro vzorky NA13 a NA14

2.1.5 Závěrečné shrnutí poznatků

Pomocí testované metodiky je možné nedestruktivně posoudit stav skleněných podložek fotografických negativů z hlediska korozních produktů a nečistot na povrchu skleněných negativů. K tomuto průzkumu je vhodné použít optickou mikroskopii a infračervenou spektroskopii.

Ramanovou spektroskopií je možné popsat složení použitého skla a vyhodnotit změny, které se týkají korozních procesů povrchové a podpovrchové vrstvy skla. Vzhledem k tomu, že jsou vzorky skleněných negativů uložených ve fondech Národního archivu poměrně mladé a uložené v kontrolovaných a vhodných podmínkách, jsou korozní procesy u tak odolného materiálu jako je sklo nepatrné a proto i obtížně sledovatelné. Bylo by vhodné analyzovat i vzorky negativů, u kterých došlo ke zhřehnutí skleněné podložky vlivem prostředí a ne vlivem špatné manipulace.

Práce jednoznačně potvrdila, že je možno korelovat prvkové složení skla a průběh Q^3 motivů v podpovrchových vrstvách skla.

Ramanovou spektroskopií by byly vyhodnotitelné i mechanické vlastnosti skleněných podložních desek, na základě koncentračních profilů Q -motivů. Především průběh Q^3 - motivu je, ve korelaci s daty získaných měření metodou XPS, schopný popsat korozní děje v podpovrchové skleněné vrstvě. Pro další zkoumání tohoto jevu by bylo nutné proměřit více modelových vzorků se známým korozním opotřebením a známou historií vzorků. Dalším krokem by měla být kalibrace metody XRF-ARTAX pro vzorky skel.

Metody XRF, SEM a XPS jako destruktivní metody analýzy jsou pak vhodnými nástroji pro ověření zvolených postupů Ramanovy spektroskopie.

Literatura ke kap. 2.1

1. MOZZI, R. L. – WARREN, B. E. The structure of vitreous silica. In: *Journal of Applied Crystallography*, 1969, (2).
2. MACHÁČEK, J. Simulace molekulové dynamiky křemičitých skel, Disertační práce. Praha: VŠCHT, 2005.
3. MYESN, B. O. – RICHET, P. Silicate glasses and its melt. In: Elsevier, 2005.
4. GURMAN, S. J.: Bond ordering in silicate glasses: a critique and a re-solution. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, (125).
5. SCHULTZ-MÜNZENBER, C. How to describe the topological structure of glasses. Berlin Heidelberg: Springer 1999.
6. JONES, A. R. – WINTER, R. – GRAVES, G. N. – SMITH H. I. MAS NMR study of soda-lime silicate glasses with variable degree of polymerisation. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, (293–295).
7. McMILLAN, P. F. – WOLF, G. H. – POE, B. T., A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. In: *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 1994, (58).
8. MALFAIT, W. J. – ZAKAZANOVA-HERZOG, V. P. – HALTER, W. E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007.
9. ZAKAZANOVA-HERZOG, V. P. – MALFAIT, W. J. – HERZOG, F., HALTER, W. E. Quantitative Raman spectroscopy: Principles and application to potassium silicate glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, (353).
10. COLOMBAN, P., TOURNIÉ, A., BELLOT-GURLET, L., Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. In: *J. of Raman Spectroscopy*, 2006, (37).
11. COLOMBAN, P. – ETCHEVERRY, M. P. – AAQUIER, M. – BOUNICHOU, M. – TOURNIÉ, A. Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, (5).
12. COLOMBAN, Ph. – TOURNIÉ, A. On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris. *Journal of Cultural Heritage*, 2007, (8).
13. COLOMBAN, P. On-site Raman identification and dating of ancient glasses. In: A review of procedures and tools. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, (9).
14. COLOMBAN, Ph. – de LAVEAUCOUPERT, R. – MI-LARDE, V., On-site Raman spectroscopic analysis of Kütahya fritwares, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, (36).
15. COLOMBAN, Ph., Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses for jewelry, ceramic enamels and mosaics. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, (323).
16. ROBINET, L. – COUPRY C. – EREMIN K. – HALL, CH. The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, (37).
17. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*, Praha: SNTL, 1981.
18. NOVOTNÁ, M. – KARHAN, J. – PECHOVÁ, D. *Metody in-*

- strumentální analýzy při průzkumu Památek. In: STOP. Praha 2001.
19. Internetové stránky laboratoře molekulové spektroskopie: URL <http://lms.vscht.cz/Zverze/IR/Spekulref.htm> (staženo 22. 3. 2009).
20. EDWARDS, H. G. M. – CHALMERS, J. M. Raman Spectroscopy in Archeology and Art History. In: The Royal Society of Chemistry, 2005.
21. NOVOTNÁ, M. Přednáška o Ramanové spektroskopii. 2009.
22. COLOMBAN, Ph. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. In: Applied Physics A, 2004, (79).
23. ROBINET, L. – COUPRY, C. – EREMIN, K. – HALL, Ch. Raman investigation of the structural changes during alteration of historic glasses by organic pollutants. In: Journal of Raman Spectroscopy, 2006, (37).
24. COLOMBAN, Ph. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. In: Applied Physics A, 2004, (79).
24. ECKERTOVÁ, L. – FRANK, L. Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce. Praha: Academia, 1996.
26. HORÁK, M. – VÍTEK, A. Zpracování a interpretace vibračních spekter, Praha: SNTL, 1980.

2.2. Studium některých postupů „chemického“ restaurování

Byly ověřovány čtyři základní metody tzv. chemického restaurování fotografického obrazu, a to jod-etanolový proces, bělicí lázeň CuCl_2 Kodak a dva typy dichromanového procesu, které jsou popsány v literatuře. Byla sledována kinetika těchto procesů a bylo provedeno hodnocení pracovního postupu u každé studované metody. Zkoušky byly provedeny na vybraném materiálu Fomapan 100 s naexponovanými sensitometrickými klíny, vyvolaném ve vývojce D76, případně s Fomapan 100 se zkušebními obrazy pro stanovení rozlišovací schopnosti. V některých případech byly postupy aplikovány i na reálných negativech na TAC i skleněné podložce.

U každé studované metody je uveden princip této metody s doporučeným postupem dle zvolené literatury a uváděnými výsledky, vlastní adaptace pracovního postupu a výsledky závislosti denzit stříbrného obrazu na době působení jednotlivých činidel. U každého postupu je provedeno závěrečné hodnocení.

Postupy byly aplikovány na zkušebním materiálu prozatím bez dalších potřebných ověřovacích zkoušek simulujících stárnutí (umělé stárnutí), které by potvrdily bezpečné použití studovaných metod v praxi. Proto je třeba zdůraznit, že tato práce se nachází ve fázi studie.

2.2.1 Jod etanolový proces

V experimentu byl ověřován postup na základě literatury:

Jesper Stub Johnson, National Museum of Denmark, Dept. of Conservation, P.O.Box 260, DK-2800 Lyngby, Denmark; (Journal of Imaging Science and Technology; 36, No.1, 56 (Jan/Feb 1992))

2.2.1.1 Princip metody

Jod - etanolový proces odstraňuje metalické Ag (dichroitické skvrny/ /zrcátko), které migrovalo k povrchu. Protože etanol nesmáčí emulsi, reaguje J_2 pouze na povrchu emulsní vrstvy. Rehalogenované Ag – AgI je odstraňováno ustalovačem.

Jod-etanolový proces			
1.	Jod-etanolový roztok		5 – 10 min
	Jod	1,0 g	
	etanol (99%)	1000,0 ml	
2.	Smáčecí lázeň		1 min
	Agfa-Igepon	0,5 ml	
	voda do	1000,0 ml	
3.	Ustalování		10 min
	běžný thiosíranový ustalovač		
4.	Praní		1 min
5.	Čisticí lázeň		2 min.
	Hypo:		
	NaHSO_3	1% roztok	
6.	Praní		2 min.
7.	Sušení		...

Uváděné výsledky

Testy na materiálu T-Max:

pokles denzit je úměrný době působení lázně

Testy na starých materiálech:

Efektivně odstraňuje Ag skvrny. Působení delší než 10 minut způsobuje změny v obrazových denzitách. Přesto je tento postup autorem článku považován za vynikající k odstraňování skvrn. Jako postačující uvádí čas působení lázně 5 minut.

Termostátové stárnutí: nezhoršují stabilitu.

2.2.1.2 Praktická část**2.2.1.2.1 Zpracované senzimetrické klíny Fomapan 100 – zk. č. 1001, 1002, 1003 a 1004****Komentář:**

Byla provedena série zkoušek (1001 až 1004), v níž byl sledován vliv délky působení jod-etanolové lázně na změnu denzit stříbrného obrazu zpracovaných negativních materiálů.

Zvoleným materiálem je Fomapan 100 s naexponovanými senzimetrickými klíny, vyvolaný ve vývojce D76.

Zpracovatelský postup:

100X - Jod-etanolový proces			
1.	Jod-etanolový roztok		X min
	Jod	1,0 g	
	etanol (99%)	1000,0 ml	
2.	Smáčecí lázeň		1 min
	Sandopan DTC (1:100)	1,0 ml	
	RO voda do	1000,0 ml	
3.	Ustalování		10 min
	běžný thiosíranový ustalovač		
4.	Praní		10 min
5.	Čisticí lázeň		2 min.
	Hypo:		
	NaHSO ₃	1% roztok	
6.	Praní v tekoucí vodě (vodovodní řád)		10 min.
7.	Praní v RO vodě (bez průtoku, intenzivní míchání)		5 min.
	Sušení (volné)		...

Zk.č.	Působení jod-etanolové lázně
1001	1,0 min
1002	2,5 min.
1003	5,0 min
1004	10,0 min

Oproti publikovanému předpisu (viz výše) byly provedeny tyto změny:

- smáčení bylo provedeno roztokem smáčedlem Sandopan;

- praní po ustalování bylo prodlouženo z doporučené 1 minuty na 10 minut;
- v čisticí lázni byla provedena náhrada 1% roztoku NaHSO_3 za 1% roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. V literatuře bývá pro standardní pozitivní materiály doporučován jako čisticí lázeň 1 až 2% roztok siřičitanu (nebo hydrogenuhličitanu) sodného - 1% roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ se jeví jako kompromis;
- závěrečné praní bylo prodlouženo ze 2 minut na 10 minut v tekoucí vodě z vodovodního řádu a 5 minut (bez průtoku – pouze intenzivní míchání) v RO vodě (obtížná dostupnost RO vody).

Hodnocení zkoušek . č. 1001, 1002, 1003 a 1004 viz.příloha - grafy.

2.2.1.2.2 Ověření postupu na reálných negativěch

Komentář:

Postup byl aplikován na reálné negativy - na TAC podložce a na podložce skleněné. Na sledovaných negativěch byl zjevně patrný dichroitický závoj.

Před aplikací lázně byly z negativů pořízeny kontaktní kopie. Dále pak byly na negativěch vybrány 3-4 plošky a byla proměřena jejich optická denzita. Plošky byly voleny tak, aby přibližně postihovaly rozsah denzit negativu.

Poté byl negativ rozdělen na dvě poloviny a jedna z nich (s naměřenými denzitami) podrobena jod-etanolovému procesu.

Po zpracování byly (/budou) obě poloviny negativů sesazeny k sobě a byly (/budou) opět zhotoveny pozitivní kopie. Vzájemným porovnáním obou částí kopie (bez zásahu a se zásahem) spolu s kontrolní původní pozitivní kopií tak byl (/bude) patrný vliv působení lázně na praktický výstup.

Část negativu podrobená jod-etanolovému postupu bude podrobena termostátovému stárnutí ($60\pm 2\%/80^\circ\text{C}/60$ dní ...?) a bude sledována změna denzit sledovaných plošek.

Zpracovatelský postup: Byl použit stejný postup jako u zk. 1004 (působení lázně 10 minut) s **jediným rozdílem** – mezi jodovou a smáčecí lázeň byl zařazen oplach etanolem (zamezení zanášení jodu do vodného prostředí).

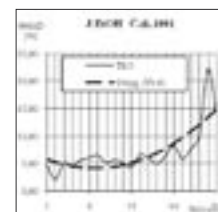
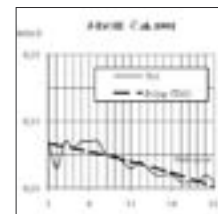
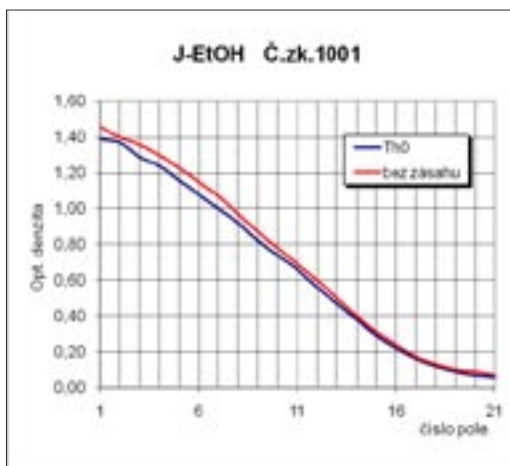
Pozn.: U vzorku Fomapanu 100 byl zřejmý vliv etanolu na TAC podložku. Podložka dehydratuje a kerutí se do emulze.

Přílohy k 2.2.1.2.1

Jod etanolvý proces – zkouška 1

Tabulka1: Vliv délky působení jod-etanolové lázně na změnu densit stříbrného obrazu zpracovaných negativních materiálů (1 minuta).

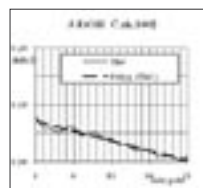
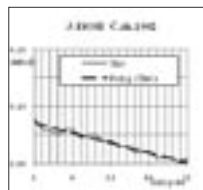
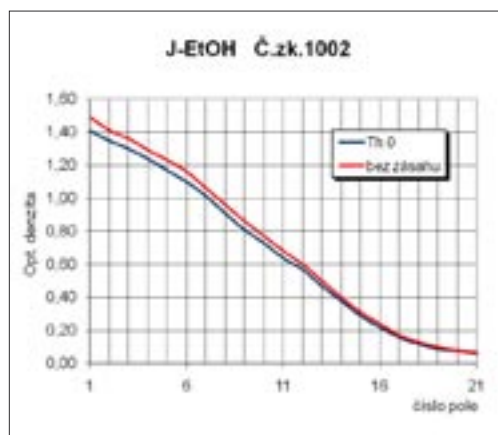
1001	Optické density / pokles [%]			
č.pole	D bez	D	delta D	delta D [%]
1	1,46	1,39	0,07	4,79
2	1,40	1,37	0,03	2,14
3	1,36	1,29	0,07	5,15
4	1,30	1,24	0,06	4,62
5	1,23	1,16	0,07	5,69
6	1,15	1,08	0,07	6,09
7	1,07	1,00	0,07	6,54
8	0,97	0,92	0,05	5,15
9	0,87	0,82	0,05	5,75
10	0,78	0,74	0,04	5,13
11	0,69	0,66	0,03	4,35
12	0,60	0,56	0,04	6,67
13	0,50	0,47	0,03	6,00
14	0,40	0,38	0,02	5,00
15	0,31	0,29	0,02	6,45
16	0,24	0,22	0,02	8,33
17	0,17	0,16	0,01	5,88
18	0,13	0,12	0,01	7,69
19	0,10	0,09	0,01	10,00
20	0,09	0,07	0,02	22,22
21	0,07	0,06	0,01	14,29
D min	0,07	0,05		
D max	1,47	1,39		
S	21,83	22,14		
G	0,59	0,55		



Jod etanolový proces – zkouška 2

Tabulka 2: Vliv délky působení jod-etanolové lázně na změnu densit stříbrného obrazu zpracovaných negativních materiálů. (doba působení -2,5 minut)

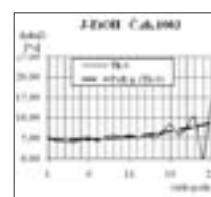
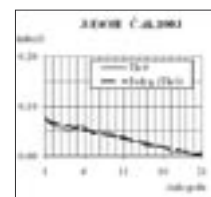
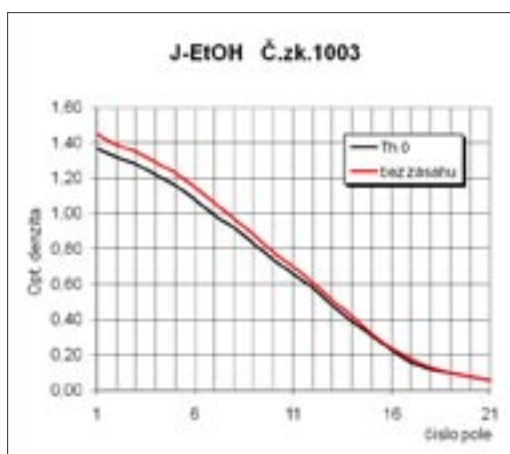
1002	Optické density / pokles [%]			
č.pole	D bez	D	delta D	delta D [%]
1	1,49	1,41	0,08	5,37
2	1,41	1,35	0,06	4,26
3	1,36	1,30	0,06	4,41
4	1,29	1,24	0,05	3,88
5	1,23	1,17	0,06	4,88
6	1,16	1,10	0,06	5,17
7	1,06	1,01	0,05	4,34
8	0,96	0,91	0,05	5,21
9	0,86	0,81	0,05	5,81
10	0,77	0,73	0,04	5,19
11	0,68	0,64	0,04	5,88
12	0,60	0,57	0,03	5,00
13	0,50	0,47	0,03	6,00
14	0,40	0,38	0,02	5,00
15	0,31	0,29	0,02	6,45
16	0,24	0,22	0,02	8,33
17	0,17	0,16	0,01	5,88
18	0,13	0,12	0,01	7,69
19	0,10	0,09	0,01	10,00
20	0,08	0,08	0,00	0,00
21	0,07	0,06	0,01	14,29
D min	0,06	0,06		
D max	1,49	1,41		
S	22,02	21,83		
G	0,58	0,56		



Jod etanolvý proces –zkouška 3

Tabulka 3: Vliv délky působení jod-etanolové lázně na změnu densit stříbrného obrazu zpracovaných negativních materiálů (doba působení – 5 minut)

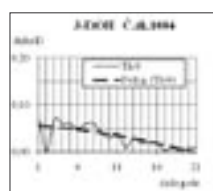
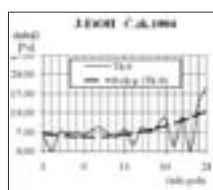
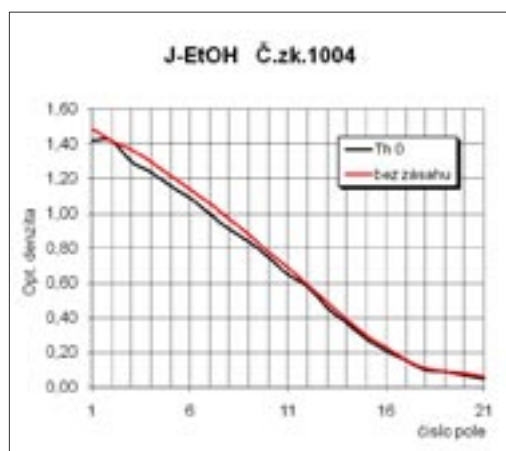
1003	Optické density / pokles [%]			
	č.pole	D bez	D	delta D
1	1,45	1,37	0,08	5,52
2	1,39	1,32	0,07	5,04
3	1,35	1,28	0,07	5,19
4	1,29	1,22	0,07	5,43
5	1,23	1,16	0,07	5,69
6	1,15	1,08	0,07	6,09
7	1,06	0,99	0,07	6,60
8	0,97	0,92	0,05	5,15
9	0,88	0,83	0,05	5,68
10	0,78	0,74	0,04	5,13
11	0,70	0,66	0,04	5,71
12	0,61	0,58	0,03	4,92
13	0,51	0,48	0,03	5,88
14	0,42	0,39	0,03	7,14
15	0,32	0,31	0,01	3,13
16	0,24	0,23	0,01	4,17
17	0,18	0,16	0,02	11,11
18	0,13	0,12	0,01	7,69
19	0,10	0,10	0,00	0,00
20	0,08	0,08	0,00	0,00
21	0,06	0,06	0,00	0,00
D min	0,06	0,05		
D max	1,45	1,38		
S	22,40	22,02		
G	0,58	0,56		



Jod etanolový proces – zkouška 4

Tabulka 4: Vliv délky působení jod-etanolové lázně na změnu densit stříbrného obrazu zpracovaných negativních materiálů (doba působení – 10 minut)

1004	Optické density / pokles			
č.pole	D bez	D	delta D	delta D [%]
1	1,49	1,42	0,07	4,70
2	1,42	1,42	0,00	0,00
3	1,37	1,30	0,07	5,11
4	1,30	1,24	0,06	4,62
5	1,22	1,16	0,06	4,92
6	1,14	1,09	0,05	4,39
7	1,06	1,00	0,06	5,66
8	0,97	0,91	0,06	6,19
9	0,88	0,84	0,04	4,55
10	0,78	0,75	0,03	3,85
11	0,69	0,65	0,04	5,80
12	0,59	0,58	0,01	1,69
13	0,49	0,46	0,03	6,12
14	0,39	0,37	0,02	5,13
15	0,30	0,28	0,02	6,67
16	0,23	0,21	0,02	8,70
17	0,16	0,16	0,00	1,25
18	0,11	0,10	0,01	9,09
19	0,09	0,09	0,00	0,00
20	0,08	0,07	0,01	12,50
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,07	0,05		
D max	1,49	1,42		
S	21,62	21,83		
G	0,60	0,56		



Přílohy k 2.2.1.2.2*Tabulka 5: Naměřené obrazové hustoty u vzorku TAC č. 31435 (rodinné foto)*

Pole č.	D_{BEZ}	$D_{\text{J-ETOH}}$	delta D	změna D [%]
1.	0,17			
2.	0,62	0,59	0,03	4,84
3.	1,24	1,20	0,04	3,23
4.	1,54	1,49	0,05	3,25

Tabulka 6: Naměřené obrazové hustoty u vzorku skla č. 32563 (skleněná deska, voják-dvojportrét)

Pole č.	D_{BEZ}	$D_{\text{J-ETOH}}$	delta D	změna D [%]
1.	0,74	0,71	0,03	4,05
2.	1,56	1,51	0,05	3,21
3.	1,02	0,97	0,05	4,90

2.2.2 CuCl₂ bělicí lázeň Kodak

V experimentu byly ověřovány postupy z literatury:

Zdroj: Jesper Stub Johnson, National Museum of Denmark, Dept. of Conservation, P.O.Box 260, DK-2800 Lyngby, Denmark; (Journal of Imaging Science and Technology; 36, No.1, 56 (Jan/Feb 1992)).

