



09231-020512-10-5.1/KT

Lehekülg 1 (13)

# Analüüsitunnistus

## ANALYSIS CERTIFICATE

Tunnistuse nr ja kuupäev: L1-005-12; 02.05.2012  
*Analysis Certificate No and Date:*

Tellimuse nr ja kuupäev: 1-016-12; 19.03.2012  
*Order No and Date:*

Tellijä:  
*Customer:* Eesti Kunstimuuseum, Weizenbergi 34/ Valge 1, 10127

Objekt:  
*Sample:* A. Passeri Antonius von der Buschi epitaafilt võetud värviproovid

Töö sisu:  
*Content of the Work:* Värviproovide keemilise koostise määramine

Kasutatud mõõtevahendid ja materjalid:  
*Instruments and materials used:* ATR-FT-IR spektrid registreeriti Nicolet 6700 FT-IR spektromeetril kasutades ATR mikroanalüüsi lisaseadet ja Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoopil.

Katsete lühikirjeldus:  
*Experiments:* FT-IR spekter registreeriti ATR kristallile (või FT-IR mikroskoobi alla) asetatud proovist. Põhjalikumalt on katsetustest kirjutatud punktis 2.

Põhijäreldused:  
*Main conclusions:* Kasutatud on õli-tempera ja ka õlivärve. Täiteaineteks on kriit, silikaatsed ained, pliivalge ja kips. *Punased värvikihid* sisaldavad punast ookrit. *Hele-ja tumepruunid kihid* sisaldavad kas pruuni ookrit või umbrat. *Must värv* on arvatavasti saadud segades söe kriidi, kaoliini ja sideainetega.

Proov toodud:  
*Sampling Date:* 04.04.2012

Analüüside teostamise ajavahemik:  
*Date of Analysis:* 04.04.2012 – 02.05.2012

Akrediteeritus:  
*Accreditation:* Kasutatud analüüsimeetodika ei kuulu akrediteerimisalasse.

Allkirjad:  
*Signatures:*

K. Herodes  
Katsekoja juhataja  
*Head of Testing Centre*

S. Vahur  
Koostaja  
*Compiled by*

Dokument koosneb analüüsitunnistusest ja –tulemuste kokkuvõttest 13 lehel ning on välja antud ühes (1) allkirjastatud eksemplaris.

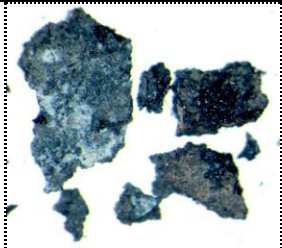
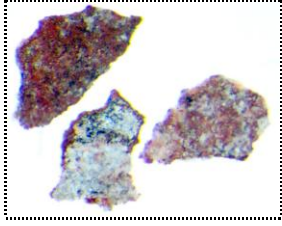
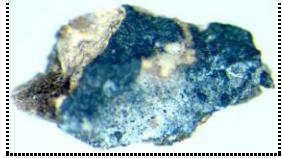


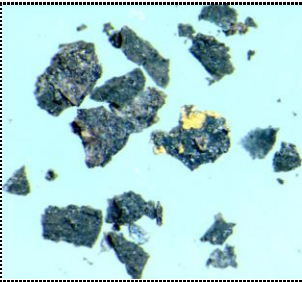
*The document consists of an Analysis Certificate with a Summary of Results on 13 pages in one (1) signed copy*

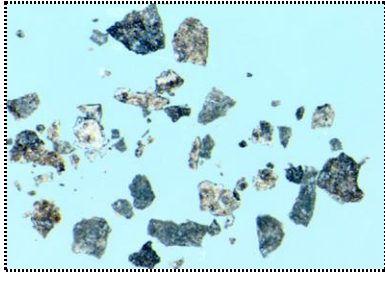
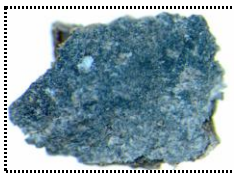
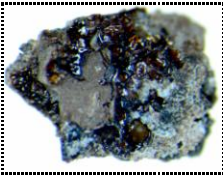
Kontakt: Signe Vahur, TÜ katsekoja keemialabor, Ravila 14a, 50411 Tartu, signe.vahur@ut.ee  
Tartu Ülikool, Keemia Instituut, Ravila 14a, 50411 Tartu, 737 6030  
University of Tartu, Institute of Chemistry, Ravila 14a, 50411 Tartu, Estonia, +372 737 6030

## 1 Analüüsitavad proovid

Optilise mikroskoobiga uurides tuvastati analüüsitavatel proovidel mitu värvikihti. Tabelis 1 on toodud fotod värviproovidest ja nimekiri analüüsitavatest kihtidest (või prooviterakestest). Analüüsitavaid kihte eraldati optilise mikroskoobi all üksteisest skalpelliga käsitsi ning seega tabelis ei pruugi olla täpne kihtide järjestus (mõni kiht võis jääda kahe silma vahele või kihte polnud võimalik üksteisest eraldada).

Tabel 1. Analüüsitavad värviproovid

Proovi nr	Proovi fotod	Analüüsitavad kihid
N-B-1	 FOTO 1.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pealmine hallikas kiht</li> <li>- Heledam pruun (<i>foto 1 alumine pruun kiht</i>)+ läikiv tumepruunikas-mustjas kiht</li> </ul>
N-B-2	 FOTO 2.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pealmine tumedam punane kiht</li> <li>- Heledam punane (<i>pealmise tumepunase all</i>)</li> </ul>
N-B-8	 FOTO 3.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pealmine must kiht</li> <li>- Beežikasvalge krundikiht (<i>musta all</i>)</li> <li>- Tumepruun vahekiht</li> <li>- Alumine paks beežikas-pruunikas krundikiht</li> </ul>
N-B-11	 FOTO 4. Tüki pealmine pool  FOTO 5. Tüki alumine pool	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pealmine punakas-pruunikas kiht</li> <li>- Tumepruunikas-mustjas läikiv kiht</li> <li>- Alumine paks beežikas-pruunikas krundikiht</li> </ul>
N-B-18	 FOTO 6.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pealmine (?) tumepruun (mustjaspruun) kiht</li> <li>- Helepruunikas-beežikas krundikiht (<i>tõenäoliselt alumine kiht</i>)</li> </ul>

N-B-20	 <p style="text-align: right;"><b>FOTO 8.</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pealmine hallikas kiht</li> <li>- Tumepruun (mustjaspruun) kiht <i>(arvatavasti peale halli kihti)</i></li> <li>- Helepruunikas-beežikas krundikiht</li> <li>- Valge proovitera <i>(võimalik, et tera valgest krundist)</i></li> </ul>	
N-B-24	 <p><b>FOTO 9.</b> Tüki pealmine pool</p>	 <p><b>FOTO 10.</b> Tüki alumine pool</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pealmine sinakashall kiht</li> <li>- Helepruun + läikiv tumepruun kiht <i>(vt tüki alumise poole fotot 10)</i></li> <li>- Läikiv tumepruun tükk <i>(IR spekter mõõdetud FT-IR mikroskoobiga)</i></li> <li>- Pruunikas-beežikas krundikiht</li> <li>- Valge proovitera <i>(võimalik, et valge krunt)</i></li> </ul>

## 2 Kasutatavad analüüsimeetodid

### 2.1 Stereomikroskoop

Värviproove uuriti ja pildistati optilise stereomikroskoobiga Olympus SZX7, millele on seadistatud CCD kaamera. CCD kaamera võimaldab saada värviproovist pildi arvuti ekraanile. Mikroskoobi suurendusala on 0.8x – 5.6x. Mikroskoobil on LED ring valgustus, alumine ja küljepealne valgustus.

