

Карпов В.В., доктор історичних наук,
декан факультету архітектури,
будівництва та дизайну
Національного авіаційного університету
ORCID 0000-0002-3446-9187

Наумов О.Г., аспірант,
Національна академія керівних кадрів
культури і мистецтв, кафедра
мистецтвознавчої експертизи
ORCID ID: 0000-0002-3668-1165

Дослідження поверхні творів емальєрного мистецтва методом матричної спектрометрії з часовою іонізацією лазерної десорбції

Матрична спектрометрія з часовою іонізацією лазерної десорбції як метод дослідження матеріалів використовується багатьма вченими. В Україні використання такого методу можливе завдяки обладнанню, яке встановлено в Інституті хімії поверхні Національної академії наук України. Аспірант Національної академії керівних кадрів культури і мистецтв Олег Наумов використав цей метод при проведенні дисертаційного дослідження процесу розвитку українського емальєрного мистецтва [1, 51-57], а аспірант університету Дюрхам *Wyatt M.F.* на цю тему у 2001 році провів власне дисертаційне дослідження [2].

В науковій праці групи вчених *S.E. English, S. Fjelde, M. Greenhalgh, R.W. McCabe, T. McKenna, L.H.G. Morton, B. Schmidt, I. Sherrington* “Laboratory and field studies on thin paint films” опублікованої у 2003 році журналом *International Biodeterioration & Biodegradation* [3, 247-253] представлено деякі аспекти та результати дослідження реагування тонких фарб, що містять біоциди та не містять біоциди, на мікробні колонізації в умовах лабораторії та процесу старіння. Що важливо, з результатів досліджень творів мистецтва, представлених у музейних експозиціях у чотирьох місцях, два у

Великобританії та два у Норвегії, було встановлено, що деякі мікроорганізми були спільними для обох локацій.

Матрична спектроскопія з часовою іонізацією лазерної десорбції (MALDI TOF MS) була використана для встановлення характерних мас-спектральних характеристик різних поколінь грибів та різних видів того ж грибового роду. Результати показують, що можна створити бази даних, які дають переконливі докази застосування цієї методики в систематиці. Скануючу електронну мікроскопію використовували для візуалізації *Aureobasidium pullulans*, що колонізує фарбу Ім. Запропоновано докази гіфального проникнення та порушення фарбувального сполучного. Вимірювання шорсткості поверхні було використано для дослідження впливу експозиції на топографію поверхні фарби. Було встановлено, що зміни шорсткості поверхні зростали протягом тривалості експерименту.

Інфрачервона спектроскопія перетворення Фур'є використовувалася в режимі ретенції, щоб виявити хімічні зміни на поверхні фарби. Робота FTIR не показала жодних доказів зміни спектру фарби після впливу вермікулітового шару. Було встановлено, що жодних змін позиції чи поглинання в спектрі фарби Ім не виявлено в результаті інокуляції Ім в системі вермікулітового шару. Однак деякі спектри дозволяють припустити, що зміни поверхні відбулися внаслідок зменшення розсіювання при використанні ді.

Результати цього дослідження свідчать про те, що MALDI TOF MS можна використовувати для розмежування окремих функціональних родів та між видами одного грибового роду. Однак необхідна подальша робота для обґрунтування цієї гіпотези.

Вченими *F.G.Hoogland, J.J.Boon* був розроблений аналітичний мас-спектрометричний метод для всебічної характеристики добавок на основі поліетиленгліколю (ПЕГ), присутніх у водних екстрактах акрилових емульсій, акрилових емульсійних фарб та зразках картин.[4, 66-71] Матрична мас-спектрометрія (MALDI-TOF-MS) з використанням матриці за допомогою

лазерної десорбції / іонізації використовувалася для визначення розподілу молярної маси (ММД), тобто середньою ваговою молярної маси, середньої молярної маси та характеристик полідисперсності компреси PEG. Масова спектрометрія іонізації наноелектронним розпиленням (ESI-MS) була використана для визначення структур кінцевих груп. Можна було визначити обидві кінцеві групи сполук PEG, використовуючи ESI-MS у поєднанні з дисоціацією скимера сопла (NSD) та тандемом MS (MSMS). Розробка методу є частиною більшого проекту аналізу фарб та творів художників, зображених в інших місцях. Нова методика продемонстрована тут з двома відповідними прикладами часто використовуваного ПЕГ та акрилового середовища.