2.2.2.1 Princip metody

Postup vypracovala fa. Kodak na odstranění žlutých skvrn. Bělicí CuCl₂ lázeň konvertuje jak Ag, tak i Ag₂S, který je obsažen v obrazovém stříbru, na bezbarvý AgCl. Ten je v následujícím kroku vyvolán zpět na kovové (obrazové) stříbro.

CuCl ₂ bělicí lázeň Kodak			
1.	Bělicí CuCl ₂ lázeň		0,5-1,0 min
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	125,0 g	
	kys. citrónová	4,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
2.	Praní		1,0 min
3.	Expozice světlem		do nachového zbarvení AgCl
4.	Re - vyvolání		2 min.
	Dektol či amidolová vývojka složení:		
	Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O	28,0 g	
	Amidol (C ₆ H ₃ .OH.(N-H ₂) ₂ .H ₂ O)	6,0 g	
	KBr	1,4 g	
	voda do	1000,0 ml	
5.	Praní		20 min.
6.	Sušení		...

Uváděné výsledky

Testy na materiálu T-Max:

dobrá regenerace šedé škály. Aplikováním dochází ke změnám obrazových denzit (na materiálu T-Max)

Testy na starých materiálech:

Poskytují zjevně uspokojivé výsledky. Změny obrazových denzit pouze malé. Nejdokonalejší k restaurování běžných negativů.

Amidolová vývojka se jeví jako nejzajímavější. Při vyvolávání dochází pouze k malému botnání želatiny – pracuje při pH 6,8. Je tak sníženo nebezpečí sloupnutí emulsní vrstvy ze skleněné podložky.

Termostatové stárnutí: stabilita srovnatelná s původními negativy.

2.2.2.2 Praktická část

2.2.2.2.1 Záměr

S ohledem na skutečnost, že publikovaný proces „bělicí lázně CuCl₂ Kodak“ předpokládá vedle konverze oxidu stříbrného i konverzi sulfidu a oxidu stříbrného zpět na kovové stříbro, bylo záměrem těchto zkoušek ověřit působení této lázně na

- nepoškozený obraz tvořený stříbrem;
- sulfid stříbrný;
- oxid stříbrný.

2.2.2.2.1.2 Konverze obrazového stříbra na sulfid stříbrný

Obrazové stříbro, které tvořilo záznam na standardním senzito-metrickém klínu bylo zkonvertováno sirným tónovačem na sulfid stříbrný.

Konverze Ag na Ag ₂ S			
1.	Praní		5 min/20°C
2.	Lázeň A - bělení		4 min/20°C
	ferrikyamid draselný	3,2 g	
	bromid draselný	3,2 g	
	voda do	2000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě		30 min/12°C
4.	Lázeň B - tónování		4 min/20°C
	uhličitan draselný	60,0 g	
	bromid draselný	5,0 g	
	thiomočovina	2,0 g	
	voda do	2000,0 ml	
5.	Praní		30 min/12°C
6.	Sušení (volné)		.../20°C

Tento (standardní) proces tónování nevykazoval žádné problémy.

2.2.2.2.1.3 Příprava oxidu stříbrného

Oxid stříbrný lze snadno připravit jako hnědošedou sraženinu zalkalizováním vodného roztoku dusičnanu stříbrného.

Pro ověření „bělicí lázně CuCl₂ Kodak“ bylo nutné připravit sraženinu v želatinové vrstvě tak, aby byl co možná nejlépe simulován koloidní oxid stříbrný, který vzniká v důsledku přirozeného stárnutí nevhodně zpracovaných fotografických materiálů.

a) Polev želatinové suspence na skleněnou desku

Z tohoto důvodu byl učiněn pokus vysrážet oxid stříbrný v želatinovém roztoku a ten následně polít na skleněnou desku.

Oxid stříbrný připravený tímto způsobem tvoří nehomogenní klky, které vykazují výraznou tendenci k sedimentaci. Z tohoto důvodu byla polita skleněná deska hnědě zbarveným roztokem nad sedimentem, kde se pravděpodobně nachází zbytky oxidu v koloidní formě.

b) Příprava srážením v želatinové vrstvě ustáleného negativu

Aby bylo zamezeno tvorbě klků, byly provedeny pokusy vytvořit oxid stříbrný přímo v nabotnalé vrstvě želatiny.

Byl ustálen standardní listový film (Fomapan 100) a vyprán. Nabotnalá želatinová vrstva byla po dobu 5 minut ponořena do 10% roztoku dusičnanu stříbrného. Poté byla vyjmuta, kapky roztoku na povrchu opatrně odsáty filtračním papírem a ponořena do 1% roztoku louhu sodného. Celý postup byl třikrát opakován.

Bylo dosaženo vzorku bez klků, přesto však nebylo dosaženo homogenního rozložení oxidu stříbrného v emulsní vrstvě.

Oba způsoby přípravy jsou obtížně reprodukovatelné a lze je používat pouze pro orientační zkoušky.

2.2.2.2.1.4 Konverze oxidu stříbrného na kovové stříbro

Konverze oxidu stříbrného zpět na stříbro probíhá bez problémů a kvantitativně. Již samotná rehalogenace probíhá tak snadno, že k ní dochází při kontaktu s chlorovanou vodou z vodovodního řádu.

2.2.2.2.2 Kinetika (re)vyvolání vybělených klínů (zkouška 1)

Byl sledován vliv délky volání vybělených senzimetrických klínů na změnu optické denzity.

Materiál: Fomapan 100 se senzimetrickými klíny.

Vývojka: D76

Postup:

Vzorek byl ponechán botnat v 20°C teplé vodě (bez průtoku) po dobu pěti minut. Poté byl vybělen a vyprán. Oproti původnímu předpisu bylo praní prodlouženo z jedné na deset minut. Během praní ve skleněné kádince byla prováděna reexpozice UV žárovkou (18 W – 3% UV záření) do nachového zbarvení halogenidu. Důvodem byly obavy z oxidace vývojky zbytky bělicí lázně obsažené v emulsní vrstvě. Volání bylo provedeno (navazovanou) vývojkou D76 po dobu 20, 10 a 5 minut. Na závěr byly vzorky vyprány.

Kinetika revyvolání – D76			
1.	Praní		5 min/20°C
2.	Bělení		1 min/20°C
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	125,0 g	
	kys. citrónová	4,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě Reexpozice UV		10 min/12°C
4.	Volání - D76		X min/20°C
5.	Praní		10 min/12°C
6.	Sušení (volné)		.../20°C

Zk.č.	Klín č.	Délka volání
1.1	5001	20 min
1.2	5002	10 min.
1.3	5003	5,0 min

Hodnocení:

Viz. Příloha k 2.2.2.2.2 Kinetika (re)vyvolání vybělených klínů

Z grafů je zřejmé, že délka (re)volání ve vývojce D76 nemá podstatný vliv na dosažené obrazové denzity. Při extrémním prodloužení (300% doporučené volací doby pro standardní negativ) dochází k poklesu denzit – pravděpodobně se uplatňuje fyzikální charakter vývojky a dochází k rozpouštění obrazového stříbra.

2.2.2.2.3 Vliv typu vývojky na změnu optické denzity a rozlišovací schopnost ošetřeného materiálu (zkouška 2)

Byl sledován vliv použité negativní vývojky na změnu optické denzity a mikro-senzitometrické parametry při (re)vyvolání.

Materiál: Fomapan 100 se sensitometrickými klíny a zkušebními obrazci pro stanovení rozlišovací schopnosti.

Vývojky: D76, D25, R09(1:20)

Postup:

Vzorky byly ponechány botnat v 20°C teplé vodě (bez průtoku). Poté byly vyběleny, vyprány a exponovány UV světlem.

Volání bylo provedeno (navážovanou) vývojkou D76 po dobu 10 a 5 minut, vývojkou D25 (neutrální pH) po dobu 40 minut a komerční vývojkou Foma R09 (ředění 1:20) po dobu 10 minut. Na závěr byly vzorky opět vyprány.

Z negativů s testovými obrazci RS byly zhotoveny pozitivní kopie (deseti násobné lineární zvětšení)

Vliv vývojky			
1.	Praní		5 min/20°C
2.	Bělení		1 min/20°C
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	125,0 g	
	kys. citrónová	4,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě Reexpozice UV		10 min/12°C
4.	Volání		X min/20°C
	D25		40 min. /20°C
	D76		10 min. /20°C
			5 min. /20°C
	FOMA R09 (1:20)		10 min. /20°C
	Praní		10 min/12°C
	Sušení (volné)		.../20°C

Zk.č.	Klín č.	Vývojka	Délka volání
2.1	(vz. 7001)	D25	40 min. /20°C
2.2	(vz. 7002)	D76	10 min. /20°C
2.3	(vz. 7003)	D76	5 min. /20°C
2.4	(vz. 7004)	R09 (1:20)	10 min. /20°C

Hodnocení:.

Viz.příloha k 2.2.2.2.3 Vliv typu vývojky na změnu optické denzity a rozlišovací schopnost ošetřeného materiálu, pozitivní kopie testů RS.

Z grafů je zřejmé, že vývojka hraje klíčovou roli při snaze zachování původních obrazových denzit. Jako optimální se jeví komerčně dostupná vývojka Foma R 09, při níž dochází k zachování či mírnému nárůstu denzit.

Rovněž dosažená rozlišovací schopnost se jeví v případě vývojky Foma R 09 jako nejlepší.

2.2.2.2.4 Vliv kinetiky bělení Ag senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka D76 (zkouška 3)

Byl sledován vliv délky bělení na změnu optických denzit senzimetrických klínů. Revyvolání bylo provedeno vývojkou D76.

Materiál: Fomapan 100 se senzimetrickými klíny.

Postup:

Vzorky byly ponechány 5 minut botnat ve 20°C teplé vodě (bez průtoku). Poté byly běleny v CuCl_2 bělicí lázni po dobu: 0,5, 1,0 (doporučené hodnoty) a 5,0, minut. Následně byly vzorky vyprány, exponovány UV žárovkou do nachového zbarvení (10 minut) a vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C). Na závěr byly vzorky prány v tekoucí vodě (10 minut/12°C)

Kinetika bělení + D76			
1.	Praní		5 min/20°C
2.	Bělení		X min/20°C
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125,0 g	
	kys. citrónová	4,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě Reexpozice UV		10 min/12°C
4.	Volání D76		10 min. /20°C
	Praní		10 min/12°C
	Sušení (volné)		.../20°C

Zk.č.	Klín č.	Délka bělení
3.1	(vz. 5004)	0,5 min. /20°C
3.2	(vz. 4004)	1,0 min. /20°C
3.3	(vz. 4003)	5,0 min. /20°C

Hodnocení:

Viz.příloha k 2.2.2.2.4 Vliv kinetiky bělení Ag senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka D76

Z grafů je zřejmé, že délka bělení na optické denzity obrazu tvořeného stříbrem nemá vliv. Při bělení a následném (re)vyvolání vývojkou D76 dochází u všech bělicích dob k téměř **shodnému poklesu optických denzit** (a kontrastu), který se v oblasti středních denzit pohybuje mezi 20 až 25%.

2.2.2.2.5 Vliv kinetiky bělení Ag senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka R09 (zkouška 4)

Byl sledován vliv délky bělení na změnu optických denzit senzimetrických klínů. Revyvolání bylo provedeno vývojkou D76. Doba bělení byla prodloužena na 15 a 30 minut.

Materiál: Fomapan 100 se senzimetrickými klíny.

Postup:

Obdoba Zk.č. 3 - Vzorky byly ponechány 5 minut botnat ve 20°C teplé vodě (bez průtoku). Poté byly běleny v CuCl₂ bělicí lázni po dobu: 15 a 30 minut. Následně byly vzorky vyprány exponovány UV žárovkou do nachového zbarvení (10 minut) a vyvolány ve vývojce R09 ředění:20 (10 minut/20°C). Na závěr byly vzorky prány v tekoucí vodě (10 minut/12°C)

Kinetika bělení + R09			
1.	Praní		5 min/20°C
2.	Bělení		X min/20°C
	CuCl ₂ .2H ₂ O	125,0 g	
	kys. citrónová	4,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě Reexpozice UV		10 min/12°C
4.	Volání FOMA R09 (1:20)		10min/20°C
	Praní		10 min/12°C
	Sušení (volné)		.../20°C

Zk.č.	Klín č.	Délka bělení
4.1	(vz. 8001)	15 min. /20°C
4.2	(vz. 8002)	30 min. /20°C

Hodnocení:

Viz.příloha k 2.2.2.2.5 Vliv kinetiky bělení Ag senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka R09

Z grafů je zřejmé, že při použití vývojky Foma R09 dochází k zachování až k mírnému nárůstu optických denzit (a kontrastu) negativu. Délka bělení nemá na optické denzity vliv – odchylky mezi denzitami u zk. 4.1 a 4.2 lze považovat za chybu měření.

2.2.2.2.6 Vliv kinetiky bělení Ag₂S senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka Foma R 09 (zkouška 5)

Byl sledován vliv délky bělení na změnu optických denzit senzimetrických klínů, u nichž bylo obrazové Ag konvertováno na Ag₂S.

Revyvolání bylo provedeno vývojkou R 09 (1:20).

Materiál: Zkonvertovaný (Ag_2S) Fomapan 100 se sensitometrckými klíny.

Postup:

Vzorky se záznamem tvořeným sulfidem stříbrným byly ponechány 5 minut botnat ve 20°C teplé vodě (bez průtoku). Poté byly běleny v CuCl_2 bělicí lázni po dobu: **0,5, 1,0** (doporučované hodnoty), **5,0, 15,0** a **30,0** minut. Následně byly vzorky vyprány exponovány UV žárovkou do nachového zbarvení (10 minut) a vyvolány ve vývojce Foma R 09 (10 minut/ 20°C). Na závěr byly vzorky prány v tekoucí vodě (10 minut/ 12°C)

Kinetika bělení – Ag_2S			
1.	Praní		5 min/ 20°C
2.	Bělení		X min/ 20°C
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125,0 g	
	kys. citrónová	4,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě Reexpozice UV		10 min/ 12°C
4.	Volání FOMA R09 (1:20)		10min/ 20°C
	Praní		10 min/ 12°C
	Sušení (volné)		.../ 20°C

Zk.č.	Klín č.	Délka bělení
5.1	(vz. 6001)	0,5 min. / 20°C
5.2	(vz. 6002)	1,0 min. / 20°C
5.3	(vz. 6003)	5,0 min. / 20°C
5.4	(vz. 6004)	15,0 min. / 20°C
5.5	(vz. 3002)	30,0 min. / 20°C

Hodnocení:

Viz. příloha: k 2.2.2.2.6 Vliv kinetiky bělení Ag_2S senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka Foma R 09
Výsledky provedených zkoušek naznačují, že informace získané z literatury (viz úvod) nejsou zcela přesné. K náznačce poklesu optické denzity sulfidu stříbrného dochází až okolo 30 minuty.

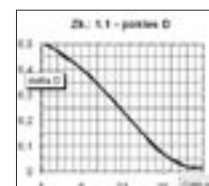
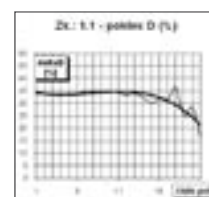
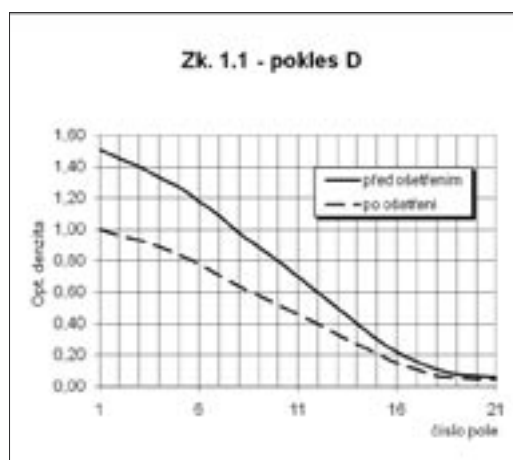
Pozn.: Tuto zkoušku je třeba zopakovat!

Přílohy

Příloha k 2.2.2.2.2 Kinetika (re)vyvolání vybělených klínů

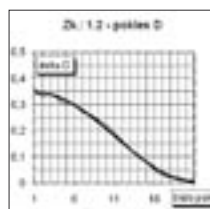
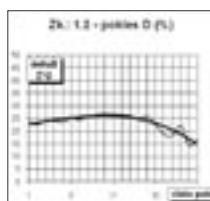
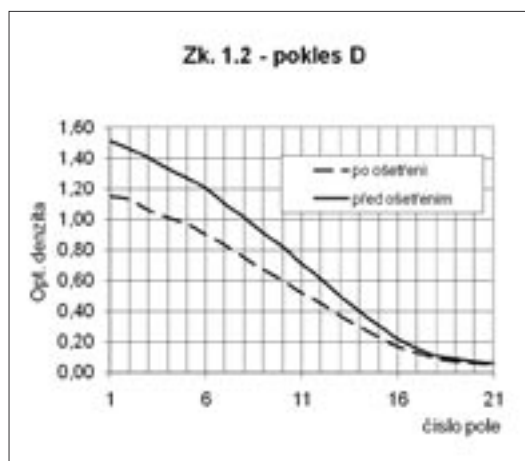
Tabulka 7: Vliv délky volání (20 minut) vybělených senzimetrických klínů na změnu optické hustoty

zk. 1.1 D76, 20 min.	Optické hustoty / pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	5001 (PŘED)	5001 (PO)		
1	1,51	1,00	0,51	33,77
2	1,45	0,96	0,49	33,79
3	1,40	0,93	0,47	33,57
4	1,33	0,89	0,44	33,16
5	1,27	0,84	0,43	33,86
6	1,18	0,78	0,40	33,90
7	1,09	0,71	0,38	34,86
8	0,98	0,64	0,34	34,69
9	0,89	0,58	0,31	34,83
10	0,80	0,52	0,28	35,00
11	0,70	0,46	0,24	34,29
12	0,60	0,40	0,20	33,33
13	0,50	0,33	0,17	34,00
14	0,40	0,27	0,13	32,50
15	0,30	0,21	0,09	30,00
16	0,22	0,15	0,07	31,82
17	0,16	0,11	0,05	31,25
18	0,11	0,07	0,04	36,36
19	0,08	0,06	0,02	25,00
20	0,07	0,05	0,02	28,57
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,06	0,05		
D max	1,51	1,01		
S	21,83	20,33		
G	0,61	0,41		



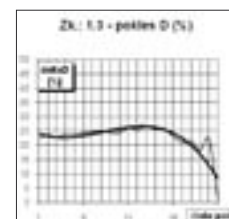
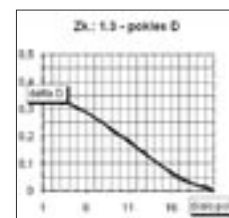
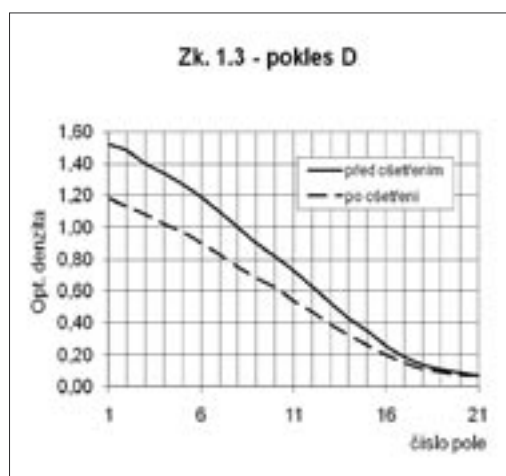
Tabulka 8: Vliv délky volání (10minut) vybělených senzimetrických klínů na změnu optické hustoty

zk. 1.2 D76, 10 min.	Optické hustoty / pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	5002 (PŘED)	5002 (PO)		
1	1,51	1,15	0,36	23,84
2	1,46	1,13	0,33	22,60
3	1,40	1,06	0,34	24,29
4	1,33	1,01	0,32	24,06
5	1,27	0,97	0,30	23,62
6	1,20	0,90	0,30	25,00
7	1,10	0,83	0,27	24,55
8	1,01	0,75	0,26	25,74
9	0,91	0,67	0,24	26,37
10	0,82	0,60	0,22	26,83
11	0,71	0,52	0,19	26,76
12	0,61	0,45	0,16	26,23
13	0,50	0,37	0,13	26,00
14	0,40	0,30	0,10	25,00
15	0,31	0,23	0,08	25,81
16	0,22	0,17	0,05	22,73
17	0,16	0,13	0,03	18,75
18	0,11	0,09	0,02	18,18
19	0,09	0,07	0,02	22,22
20	0,07	0,06	0,01	14,29
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,07	0,05		
D max	1,51	1,16		
S	21,52	20,64		
G	0,64	0,48		