### 2.2 ATR-FT-IR spektroskoopiline analüüs

#### ATR-FTIR spektromeeter

ATR-FT-IR spektrid registreeriti kasutades teemantkristalliga ATR-mikroanalüsaatorit (*Smart Orbit microsampling accessory*), mis on paigaldatud Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrile. FT-IR spektromeetril on DLaTGS detektor, Vectra Aluminum interferomeeter ja optiliseks materjaliks CsI. Smart Orbit on horisontaalne ühepõrkeline mikro-ATR-seade, millel on IR kiire sisenemisnurk 45° ja aktiivne proovi ala 1.5 mm. FT-IR spektromeetri kaitsmiseks õhuniiskuse eest puhutakse pidevalt läbi spektromeetri kuiva õhku.

ATR-FT-IR spektromeetril on võimalik analüüsida erinevaid vedelikke, tahkeid proove, pulbreid, pehmeid ja väga kõvasid materjale, ka kiude.

#### IR spektrite registreerimine

ATR-FT-IR-iga mõõtes eraldati värvikihid optilise mikroskoobi all käsitsi. IR spektri registreerimiseks võeti skalpelli otsaga ja pintsettidega eraldatud proovikihi (või proovikübeme), asetati see ATR teemant kristallile ja proov suruti pressiotsikuga tugevasti vastu kristalli pinda (kvaliteetse spektri saamiseks peab kontakt proovi ja kristalli vahel olema hea) ning seejärel registreeriti IR spekter.

IR spektrid registreeriti mitmest sama värvi purukesest ja analüüsitunnistusse valiti parema kvaliteediga IR spekter.

*Kasutati järgmisi spektromeetri parameetrid:* mõõtepiirkond 225-4000 cm<sup>-1</sup>, lahutusvõime 4 cm<sup>-1</sup>, keskmistatavate spektrite arv: 256, apodisatsioon: Happ-Genzel.

Spektromeetrit juhiti ja spektreid töödeldi Thermo Electron's OMNIC programmis.

Kõikidel registreeritud IR spektritel teostati ATR-korreksioon (tegemist on matemaatilise funktsiooniga, mille abil teatud parameetreid muutes saadakse transmissiooni-lähedaseks korrigeeritud IR spekter).

### **2.3 FT-IR mikroskoop**

Lisainfo saamiseks teostati analüüsid veel FT-IR mikroskoobiga.

Mõõtmisteks kasutati Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoopi, millega on võimalik registreerida FTIR spektreid ja teha analüüse ülikõrge lokaalsusega ja üliväikeste objektide pealt.

Mõõtmisel kasutati põhiliselt ATR režiimi, selleks kasutati germaaniumist ATR otsikut.

FT-IR mikroskoobiga mõõdeti ATR-FT-IR spektrid otse värviproovilt aga ka ristlõike lihvalt.

Proovitükikeste mõõtmiseks asetati need metallist plaadile ja plaat asetati FT-IR mikroskoobi alla. Pildi funktsiooni abil otsiti värviproovil sobiv koht ja fokuseeriti. Seejärel automaatselt juhiti ATR otsik proovil vajalikule kohale ning registreeriti ATR-FT-IR spekter.

Kõikidelt proovitükkidelt ei saanud mõõta korralikku IR spektrit. Seetõttu valati mõned proovitükid polümeeri (Technovit 2000 LC) ja tehti ristlõike lihvid. ATR otsikuga registreeriti vajalikest kihtidest IR spektrid otse ristlõikelihvalt. Kuna analüüsitavad proovid olid imepisikesed ja oli keeruline mikrolihvis kõiki kihte välja lihvida, siis mõnele lihvale jäi polümeer peale. See aga takistas mõningate proovide korralikku mõõtmist.

*Kasutati järgmisi parameetrid:* mõõtepiirkond  $600-4000\text{ cm}^{-1}$ , lahutusvõime  $4\text{ cm}^{-1}$ , keskmistatavate spektrite arv: 16.

FT-IR mikroskoopi juhiti ja spektreid ning proovidest saadud pilte töödeldi Thermo Electron's OMNIC PICTA programmis.

Kõikidel registreeritud IR spektritel teostati ATR-korreksioon.

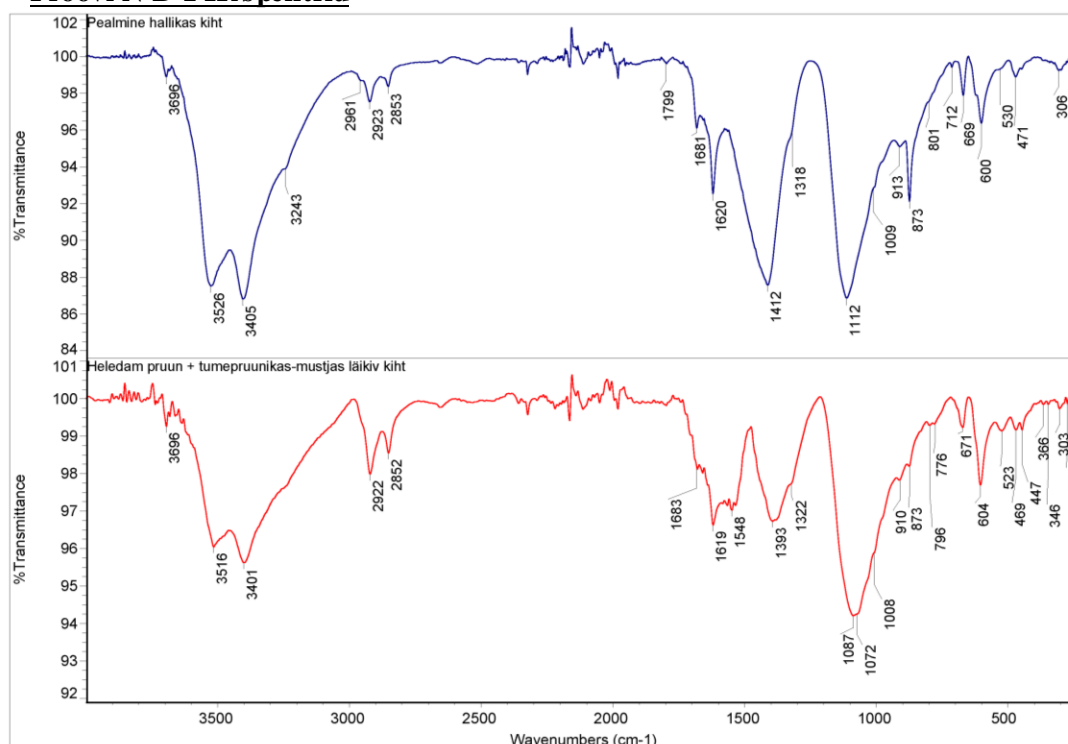
### 3 Analüüsitulemused

ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil ja FT-IR mikroskoobil registreeritud proovide IR spektrite interpretatsioonid on toodud kokkuvõtvalt alljärgnevas tabelites.