Комбіноване застосування масової спектрометрії MALDI та нано ESI для характеристики синтетичних акрилових фарбних середовищ дозволяє визначити ММД та охарактеризувати кінцеві групи поверхнево-активних речовин ПЕГ, що знаходяться в невеликих обсягах водних екстрактів. Методика також підходить для виявлення сульфатованих кінцевих груп.

Синтетичні полімери досліджували *G.J. van Rooij, J.J. Boon, M.C. Duursma, R.M.A. Heeren* [5, 191-207]. Авторами показано, що синтетичні полімери є дуже корисними зондами для характеристики щойно побудованої лазерної десорбції із зовнішнім іоном з матрицею та іонізаційного квадрупольного іонного мас-спектрометра (MALDI-ITMS). Масові ефекти дискримінації та масові зсуви, викликані нано зарядом, можна легко ідентифікувати та оцінити за допомогою цих синтетичних полімерних зондів. Масові залежності ефективності відловлювання оцінювали шляхом порівняння вимірювань полі (метилметакрильних) (PMMA) стандартів у масовому діапазоні m/z 400–3400 за допомогою вимірювань MALDI-TOF-MS одних і тих же зразків. Це встановило оптимальні експериментальні умови для аналізу масових діапазонів менше 1000 m/z з незначною масовою характеристикою. Це продемонстровано на основі вимірювань триблокового сополімеру полі (етиленоксиду) полі (пропіленоксиду). Як і очікувалося, на масові

вимірювання сильно вплинула величина популяції, що потрапила в пастку. Використовуючи полі (етиленгліколь) стандарти, вчені змогли кількісно оцінити ці зрушення маси як функцію від загального іонного навантаження. Отже, відтворені результати можна отримати лише шляхом відтворення загального просторового заряду в пастці. У експериментах MALDI цього можна досягти, налаштувавши потужність лазера трохи вище порогового значення. Такий підхід дозволив визначити масу трьох різних кінцевих груп у складному зразку Jeffamine D2000 з точністю кращою 0,1 мкм.

Представлені вченими результати чітко показують, що експерименти MALDI-ITMS із зовнішнім джерелом іонів легко піддаються масовій дискримінації та змінам у визначенні маси. Масова дискримінація пояснюється масовими залежностями ефективності відловлювання, оскільки амплітуда поля rf під час ін'єкції сильно визначає діапазон мас ефективного захоплення. Тим не менш, прилад можна оптимізувати для належного аналізу зразків з вузьким розподілом маси в одному експерименті. Це було продемонстровано експериментальним підтвердженням гіпотези випадкових сполук для сополімеру PLURONIC. На основі вимірювань суміші РММА очікується, що це, як правило, справедливо для діапазонів мас, менших від 0001000 і до не менше m/z 3400. Можливими експериментальними стратегіями таких зразків є корекція вимірюваних спектрів для масової дискримінації або запис серії спектрів, в яких послідовні масові інтервали 1000 і оптимізовані для мінімальної масової дискримінації. Звичайно, ці зауваження передбачають, що можна уникнути додаткової масової дискримінації.

Зсуви у визначенні маси є результатом коливань загального просторового заряду. Було продемонстровано, що їх можна ефективно мінімізувати, мінімізуючи кількість захоплених іонів. При більших іонних сигналах масові зрушення можуть утримуватися в розумних межах, якщо оцінюється форма ізотопної структури. Було показано, що вони суттєво

спотворюються, коли спостерігається зсув маси приблизно 0,3 u. Однак це справедливо лише в тому випадку, якщо зразок містить кілька різних компонентів. Спектри калібрування повинні бути записані для характеристики масових зрушень для фактичних експериментальних умов, якщо в іонній популяції багато різних компонентів. Це може бути використане для оцінки масових зрушень, викликаних простором, для окремих компонентів на основі