Tabulka 9: Vliv délky volání (5 minut) vybělených senzimetrických klinů na změnu optické hustoty

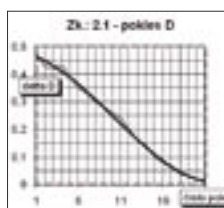
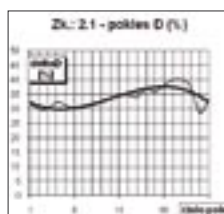
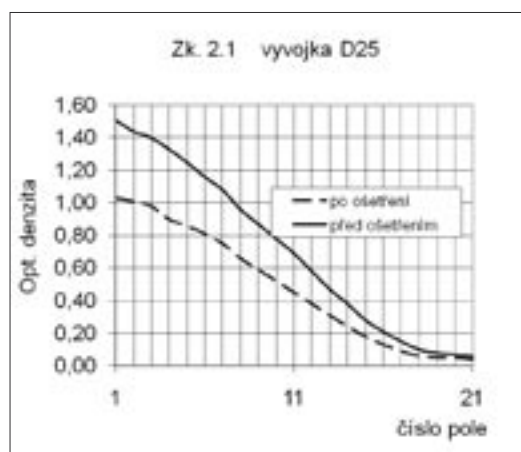
zk. 1.3 D76, 5 min.	Optické hustoty / pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	5003 (PŘED)	5003 (PO)		
1	1,52	1,18	0,34	22,37
2	1,48	1,13	0,35	23,65
3	1,40	1,08	0,32	22,86
4	1,34	1,02	0,32	23,88
5	1,27	0,97	0,30	23,62
6	1,19	0,90	0,29	24,37
7	1,10	0,83	0,27	24,55
8	1,00	0,75	0,25	25,00
9	0,90	0,68	0,22	24,44
10	0,82	0,62	0,20	24,39
11	0,73	0,54	0,19	26,03
12	0,63	0,47	0,16	25,40
13	0,53	0,39	0,14	26,42
14	0,43	0,32	0,11	25,58
15	0,35	0,26	0,09	25,71
16	0,26	0,20	0,06	23,08
17	0,19	0,15	0,04	21,05
18	0,14	0,11	0,03	21,43
19	0,11	0,09	0,02	18,18
20	0,09	0,07	0,02	22,22
21	0,07	0,07	0,00	0,00
D min	0,07	0,05		
D max	1,52	1,18		
S	22,36	21,51		
G	0,59	0,45		



Příloha k 2.2.2.2.3 Vliv typu vývojky na změnu optické denzity a rozlišovací schopnost ošetřeného materiálu

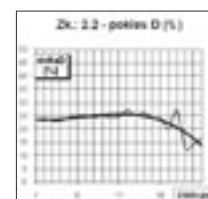
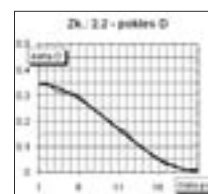
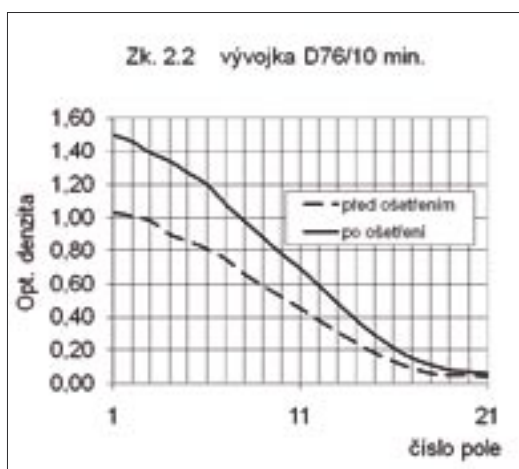
Tabulka 10: Vliv použité negativní vývojky (D25) na změnu optické denzity

2.1 D 25 40min	Optické denzity / rozdíl / pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	7001 (PŘED)	7001 (PO)		
1	1,51	1,03	0,48	31,79
2	1,44	1,01	0,43	29,86
3	1,40	0,98	0,42	30,00
4	1,33	0,90	0,43	32,33
5	1,25	0,86	0,39	31,20
6	1,16	0,81	0,35	30,17
7	1,08	0,75	0,33	30,56
8	0,96	0,66	0,30	31,25
9	0,87	0,59	0,28	32,18
10	0,78	0,52	0,26	33,33
11	0,69	0,45	0,24	34,78
12	0,58	0,38	0,20	34,48
13	0,47	0,31	0,16	34,04
14	0,38	0,24	0,14	36,84
15	0,28	0,18	0,10	35,71
16	0,21	0,13	0,08	38,10
17	0,15	0,09	0,06	40,00
18	0,10	0,06	0,04	40,00
19	0,08	0,05	0,03	37,50
20	0,07	0,05	0,02	28,57
21	0,06	0,04	0,02	33,33
D min	0,06	0,04		
D max	1,51	1,03		
S	21,56	20,01		
G	0,61	0,46		



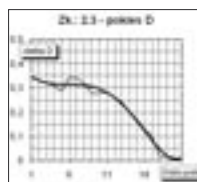
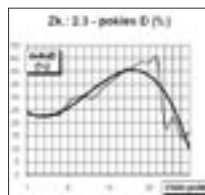
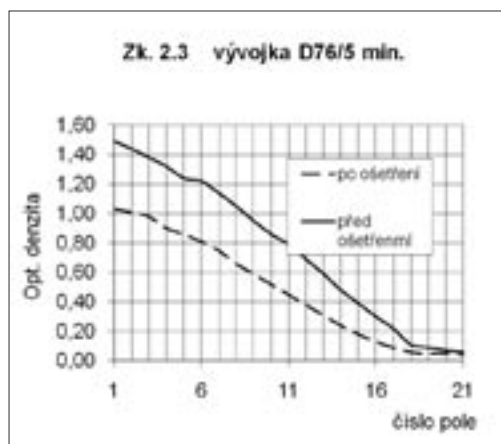
Tabulka11: Vliv použité negativní vývojky(D76) na změnu optické hustoty

2.2 D 76 10min	Optické hustoty / rozdíl /pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	7002 (PŘED)	7002 (PO)		
1	1,50	1,15	0,35	23,33
2	1,46	1,11	0,35	23,97
3	1,39	1,07	0,32	23,02
4	1,34	1,03	0,31	23,13
5	1,27	0,96	0,31	24,41
6	1,20	0,90	0,30	25,00
7	1,08	0,81	0,27	25,00
8	0,98	0,74	0,24	24,49
9	0,88	0,66	0,22	25,00
10	0,78	0,59	0,19	24,36
11	0,69	0,52	0,17	24,64
12	0,59	0,43	0,16	27,12
13	0,48	0,36	0,12	25,00
14	0,38	0,28	0,10	26,32
15	0,29	0,22	0,07	24,14
16	0,21	0,16	0,05	23,81
17	0,15	0,12	0,03	20,00
18	0,11	0,08	0,03	27,27
19	0,08	0,07	0,01	12,50
20	0,07	0,06	0,01	14,29
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,05	0,05		
D max	1,51	1,15		
S	21,73	20,64		



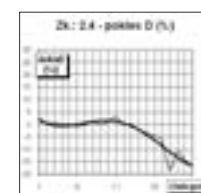
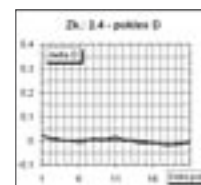
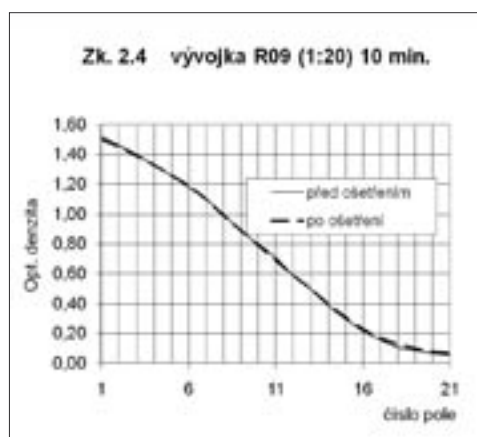
Tabulka 12: Vliv použité negativní vývojky(D76) na změnu optické denzity

2.3 D 76 5min	Optické denzity / rozdíl /pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	7003 (PŘED)	7003 (PO)		
1	1,49	1,14	0,35	23,49
2	1,44	1,11	0,33	22,92
3	1,38	1,06	0,32	23,19
4	1,32	1,01	0,31	23,48
5	1,24	0,95	0,29	23,39
6	1,22	0,88	0,34	27,87
7	1,14	0,80	0,34	29,82
8	1,05	0,73	0,32	30,48
9	0,95	0,67	0,28	29,47
10	0,86	0,58	0,28	32,56
11	0,79	0,51	0,28	35,44
12	0,69	0,43	0,26	37,68
13	0,59	0,35	0,24	40,68
14	0,48	0,28	0,20	41,67
15	0,39	0,22	0,17	43,59
16	0,30	0,17	0,13	43,33
17	0,22	0,12	0,10	45,45
18	0,11	0,09	0,02	18,18
19	0,09	0,07	0,02	22,22
20	0,07	0,06	0,01	14,29
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,06	0,05		
D max	1,49	1,14		
S	22,7	20,93		
G	0,62	0,46		



Tabulka 13: Vliv použité negativní vývojky (R09) na změnu optické hustoty

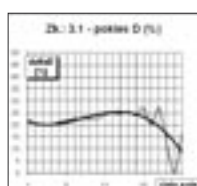
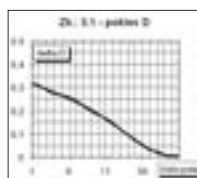
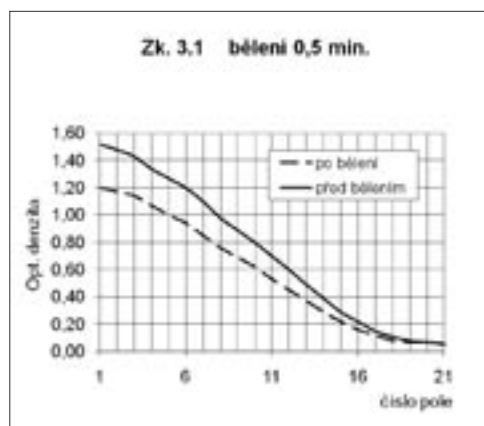
2.4 R09(1:20) 10min	Optické hustoty / rozdíl / pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	7003 (PŘED)	7003 (PO)		
1	1,52	1,50	0,02	1,32
2	1,46	1,45	0,01	0,68
3	1,40	1,39	0,01	0,71
4	1,33	1,33	0,00	0,00
5	1,26	1,26	0,00	0,00
6	1,18	1,19	-0,01	-0,85
7	1,10	1,10	0,00	0,00
8	1,00	0,99	0,01	1,00
9	0,89	0,89	0,00	0,00
10	0,80	0,79	0,01	1,25
11	0,71	0,69	0,02	2,82
12	0,59	0,59	0,00	0,00
13	0,50	0,50	0,00	0,00
14	0,39	0,40	-0,01	-2,56
15	0,30	0,31	-0,01	-3,33
16	0,22	0,23	-0,01	-4,55
17	0,16	0,17	-0,01	-6,25
18	0,11	0,13	-0,02	-18,18
19	0,09	0,10	-0,01	-11,11
20	0,07	0,08	-0,01	-14,29
21	0,06	0,07	-0,01	-16,67
D min	0,06	0,07		
D max	1,52	1,5		
S	21,83	21,83		



Příloha k 2.2.2.2.4 Vliv kinetiky bělení Ag senzimetrických klínů na optické density ošetřeného materiálu – vývojka D76

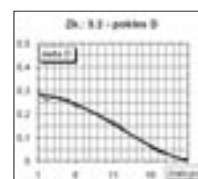
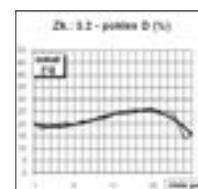
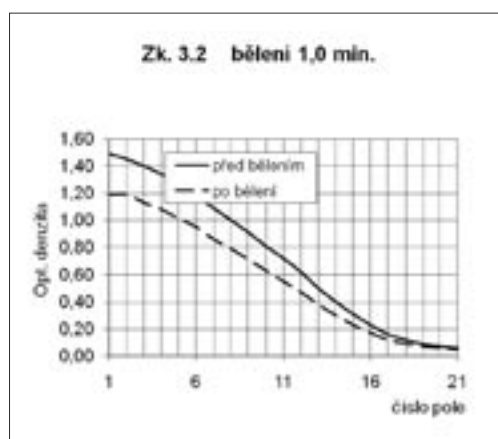
Tabulka 14: Vliv délky bělení (0,5 minut) na změnu optických densit senzimetrických klínů s použitím vývojky D76

3.1 bělení 0,5 min	Optické density / rozdíl / pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	5004 (PŘED)	5004 (PO)		
1	1,52	1,20	0,32	21,05
2	1,48	1,17	0,31	20,95
3	1,43	1,14	0,29	20,28
4	1,34	1,07	0,27	20,15
5	1,27	1,00	0,27	21,26
6	1,20	0,94	0,26	21,67
7	1,10	0,85	0,25	22,73
8	0,98	0,76	0,22	22,45
9	0,89	0,69	0,20	22,47
10	0,80	0,62	0,18	22,50
11	0,70	0,53	0,17	24,29
12	0,60	0,45	0,15	25,00
13	0,49	0,37	0,12	24,49
14	0,39	0,29	0,10	25,64
15	0,29	0,22	0,07	24,14
16	0,22	0,16	0,06	27,27
17	0,15	0,12	0,03	20,00
18	0,11	0,08	0,03	27,27
19	0,08	0,07	0,01	12,50
20	0,07	0,07	0,00	0,00
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,06	0,05		
D max	1,52	1,20		
S	21,62	20,64		
G	0,62	0,50		



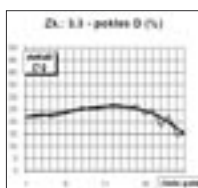
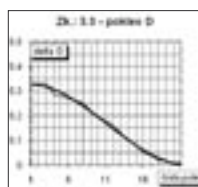
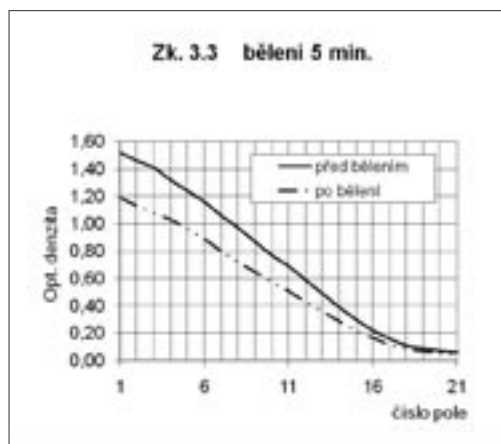
Tabulka15: Vliv délky bělení (1,0 minuta) na změnu optických densit senzimetrických klínů s použitím vývojky D76

3.2 bělení 1,0 min	Optické density / rozdíl / pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	4004 (PŘED)	4004 (PO)		
1	1,49	1,19	0,30	20,13
2	1,45	1,19	0,26	17,93
3	1,40	1,13	0,27	19,29
4	1,34	1,08	0,26	19,40
5	1,27	1,01	0,26	20,47
6	1,18	0,95	0,23	19,49
7	1,09	0,86	0,23	21,10
8	1,00	0,79	0,21	21,00
9	0,91	0,71	0,20	21,98
10	0,81	0,63	0,18	22,22
11	0,72	0,55	0,17	23,61
12	0,62	0,47	0,15	24,19
13	0,50	0,38	0,12	24,00
14	0,40	0,30	0,10	25,00
15	0,31	0,23	0,08	25,81
16	0,23	0,17	0,06	26,09
17	0,16	0,12	0,04	25,00
18	0,12	0,09	0,03	25,00
19	0,09	0,07	0,02	22,22
20	0,07	0,06	0,01	14,29
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,06	0,05		
D max	1,49	1,19		
S	21,83	20,90		
G	0,62	0,51		



Tabulka 16: Vliv délky bělení (5 minut) na změnu optických densit senzimetrických klínů s použitím vyvojký D76

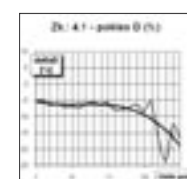
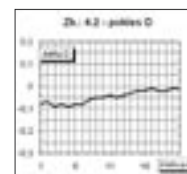
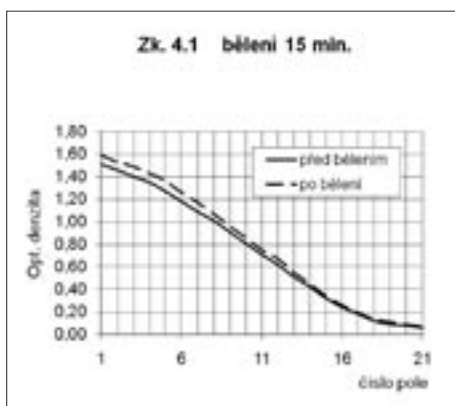
3.3 bělení 5min	Optické density / rozdíl /pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	4003 (PŘED)	4003 (PO)		
1	1,52	1,19	0,33	21,71
2	1,46	1,13	0,33	22,60
3	1,41	1,08	0,33	23,40
4	1,32	1,03	0,29	21,97
5	1,24	0,96	0,28	22,58
6	1,16	0,89	0,27	23,28
7	1,06	0,80	0,26	24,53
8	0,97	0,72	0,25	25,77
9	0,87	0,65	0,22	25,29
10	0,77	0,58	0,19	25,19
11	0,69	0,51	0,18	26,09
12	0,59	0,43	0,16	27,12
13	0,49	0,36	0,13	26,53
14	0,39	0,29	0,10	25,64
15	0,30	0,22	0,08	26,67
16	0,22	0,17	0,05	22,73
17	0,16	0,12	0,04	25,00
18	0,11	0,09	0,02	18,18
19	0,09	0,07	0,02	22,22
20	0,07	0,06	0,01	14,29
21	0,06	0,05	0,01	16,67
D min	0,6	0,05		
D max	1,52	1,19		
S	21,83	20,93		
G	0,6	0,46		



Příloha k 2.2.2.2.5 Vliv kinetiky bělení Ag senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka R09

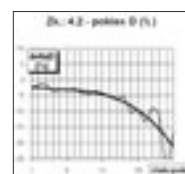
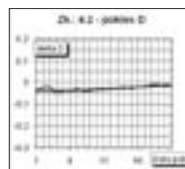
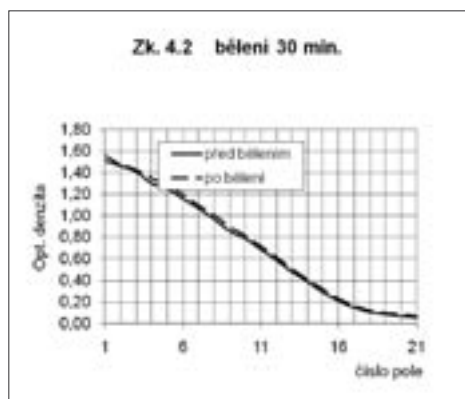
Tabulka 17: Vliv délky bělení na změnu optických denzit senzimetrických klínů s použitím vývojky D76

4.1 bělení 15 min	Optické denzity / rozdíl /pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	8001 (PŘED)	8001 (PO)		
1	1,51	1,59	-0,08	-5,30
2	1,46	1,53	-0,07	-4,79
3	1,40	1,49	-0,09	-6,43
4	1,35	1,43	-0,08	-5,93
5	1,27	1,36	-0,09	-7,09
6	1,18	1,26	-0,08	-6,78
7	1,09	1,17	-0,08	-7,34
8	1,01	1,07	-0,06	-5,94
9	0,91	0,96	-0,05	-5,49
10	0,81	0,86	-0,05	-6,17
11	0,71	0,75	-0,04	-5,63
12	0,62	0,67	-0,05	-8,06
13	0,51	0,55	-0,04	-7,84
14	0,42	0,45	-0,03	-7,14
15	0,32	0,34	-0,02	-6,25
16	0,24	0,26	-0,02	-8,33
17	0,18	0,19	-0,01	-5,56
18	0,12	0,14	-0,02	-16,67
19	0,09	0,11	-0,02	-23,60
20	0,08	0,09	-0,01	-12,50
21	0,06	0,07	-0,01	-16,67
D min	0,06	0,08		
D max	1,51	1,59		
S	22,33	22,09		
G	0,6	0,64		