#### 3.1 PROOV N-B-1

IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Tulemused ja kommentaarid
<b>PEALMINE HALLIKAS KIHIT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3526, 3405, 3243, 1681, 1620, 1150-1100 (neeldumised selles alas), 669, 600, ~471 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1450-1400 (intensiivne neeldumine selles piirkonnas), 873, 712	Pealmine hallikas kiht sisaldab valdavalt kipsi ja kaltsiumkarbonaati (kriiti). Sideainet on väga keeruline tuvastada kuna valdavalt on IR spektris kriidi ja kipsi neeldumisjooned.
Sideaine	IR spektris esinevad C-H võnkumistele iseloomulikud neeldumised lainearvude vahemikus 2961-2853 cm <sup>-1</sup> .	Fotol 1 on näha, et hallil kihil on peal valge materjali jälgi. Selleks valgeks materjaliks on tõenäoliselt kips.
<b>HELEDAM PRUUN + LÄIKIV TUMEPRUUNIKAS-MUSTJAS KIHIT</b>		
Pigment/ täiteained/ lisandid	<b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3516, 3401, 1683, 1619, ~1112, 671, 604 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), 873 <b>Silikaatne aine:</b> 3696, 1100-1000 (intensiivsed neeldumised selles alas), 910, 796, 776, 523, 469, 447, 366, 346	IR spektris esinevad kipsile ja kriidile iseloomulikud neeldumisjooned. Lisaks tuvastati IR spektris silikaatidele kuuluvad neeldumised. Tõenäoliselt kuuluvad need kaoliinile (savile) (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O). Kaoliin on üks levinumaid silikaatseid mineraalseid lisandeid ja täiteaineid, mis esineb erinevates muldpigmentides. Pruuni värvi andvaks komponendiks on tõenäoliselt raudoksiidi sisaldav pruun ooker või umbra. Selle spektri põhjal on keeruline Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tuvastada kuna neeldumismaksimumid on väga madala intensiivsusega ja kattunud osaliselt silikaatse aine neeldumistega.  Spektris on mitmeid spektrijooni, mis kõrge tõenäosusega kuuluvad amiididele ja viitavad valgulise aine sisaldumisele proovis. IR spektris C-H võnkumised ja amiidide C-N-H neeldumine lainearvul 1548 cm <sup>-1</sup> võivad kuuluda valgulisele ainele. Teine karakteristik valgulisele ainele kuuluv neeldumine lainearvul ~1640 cm <sup>-1</sup> (amiid I: amiidide (-CONH-) karbonülrühma (C=O) neeldumine) võib olla kattunud kipsi 1683 ja 1619 cm <sup>-1</sup> neeldumistega. Amiidide/valkude esinemisele viitab ka lainearvude vahemikus 3700-3000 cm <sup>-1</sup> asuva laia – tõenäoliselt N-H valentsvõnkumistele kuuluva – joone kuju. Kui valgulised ained esinevad proovis, siis see viitab sellele, et tegemist on temperavärviga.
Sideaine	C-H valentsvõnkumised lainearvudel 2922 ja 2852 cm <sup>-1</sup>  Maksimum lainearvul 1548 cm <sup>-1</sup> kuulub tõenäoliselt amiidide C-N-H neeldumisele (amiid II)	

#### Proovi N-B-1 IR spektrid



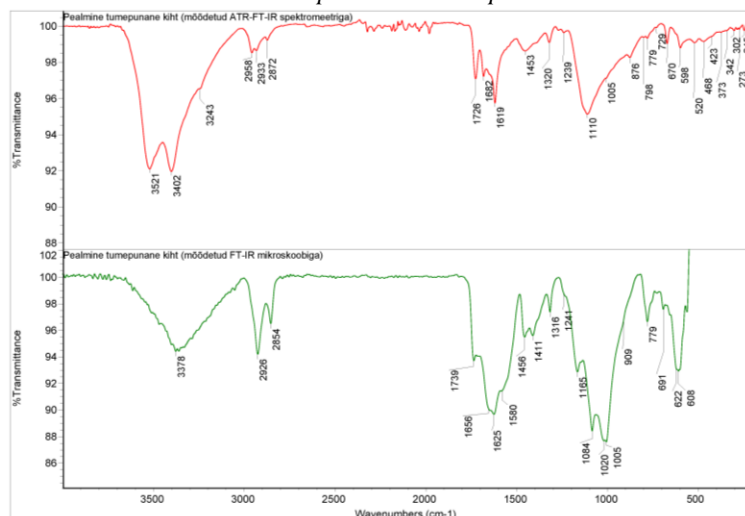
### 3.2 PROOV N-B-2

Optilise mikroskoobi all oli selgelt näha kahte kihti – tumedamat punast kihti ja selle all olevat heledamat punast kihti. Tabelis interpreteeritakse koos ATR-FT-IR spektrometri ja FT-IR mikroskoobiga mõõdetud IR spektrid (need spektrid täiendavad teineteist).

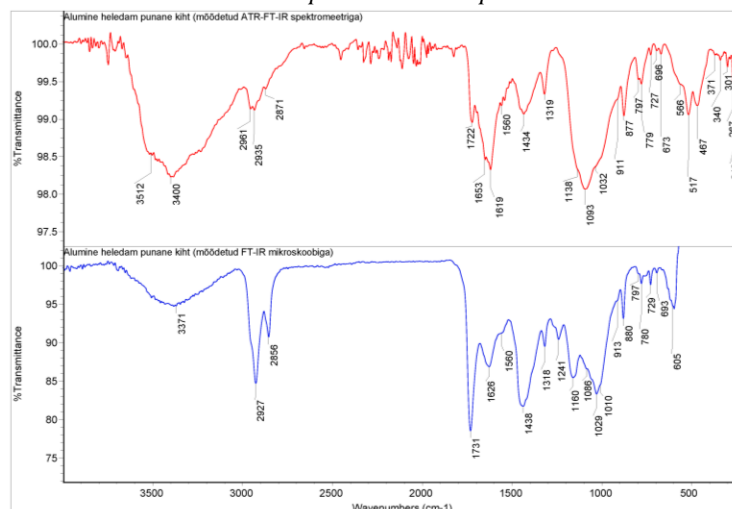
IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Tulemused ja kommentaarid
<b>PEALMINE TUMEDAM PUNANE KIHIT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Raudoksiid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):</b> 550-230 (neeldumised selles alas) <b>Silikaatsed ained:</b> 1100-1000 (neeldumised selles alas), 909, 798, 779, 550-240 (neeldumised selles alas) <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), 876 <b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3521, 3402, 1682, 1619, 1150-1100 (neeldumised selles alas), 670, 598	<p>Pealmise tumedama punase kihi ja heledama punase kihi IR spektrid on omavahel sarnased ning vaadeldakse siin tabelis koos.</p> <p>Mõlemad punased kihid sisaldavad täiteainetena kriiti ja silikaatseid lisandeid (nt kaoliini jms) ning sideainetena arvatavasti õli ja mingit valgulist ainet (seega võib olla tegemist õli-tempera värviga).</p> <p>Punase pigmendi tuvastamiseks võrreldi punaste kihtide IR spektreid mitmete erinevate puhaste punase pigmendi referentspektritega. Suurem sarnasus oli raudoksiidi sisaldava punase ookri (või punane muldpigment) spektriga. Punane ooker sisaldab lisaks Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-le veel ka silikaatseid lisandeid (kaoliini, mineraalseid lisandeid jne).</p> <p>Kuna silikaadid ja raudoksiid annavad neeldumisi sarnastesse kohtadesse, siis võivad nende jooned olla osaliselt kattunud. Seega kindluse mõttes tuleks punase ookri olemasolu kontrollida SEM-EDS elementmeetodiga (kuna proovi kübemeid oli väga vähe, siis ei jäänud neid järgi SEM-EDS uuringuks).</p> <p>ATR-FT-IR spektrometriaga mõõdetud tumepunase kihi IR spektris on kipsi neeldumised, mis puuduvad FT-IR mikroskoobiga mõõdetud IR spektris. Tõenäoliselt kipsi jooned kuuluvad alumisele valgele krundile, mis võis kaasa tulla värvikihte käsitsi eraldades.</p> <p>Lisaks tuvastati ATR-FT-IR spektrometriaga mõõdetud punaste kihtide IR spektrites mingile orgaanilisele materjalile, tõenäoliselt akrüülvaiku sisaldavale komponendile, iseloomulikke neeldumisi: 3000-2800 cm<sup>-1</sup> ja 1722-1726 cm<sup>-1</sup>.</p>
Sideained/ liimaine	<b>Õli (estri-tüüpi materjal):</b> 4000-3000 (neeldumine selles alas), 2926, 2854, 1739, 1456, 1241, ~1165 (FT-IR mikroskoobiga mõõdetud IR spekter) <b>Valguline aine (võib olla):</b> 4000-3000 (N-H neeldumine selles piirkonnas), 2926, 2854, ~1656, ~1580 (FT-IR mikroskoobiga mõõdetud IR spekter) <b>Akrüülvaiku sisaldav komponent:</b> 2958, 2933, 2872, 1726, 1239, 729 (ATR-FT-IR spektrometriaga mõõdetud IR spekter)	
<b>HELEDAM PUNANE KIHIT</b>		
Pigment/ täiteained/ lisandid	<b>Raudoksiid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):</b> 570-230 (neeldumised selles alas) <b>Silikaatsed ained:</b> 1100-1000 (neeldumised selles alas), 911, 797, 779, 550-240 (neeldumised selles alas) <b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3512, 3400, 1619, 1150-1100 (neeldumised selles alas), 673, 605 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), ~877	
Sideained/ orgaanilised ained	<b>Õli (neeldumine vahemikus 4000-3000, 2927, 2856, 1731, 1241, ~729 (FT-IR mikroskoobiga mõõdetud IR spekter))</b> <b>Valguline aine (võib olla):</b> 4000-3000 (neeldumine selles piirkonnas), 2927, 2856, ~1626, ~1560 (FT-IR mikroskoobiga mõõdetud IR spekter) <b>Akrüülvaiku sisaldav komponent:</b> 2961, 2935, 2871, 1722, 727 (ATR-FT-IR spektrometriaga mõõdetud IR spekter)	