Багато інформації можна отримати, використовуючи неруйнівний аналіз Рамана використовуючи портативний мікроспектрометр. Для вивчення технології емалювання за допомогою Раманової спектроскопії проведено дослідження чотирьох мечетних світильників та пляшки, що датуються XIII - XIV століттями з Сирії та / або Єгипту періоду Мамлюк з Департаменту ісламського мистецтва Лувру. [6, 1975-1984] Оцінюється відповідність періоду використання / технології пігментів з датуванням, запропонованим для кожного артефакту. У спектрі блакитної емалі можна виділити щонайменше дві групи. Підтверджено використання порошку лазуриту у якості основного синього пігменту, як звичної технології для скла Мамлюк. Кобальт доданий для отримання зеленого пігменту шляхом змішування з жовтими, за винятком однієї лампи. Виявлено застосування емалей на основі свинцю для червоних та жовтих пігментів. Емаль на основі оксиду свинцю на основі гематиту, дуже схожа на червону емаль, пов'язана з технологією позолоти. Для однієї лампи виявлення в деяких місцях кварцового шару, багатого гематитом, що підтримує золото, пов'язане з пошуком фізичного зв'язку з тілом артефакту. Наявність вуглецю, що спостерігається для позолочених поверхонь, відповідає використанню органічного середовища для нанесення позолоти рідким способом. Залишки вуглецю в такій емалі відповідають використанню органічного середовища для розміщення порошку емалі перед випалюванням. Порівняльний аналіз показує, що поєднання технологій було різним для всіх досліджуваних об'єктів.

Артефакти високої якості виготовлялися у великих кількостях з початку римських часів. Потім технологія емалювання та позолоти була розроблена у Сирії та Єгипті протягом перших періодів Айюбід та Мамлюк. Мечетні світильники, в основному підвісні світильники, є одними з найвеличніших свідчень технічної віртуозності склозаводів Мамлюк. Ця продукція експортувалася до усього стародавнього світу – від Європи до Китаю.

Ще одне дослідження детально фокусується на аналізі археологічних відкриттів у Південній Моравії – важливих місцях римського періоду в Пасохлавках та Мушові. Завданням дослідження визначено за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу та мікроаналізу виявити склад емалевої фарби та дати ретельний хімічний аналіз у деталях, які неможливо було б визначити за допомогою макроскопічного дослідження з метою з'ясування впливу елементарного складу на остаточний колір емалевої фарби, а також описати техніку поєднання емалі з металевою основою. Матеріальні аналізи металевих артефактів, оздоблених емалевою фарбою, суттєво сприяють поглибленню знань про технології, які використовувалися в римський період [7, 243-247].

Список використаної літератури

1. *Наумов О.Г.* Емальєрне мистецтво в мистецтвознавчому дискурсі. Історіографічне дослідження // Мистецтвознавчі записки, 37(2020).
2. *Wyatt M.F.* Analysis of acrylic polymers by MALDI-TOF mass spectrometry. Durnam theses, 2001. Durham university. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://etheses.dur.ac.uk/3962/>
3. *English S.E., Fjelde S., Greenhalgh M., McCabe R.W., McKenna T., Morton L.H.G., Schmidt B., Sherrington I.* Laboratory and field studies on thin paint films // International Biodeterioration & Biodegradation, 2003. #52.
4. *Hoogland F.G., Boon J.J.* Development of MALDI-MS and nano-ESI-MS methodology for the full identification of poly(ethylene glycol) additives in artists'

acrylic paints // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009. #284.

5. *G.J. van Rooij, J.J. Boon, M.C. Duursma, R.M.A. Heeren*. Probing mass discriminations and mass shifts in the ITMS mass spectra of externally generated MALDI ions with synthetic polymers // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002. #221.

6. *Philippe Colombar, Aurélie Tournié, Maria Cristina Caggiani, and Céline Paris*. Pigments and enamelling/gilding technology of Mamluk mosque lamps and bottle. *Jornal of Raman Spectroscopy*, 2012. # 43.

7. *M. Hložek, T. Trojek, B. Komoróczy, R. Prokeš*. Enamel paint techniques in archaeology and their identification using XRF and micro-XRF // *Radiation Physics and Chemistry*, 2017. #137. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/journal/0969806X>. 21.04.2020.