Tabulka 18: Vliv délky bělení na změnu optických densit senzimetrických klínů s použitím vývojky D76

4.2 bělení 30 min	Optické density / rozdíl /pokles [%]			
	D	D	delta D	delta D [%]
č.pole	8002 (PŘED)	8002 (PO)		
1	1,51	1,56	-0,05	-3,31
2	1,46	1,48	-0,02	-1,37
3	1,41	1,43	-0,02	-1,42
4	1,30	1,35	-0,05	-3,85
5	1,25	1,29	-0,04	-3,20
6	1,16	1,20	-0,04	-3,45
7	1,07	1,10	-0,03	-2,80
8	0,97	1,01	-0,04	-4,12
9	0,86	0,90	-0,04	-4,65
10	0,79	0,82	-0,03	-3,80
11	0,69	0,72	-0,03	-4,35
12	0,59	0,62	-0,03	-5,08
13	0,48	0,51	-0,03	-6,25
14	0,39	0,41	-0,02	-5,13
15	0,29	0,32	-0,03	-10,34
16	0,21	0,23	-0,02	-9,52
17	0,15	0,17	-0,02	-13,33
18	0,11	0,12	-0,01	-9,09
19	0,09	0,10	-0,01	-11,11
20	0,07	0,09	-0,02	-28,57
21	0,06	0,07	-0,01	-16,67
D min	0,06	0,06		
D max	1,51	1,56		
S	21,54	22,01		
G	0,61	0,62		

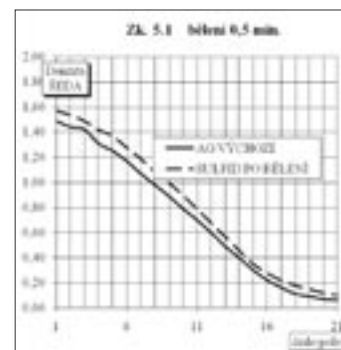
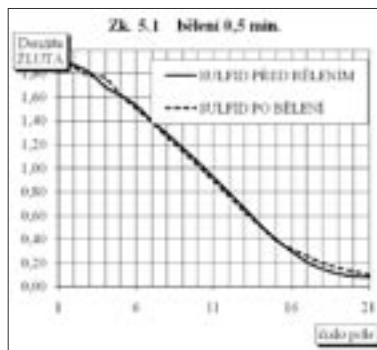
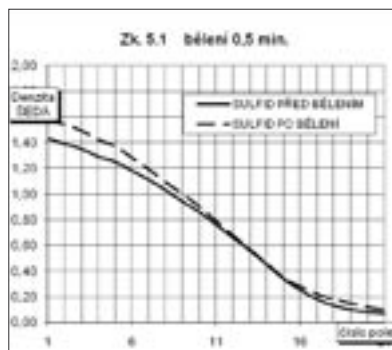


Příloha k 2.2.2.2.5 Vliv kinetiky bělení Ag senzimetrických klínů na optické denzity ošetřeného materiálu – vývojka R09

Tabulka 19: Vliv délky bělení (0,5 minut) na změnu optických denzit senzimetrických klínů, u nichž bylo obrazové Ag konvertováno na Ag₂S s použitím vývojky R 09 (1:20)

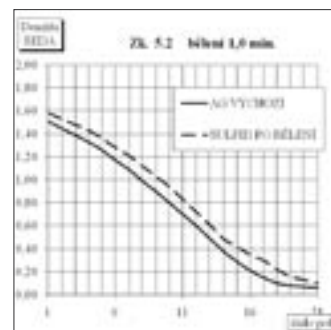
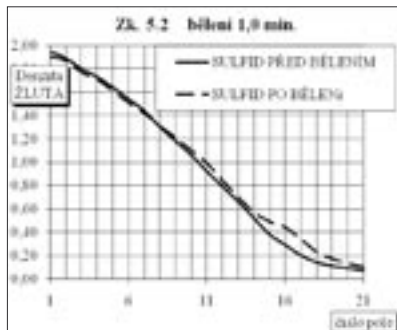
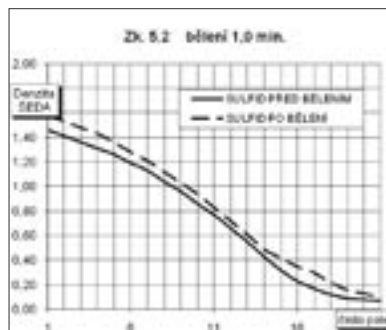
6001 5.1 bělení 0,5 min	Optické denzity / rozdíl (pokles %)									
	Ag PŘED	SULFID PŘED				SULFID PO				delta D šedá Sulfid PO - Ag PŘED
	6901 (Ag)	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %	D(ž) - D(š) %	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %	D(ž) - D(š) %	
1	1,49	1,43	1,93	0,50	25,91	1,57	1,91	0,34	17,80	0,08
2	1,44	1,39	1,87	0,48	25,67	1,54	1,85	0,31	16,76	0,10
3	1,42	1,35	1,81	0,46	25,41	1,49	1,78	0,29	16,29	0,07
4	1,31	1,29	1,69	0,40	23,67	1,42	1,76	0,34	19,32	0,11
5	1,25	1,25	1,61	0,36	22,36	1,37	1,62	0,25	15,43	0,12
6	1,17	1,18	1,53	0,35	22,88	1,28	1,50	0,22	14,67	0,11
7	1,07	1,11	1,40	0,29	20,71	1,19	1,39	0,20	14,39	0,12
8	0,98	1,03	1,29	0,26	20,10	1,09	1,26	0,17	13,40	0,11
9	0,89	0,94	1,17	0,23	19,66	1,00	1,14	0,14	12,28	0,11
10	0,79	0,86	1,05	0,19	18,10	0,90	1,02	0,12	11,76	0,11
11	0,70	0,76	0,92	0,16	17,39	0,79	0,89	0,10	11,24	0,09
12	0,60	0,66	0,79	0,13	16,45	0,68	0,76	0,08	10,53	0,08
13	0,49	0,56	0,66	0,10	15,15	0,57	0,63	0,06	9,52	0,08
14	0,40	0,45	0,52	0,07	13,46	0,46	0,51	0,05	9,02	0,06
15	0,30	0,34	0,40	0,06	15,00	0,35	0,39	0,04	10,26	0,05
16	0,22	0,26	0,30	0,06	16,67	0,28	0,32	0,04	12,50	0,06
17	0,16	0,18	0,21	0,03	14,29	0,22	0,26	0,04	15,38	0,06
18	0,11	0,13	0,15	0,02	13,33	0,18	0,20	0,02	10,00	0,07
19	0,09	0,10	0,11	0,01	9,09	0,15	0,16	0,01	6,25	0,06
20	0,07	0,08	0,09	0,01	11,11	0,12	0,13	0,01	7,69	0,05
21	0,06	0,07	0,08	0,01	12,50	0,10	0,10	0,00	0,00	0,04

D min	0,06	0,06	0,07
D max	1,49	1,43	1,93
S	21,92	22,36	22,74
G	0,61	0,62	0,78



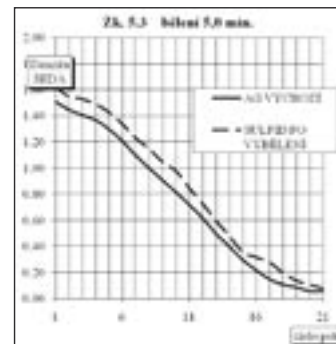
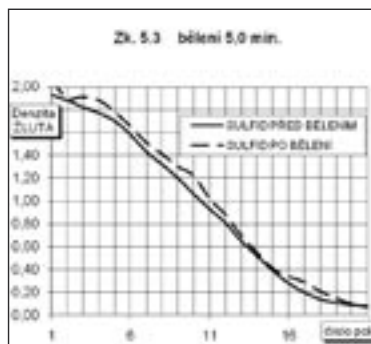
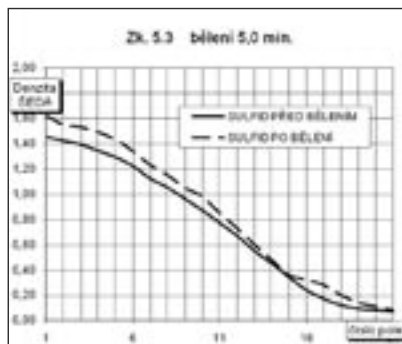
Tabulka 20: Vliv délky bělení (1 minuta) na změnu optických densit senzimetrických klínů, u nichž bylo obrazové Ag konvertováno na Ag₂S s použitím vývojký R.09 (1:20)

6002 5.2 bělení 1.0 min	Optické density / rozdíl / pokles [%]									
	Ag PŘED	SULFID PŘED				SULFID PO				delta D šedá Sulfid PO - Ag PŘED
	6002 (Ag)	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %	D(ž) - D(š) %		
1	1,51	1,46	1,95	0,49	25,13	1,58	1,91	0,33	17,28	0,07
2	1,45	1,41	1,89	0,48	25,40	1,53	1,87	0,34	18,18	0,08
3	1,39	1,36	1,80	0,44	24,44	1,48	1,77	0,29	16,38	0,09
4	1,33	1,31	1,73	0,42	24,28	1,43	1,71	0,28	16,37	0,10
5	1,26	1,26	1,64	0,38	23,17	1,36	1,61	0,25	15,53	0,10
6	1,17	1,19	1,54	0,35	22,73	1,28	1,51	0,23	15,23	0,11
7	1,09	1,13	1,44	0,31	21,53	1,21	1,42	0,21	14,79	0,12
8	0,99	1,04	1,30	0,28	20,00	1,12	1,31	0,19	14,50	0,13
9	0,90	0,96	1,18	0,22	18,64	1,03	1,21	0,18	14,88	0,13
10	0,80	0,85	1,06	0,20	18,87	0,94	1,10	0,16	14,55	0,14
11	0,70	0,77	0,92	0,15	16,30	0,83	0,99	0,16	16,16	0,13
12	0,60	0,66	0,79	0,13	16,46	0,72	0,84	0,12	14,29	0,12
13	0,49	0,55	0,66	0,11	16,67	0,61	0,70	0,09	12,66	0,12
14	0,38	0,43	0,52	0,09	17,31	0,49	0,57	0,08	14,04	0,11
15	0,29	0,32	0,38	0,06	15,79	0,42	0,49	0,07	14,29	0,13
16	0,21	0,23	0,29	0,06	20,69	0,35	0,44	0,09	20,45	0,14
17	0,15	0,17	0,20	0,03	15,00	0,30	0,34	0,04	11,76	0,15
18	0,10	0,12	0,14	0,02	14,29	0,22	0,23	0,01	4,35	0,12
19	0,08	0,09	0,11	0,02	18,18	0,16	0,17	0,01	5,88	0,08
20	0,07	0,08	0,09	0,01	11,11	0,13	0,13	0,00	0,00	0,06
21	0,06	0,07	0,07	0,00	0,00	0,10	0,10	0,00	0,00	0,04
D min	0,06	0,07	0,07			0,09	0,7			
D max	1,15	1,46	1,95			1,91	1,91			
S	21,54	21,83	22,49			23,94	23,93			
G	0,63	0,64	0,8			0,59	0,72			



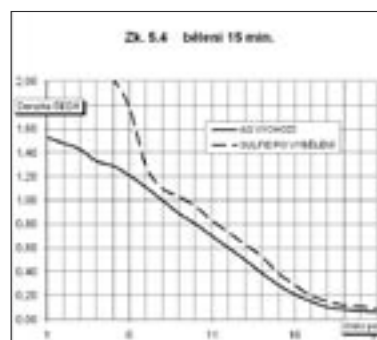
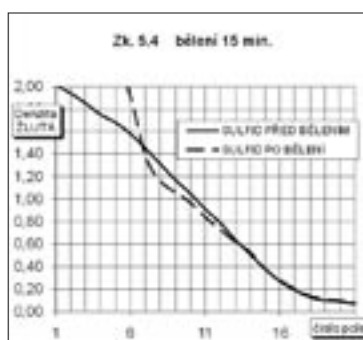
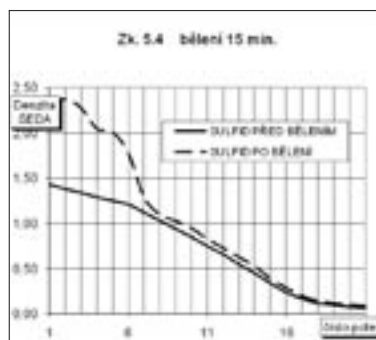
Tabulka 21: Vliv délky bělení (5 minut) na změnu optických densit senzimetrických klinů, u nichž bylo obrazové Ag konvertováno na Ag₂S s použitím vývojký R 09 (1:20)

6003 5.3 bělení 5 min	Optické density / rozdíly / pokles [%]									
	Ag PŘED	SULFID PŘED				SULFID PO				delta D šedá Sulfid PO - Ag PŘED
	6002 (Ag)	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %	D(š) - D(ž) %	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %	D(š) - D(ž) %	
1	1,51	1,45	1,93	0,48	24,87	1,62	2,05	0,43	20,98	0,11
2	1,45	1,42	1,88	0,46	24,47	1,55	1,90	0,35	18,42	0,10
3	1,41	1,39	1,82	0,43	23,63	1,53	1,91	0,38	19,90	0,12
4	1,37	1,34	1,77	0,43	24,29	1,49	1,88	0,39	20,74	0,12
5	1,30	1,29	1,70	0,41	24,12	1,43	1,78	0,35	19,66	0,13
6	1,21	1,22	1,58	0,36	22,78	1,34	1,65	0,31	18,79	0,13
7	1,10	1,12	1,43	0,31	21,68	1,23	1,51	0,28	18,54	0,13
8	1,00	1,05	1,32	0,27	20,45	1,15	1,41	0,26	18,44	0,15
9	0,91	0,96	1,20	0,24	20,00	1,05	1,30	0,25	19,23	0,14
10	0,82	0,87	1,06	0,19	17,92	0,98	1,22	0,24	19,67	0,16
11	0,72	0,77	0,93	0,16	17,20	0,85	1,02	0,17	16,67	0,13
12	0,62	0,67	0,81	0,14	17,28	0,73	0,88	0,15	17,05	0,11
13	0,50	0,55	0,65	0,10	15,38	0,60	0,70	0,10	14,29	0,10
14	0,40	0,45	0,52	0,07	13,46	0,48	0,55	0,07	12,73	0,08
15	0,30	0,34	0,39	0,05	12,82	0,36	0,41	0,05	12,20	0,06
16	0,22	0,24	0,28	0,04	14,29	0,32	0,34	0,02	5,88	0,10
17	0,15	0,17	0,20	0,03	15,00	0,28	0,29	0,01	3,45	0,13
18	0,11	0,12	0,14	0,02	14,29	0,20	0,21	0,01	4,76	0,09
19	0,09	0,09	0,11	0,02	18,18	0,14	0,15	0,01	6,67	0,05
20	0,06	0,08	0,09	0,01	11,11	0,11	0,10	-0,01	-10,00	0,05
21	0,06	0,07	0,08	0,01	12,50	0,08	0,07	-0,01	-14,29	0,02
D min	0,06	0,07	0,07			0,08	0,09			
D max	1,51	1,45	1,96			1,62	2,05			
S	21,6	21,83	22,52			23,78	23,86			
G	0,63	0,65	0,81			0,63	0,81			



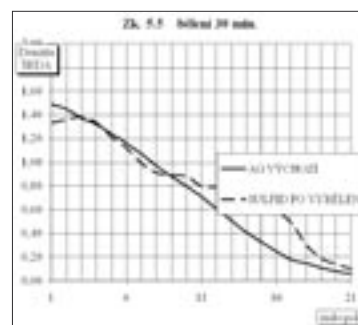
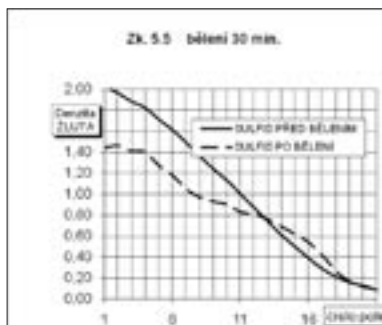
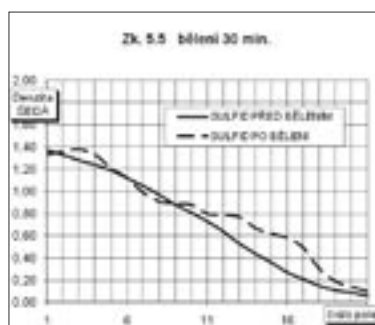
Tabulka 22: Vliv délky bělení (15 minut) na změnu optických densit senzimetrických klinů, u nichž bylo obrazové Ag konvertováno na Ag₂S s použitím vývojký R.09 (1:20)

6004 5.4 bělení 15 min	Optické density / rozdíl /pokles [%]									
	Ag PŘED	SULFID PŘED				SULFID PO				delta D šedá Sulfid PO - Ag PŘED
	6002 (Ag)	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š) %			
1	1,53	1,43	2,01	0,58	28,86	2,33	2,64	0,31	11,74	0,80
2	1,48	1,38	1,94	0,56	28,87	2,37	2,58	0,21	8,14	0,89
3	1,43	1,34	1,85	0,51	27,57	2,28	2,46	0,18	7,32	0,85
4	1,33	1,29	1,75	0,48	26,29	2,05	2,30	0,25	10,87	0,72
5	1,29	1,25	1,68	0,43	25,60	2,01	2,23	0,22	9,87	0,72
6	1,21	1,21	1,58	0,37	23,42	1,78	1,91	0,13	6,81	0,57
7	1,11	1,12	1,45	0,33	22,76	1,29	1,38	0,09	6,52	0,18
8	1,00	1,03	1,31	0,28	21,37	1,10	1,16	0,06	5,17	0,10
9	0,89	0,94	1,17	0,23	19,86	1,03	1,06	0,03	2,83	0,14
10	0,80	0,85	1,05	0,20	19,05	0,95	0,97	0,02	2,06	0,15
11	0,70	0,75	0,91	0,16	17,58	0,83	0,84	0,01	1,19	0,13
12	0,60	0,66	0,79	0,13	16,46	0,73	0,73	0,00	0,00	0,13
13	0,50	0,55	0,64	0,09	14,06	0,63	0,62	-0,01	-1,61	0,13
14	0,39	0,45	0,51	0,06	11,76	0,53	0,53	0,00	0,00	0,14
15	0,29	0,34	0,38	0,04	10,53	0,39	0,38	-0,01	-2,63	0,10
16	0,21	0,24	0,27	0,03	11,11	0,29	0,28	-0,01	-3,57	0,08
17	0,15	0,17	0,19	0,02	10,53	0,20	0,20	0,00	0,00	0,05
18	0,10	0,12	0,13	0,01	7,89	0,15	0,14	-0,01	-7,14	0,05
19	0,08	0,10	0,10	0,00	0,00	0,12	0,11	-0,01	-9,09	0,04
20	0,07	0,08	0,09	0,01	11,11	0,11	0,10	-0,01	-10,00	0,04
21	0,06	0,07	0,07	0,00	0,00	0,09	0,08	-0,01	-12,50	0,03
D min	0,06	0,07	0,07			0,09	0,08			
D max	1,53	1,44	2,01			2,37	2,64			
S	21,36	21,57	22,05			21,98	22,05			
G	0,64	0,64	0,82			0,67	0,71			



Tabulka 23: Vliv délky bělení (30 minut) na změnu optických densit senzimetrických klínů, u nichž bylo obrazové Ag konvertováno na Ag₂S s použitím vřivojky R 09 (1:20)

3002 5.5 bělení 30 min	Optické density / rozdíl /pokles [%]									
	Ag PŘED	SULFID PŘED				SULFID PO				delta Dšedá Sulfid PO - Ag PŘED
		D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š)	D(ž) - D(š) %	D šedá	D žlutá	D(ž) - D(š)	D(ž) - D(š) %	
1	1,49	1,37	2,02	0,65	32,18	1,33	1,44	0,11	7,84	-0,16
2	1,45	1,33	1,96	0,63	32,14	1,36	1,46	0,10	6,85	-0,09
3	1,37	1,28	1,88	0,60	31,91	1,38	1,41	0,03	2,13	0,01
4	1,32	1,24	1,82	0,58	31,87	1,33	1,40	0,07	5,00	0,01
5	1,24	1,19	1,71	0,52	30,41	1,21	1,27	0,06	4,72	-0,03
6	1,16	1,12	1,61	0,49	30,43	1,12	1,18	0,06	5,08	-0,04
7	1,07	1,05	1,49	0,44	29,53	0,99	1,05	0,06	5,71	-0,08
8	0,97	0,97	1,36	0,39	28,68	0,91	0,97	0,06	6,19	-0,06
9	0,88	0,88	1,24	0,36	29,03	0,89	0,93	0,04	4,30	0,01
10	0,80	0,81	1,13	0,32	28,32	0,88	0,90	0,02	2,22	0,08
11	0,71	0,73	1,00	0,27	27,00	0,80	0,83	0,03	3,61	0,09
12	0,61	0,64	0,87	0,23	26,44	0,79	0,81	0,02	2,47	0,18
13	0,51	0,53	0,74	0,21	28,38	0,77	0,76	-0,01	-1,32	0,26
14	0,41	0,44	0,61	0,17	27,87	0,67	0,69	0,02	2,90	0,26
15	0,33	0,36	0,50	0,14	28,00	0,62	0,62	0,00	0,00	0,29
16	0,25	0,27	0,39	0,12	30,77	0,58	0,54	-0,04	-7,41	0,33
17	0,18	0,21	0,29	0,08	27,59	0,49	0,42	-0,07	-16,67	0,31
18	0,15	0,15	0,21	0,06	29,91	0,30	0,27	-0,03	-11,11	0,15
19	0,11	0,11	0,16	0,05	31,25	0,19	0,17	-0,02	-11,76	0,08
20	0,08	0,09	0,13	0,04	30,77	0,14	0,12	-0,02	-16,67	0,06
21	0,06	0,06	0,09	0,03	33,33	0,10	0,09	-0,01	-11,11	0,04
D min	0,06	0,05	0,06			0,10	0,09			
D max	1,49	1,37	2,02			1,38	1,46			
S	23,94	23,43	24,84			24,63	24,46			
G	0,51	0,54	0,72			0,51	0,53			



2.2.3 Dichromanový proces I

V experimentu byl ověřován postup na základě literatury:

Zdroj: Jesper Stub Johnson, National Museum of Denmark, Dept. of Conservation, P.O.Box 260, DK-2800 Lyngby, Denmark; (Journal of Imaging Science and Technology; 36, No.1, 56, Jan/Feb 1992).