#### Proovi N-B-2 IR spektrid

Tumedama punase kihi IR spektrid



Heledama punase kihi IR spektrid

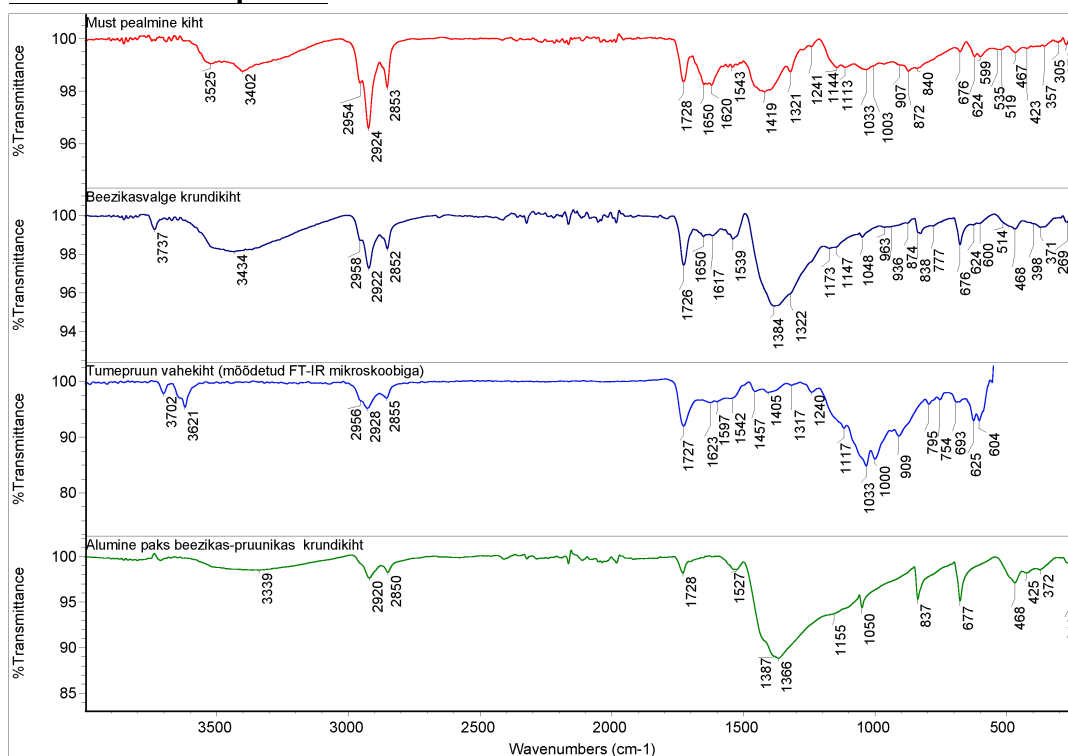




## 3.3 Proov N-B-8

IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Tulemused ja kommentaarid
<b>PEALMINE MUST KIHIT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Silikaatsed ained:</b> 1100-1000 (neeldumised selles alas), 907, 540-240 (neeldumised selles alas) <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1400 (piik selles alas), 872 <b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3525, 3402, 1620, 1150-1100 (neeldumised selles alas), 676, 599	Must kiht sisaldab täiteainetest kriiti, silikaatseid aineid (tõenäoliselt kaoliin - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) ja väga väikeses koguses ka kipsi. Sideaineteks on õli ja võib olla sisaldab veel väiksemas koguses ka valgulist ainet. Musta värvitooni andvaks komponendiks on tõenäoliselt süsi (C), mis on segatud täiteainete ja sideainetega. Süsi ei anna neeldumisjooni IR alas, seetõttu pole seda võimalik tuvastada ka IR spektris. Fotol 3 on näha, et mustal kihil on peal valge materjali jälgi. Selleks valgeks materjaliks on tõenäoliselt kips.
Sideained	<b>Õli:</b> 2954, 2924, 2853, 1728, 1241 <b>Valguline aine (võib olla):</b> 2954, 2924, 2853, ~1650, 1543	
<b>BEEŽIKASVALGE KRUNDIKIHIT</b>		
Täiteained/ lisandid	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> ~3508, 1420-1380 (lai neeldumine selles alas), 1048, 838, 777, 676 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1400 (piik selles alas), 874 <b>Silikaatsed ained:</b> 3737, 1100-900 (neeldumised selles alas), 470-260 (neeldumised selles alas)	Beežikasvalge krundikiht sisaldab pliivalget ja väikeses koguses võib olla kriiti ning silikaatseid lisandeid. Sideainetena sisaldab proov õli ja võib olla ka valgulist materjali.
Sideained	<b>Õli (estri-tüüpi materjal):</b> 2958, 2922, 2852, 1726 <b>Valguline aine (võib olla):</b> 2958, 2922, 2852, 1650, 1539	
<b>TUMEPRUUN VAHEKIHT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Erinevad silikaatsed ained:</b> 3702, 3621, 1117, 1033, 1000, 909, 795, 754, 693	IR spektris esinesid ainult erinevatele silikaatsetele ainetele ning sideainele kuuluvad neeldumisjooned. Sideainena sisaldab proov arvatavasti õli. Tõenäoliselt võib analüüsitava kihi sisaldada mingit muldpigmenti (nt kas pruun ooker või umbra). Selle spektri põhjal ei saa Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tuvastada kuna see annab neeldumisi lainearvudevahemikus 550-230 cm <sup>-1</sup> , samas silikaatsete ainetes esinemine spektris vihjab mingi muldpigmenti olemasolule.
Sideained	<b>Õli:</b> 2956, 2928, 2855, 1727, 1457, 1317, 1240	
<b>ALUMINE PAKS BEEŽIKAS-PRUUNIKAS KRUNDIKIHIT</b>		
Täiteained/ lisandid	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 4000-3000 (neeldumine selles alas), 1400-1350 (lai neeldumine selles alas), 1050, 837, 677 <b>Silikaadid:</b> 500-230 (neeldumised selles alas)	Analüüsitava proovi sisaldab valdavalt pliivalget ja väikeses koguses mingisuguseid silikaatseid lisandeid. Sideaineks on õli.
Sideaine	<b>Õli:</b> neeldumine vahemikus 4000-3000, 2920, 2850, 1728	

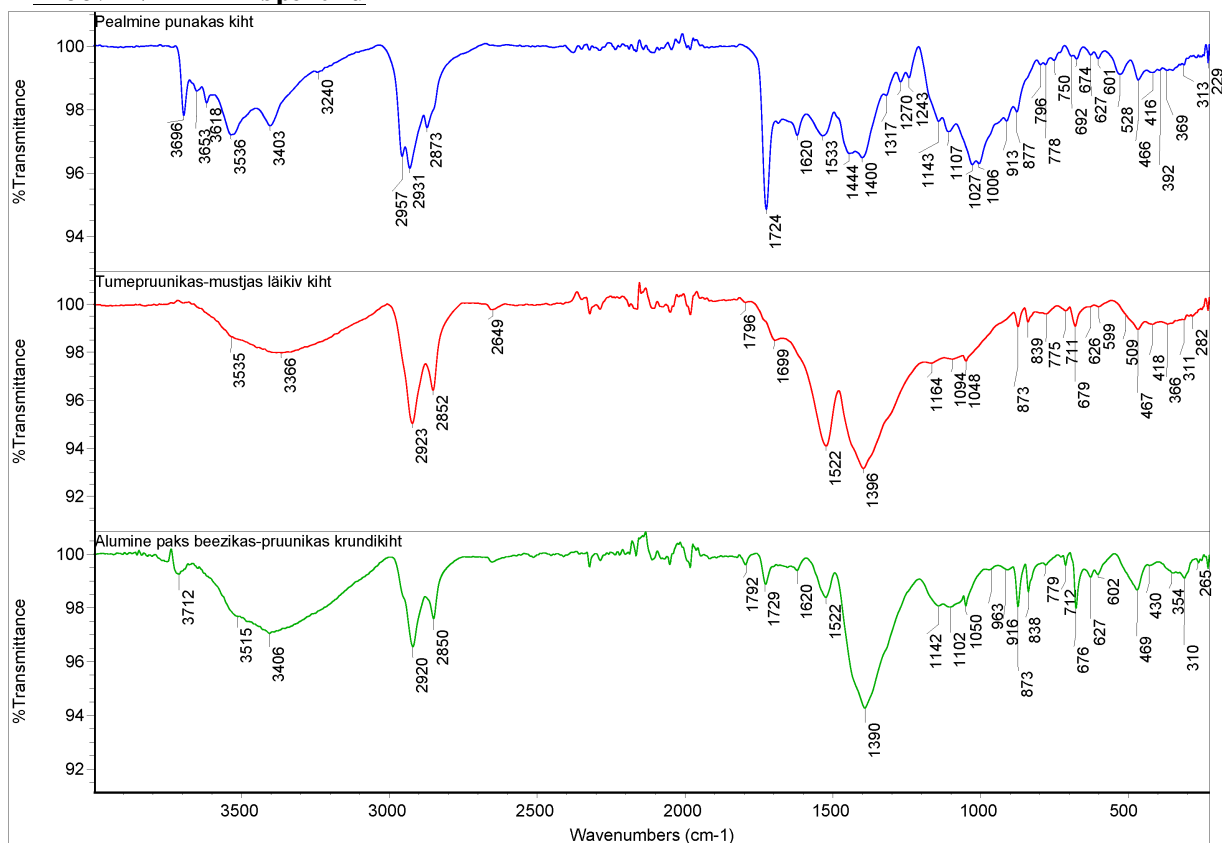
## Proovi N-B-8 IR spektrid



## 3.4 Proov N-B-11

IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Tulemused ja kommentaarid
<b>PEALMINE PUNAKAS KIIHT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Raudoksiid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):</b> 550-230 (piigid selles alas) <b>Kaoliin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3696, 3653, 3653, 1027, 1006, 913, 796, 778, 750, 530-230 (neeldumised selles alas) <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (piik selles alas), 877 <b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3536, 3403, ~1619, 1150-1100 (neeldumised selles alas), ~674, 601	Punakas proov sisaldab arvatavasti värviaandva komponendina raudoksiidi (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sisaldavat punast ookit (mineraaliks hematit). Punane ooker sisaldab lisaks hematiidile veel kaoliini (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) ja vähesel määral mõningaid teisi mineraalseid silikaatseid lisandeid. Täiteainena on tuvastatavad kriit ja kips. Sideainena on tuvastatav valguline aine. Lisaks tuvastati punaka kihti IR spektris akrüülvaiku sisaldavale komponendile iseloomulikke neeldumisjooni. Punase ookri olemasolu oleks soovitatav kontrollida veel SEM-EDS elementmeetodiga. Kuna proovi oli väga vähe ja proovitükikesed olid väga väikesed, siis ei jäänud proovi alles, et teostada analüüsid teise meetodiga.
Sideained/ orgaanilised lisandid	<b>Valguline aine (võib olla):</b> ~1620 (tõenäoliselt neeldumine kattub kipsi joonega), 1533, 1444 <b>Akrüülvaiku sisaldav komponent:</b> 2957, 2931, 2873, 1724, 1270, 1243 (ATR-FT-IR spektromeetriga mõõdetud IR spekter)	
<b>TUMEPRUUNIKAS-MUSTJAS LÄIKIV KIIHT</b>		
Täiteained/ lisandid	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 3535, ~1396, 1048, 839, 679 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), 873, 711 <b>Silikaatne aine (võib olla):</b> ~1094, 775, 500-280 (neeldumised selles alas)	Analüüsitava kiht sisaldab pliivalget, kriiti, vähesel määral võib olla ka silikaatseid aineid. Selle IR spektri järgi on sideainet keeruline tuvastada, sest see on ulatuslikult lagunenu. Karboksülaadile iseloomuliku joone (1522 cm <sup>-1</sup> ) ja laia lameda OH valentsvõnkumise joone järgi (vahemikus 3600-3000 cm <sup>-1</sup> ) võib oletada, et tegemist on lagunenu õli-sideainega.
Orgaaniline materjal	<b>Estri-tüüpi materjal, tugevalt lagunenu:</b> 2923, 2852, ~1699, võib olla 1522 (karboksülaat)	
<b>ALUMINE PAKS BEEŽIKAS-PRUUNIKAS KRUNDIKIIHT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 1400-1350 (lai neeldumine selles alas), 1050, 838, 676 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles piirkonnas), 873, 712, ~310 <b>Silikaatne aine (võib olla):</b> 1100-1000 (neeldumised selles alas), 779, 500-280 (neeldumised selles alas) <b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3515, 3406, ~1620, 1150-1100, ~676, 602	Analüüsitava kiht sisaldab pliivalget ja vähesel määral kriiti, kipsi ning võib olla ka silikaatseid aineid. Arvatavasti on sideaineteks õli ja võib olla ka mingi valguline aine.
Sideained	<b>Õli:</b> 4000-3000 (lai neeldumine selles piirkonnas), 2920, 2850, 1729 <b>Valguline aine (võib olla):</b> ~1620, ~1522	