Obraz je vybělen kyselým roztokem dichromanu draselného a re-vyvolán v amidolové vývojce.

Dichromanový proces I			
1.	Dichromanová bělicí lázeň I		2 min
	K ₂ Cr ₂ O ₇	20,0 g	25,0 g*
	HCl konc.	20,0 g	25,0 g*
	voda do	1000,0 ml	
2.	Praní		5 min
4.	Expozice světlem		do nachového zbarvení AgCl
5.	Re – vyvolání		2 min.
	Amidolová vývojka složení:		
	Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O	28,0 g	
	amidol (C ₆ H ₃ .OH.(N-H ₂) ₂ .H ₂ O)	6,0 g	
	KBr	1,4 g	
	voda do	1000,0 ml	
6.	Praní		20 min.
7.	Sušení		...

* Pozn.: Navážky doporučené Krejčí Antonín: *Techniky ošetření a uchování archivních fotografických záznamů; Ochrana fotografických sbírek, České Foto, Praha 1998.*

Testy na materiálu T-Max: mírný nárůst denzit

Testy na starých materiálech: zjevně uspokojivé výsledky

Termostátové stárnutí: stabilita srovnatelná s původními negativy.

2.2.3.1 Praktická část

Prostřednictvím provedených praktických zkoušek byl studován:

- vliv délky bělení při kompletním ošetření vzorků upraveným dichromanovým procesem I na změnu denzit obrazu tvořeného stříbrem (AA1 až AA5);
- vliv délky bělení při kompletním ošetření vzorků upraveným dichromanovým procesem I na změnu denzit obrazu tvořeného sulfidem stříbrným (SS1 až SS5),
- kinetiku konverse sulfidu stříbrného prostřednictvím dichromanového bělicího roztoku I (SS 11 až SS 15) ,
- vliv délky bělení na detailometrické vlastnosti obrazu tvořeného stříbrem a sulfidem stříbrným.

Re-vyvolání bylo prováděno vzhledem k obtížné dostupnosti amidolu a s přihlédnutím k dobrým výsledkům v předešlých testech¹ vývojkou Foma R09.

¹ viz. protokol CuCl₂ bělicí lázeň Kodak

2.2.3.1.1 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu I na změnu obrazových denzit tvořených stříbrem

(Vzorky: AA 1 až AA 5)

Postup

Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány senzitometrické klíny, vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C), ustáleny (Fomafix 1+4/5 minut/20°C) a vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min/12±3°C) a volně usušeny.

Byly změřeny optické denzity vzorků (před ošetřením).

Poté byly vzorky ošetřeny dichromanovou bělicí lázní následujícím způsobem

Dichromanový bělicí proces I (Obraz tvořený Ag)			
1.	Předepraní	AA 1- 5	5 min./15°C
2.	Bělení	AA 1	1 min./20°C
		AA 2	2 min./20°C
		AA 3	5 min./20°C
		AA 4	15 min./20°C
		AA 5	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z vodovodního řádu a současná reexpoze UV žárovkou (nachové zbarv.)	AA 1- 5	15 min./ 12±3°C
4.	Vyvolávání Foma R09 (1+20)	AA 1- 5	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou (z řádu)	AA 1- 5	30 min./ 12±3°C

Složení bělicí lázně:

Dichromanový bělicí roztok (I)		
K ₂ Cr ₂ O ₇	20,0 g	
HCl konc.	20,0 g	(17,0 ml)
voda do	1000,0 ml	

Hodnocení

U ošetřených klínů byly změřeny optické denzity a porovnány s výchozími vzorky – viz Příloha 1/1 a 1/2.

Z porovnání změny optických denzit vzorků před a po ošetření je zřejmé, že vlivem bělení dochází v oblastech středních denzit k nepatrnému nárůstu. Tento nárůst je však tak malý, že hraničí s chybou měření a lze je považovat za zanedbatelný. Při extrémně dlouhém bělení (30 min) potom dochází k poklesu denzit v oblasti vyšších hodnot.

2.2.3.1.2 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu I na změnu obrazových denzit tvořených Ag₂S

(Vzorky: SS 1 až SS 5).

Postup

Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány senzi-

tometrické klíny, vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C), ustáleny (Fomafix 1+4/5 minut/20°C) a vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min./ 12±3°C).

Obrazové stříbro, které tvořilo záznam na standardním senzito-metrickém klínu, bylo zkonvertováno sirným tónovačem na sulfid stříbrný:

Konverze Ag na Ag ₂ S			
1.	Praní		5 min/20°C
2.	Lázeň A - bělení		4 min/20°C
	ferrikyanid draselný	3,2 g	
	bromid draselný	3,2 g	
	voda do	2000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě		30 min/12±3°C
4.	Lázeň B - tónování		4 min/20°C
	uhličitan draselný	60,0 g	
	bromid draselný	5,0 g	
	thiomočovina	2,0 g	
	voda do	2000,0 ml	
5.	Praní		30 min/12±3°C
6.	Sušení (volné)		.../20°C

Takto připravené vzorky – SS 1 až SS 5 - byly ošetřeny stejným způsobem jako předešlé (AA1 až AA5):

Dichromanový bělicí proces I (Obraz tvořený Ag ₂ S)			
1.	Předepraní	SS 1- 5	5 min./15°C
2.	Bělení	SS 1	1 min. /20°C
		SS 2	2 min./20°C
		SS 3	5 min./20°C
		SS 4	15 min./20°C
		SS 5	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z vodovodního řádu a současná reexpozice UV žárovkou (nachové zbarv.)	SS 1- 5	15 min./ 12±3°C
4.	Vyvolávání Foma R09 (1+20)	SS 1- 5	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou z řádu	SS 1- 5	30 min./ 12±3°C

Složení bělicí lázně je totožné jako u vzorků AA1 až AA5.

Hodnocení

U ošetřených klínů byly změřeny optické denzity a porovnány s výchozími vzorky – viz Příloha 2/1a 2/2.

Z porovnání změny optických denzit vzorků před a po ošetření je zřejmé, že dochází k proporcionálnímu zeslabování hustot negativů. Pokles denzit je úměrný době bělení. Při bělení po dobu 1-2 minuty je změna denzit zanedbatelná a nepřevyšuje chybu měření, při 5 minutách bělení dosahuje pokles denzit 5-6% a při dobách 15 minut a delších dosahuje pokles maximálních denzit 15-16%.

2.2.3.1.3 Kinetika bělení senzimetrických klínů, jejichž obraz byl tvořen sulfidem stříbrným

(Vzorky: SS 11 až SS 15)

Postup

Vzorky byly připraveny stejným způsobem jako v předešlých zkouškách. Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány senzimetrické klíny, vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C), ustáleny (Fomafix 1+4/5 minut/20°C) a vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min./12±3°C). Obrazové stříbro, které tvořilo záznam na standardním senzimetrickém klínu, bylo zkonvertováno sirným tónovačem na sulfid stříbrný.

U všech vzorků byly změřeny optické denzity.

Vzorky byly podrobeny bělení a následně ustáleny kyselým ustalovačem:

Dichromanový bělicí proces I (Obraz tvořený Ag ₂ S)			
1.	Předepraní	SS 11-15	5 min./12±3°C
2.	Bělení	SS 11	1 min./20°C
		SS 12	2 min./20°C
		SS 13	5 min./20°C
		SS 14	15 min./20°C
		SS 15	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z řádu	SS 11-15	15 min./12±3°C
4.	Ustalování (kys. ustalovač)	SS 11-15	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou z řádu	SS 11-15	30 min./12±3°C

Pozn.: Při posuzování těchto výsledků (stejně jako i předešlých) je nutné brát v úvahu, že ve zkoumaných vzorcích byl obsažen sulfid stříbrný v masivním (100%) zastoupení a v krystalické podobě, která není srovnatelná s koloidní formou, přítomnou v reálných ustátnutých materiálech. Tuto skutečnost je třeba zohlednit při provádění testů na reálně ustátnutých vzorcích.

Hodnocení

U ošetřených vzorků byly opět proměřovány optické denzity - viz Přílohy: 3/1; 3/2 a 3/3.

Porovnáním kinetik bělení bylo zjištěno, že při kratších dobách bělení (1 až 2 minuty) dochází ke konverzi sulfidu v zanedbatelné míře a to rovnoměrně jak ve vysokých, tak i v nízkých oblastech obrazových denzit. K masivnější konverzi dochází až při bělení po dobu 5 minut. Tato konverze má proporcionální charakter a v oblasti nejdůležitějších obrazových denzit (0,4-2,0) dosahuje přibližně 40%. Při bělení 15 minut a delším je dosaženo téměř totální konverze, při níž je sulfid vybělen z cca 90 až 95%.

2.2.3.1.4 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu I na změnu rozlišovací schopnosti

Vzorky:

obraz tvořen stříbrem - RA 1 až 5; RA 0 neošetřený vzorek;

obraz tvořen sulfidem stříbrným - RS 1 až 5; RS 0 neošetřený vzorek.

Postup

Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány obrazce pro stanovení detailometrických vlastností materiálu. Tyto vzorky byly vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C), ustáleny (Fomafix

1+4/5 minut/20°C) a vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min./12±3°C).

U vzorků RS 0 a RS 6 až RS 10 bylo obrazové stříbro, které tvořilo záznam, zkonvertováno sirtým tónovačem na sulfid stříbrný.

Konverze Ag na Ag ₂ S (RS 0 a RS 1 až RS 5)			
1.	Praní		5 min/12±3°C
2.	Lázeň A - bělení		4 min/20°C
	ferrikyanid draselný	3,2 g	
	bromid draselný	3,2 g	
	voda do	2000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě		30 min/12±3°C
4.	Lázeň B - tónování		4 min/20°C
	uhličitan draselný	60,0 g	
	bromid draselný	5,0 g	
	thiomočovina	2,0 g	
	voda do	2000,0 ml	
5.	Praní		30 min/12±3°C
6.	Sušení (volně)		.../20°C

Takto připravené vzorky byly ošetřeny následujícím způsobem:

Dichromanový bělicí proces I (Rozlišovací schopnost)				
1.	Předepření	RA 1-5	RS 1 - 5	5 min./ 12±3°C
2.	Bělení	RA 1	RS 1	1 min. /20°C
		RA 2	RS 2	2 min./20°C
		RA 3	RS 3	5 min./20°C
		RA 4	RS 4	15 min./20°C
		RA 5	RS 5	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z vodovodního řádu a současná reexpozice UV žárovkou (nachové zbarvy)	RA 1-5	RS 1 - 5	15 min./ 12±3°C
4.	Vyvolávání Forma R09 (1+20)	RA 1-5	RS 1 - 5	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou z řádu	RA 1-5	RS 1 - 5	30 min./ 12±3°C

Vzorky RS 0 a RA 0 nebyly ošetřeny.

Hodnocení

Vliv délky bělení v průběhu ošetření dichromanovým bělicím procesem I na detailometrické vlastnosti vzorků byl hodnocen pomocí optického mikroskopu – viz příloha RA 1 až 5.tif a příloha RS 1 až 5.tif.

Bylo zjištěno, že v případě obrazu, tvořeného stříbrem (vzorky RA) je při krátkých dobách bělení patrný nárůst rozlišovací schopnosti.

S prodlužující dobou tento nárůst ustupuje – při bělení 15 minut je rozlišovací schopnost ošetřeného a neošetřeného vzorku srovnatelná. Dalším prodlužováním doby bělení dochází k poklesu rozlišovací schopnosti.

U vzorků, jejichž obraz je tvořen sulfidem stříbrným, dochází během bělení ke snižování rozlišovací schopnosti úměrně době bělení. Při bělení 1 a 2 minuty není ještě pokles postřehnutelný, při dobách bělení 5 minut a delších již dochází k výraznému poklesu rozlišovací schopnosti.

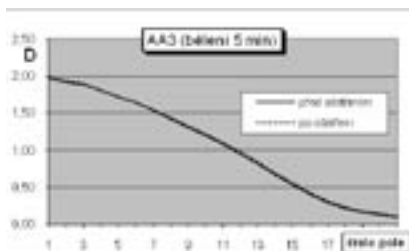
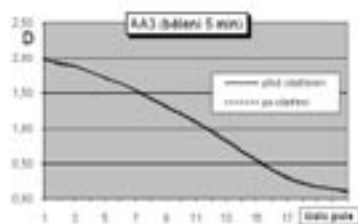
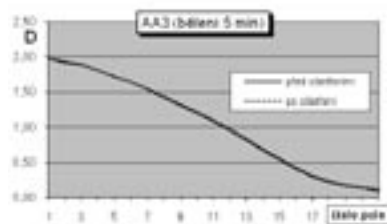
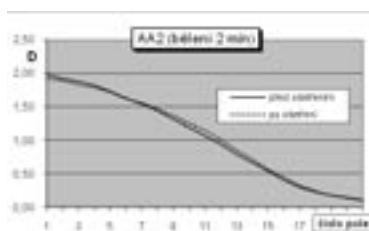
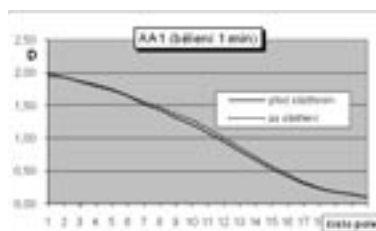
Uvedené výsledky korespondují se změnami obrazových denzit (resp. gradace) v závislosti na délce bělení, které byly studovány v předchozích zkouškách (viz. kap. 3.3.1.1 a 3.3.1.2).

Přílohy:

Příloha k 2.2.3.1.1 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu I na změnu obrazových denzit tvořených stříbrem

Tabulka 24: Vliv délky bělení (1 – 30 minut) v průběhu dichromanového procesu I na denzity obrazu tvořeného stříbrem

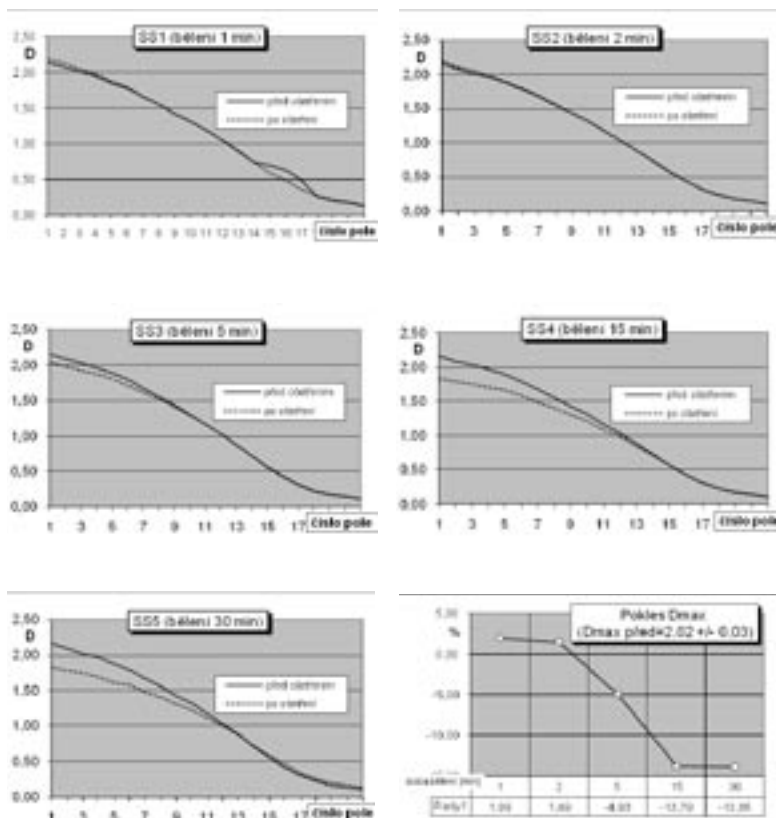
čís.	AA 1			AA 2			AA 3			AA 4			AA 5		
	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD
1	1,98	1,94	-0,04	1,98	1,92	-0,06	1,98	1,99	0,01	1,99	1,99	0,00	1,99	1,72	-0,27
2	1,93	1,93	0,00	1,92	1,89	-0,03	1,92	1,94	0,02	1,92	1,92	0,00	1,93	1,88	-0,25
3	1,86	1,87	0,01	1,88	1,83	-0,05	1,89	1,90	0,01	1,88	1,88	0,00	1,89	1,66	-0,23
4	1,79	1,82	0,03	1,82	1,79	-0,03	1,81	1,81	0,00	1,80	1,81	0,01	1,82	1,61	-0,21
5	1,73	1,75	0,02	1,73	1,72	-0,01	1,72	1,72	0,00	1,73	1,73	0,00	1,74	1,59	-0,15
6	1,64	1,65	0,01	1,63	1,62	-0,01	1,65	1,65	0,00	1,63	1,65	0,02	1,64	1,56	-0,08
7	1,52	1,56	0,04	1,54	1,56	0,02	1,54	1,55	0,01	1,53	1,55	0,02	1,54	1,49	-0,05
8	1,43	1,48	0,05	1,44	1,47	0,03	1,42	1,44	0,02	1,42	1,46	0,04	1,43	1,41	-0,02
9	1,31	1,36	0,05	1,32	1,37	0,05	1,31	1,33	0,02	1,31	1,34	0,03	1,31	1,30	-0,01
10	1,21	1,28	0,07	1,20	1,26	0,06	1,20	1,22	0,02	1,19	1,22	0,03	1,20	1,21	0,01
11	1,08	1,15	0,07	1,07	1,15	0,08	1,08	1,10	0,02	1,07	1,11	0,04	1,07	1,08	0,01
12	0,96	1,02	0,07	0,95	1,02	0,07	0,96	0,98	0,03	0,95	0,98	0,03	0,94	0,96	0,02
13	0,80	0,86	0,06	0,80	0,86	0,06	0,81	0,84	0,03	0,81	0,84	0,03	0,79	0,82	0,03
14	0,67	0,72	0,05	0,67	0,72	0,05	0,67	0,69	0,02	0,66	0,68	0,02	0,66	0,68	0,02
15	0,53	0,57	0,04	0,54	0,57	0,03	0,53	0,56	0,03	0,54	0,58	0,04	0,52	0,54	0,02
16	0,42	0,45	0,03	0,41	0,45	0,04	0,41	0,43	0,02	0,41	0,44	0,03	0,39	0,40	0,01
17	0,31	0,33	0,02	0,30	0,33	0,03	0,30	0,32	0,02	0,30	0,32	0,02	0,28	0,28	0,00
18	0,23	0,24	0,01	0,23	0,24	0,01	0,22	0,24	0,02	0,22	0,24	0,02	0,21	0,21	0,00
19	0,18	0,18	0,00	0,18	0,18	0,00	0,17	0,18	0,01	0,17	0,19	0,02	0,17	0,16	-0,01
20	0,15	0,14	-0,01	0,15	0,14	-0,01	0,14	0,15	0,01	0,15	0,15	0,00	0,14	0,13	-0,01
21	0,10	0,10	0,00	0,11	0,10	-0,01	0,10	0,12	0,02	0,11	0,11	0,00	0,11	0,11	0,00



Příloha k 2.2.3.1.2 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu I na změnu obrazových denzit tvořených Ag₂S

Tabulka 25: Vliv délky bělení (1 – 30 min) v průběhu dichromanového procesu I na denzitu obrazu tvořeného Ag₂S