## Proovi N-B-11 IR spektrid

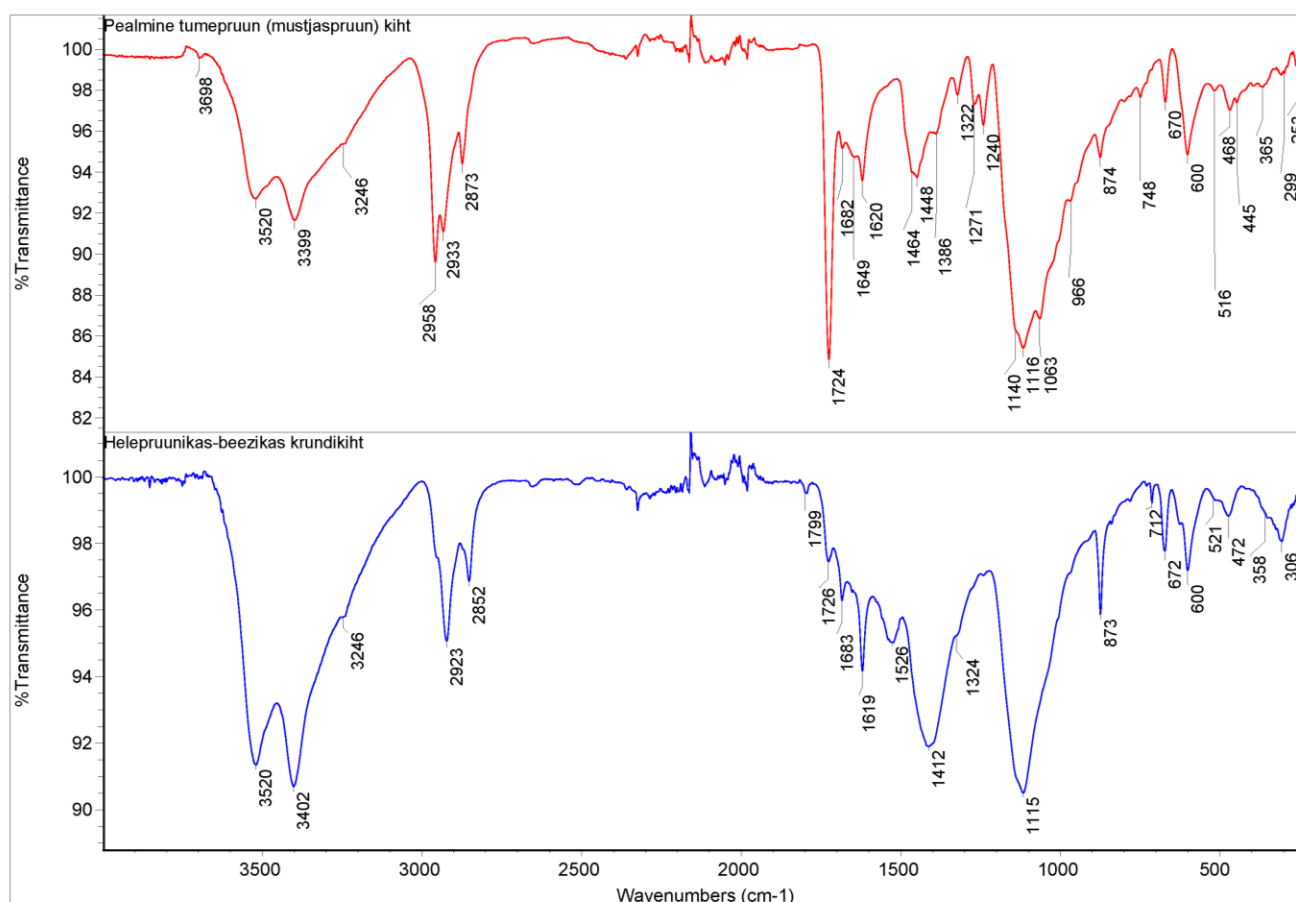




## 3.5 Proov N-B-18

IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Tulemused ja kommentaarid
<b>PEALMINE TUMEPRUUN (MUSTJASPRUUN) KIHIT</b>		
Pigment/ täiteained	<p><b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3520, 3399, 1682, 1620, 1150-1100 (neeldumised selles alas), 670, 600</p> <p><b>Silikaatsed ained:</b> 3698, 1100-1000 (neeldumised selles alas), 748, 540-240 (neeldumised selles alas)</p> <p><b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1400 (neeldumine selles alas), 874</p>	<p>Analüüsitava kihi sisaldab kriiti, kipsi ja silikaatseid aineid. Uuritav kiht võib sisaldada ka mingit muuldpigmenti (nt kas pruun ooker või umbra). Sellele viitavad 540-240 cm<sup>-1</sup> vahemikus esinevad maksimumid.</p> <p>Lisaks tuvastati analüüsitava kihi IR spektris tõenäoliselt akrüülvaiku sisaldavale komponendile kuuluvaid maksimume.</p>
Orgaaniline materjal	<p><b>Akrüülvaiku sisaldav komponent:</b> 2958, 2933, 2873, 1724, 1464, 1271, 1240</p>	<p>IR spektris nii suure kipsi sisalduse põhjal võib oletada, et värvikihtide eraldamisel võis sattuda mõni peenike krundikübe ka analüüsitava proovi hulka. Samas ei saa välistada, et analüüsitava proovikihis ongi nii suur kipsi sisaldus.</p>
<b>HELEPRUUNIKAS-BEEŽIKAS KRUNDIKIHIT</b>		
Täiteained/ lisandid	<p><b>Kriit:</b> 1799, ~1412, 873, 712, ~306</p> <p><b>Kips:</b> 3520, 3402, 1683, 1619, 1160-1100 (lai intensiivne neeldumine selles alas), 672, 600, ~472</p>	<p>Krundikihis IR spekter sisaldab valdavalt kriidi ja kipsi neeldumisjooni. Sideainena on tuvastatav tugevalt lagunenu õli.</p>
Sideaine	<p><b>Õli, tugevalt lagunenu:</b> 2923, 2852, 1726</p>	

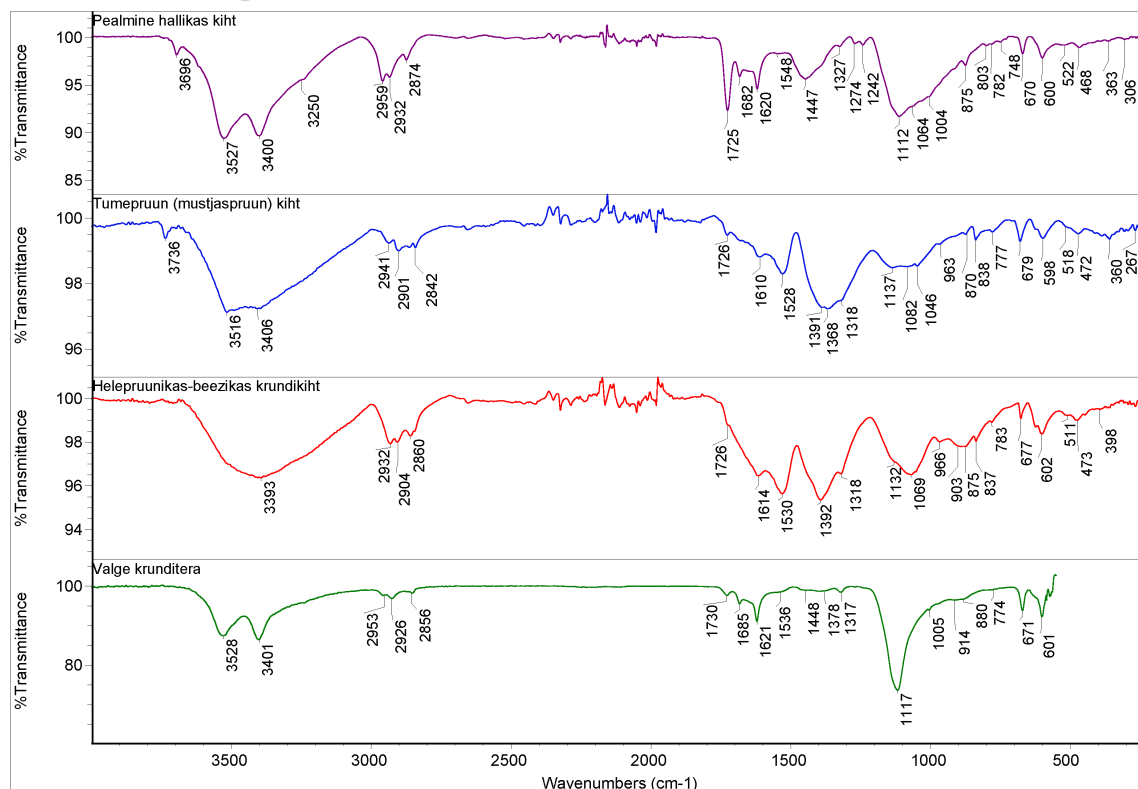
## Proovi N-B-18 IR spektrid



## 3.6 Proov N-B-20

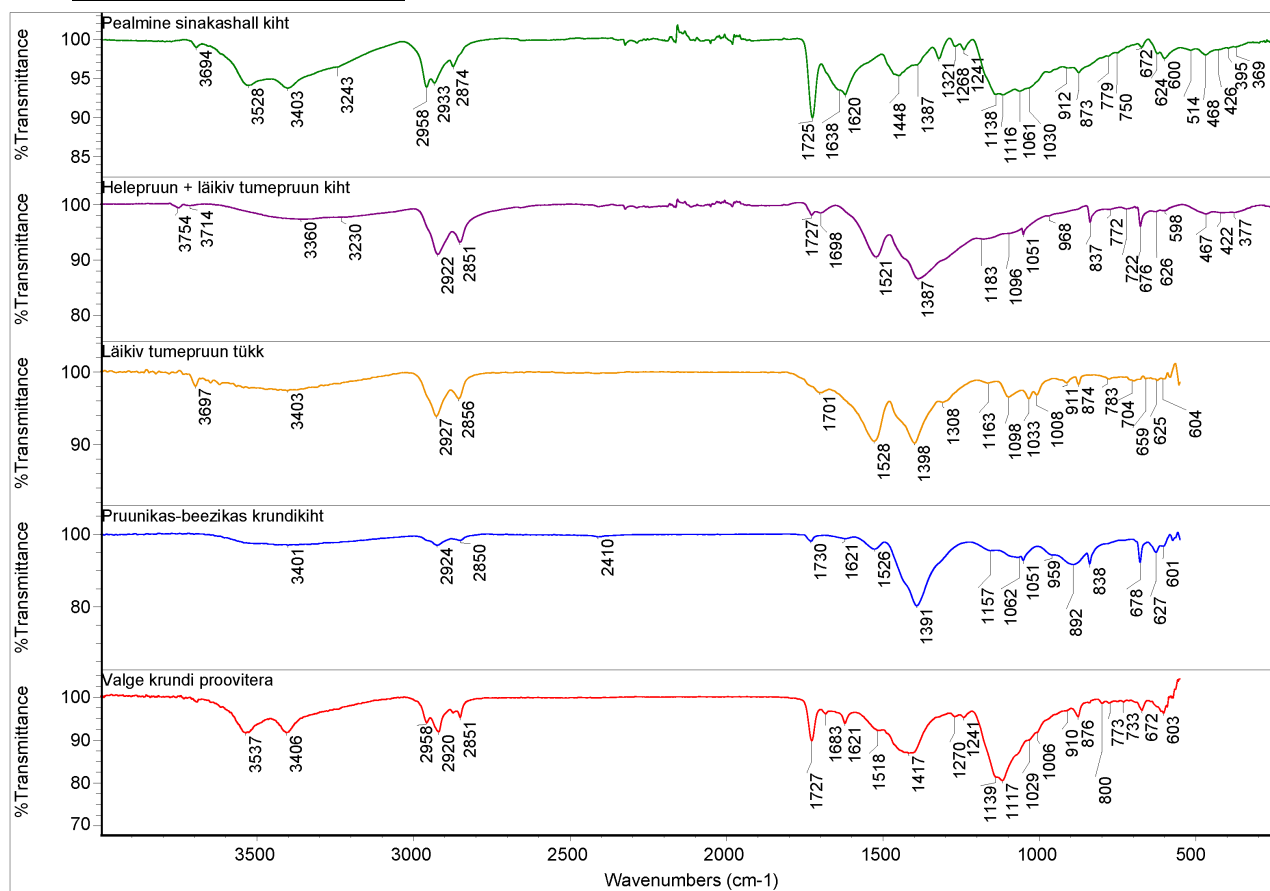
IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Tulemused ja kommentaarid
<b>PEALMINE HALLIKAS KIIHT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3527, 3400, 1682, 1620, ~1112, 670, 600 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), 875, 306 <b>Silikaatsed ained:</b> 3696, 1064, 1004, 803, 782, 522, 468, 363	Hallikas kiht sisaldab kriiti, silikaatseid aineid ja kipsi. IR spekter sisaldab veel mingile akrüülvaiku sisaldavale komponendile iseloomulikke neeldumisi.
Orgaaniline lisand	<b>Akrüülvaiku sisaldav komponent:</b> 2959, 2932, 2874, 1725, 1447, 1274, 1242	
<b>TUMEPRUUN (MUSTJASPRUUN) KIIHT</b>		
Täiteained/ lisandid	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 1400-1350 (lai neeldumine selles alas), 838, 679 <b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3516, 3406, ~1610, 1150-1100 (neeldumised selles alas), ~679, 598 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), 870 <b>Silikaatsed ained:</b> 3736, 1082, 1048, 777, 520-310 (madala intensiivsusega neeldumised selles piirkonnas)	Tumepruun kiht sisaldab täiteainena pliivalget ja lisaks veel väikeses koguses kriiti ning silikaatseid aineid, ka kipsi. Kipsi esinemine võib olla tingitud sellest, et krunditerakesed on sattunud kihte eraldades analüüsitava proovi juurde. Sideainet on keeruline tuvastada. Sideaineks võib olla õli, mis on tugevalt lagunenud.
Orgaanilised materjalid	<b>Estri-tüüpi materjal:</b> lai neeldumine vahemikus 4000-3000, 2901, 2842, 1726, 1528 (võib olla karboksülaat)	
<b>HELEPRUUNIKAS-BEEŽIKAS KRUNDIKIIHT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 4000-3000 (neeldumine selles piirkonnas), 1420-1390 (neeldumine selles piirkonnas), 837, 677 <b>Kriit:</b> 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 875 <b>Silikaadid:</b> 1100-1000 (neeldumised selles piirkonnas), 966, 903, 783, 520-225 (neeldumised selles alas) <b>Kips:</b> 3522, 3395, 1623, 1160-1100 (neeldumine selles alas), 600	Analüüsitava kiht sisaldab pigmendi/ täiteainena pliivalget ja lisaks veel kriiti, silikaatseid aineid ja ka kipsi (kips võis juurde tulla krundist). Sideainet on keeruline tuvastada. Sideaineks võib olla õli, lisaks võib esineda IR spektris ka valgule iseloomulikke jooni.
Orgaanilised materjalid	<b>Estri-tüüpi materjal:</b> 4000-3000 (lai neeldumine selles piirkonnas), 2932, 2904, 2860, 1726, 1530 (võib olla karboksülaat) <b>Valguline aine (võib olla):</b> ~1614 (tõenäoliselt neeldumine kattub kipsi joonega), 1530	
<b>VALGE KRUNDITERAKE</b>		
Täiteaine	<b>Kips:</b> 3528, 3401, 1685, 1621, ~1117, 671, 601	Tegemist on kipsi sisaldava krundiga, sideaineks on arvatavasti õli.
Sideaine	<b>Õli (estri-tüüpi materjal):</b> 2953, 2926, 2856, 1730, 1448, 1378	