čís.	SS 1			SS 2			SS 3			SS 4			SS 5		
	pole	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po
1	2.14	2.19	0.05	2.15	2.19	0.04	2.16	2.04	-0.12	2.16	1.83	-0.33	2.16	1.82	-0.34
2	2.07	2.13	0.06	2.07	2.10	0.03	2.09	1.98	-0.11	2.08	1.79	-0.29	2.10	1.78	-0.32
3	2.01	2.05	0.04	2.02	2.05	0.03	2.03	1.93	-0.10	2.03	1.75	-0.28	2.02	1.74	-0.28
4	1.95	1.98	0.03	1.96	1.98	0.02	1.97	1.88	-0.09	1.97	1.70	-0.27	1.97	1.69	-0.28
5	1.86	1.88	0.02	1.88	1.89	0.01	1.89	1.81	-0.08	1.89	1.66	-0.23	1.88	1.61	-0.27
6	1.78	1.80	0.02	1.78	1.80	0.02	1.80	1.72	-0.08	1.79	1.58	-0.21	1.79	1.58	-0.21
7	1.66	1.66	0.00	1.67	1.68	0.01	1.68	1.62	-0.06	1.67	1.48	-0.19	1.67	1.48	-0.19
8	1.55	1.55	0.00	1.55	1.56	0.01	1.56	1.53	-0.03	1.55	1.40	-0.15	1.56	1.41	-0.15
9	1.42	1.42	0.00	1.43	1.43	0.00	1.44	1.41	-0.03	1.42	1.30	-0.12	1.43	1.31	-0.12
10	1.32	1.32	0.00	1.31	1.31	0.00	1.31	1.30	-0.01	1.31	1.21	-0.10	1.32	1.23	-0.09
11	1.18	1.18	0.00	1.17	1.17	0.00	1.16	1.16	0.00	1.17	1.09	-0.08	1.18	1.11	-0.07
12	1.05	1.05	0.00	1.04	1.04	0.00	1.03	1.03	0.00	1.04	0.99	-0.05	1.03	1.00	-0.03
13	0.91	0.90	-0.01	0.89	0.89	0.00	0.88	0.88	0.00	0.89	0.85	-0.04	0.88	0.87	-0.01
14	0.74	0.74	0.00	0.74	0.73	-0.01	0.72	0.72	0.00	0.73	0.71	-0.02	0.71	0.72	0.01
15	0.69	0.59	-0.10	0.58	0.57	-0.01	0.56	0.56	0.01	0.57	0.57	0.00	0.56	0.59	0.03
16	0.62	0.48	-0.14	0.44	0.44	0.00	0.43	0.44	0.01	0.43	0.43	0.00	0.41	0.45	0.04
17	0.49	0.36	-0.13	0.32	0.32	0.00	0.31	0.32	0.01	0.31	0.32	0.01	0.30	0.33	0.03
18	0.25	0.26	0.01	0.24	0.23	-0.01	0.22	0.23	0.01	0.23	0.23	0.00	0.22	0.25	0.03
19	0.20	0.21	0.01	0.18	0.18	0.00	0.17	0.18	0.01	0.17	0.18	0.01	0.16	0.20	0.04
20	0.17	0.18	0.01	0.15	0.15	0.00	0.14	0.15	0.01	0.14	0.15	0.01	0.13	0.17	0.04
21	0.12	0.13	0.01	0.11	0.11	0.00	0.12	0.11	-0.01	0.10	0.11	0.01	0.11	0.13	0.02

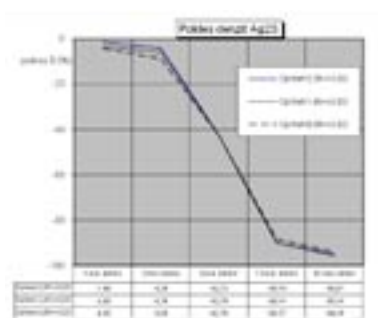
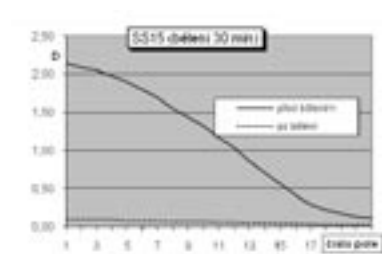
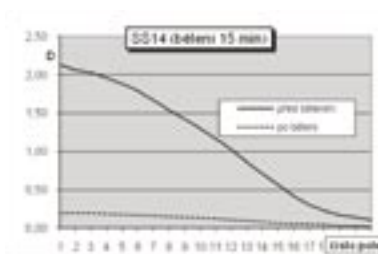
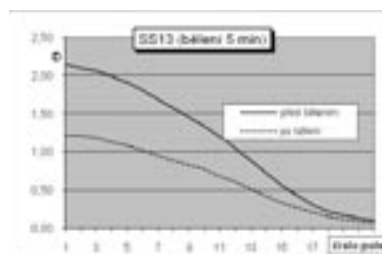
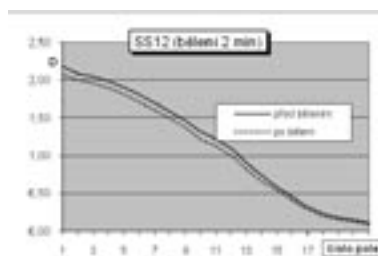
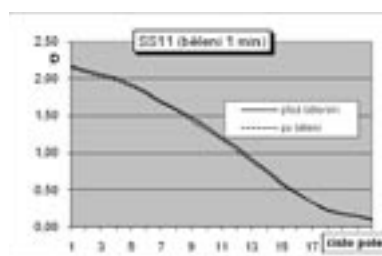


D pův.=2,02+/-0,03		
blečení [min]		delta%
SS1	1	1,99
SS2	2	1,49
SS3	5	-4,93
SS4	15	-13,79
SS5	30	-13,86

Příloha k 2.2.3.1.3 Kinetika bělení senzimetrických klínů, jejichž obraz byl tvořen sulfidem stříbrným

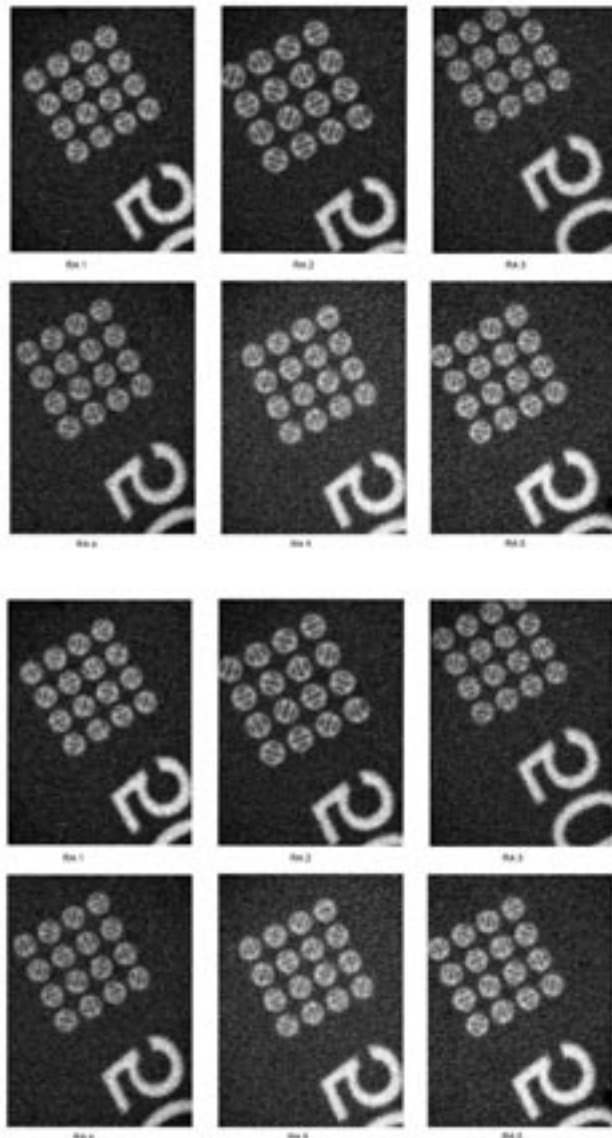
Tabulka 26: Kinetika bělení sulfidu stříbrného

čís.	SS 11			SS 12			SS 13			SS 14			SS 15		
	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD
1	2.17	2.15	-0.02	2.17	2.07	-0.10	2.15	1.21	-0.94	2.13	0.20	-1.93	2.14	0.09	-2.05
2	2.11	2.09	-0.02	2.08	2.00	-0.08	2.10	1.21	-0.89	2.08	0.20	-1.86	2.09	0.09	-2.00
3	2.06	2.03	-0.03	2.05	1.96	-0.09	2.06	1.18	-0.88	2.02	0.20	-1.82	2.05	0.09	-1.96
4	2.01	1.98	-0.03	1.98	1.89	-0.09	1.99	1.13	-0.86	1.98	0.19	-1.77	1.98	0.09	-1.89
5	1.92	1.89	-0.03	1.90	1.81	-0.09	1.91	1.09	-0.82	1.88	0.18	-1.70	1.90	0.08	-1.82
6	1.82	1.79	-0.03	1.80	1.70	-0.10	1.81	1.02	-0.79	1.79	0.17	-1.62	1.80	0.08	-1.72
7	1.70	1.67	-0.03	1.69	1.60	-0.09	1.69	0.95	-0.74	1.67	0.16	-1.51	1.69	0.08	-1.61
8	1.59	1.57	-0.02	1.59	1.50	-0.09	1.58	0.89	-0.69	1.54	0.15	-1.39	1.55	0.07	-1.48
9	1.48	1.43	-0.05	1.46	1.37	-0.09	1.45	0.83	-0.62	1.42	0.14	-1.28	1.44	0.07	-1.37
10	1.36	1.31	-0.05	1.32	1.22	-0.10	1.34	0.77	-0.57	1.30	0.13	-1.17	1.31	0.07	-1.24
11	1.21	1.18	-0.03	1.22	1.13	-0.09	1.20	0.68	-0.52	1.16	0.12	-1.04	1.17	0.06	-1.11
12	1.08	1.03	-0.05	1.10	1.00	-0.10	1.05	0.61	-0.44	1.03	0.11	-0.92	1.04	0.06	-0.98
13	0.92	0.88	-0.04	0.90	0.82	-0.08	0.89	0.51	-0.38	0.86	0.10	-0.76	0.86	0.05	-0.81
14	0.76	0.73	-0.03	0.74	0.66	-0.08	0.73	0.42	-0.31	0.71	0.08	-0.63	0.71	0.05	-0.66
15	0.60	0.57	-0.03	0.59	0.54	-0.05	0.56	0.33	-0.23	0.56	0.06	-0.50	0.56	0.04	-0.52
16	0.48	0.44	-0.02	0.45	0.41	-0.04	0.43	0.27	-0.16	0.42	0.05	-0.37	0.42	0.04	-0.38
17	0.33	0.33	0.00	0.32	0.29	-0.03	0.31	0.21	-0.10	0.30	0.05	-0.25	0.29	0.03	-0.26
18	0.24	0.22	-0.02	0.23	0.20	-0.03	0.22	0.15	-0.07	0.22	0.04	-0.18	0.22	0.02	-0.20
19	0.18	0.17	-0.01	0.18	0.15	-0.03	0.17	0.12	-0.05	0.17	0.03	-0.14	0.17	0.02	-0.15
20	0.15	0.14	-0.01	0.15	0.13	-0.02	0.14	0.09	-0.05	0.14	0.03	-0.11	0.13	0.02	-0.11
21	0.11	0.09	-0.02	0.11	0.09	-0.02	0.10	0.07	-0.03	0.11	0.02	-0.09	0.11	0.02	-0.09



Bělení [min]	Pokles D [%]		
	D=2,00+/- 0,03	D=1,45+/- 0,03	D=0,89+/- 0,03
1 min. bělení	-1,46	-3,38	-4,35
2 min. bělení	-4,39	-6,16	-8,89
5 min. bělení	-42,72	-42,76	-42,70
15 min. bělení	-90,10	-90,14	-88,37
30.min. bělení	-95,61	-95,14	-94,19

Příloha k 2.2.3.1.4 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu I na změnu rozlišovací schopnosti



2.2.4 Dichromanový proces II

V experimentu byl ověřován postup na základě literatury:

Jesper Stub Johnson, National Museum of Denmark, Dept. of Conservation, P.O.Box 260, DK-2800 Lyngby, Denmark; (Journal of Imaging Science and Technology; 36, No.1, 56 (Jan/Feb 1992)).

Obraz je vybělen kyselým roztokem dichromanu draselného na AgBr/Cl. Z důvodu zeslabení skvrn je zavedena lázeň SnCl₂ a negativ je následně opět re-vyvolán.

Dichromanový proces II (s použitím SnCl ₂)			
1.	Dichromanová bělicí lázeň		2 min
	K ₂ Cr ₂ O ₇	20,0 g	
	HCl konc.	14,0 g	
	KBr	8,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
2.	Praní		6 min
3.	SnCl ₂ lázeň		10 min
	SnCl ₂	g	
	voda do	1000,0 ml	
4.	Praní		6 min
5.	Re - vyvolání		2 min.
	Orwo 80:		
	Metol	2,5 g	
	Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	50,0 g	
	K ₂ CO ₃	60,0 g	
	KBr	4,0 g	
	voda do	1000,0 ml	
6.	Praní		30 min.
7.	Sušení		...

Testy na materiálu T-Max: mírný nárůst denzit

Testy na starých materiálech: způsobuje žluté skvrny

Termostátové stárnutí: stabilita srovnatelná s původními negativy.

Praktická část

Prostřednictvím provedených praktických zkoušek byl studován:

– vliv délky bělení při kompletním ošetření vzorků upraveným dichromanovým procesem II na změnu denzit obrazu tvořeného stříbrem (AA6 až AA10);

– vliv délky bělení při kompletním ošetření vzorků upraveným dichromanovým procesem II na změnu denzit obrazu tvořeného sulfidem stříbrným (SS6 až SS10),

– kinetiku konverze sulfidu stříbrného prostřednictvím dichromanového bělicího roztoku II (SS 11 až SS 15);

– vliv délky bělení na detailometrické vlastnosti obrazu tvořeného stříbrem a sulfidem stříbrným.

Pozn.:

Oproti předešlému postupu - dichromanovému procesu I – je zde v bělicí lázni přítomen bromid. S ohledem na součiny rozpustnosti AgBr a AgCl (které se liší o tři řády) se dá předpokládat, že produktem konverze je bromid stříbrný či směsný chlorid/bromid stříbrný.

Vzhledem k problematické přípravě roztoku chloridu cínatého, který s největší pravděpodobností plní úlohu „chemické reexpozice“, byla tato lázeň v praktických zkouškách vypuštěna a nahrazena expozicí UV světlem v průběhu praní.

Amidolová vývojka byla, stejně jako v předešlých testech, nahrazena komerční vývojkou Foma R09.

2.2.4.1.1 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu II na změnu obrazových denzit tvořených stříbrem

(Vzorky: AA 6 až AA 10)

Postup

Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány senzitometrické klíny, vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C), ustáleny (Fomafix (1+4)/5 minut/20°C), vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min/12±3°C) a volně usušeny.

Byly změřeny optické denzity vzorků (před ošetřením).

Poté byly vzorky ošetřeny dichromanovou bělicí lázní následujícím způsobem:

Dichromanový bělicí proces II (Obraz tvořený Ag)			
1.	Předepraní	AA 6-10	5 min./15°C
2.	Bělení	AA 6	1 min./20°C
		AA 7	2 min./20°C
		AA 8	5 min./20°C
		AA 9	15 min./20°C
		AA 10	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z vodovodního řádu a současná reexpozice UV žárovkou (nachové zbarv.)	AA 6-10	15 min./ 12±3°C
4.	Vyvolávání Foma R09 (1+20)	AA 6-10	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou (z řádu)	AA 6-10	30 min./ 12±3°C

Složení bělicí lázně:

Dichromanový bělicí roztok (II)		
K ₂ Cr ₂ O ₇	20,0 g	
HCl konc.	14,0 g	(12,7 ml)
KBr	8,0 g	
voda do	1000,0 ml	

Hodnocení

U ošetřených klínů byly změřeny optické denzity a porovnány s výchozími vzorky – viz příloha 1/1 a příloha 1/2.

Z porovnání změny optických denzit vzorků před a po ošetření je zřejmé, že vlivem bělení dochází při bělení k proporcionálnímu zesilování obrazu. Tento jev je zvláště výrazný u kratších dob bělení

(1 až 2 min), s prodlužující dobou bělení tento jev ustupuje. Při bělení delším než 15 minut nepřevyšuje již nárůst optické denzity hodnotu 0,10.

Pro vysvětlení tohoto jevu lze vytvořit hypotézu (s přihlédnutím k výsledkům testů **dichromanového procesu I**), že při kratších dobách bělení je stříbro konvertováno na halogenid s vyšším podílem bromidu a s prodlužováním doby bělení dochází k postupné rekrystalizaci a zabudovávání chloridových iontů do krystalové mřížky halogenidu.

2.2.4.1.2 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu II na změnu obrazových denzit tvořených Ag_2S

(Vzorky: SS 6 až SS 10).

Postup

Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány senzimetrické klíny, vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/ 20°C), ustáleny (Fomafix 1+4/5 minut/ 20°C) a vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min./ $12\pm 3^\circ\text{C}$).

Obrazové stříbro, které tvořilo záznam na standardním senzimetrickém klínu, bylo zkonvertováno sírným tónovačem na sulfid stříbrný.

Konverze Ag na Ag_2S			
1.	Praní	5 min/ $12\pm 3^\circ\text{C}$	
2.	Lázeň A - bělení	4 min/ 20°C	
	ferrikyanid draselný		3,2 g
	bromid draselný		3,2 g
	voda do		2000,0 ml
3.	Praní v tekoucí vodě	30 min/ $12\pm 3^\circ\text{C}$	
4.	Lázeň B - tónování	4 min/ 20°C	
	uhličitan draselný		60,0 g
	bromid draselný		5,0 g
	thiomočovina		2,0 g
	voda do		2000,0 ml
5.	Praní	30 min/ $12\pm 3^\circ\text{C}$	
6.	Sušení (volné)	.../ 20°C	

Takto připravené vzorky – SS6 až SS10 - byly ošetřeny stejným způsobem jako předešlé (AA6 až AA10):

Dichromanový bělicí proces II (Obraz tvořený Ag₂S)			
1.	Předepraní	SS 6-10	5 min./ 12±3°C
2.	Bělení	SS 6	1 min./ 20°C
		SS 7	2 min./20°C
		SS 8	5 min./20°C
		SS 9	15 min./20°C
		SS 10	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z vodovodního řádu a současná reexpozice UV žárovkou (nachové zbarv.)	SS 6-10	15 min./ 12±3°C
4.	Vyvolávání Foma R09 (1+20)	SS 6-10	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou z řádu	SS 6-10	30 min./ 12±3°C

Složení bělicí lázně je totožné s bělicí lázní použitou v předešlé zkoušce (AA6 až AA10).

Hodnocení

U ošetřených klínů byly změřeny optické denzity a porovnány s výchozími vzorky – viz příloha 2/1 a příloha 2/2.

Z porovnání změny optických denzit vzorků před a po ošetření je zřejmé, že dochází k proporcionálnímu zesilování optických denzit negativů. Nárůst denzit je úměrný době bělení. Při bělení po dobu 1–5 minuty je změna denzit zanedbatelná a nepřevyšuje chybu měření, při 5 minutách bělení dosahuje nárůst ve středních hodnotách denzit mírných hodnot, při dobách delších než 15 minut je nárůst hustot již masivní.

2.2.4.1.3 Kinetika bělení senzimetrických klínů, jejichž obraz byl tvořen sulfidem stříbrným

(Vzorky: SS 16 až SS 20)

Postup

Vzorky byly připraveny stejným způsobem jako v předešlých zkouškách. Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány senzimetrické klíny, vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C), ustáleny (Fomafix 1+4/5 minut/20°C) a vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min./12±3°C). Obrazové stříbro, které tvořilo záznam na standardním senzimetrickém klínu, bylo zkonvertováno sirným tónovačem na sulfid stříbrný.

U všech vzorků byly změřeny optické denzity.

Vzorky byly podrobeny bělení a ustáleny kyselým ustalovačem:

Pozn.: I zde je nutné brát v úvahu, že ve zkoumaných vzorcích byl obsažen sulfid stříbrný ve 100% zastoupení a v krystalické podobě, která není srovnatelná s koloidní formou, přítomnou v reálných ustářených materiálech. Tuto skutečnost je třeba zohlednit při provádění testů na reálně ustářených vzorcích.

Dichromanový bělicí proces II (Obraz tvořený Ag₂S)			
1.	Předepraní	SS 16-20	5 min./ 12±3°C
2.	Bělení	SS 16	1 min. /20°C
		SS 17	2 min./20°C
		SS 18	5 min./20°C
		SS 19	15 min./20°C
		SS 20	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z řádu	SS 16-20	15 min./ 12±3°C
4.	Ustalování (kys. ustalovač)	SS 16-20	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou z řádu	SS 16-20	30 min./ 12±3°C

Hodnocení

U ošetřených vzorků byly opět proměřeny optické denzity – viz přílohy 3/1, 3/2 a příloha 3/3.

V porovnání s dichromanovým procesem I je kinetika bělení u dichromanového procesu II pomalejší. Zatímco při bělení po dobu 5 minut v dichromanovém procesu I došlo ke konverzi ze cca 40% zde sulfid konvertuje pouze ze cca 7 až 9% a při 15 minutovém bělení z cca 75% (v případě dichromanového procesu I z 90%). K masivní 95%konverzi dochází až ve 30 minutě bělení.

2.2.4.1.4 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu II na změnu rozlišovací schopnosti

Vzorky:

obraz tvořen stříbrem - RA 6 až 10; RA 0 neošetřený vzorek;
obraz tvořen sulfidem stříbrným - RS 6 až 10; RS 0 neošetřený vzorek.

Postup

Na černobílý negativní film Fomapan 100 byly naexponovány obrazy pro stanovení detailometrických vlastností materiálu. Tyto vzorky byly vyvolány ve vývojce D76 (10 minut/20°C), ustáleny (Fomafix 1+4/5 minut/20°C) a vyprány tekoucí vodou z vodovodního řádu (30 min./12±3°C).

U vzorků RS 0 a RS 6 až RS 10 bylo obrazové stříbro, které tvořilo záznam, zkonvertováno sirným tónovačem na sulfid stříbrný.

Konverze Ag na Ag ₂ S (RS 0 a RS 6 až RS 10)			
1.	Praní		5 min/12±3°C
2.	Lázeň A - bělení		4 min/20°C
	ferrikyanid draselný	3,2 g	
	bromid draselný	3,2 g	
	voda do	2000,0 ml	
3.	Praní v tekoucí vodě		30 min/12±3°C
4.	Lázeň B - tónování		4 min/20°C
	uhličitan draselný	60,0 g	
	bromid draselný	5,0 g	
	thiomočovina	2,0 g	
	voda do	2000,0 ml	
5.	Praní		30 min/12±3°C
6.	Sušení (volně)		.../20°C

Takto připravené vzorky byly ošetřeny následujícím způsobem:

Dichromanový bělicí proces II (Rozlišovací schopnost)				
1.	Předepraní	RA 6 - 10	RS 6 - 10	5 min./ 12±3°C
2.	Bělení	RA 6	RS 6	1 min. /20°C
		RA 7	RS 7	2 min./20°C
		RA 8	RS 8	5 min./20°C
		RA 9	RS 9	15 min./20°C
		RA 10	RS 10	30 min./20°C
3.	Praní tekoucí vodou z vodovodního řádu a současná reexpozice UV žárovkou (nachové zbarv.)	RA 6 - 10	RS 6 - 10	15 min./ 12±3°C
4.	Vyvolávání Foma R09 (1+20)	RA 6 - 10	RS 6 - 10	10 min./20°C
5.	Praní tekoucí vodou z řádu	RA 6 - 10	RS 6 - 10	30 min./ 12±3°C

Vzorky **RS 0** a **RA 0** nebyly ošetřeny.

Hodnocení

Vliv délky bělení v průběhu ošetření dichromanovým bělicím procesem II na detailometrické vlastnosti vzorků byl hodnocen pomocí optického mikroskopu – viz příloha **RA 6 až 10.tif** a příloha **RS 6 až 10.tif**.

Bylo zjištěno, že v případě obrazu, tvořeného stříbrem (vzorky RA) je při krátkých dobách bělení patrný mírný nárůst rozlišovací schopnosti. S prodlužující dobou tento nárůst ustupuje – při bělení 15 minut a delším je rozlišovací schopnost ošetřeného a neošetřeného vzorku srovnatelná. Dalším prodlužováním doby bělení nedochází k výrazným změnám rozlišovací schopnosti.

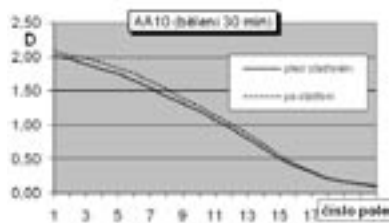
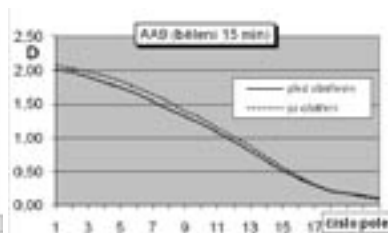
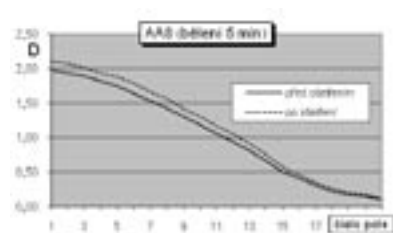
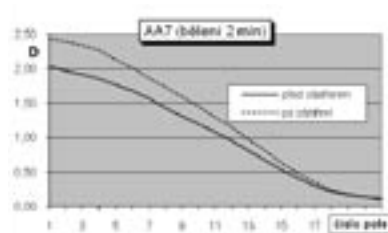
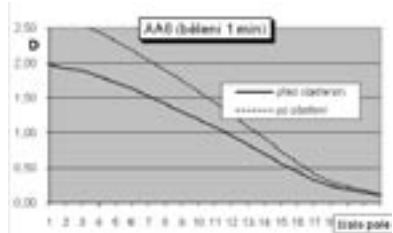
U vzorků, jejichž obraz je tvořen sulfidem stříbrným, nedochází během bělení ke snižování rozlišovací schopnosti.

Uvedené výsledky korespondují se změnami obrazových denzit (resp. gradace) v závislosti na délce bělení, které byly studovány v předchozích zkouškách (viz. kap. 2.2.4.1.1 a 2.2.4.1.2)

Příloha k 2.2.4.1.1 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu II na změnu obrazových denzit tvořených stříbrem

Tabulka 27: Vliv délky bělení v dichromanovém procesu II na změnu obrazových denzit tvořených stříbrem

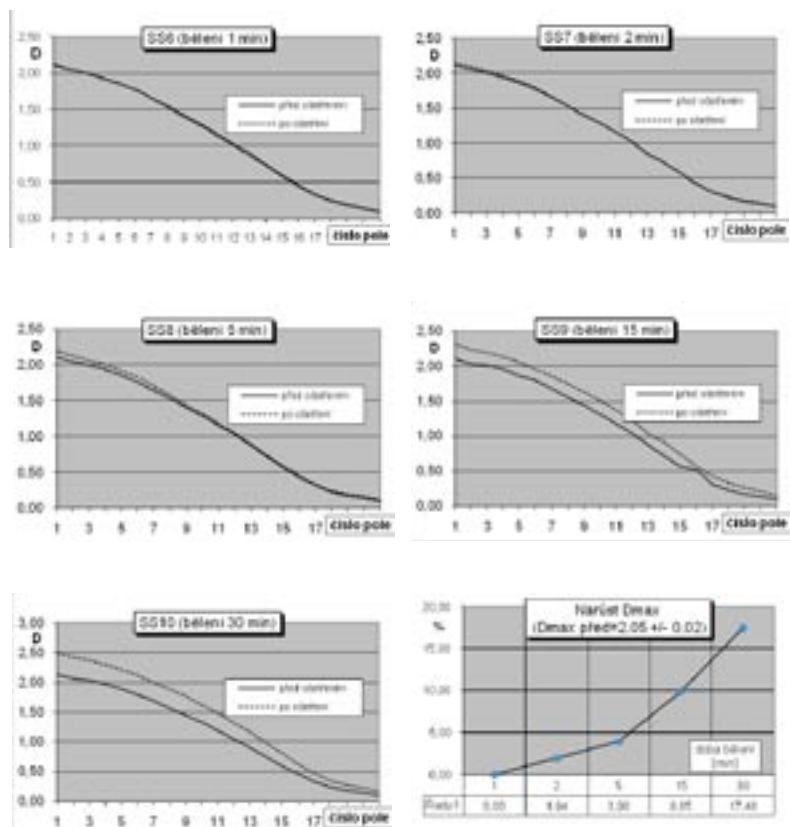
čís.	AA 6			AA 7			AA 8			AA 9			AA 10		
	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD
1	1,97	2,65	0,68	2,04	2,43	0,39	1,96	2,11	0,13	2,01	2,08	0,07	2,00	2,01	0,01
2	1,92	2,57	0,65	1,97	2,39	0,42	1,93	2,07	0,14	1,97	2,02	0,05	1,95	1,95	0,00
3	1,89	2,53	0,64	1,92	2,34	0,42	1,89	2,01	0,12	1,90	1,98	0,08	1,90	1,90	0,00
4	1,80	2,44	0,64	1,86	2,27	0,41	1,82	1,93	0,11	1,82	1,92	0,10	1,83	1,85	0,02
5	1,72	2,31	0,59	1,77	2,13	0,36	1,75	1,88	0,13	1,75	1,84	0,09	1,76	1,81	0,05
6	1,63	2,18	0,55	1,68	2,02	0,34	1,64	1,79	0,15	1,65	1,75	0,10	1,67	1,73	0,06
7	1,52	2,03	0,51	1,57	1,87	0,30	1,53	1,66	0,13	1,54	1,64	0,10	1,56	1,60	0,04
8	1,41	1,89	0,48	1,43	1,73	0,30	1,43	1,57	0,14	1,42	1,53	0,11	1,44	1,50	0,06
9	1,30	1,75	0,45	1,31	1,59	0,28	1,31	1,42	0,11	1,32	1,39	0,07	1,32	1,39	0,07
10	1,19	1,59	0,40	1,20	1,45	0,25	1,19	1,31	0,12	1,21	1,29	0,08	1,21	1,26	0,07
11	1,08	1,43	0,35	1,08	1,29	0,21	1,06	1,17	0,11	1,08	1,14	0,06	1,08	1,15	0,07
12	0,96	1,27	0,31	0,96	1,16	0,20	0,96	1,06	0,11	0,95	1,02	0,07	0,96	1,02	0,07
13	0,83	1,08	0,25	0,81	0,98	0,17	0,82	0,92	0,10	0,81	0,88	0,07	0,82	0,88	0,06
14	0,70	0,93	0,23	0,67	0,81	0,14	0,67	0,76	0,09	0,66	0,72	0,06	0,65	0,71	0,06
15	0,56	0,73	0,17	0,53	0,63	0,10	0,51	0,58	0,07	0,51	0,56	0,05	0,52	0,57	0,05
16	0,44	0,57	0,13	0,41	0,48	0,07	0,41	0,47	0,06	0,40	0,43	0,03	0,40	0,43	0,03
17	0,32	0,41	0,09	0,30	0,35	0,05	0,31	0,35	0,04	0,30	0,31	0,01	0,29	0,30	0,01
18	0,24	0,30	0,06	0,22	0,24	0,02	0,22	0,26	0,04	0,21	0,22	0,01	0,21	0,22	0,01
19	0,19	0,23	0,04	0,17	0,18	0,01	0,17	0,20	0,03	0,17	0,17	0,00	0,16	0,17	0,01
20	0,15	0,18	0,03	0,14	0,14	0,00	0,15	0,17	0,02	0,14	0,13	-0,01	0,14	0,14	0,00
21	0,10	0,12	0,02	0,11	0,10	-0,01	0,11	0,12	0,01	0,11	0,09	-0,02	0,10	0,10	0,00



Příloha k 2.2.4.1.2 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu II na změnu obrazových denzit tvořených Ag2S

Tabulka 28: Vliv délky bělení v průběhu dichromanového procesu II na denzitu obrazu tvořeného Ag2S

čís.	SS 6			SS 7			SS 8			SS 9			SS 10		
	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD
1	2,11	2,13	0,02	2,12	2,15	0,03	2,11	2,20	0,09	2,10	2,32	0,22	2,13	2,49	0,36
2	2,05	2,05	0,00	2,06	2,10	0,04	2,05	2,13	0,08	2,03	2,23	0,20	2,06	2,42	0,36
3	2,00	2,00	0,00	2,01	2,04	0,03	2,00	2,07	0,07	2,01	2,19	0,18	2,04	2,38	0,34
4	1,93	1,94	0,01	1,94	1,97	0,03	1,94	2,01	0,07	1,95	2,13	0,17	1,97	2,30	0,33
5	1,86	1,85	-0,01	1,87	1,89	0,02	1,86	1,92	0,06	1,86	2,05	0,19	1,89	2,22	0,33
6	1,78	1,79	0,01	1,78	1,80	0,02	1,76	1,83	0,07	1,80	1,96	0,16	1,80	2,12	0,32
7	1,66	1,66	0,00	1,66	1,67	0,01	1,65	1,71	0,06	1,68	1,86	0,18	1,69	2,00	0,31
8	1,55	1,53	-0,02	1,54	1,54	0,00	1,53	1,58	0,05	1,55	1,75	0,20	1,57	1,89	0,32
9	1,42	1,40	-0,02	1,41	1,42	0,01	1,41	1,44	0,03	1,44	1,63	0,19	1,45	1,77	0,32
10	1,30	1,28	-0,02	1,30	1,30	0,00	1,29	1,32	0,03	1,32	1,51	0,19	1,33	1,63	0,30
11	1,17	1,14	-0,03	1,17	1,17	0,00	1,16	1,19	0,03	1,18	1,38	0,20	1,19	1,49	0,30
12	1,03	1,01	-0,02	1,03	1,03	0,00	1,03	1,05	0,02	1,04	1,24	0,20	1,05	1,32	0,27
13	0,90	0,87	-0,03	0,85	0,84	-0,01	0,88	0,90	0,02	0,87	1,03	0,16	0,80	1,17	0,27
14	0,74	0,73	-0,01	0,73	0,73	0,00	0,72	0,74	0,02	0,72	0,91	0,19	0,75	0,99	0,24
15	0,60	0,58	-0,02	0,58	0,58	0,00	0,57	0,59	0,02	0,57	0,75	0,18	0,59	0,81	0,22
16	0,46	0,44	-0,02	0,43	0,44	0,01	0,43	0,46	0,03	0,52	0,57	0,15	0,46	0,63	0,17
17	0,34	0,33	-0,01	0,31	0,31	0,00	0,32	0,33	0,01	0,31	0,43	0,12	0,34	0,48	0,14
18	0,25	0,24	-0,01	0,23	0,24	0,01	0,22	0,24	0,02	0,23	0,33	0,10	0,24	0,35	0,11
19	0,19	0,18	-0,01	0,17	0,18	0,01	0,17	0,19	0,02	0,17	0,26	0,09	0,19	0,28	0,09
20	0,15	0,14	-0,01	0,14	0,15	0,01	0,14	0,16	0,02	0,14	0,21	0,07	0,15	0,23	0,08
21	0,10	0,09	-0,01	0,10	0,10	0,00	0,10	0,12	0,02	0,10	0,15	0,05	0,11	0,17	0,06

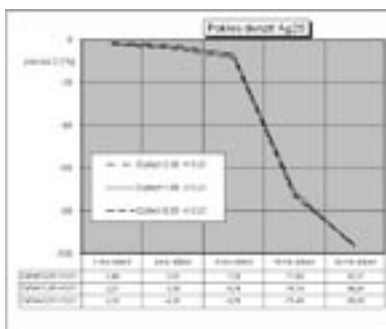
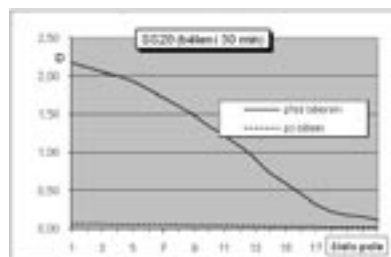
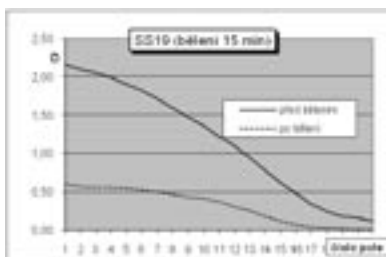
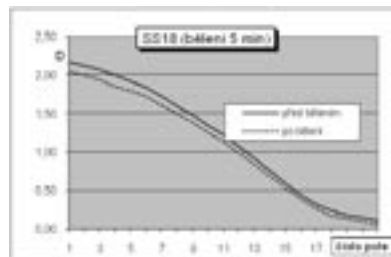
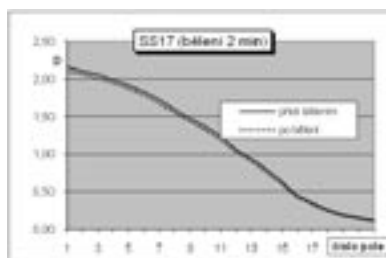
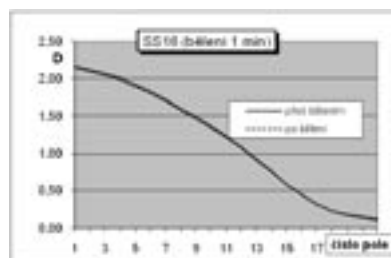


D pův.=2,05+/-0,02		
bělení [min]	dela D [%]	
SS 6	1	0,00
SS 7	2	1,94
SS 8	5	3,90
SS 9	15	9,85
SS 10	30	17,48

Příloha k 2.2.4.1.3 Kinetika bělení senzimetrických klínů, jejichž obraz byl tvořen sulfidem stříbrným

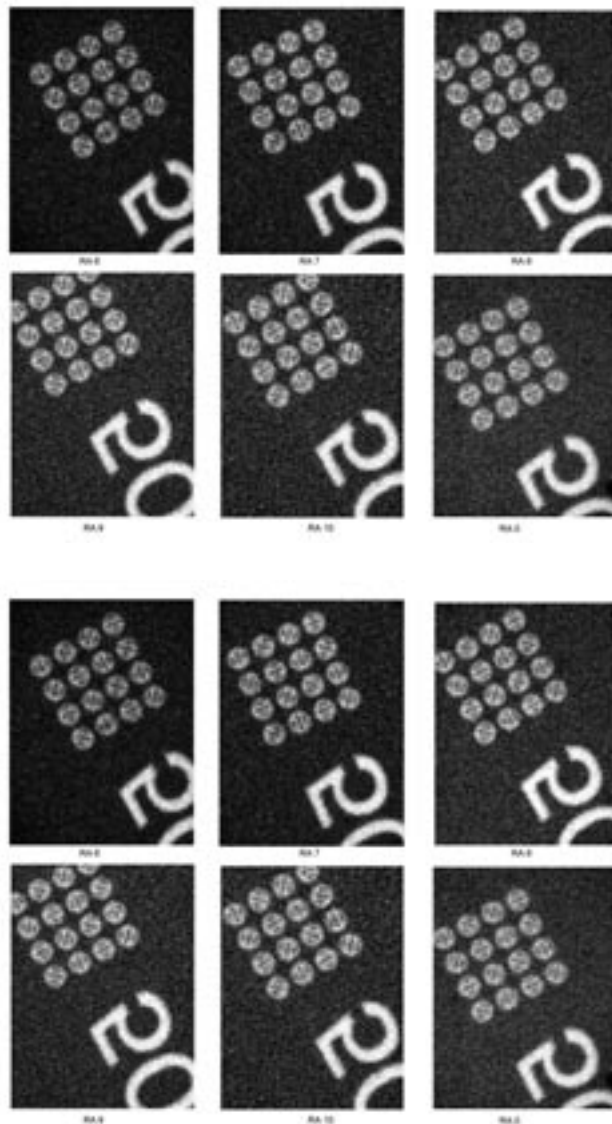
Tabulka 29: Kinetika bělení sulfidu stříbrného

čís. pole	SS 16			SS 17			SS 18			SS 19			SS 20		
	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD	před	po	deltaD
1	2,17	2,15	-0,02	2,16	2,10	-0,06	2,17	2,04	-0,13	2,16	0,60	-1,56	2,18	0,07	-2,11
2	2,11	2,09	-0,02	2,11	2,07	-0,04	2,12	2,00	-0,12	2,10	0,57	-1,53	2,11	0,07	-2,04
3	2,07	2,05	-0,02	2,06	2,01	-0,05	2,07	1,94	-0,13	2,05	0,56	-1,49	2,05	0,07	-1,98
4	2,01	1,98	-0,03	1,99	1,94	-0,05	2,00	1,85	-0,15	1,99	0,56	-1,43	2,01	0,06	-1,95
5	1,92	1,89	-0,03	1,92	1,87	-0,05	1,92	1,79	-0,13	1,90	0,55	-1,35	1,93	0,06	-1,87
6	1,83	1,81	-0,02	1,83	1,79	-0,04	1,84	1,72	-0,12	1,82	0,52	-1,30	1,83	0,06	-1,77
7	1,72	1,70	-0,02	1,72	1,67	-0,05	1,72	1,61	-0,11	1,71	0,49	-1,22	1,72	0,06	-1,66
8	1,60	1,58	-0,02	1,60	1,55	-0,05	1,60	1,50	-0,10	1,60	0,47	-1,13	1,60	0,06	-1,54
9	1,49	1,46	-0,03	1,48	1,43	-0,05	1,48	1,38	-0,10	1,47	0,43	-1,04	1,49	0,05	-1,44
10	1,37	1,34	-0,03	1,37	1,32	-0,05	1,35	1,26	-0,09	1,36	0,41	-0,95	1,34	0,05	-1,29
11	1,23	1,21	-0,02	1,24	1,19	-0,05	1,22	1,13	-0,09	1,22	0,37	-0,85	1,22	0,05	-1,17
12	1,08	1,07	-0,01	1,06	1,02	-0,04	1,07	0,99	-0,08	1,10	0,31	-0,79	1,08	0,04	-1,04
13	0,93	0,91	-0,02	0,94	0,90	-0,04	0,92	0,84	-0,08	0,94	0,25	-0,69	0,92	0,04	-0,88
14	0,76	0,75	-0,01	0,79	0,75	-0,04	0,76	0,69	-0,07	0,78	0,18	-0,60	0,71	0,03	-0,68
15	0,59	0,59	0,00	0,63	0,59	-0,04	0,60	0,54	-0,06	0,62	0,12	-0,50	0,60	0,03	-0,57
16	0,45	0,45	0,00	0,45	0,42	-0,03	0,45	0,39	-0,06	0,48	0,07	-0,41	0,45	0,03	-0,42
17	0,32	0,32	0,00	0,35	0,32	-0,03	0,32	0,27	-0,05	0,34	0,04	-0,30	0,31	0,03	-0,28
18	0,23	0,23	0,00	0,26	0,24	-0,02	0,24	0,17	-0,07	0,24	0,03	-0,21	0,22	0,02	-0,20
19	0,18	0,17	-0,01	0,19	0,17	-0,02	0,18	0,14	-0,04	0,18	0,02	-0,16	0,18	0,02	-0,16
20	0,15	0,14	-0,01	0,16	0,14	-0,02	0,15	0,10	-0,05	0,16	0,01	-0,15	0,16	0,02	-0,14
21	0,12	0,11	-0,01	0,12	0,10	-0,02	0,11	0,06	-0,05	0,12	0,01	-0,11	0,11	0,02	-0,09



Pokles D [%]			
Bělení [min]	D=2,00+/- 0,01	D=1,48+/- 0,01	D=0,93+/- 0,01
1 min. bělení	-1,49	-2,01	-2,15
2 min. bělení	-2,51	-3,38	-4,26
5 min. bělení	-7,50	-6,76	-8,70
15 min. bělení	-71,86	-70,75	-73,40
30.min. bělení	-97,01	-96,64	-95,65

Příloha k 2.2.4.1.4 Vliv délky bělení v dichromanovém procesu II na změnu rozlišovací schopnosti



Předběžné hodnocení:

Z dosavadních experimentů vyplývají následující závěry:

Jod-etanolový proces se zdá být při dodržení pracovního postupu pro praktické použití bezpečný. Bude však nutné dát pozor při volbě etanolu. Nesmí být denaturován, protože by mohlo dojít k poškození želatiny.

Další metody zatím neposkytly jednoznačně uspokojivé výsledky. Nemohou být proto doporučeny pro praxi. Zvláště dichromanové procesy s sebou nesou nebezpečí vzniku vazby chromu na želatinu. Protože nebylo provedeno při experimentech analytické stanovení zbytkového chromu, nelze se k této metodě dále vyjádřit. Vlivem chromu by mohlo dojít k přetvrzení želatiny a oddělení želatiny od podložky.

Provedené experimenty by měly být dále doplněny o testy umělým stárnutím, které by vedly k dalšímu objasnění vlivu studovaných metod na denzitu obrazu v delším časovém horizontu po provedeném ošetření.

2.3. Studium metod čištění skleněných deskových negativů organickými rozpouštědly

Čištění skleněných deskových negativů pomocí některých organických rozpouštědel patří mezi základní konzervátorské postupy (kap. 1.4.2). V literatuře je doporučována celá řada organických rozpouštědel, avšak je málo informací o vlivu těchto látek na světlocitlivou vrstvu, respektive fotografický obraz. Proto cílem této studie bylo ověření vlivu vybraných organických rozpouštědel používaných pro čištění skleněných deskových negativů na stabilitu želatinové světlocitlivé vrstvy nejen po aplikaci samotného rozpouštědla, ale též po umělém stárnutí. Pro testy byly připraveny jak modelové vzorky skleněných deskových negativů, tak byl vliv organických rozpouštědel testován na originálních deskových negativech z druhé poloviny minulého století, které byly skartovány.

2.3.1 Použitá organická rozpouštědla a chemikálie

Studovaná organická rozpouštědla jsou uvedena v tab.1.

Tab. 1 Testovaná rozpouštědla a jejich označení

název	použitá zkratka
benzín lékařský	LB
etanol 96%	EC
etanol denaturovaný 1 % lékařského benzínu	EB
aceton čistý	AC
n-propylalkohol p.a.	PA
isopropylalkohol p.a.	IP
toluen, p.a.	TO
1,1,1-trichlorethan p.a.	TC
n-hexan 95% p.a.	HX
n-butylalkohol p.a.	BA

Vzorek, na který nebylo aplikováno rozpouštědlo, je označen ZA

Fotografická emulze

Pro přípravu modelových vzorků skleněných negativů byla použita fotografická emulze (výrobce FOMA Bohemia, s.r.o.), která je dodávána s tvrdidlem FOMA HARD. Fotografická emulze byla roztavena na vodní lázni o teplotě 35 – 40 °C a těsně před jejím nanesením na skleněnou podložku bylo přidáno tvrdidlo v poměru 1000g fotografické emulze a 15 ml tvrdidla.

Fomatol LQN

Koncentrát vývojky pro zpracování černobílých papíru (složení: hydrochinon, 1-fenyl-3-pyrazolidon, hydroxid sodný, uhličitan draselný), výrobce FOMA Bohemia, s.r.o.

Fomafix

Koncentrát rychloustalovače na bázi thiosíranu amonného. výrobce FOMA Bohemia, s.r.o.

2.3.2 Příprava vzorků skleněných deskových negativů

2.3.2.1 Příprava modelových vzorků

Pro testy byly připraveny modelové negativy na skle dle následujícího postupu:

1. Nanesení fotografické emulze na sklo

Na tabulové sklo silné cca 2mm byla v temné komoře ručně nanesena fotografická emulze (cca 2ml na 10x10 cm) a byla usušena v laboratorních podmínkách.

2. Exponování zkušebního obrazce čitelnosti ČSN 01 3820

Na připravenou skleněnou desku s nanesenou fotografickou emulzí byl exponován zkušební obrazec pro stanovení mezí čitelnosti a optické hustoty (obr. 1), doba expozice byla cca: 20-30 sec., použitý zvětšovací přístroj DE VERE 507 s objektivem RODENSTOCK 1: 4, $f = 80$ mm.

3. Vyvolání

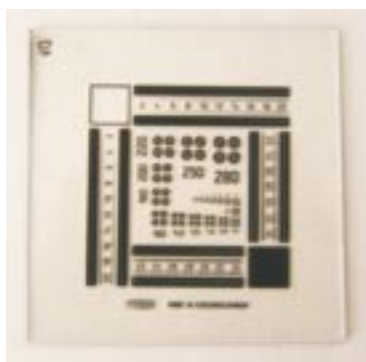
Skleněná deska s naexponovaným zkušebním obrazcem byla vyvolána v pozitivní vývojce Fomatol LQN (ředění: 1 díl vývojky a 10 dílů vody, doba vyvolání 60-90 sekund při teplotě 20°C)

4. Ustálení

Vyvolaný skleněný negativ byl následně ustálen v ustalovači Fomatix (ředění: 1 díl ustalovače a 5 dílů vody, doba ustálení 7 min. při teplotě 20°C)

5. závěrečné praní

na závěr 15 minut prán ve filtrované vodovodní vodě při teplotě 20°C.



Obr. 1 Ukázka modelového negativu na skle s exponovaným zkušebním obrazcem čitelnosti ČSN 01 3820

2.3.2.2 Originální deskové negativy

Vliv organických rozpouštědel byl také studován na originálních skleněných negativech z druhé poloviny minulého století (obr. 2), které jako skartovaný materiál byly poskytnuty Zemským archivem v Opavě. Na každém negativu byla vyznačena 4 místa, kde byla měřena optická hustota.



Obr. 2 Originální skleněný deskový negativ s vyznačenými místy měření

2.3.2.3 Aplikace rozpouštědel

Připravené vzorky skleněných negativů i originálních negativů byly ponořeny do testovaných rozpouštědel po dobu 3 minut a usušeny volně na vzduchu v digestoři při laboratorních podmínkách.

2.3.3 Použité experimentální metody

2.3.3.1 Měření souřadnic barevného prostoru CIELAB

Souřadnice barevného prostoru CIELAB L^* , a^* , b^* byly stanoveny přenosným spektrofotometrem CM – 2600d, (Minolta, Japonsko). U modelových vzorků s naexponovaným zkušebním obrazcem (obr. 1) byl měřen bílý a černý čtverec (vždy levý horní roh), u originálních vzorků skleněných negativů byly měřeny středy vyznačených míst. Měřená místa byla podložena filtračním papírem Whatman 1.

Podmínky měření: úhel pozorovatele 10° , osvětlovací zdroj D65 (teplota chromatičnosti 6504 K), průměr měřené plochy 3 mm.

Celková barevná diference ΔE^* byla vypočítána dle následujícího vztahu:

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

kde

$\Delta L^* = L^*_{\text{vzorku}} - L^*_{\text{předlohy}}$ (jasová odchylka, černo-bílý rozdíl)

$\Delta a^* = a^*_{\text{vzorku}} - a^*_{\text{předlohy}}$ (červeně-zelený rozdíl)

$\Delta b^* = b^*_{\text{vzorku}} - b^*_{\text{předlohy}}$ (žluto-modrý rozdíl).

Předlohou byl negativ, který nebyl ponořen do organického rozpouštědla a nebyl stárnutý.

2.3.3.2 Měření transmisní optické hustoty D_T

Transmisní optická hustota D_T je definována následujícím vztahem

$$D_T = -\log (T/100)$$

kde

T je transmitance vypočtena dle vztahu

$$T = (\Phi_T / \Phi_0) \cdot 100$$

Φ_T intenzita prošlého světla

Φ_0 intenzita dopadajícího světla

U modelových vzorků s naexponovaným zkušebním obrazcem (obr. 1) byla transmisní optická hustota měřena vždy v rozích bílého a černého čtverce zkušebního obrazce, u originálních vzorků skleněných negativů byly měřeny středy vyznačených míst.

Transmisní optická hustota byla měřena přenosným denzitometrem X-Rite model 341 (Incorporated Grandville, Mitchigan, USA)

2.3.3.3 Umělé stárnutí

Umělé stárnutí vzorků probíhalo při teplotě 60°C a 70% relativní vlhkosti v klimatizační komoře (Sanyo Gallenkamp PLC, Velká Británie) po dobu 30 dnů.

2.3.4 Výsledky a diskuse

Výsledky měření souřadnic barevného prostoru CIELAB, vypočtené celkové barevné diference a transmisní optické hustoty vzorků skleněných negativů čištěných různými organickými rozpouštědly a uměle stárnutých jsou shrnuty v tabulkách 2 až 6.

Tab. 2 Souřadnice barevného prostoru CIELAB a celková barevná diference – bílý čtverec zkušebního obrazce (měřené místo: levý horní roh)

rozpouštědla	Počáteční stav			Po aplikaci rozpouštědla			ΔE^*	30 dnů umělého stárnutí			ΔE^*
	L*	a*	b*	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
LB	89,43	-1,25	4,75	89,45	-1,28	4,73	0,04	89,53	-1,28	4,90	0,18
EC	89,81	-1,31	5,51	89,85	-1,28	5,52	0,05	86,13	-1,18	6,05	3,72
EB	89,35	-1,29	5,23	89,37	-1,28	5,10	0,13	89,27	-1,31	5,22	0,08
AC	89,39	-1,46	5,62	89,38	-1,45	5,64	0,02	88,93	-1,76	5,74	0,48
PA	89,88	-1,37	5,66	89,87	-1,41	5,64	0,05	89,46	-1,44	5,79	0,45
IP	89,53	-1,21	4,90	89,51	-1,22	4,91	0,02	89,19	-1,25	4,99	0,35
TO	89,45	-1,43	5,78	89,44	-1,42	5,75	0,03	89,06	-1,45	5,85	0,40
TC	89,60	-1,33	5,97	89,59	-1,34	5,99	0,02	89,33	-1,39	5,95	0,28
HX	88,02	-1,29	4,16	88,00	-1,31	4,18	0,03	88,07	-1,32	4,30	0,15
BA	88,53	-1,38	4,84	88,52	-1,36	4,85	0,02	88,17	-1,37	4,95	0,38
ZA	83,07	-1,22	4,22	-	-	-	-	82,73	-1,20	4,15	0,35

Označení rozpouštědel

LB-lékařský benzin, EC-96% etanol, EB-denaturovaný etanol, AC-aceton, PA-propylalkohol, IP-isopropylalkohol, TO-toluen, TC- 1,1,1-trichlorethan, HX- n-hexan, BA- n-butylalkohol, ZA-bez aplikace rozpouštědla

Souřadnice barevného prostoru CIELAB bílého čtverce zkušebního obrazce po čištění organickými rozpouštědly se prakticky nezměnila a celková barevná diference dosahovala hodnot menších než 0,2, které jsou označovány za zanedbatelné (tab. 2).

Po 30 dnech umělého stárnutí byla celková barevná diference vzorku, který nebyl ponořen do rozpouštědla, 0,35 (malá barevná změna). Změny ΔE^* po aplikaci jednotlivých rozpouštědel a umělém stárnutí byly nižší nebo srovnatelné s výjimkou aplikace 96% etylalkoholu, kdy celková barevná změna již byla velmi významná. Po ponoření negativu do tohoto rozpouštědla a následném umělém stárnutí došlo k významnějšímu snížení jasové odchylky L* (tmavnutí) a posunu hodnot b* v kladném směru této osy (žloutnutí).

Tab. 3 Souřadnice barevného prostoru CIELAB a celková barevná diference – černý čtverec zkušební obrazce (měřené místo: levý horní roh)

rozpouštědla	Počáteční stav			Po aplikaci rozpouštědla				30 dnů uměl.stárnutí			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔE^*	L*	a*	b*	ΔE^*
LB	25,83	-0,02	0,38	25,85	0,00	0,36	0,03	26,25	0,01	0,97	0,72
EC	28,83	-0,17	1,92	28,84	-1,16	1,90	0,02	28,86	-0,09	2,38	0,47
EB	22,33	0,43	0,11	22,33	0,44	0,08	0,03	22,72	0,38	0,31	0,44
AC	18,85	0,53	0,42	18,84	0,55	0,45	0,04	19,12	0,78	0,52	0,38
PA	22,34	0,25	0,22	22,35	0,22	0,20	0,04	22,30	0,38	0,37	0,20
IP	23,07	0,62	1,92	23,08	0,60	1,87	0,05	23,29	0,74	2,01	0,27
TO	20,63	0,42	-0,15	20,61	0,38	-0,13	0,05	21,10	0,44	0,40	0,72
TC	26,95	-0,12	1,00	26,97	-0,14	1,00	0,03	26,82	0,00	1,40	0,44
HX	18,85	0,05	0,55	18,86	0,01	0,57	0,05	18,56	-0,03	0,80	0,39
BA	20,75	0,28	0,11	20,77	0,26	0,07	0,05	20,60	0,38	0,42	0,36
ZA	15,53	0,41	0,02	-	-	-	-	16,06	0,47	0,65	0,83

Označení rozpouštědel

LB-lékařský benzin, EC-96% etanol, EB-denaturovaný etanol, AC-aceton, PA-propylalkohol, IP-isopropylalkohol, TO-toluen, TC- 1,1,1-trichlorethan, HX- n-hexan, BA- n-butylalkohol
ZA-bez aplikace rozpouštědla

Obdobně jako u bílého čtverce se i u černého čtverce souřadnice barevného prostoru CIELAB po čištění organickými rozpouštědly se prakticky nezměnila a celková barevná diference byla minimální (tab.3). Po 30 dnech umělého stárnutí byla celková barevná diference vzorků, které byly čištěny organickými rozpouštědly, nižší než vzorku, který čištěn nebyl (ZA).

Tab. 4 Transmisní optická hustota bílého (D_b) a černého (D_c) čtverce zkušební obrazce (měřené místo: levý horní roh)

rozpouštědla	Počáteční stav		Po aplikaci rozpouštědla		30 dnů uměl.stárnutí	
	D_b	D_c	D_b	D_c	D_b	D_c
LB	0,03	0,79	0,03	0,79	0,04	0,77
EC	0,03	0,67	0,03	0,66	0,04	0,66
EB	0,04	1,06	0,04	1,11	0,04	1,12
AC	0,02	1,30	0,04	1,29	0,04	1,30
PA	0,04	0,99	0,04	1,00	0,04	1,02
IP	0,02	0,95	0,04	0,94	0,03	0,92
TO	0,02	1,17	0,04	1,17	0,03	1,17
TC	0,02	0,74	0,04	0,75	0,02	0,74
HX	0,04	1,00	0,04	1,01	0,04	1,00
BA	0,04	1,10	0,05	1,10	0,04	1,09
ZA	0,09	2,32	-	-	0,08	2,31

Označení rozpouštědel

LB-lékařský benzin, EC-96% etanol, EB-denaturovaný etanol, AC-aceton, PA-propylalkohol, IP-isopropylalkohol, TO-toluen, TC- 1,1,1-trichlorethan, HX- n-hexan, BA- n-butylalkohol , ZA-bez aplikace rozpouštědla

Měření transmisní optické hustoty bílého i černého čtverce zkušební obrazce po aplikaci rozpouštědel a umělém stárnutí se prakticky nezměnila (tab.4).

Tab. 5 Souřadnice barevného prostoru CIELAB a celková barevná diference originálního skleněného negativu (měřené místo: střed čtverce č.1)

rozpouštědla	Počátení stav			Po aplikaci rozpouštědla			ΔE	30 dnů uměl.stárnutí			
	L	a	b	L	a	b		L	a	b	ΔE
LB	21,82	0,88	1,62	21,69	0,88	1,58	0,14	22,20	0,84	1,12	0,80
EC	23,09	0,73	0,91	23,06	0,69	0,83	0,09	23,17	0,69	0,45	0,80
EB	26,00	0,70	1,19	25,21	0,71	1,36	0,81	25,60	0,72	1,23	1,17
AC	23,91	0,61	1,65	23,59	0,51	1,56	0,35	23,52	0,54	1,49	1,09
PA	21,12	0,69	1,25	21,11	0,48	1,22	0,21	21,31	0,85	0,71	0,76
IP	23,37	0,53	1,00	23,46	0,57	0,91	0,13	23,42	0,64	0,67	0,58
TO	22,44	0,88	0,48	22,28	0,79	0,55	0,20	22,85	0,79	-0,46	1,13
TC	22,79	0,56	1,13	23,71	0,50	0,92	0,95	23,52	0,67	0,00	1,36
HX	22,17	0,85	1,53	21,77	0,85	1,60	0,41	22,22	0,90	0,93	1,00
BA	21,79	0,86	1,23	21,95	0,80	1,33	0,20	22,26	0,80	0,74	0,78
ZA	21,96	0,75	1,40	-	-	-	-	22,00	0,78	0,80	0,93

Označení rozpouštědel

LB-lékařský benzin, EC-96% etanol, EB-denaturovaný etanol, AC-aceton, PA-propylalkohol, IP-isopropylalkohol, TO-toluen, TC- 1,1,1-trichlorethan, HX- n-hexan, BA- n-butylalkohol, ZA-bez aplikace rozpouštědla

Souřadnice barevného prostoru CIELAB a celková barevná diference originálních skleněných negativů po čištění organickými rozpouštědly a umělém stárnutí jsou uvedeny v tab. 5. Z hodnot celkové barevné diference po umělém stárnutí vyplývá, že žádné studované rozpouštědlo – ve srovnání s neošetřeným vzorkem negativu – nepůsobuje po 30 dnech stárnutí významnou barevnou změnu.

Tab. 6 Transmisní optická hustota originálního skleněného negativu (měřené místo: střed čtverce č.1)

rozpouš- tedla	Počáteční stav	Po aplikaci rozpouštědla	30 dnů uměl.stárnutí
LB	1,21	1,22	1,22
EC	1,40	1,42	1,44
EB	2,98	2,88	2,81
AC	0,95	0,95	0,96
PA	1,26	1,26	1,22
IP	1,49	1,49	1,52
TO	1,59	1,57	1,59
TC	1,26	1,28	1,26
HX	1,46	1,39	1,45
BA	1,71	1,80	1,78
ZA	1,25	-	1,25

Označení rozpouštědel

LB-lékařský benzin, EC-96% etanol, EB-denaturovaný etanol, AC-aceton, PA-propylalkohol, IP-isopropylalkohol, TO-toluen, TC- 1,1,1-trichloreten, HX- n-hexan, BA- n-butylalkohol, ZA-bez aplikace rozpouštědla

Transmisní optická hustota originálních skleněných negativů po vyčištění jednotlivými organickými rozpouštědly a následném 30 denním umělém stárnutí zůstala beze změn.

2.3.5 Závěr

Cílem této práce bylo studium vlivu některých organických rozpouštědel používaných v konzervátorské práci pro čištění skleněných deskových negativů s želatinovou citlivou vrstvou, na změny parametrů barevného prostoru CIELAB a transmisní optické hustoty připravených vzorků želatinových negativů a originálních želatinových skleněných negativů z druhé poloviny minulého století.

Z výsledků vyplývá, že studovaná rozpouštědla sledované optické vlastnosti prakticky neovlivňují a ani po umělém stárnutí nenastávají významné změny. Tyto závěry však byly učiněny na základě testů umělého stárnutí při teplotě 60 °C a 70% relativní vlhkosti, které trvaly 30 dnů. Ukazuje se, že zvolená doba umělého stárnutí je pravděpodobně příliš krátká na to, aby se případné významnější změny v citlivé vrstvě projevíly. Proto zmíněné výsledky nelze považovat za definitivní a testy umělého stárnutí budou v další fázi výzkumu probíhat podstatně delší dobu (minimálně 90 až 120 dnů).