## Proovi N-B-20 IR spektrid



## 3.7 Proov N-B-24

IR spektrite lainearvud (cm <sup>-1</sup> )		Tulemused ja kommentaarid
<b>PEALMINE SINAKASHALL KIHIT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3528, 3403, 3243, 1620, 1160-1100 (neeldumine selles alas), 672, 600 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), 873 <b>Silikaatsed ained:</b> 3694, 1061, 1030, 912, 779, 750, 520-230 (neeldumine selles alas)	IR spekter on sarnane proov N-B-20 pealmise hallika kihi IR spektriga. Hallikas kiht sisaldab kriiti, silikaatseid aineid ja kipsi. IR spekter sisaldab veel mingile akrüülvaiku sisaldavale komponendile iseloomu likke neeldumisi.
Orgaaniline materjal/ polümeer	<b>Akrüülvaiku sisaldav komponent:</b> 2958, 2933, 2874, 1725, 1448, 1268, 1242	
<b>HELEPRUUN + LÄIKIV TUMEPRUUN KIHIT</b>		
Täiteained/ lisandid	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 1400-1350 (lai neeldumine selles alas), 1051, 837, 676 <b>Silikaatsed ained:</b> 3754, 3714, 1096, 772, 500-300 (madala intensiivsusega neeldumised selles piirkonnas)	Siin vaadeldakse kahte spektrit koos. Mõlemad analüüsitavad kihid sisaldavad täiteinetena pliivalget ja silikaatseid aineid. Läikiva tumepruuni tüki IR spektris on tuvastatav veel kriit. Pruuni värvi andvaks komponendiks on tõenäoliselt raudoksiidi sisaldav pruun ooker või umbra. Muldpigmentidele viitab veel ka läikiva tumepruuni tüki IR spektris esineva kaoliini olemasolu. Sideaineks on mõlemil arvatavasti õli.
Sideaine	<b>Õli (estri-tüüpi materjal):</b> lai neeldumine vahemikus 4000-3000, 2922, 2851, 1727, 1521 (võib olla karboksülaad)	
<b>LÄIKIV TUMEPRUUN TÜKK</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 4000-3000 (neeldumine selles piirkonnas), ~1398 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1450-1400 (neeldumine selles piirkonnas), 874, 704 <b>Silikaadid:</b> 3697, 1100-1000 (neeldumised selles piirkonnas), 911, 783	
Sideained	<b>Õli (estri-tüüpi materjal):</b> 4000-3000 (neeldumine selles alas), 2927, 2856, ~1701, ~1163	
<b>PRUUNIKAS-BEEŽIKAS KRUNDIKIHIT</b>		
Pigment/ täiteained	<b>Pliivalge [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:</b> 4000-3000 (neeldumine selles piirkonnas), 1420-1390 (neeldumine selles alas), 1051, 838, 678 <b>Mingi karbonaat:</b> 1420-1390 (intensiivne neeldumine selles alas), 892, 627	IR spektri põhjal on tuvastatav täiteinetena pliivalge ja mingi tundmatu karbonaat. Sideaineteks on tõenäoliselt õli ja valguline aine.
Sideained	<b>Õli (estri-tüüpi materjal):</b> 4000-3000 (lai neeldumine selles piirkonnas), 2924, 2850, 1730 <b>Valguline aine (võib olla):</b> 4000-3000 (neeldumine selles alas), ~1621, 1526	
<b>VALGE KRUNDITERAKE</b>		
Täiteained/ lisandid	<b>Kips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O):</b> 3537, 3406, 1683, 1621, 1160-1100 (neeldumine selles alas), 672, 603 <b>Kriit (CaCO<sub>3</sub>):</b> 1430-1390 (neeldumine selles alas), 876 <b>Silikaatsed ained:</b> 1029, 1006, 910, 800, 773	Analüüsitav valge krunditerake sisaldab valdavalt pliivalget ja vähesemal määral kriiti, silikaatseid aineid. Sideaine on tuvastatav õli.
Sideaine	<b>Õli:</b> 2958, 2920, 2851, 1727, 733	

**Proovi N-B-24 IR spektrid**

## 4 Järeldused

Värvikihtides tuvastati **sideainetena** õli ja valku, seega on kasutatud õli-tempera ja ka õlivärve. **Täiteainetena** tehti kindlaks kriit, silikaatsed ained (nt kaoliin jms), pliivalge ja kips.

**Punased värvikihid** sisaldavad raudoksiidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sisaldavat punast ookrit (mineraaliks hematit). Punane ooker sisaldab lisaks raudoksiidile veel ka silikaatseid lisandeid (kaoliini, mineraalseid lisandeid jne). Täiteainena tuvastati kriit ja kips. Sideainetena tuvastati erinevates punastes kihtides nii valgulist ainet kui ka õli.

Nii **hele-**kui ka **tumepruunid** kihid sisaldavad tõenäoliselt raudoksiidi sisaldavat pruuni ookrit või umbrat (või mõlemat). Täiteainetena tuvastati erinevates hele- kui ka tumepruunides kihtides nii pliivalget, kriiti, silikaatseid aineid kui ka kipsi. Sideainetena tuvastati erinevates kihtides nii valku kui ka õli.

**Must kiht** sisaldab täiteainetest kriiti, silikaatseid aineid (tõenäoliselt kaoliin) ja ka kipsi. Sideaineteks on õli ja võib olla sisaldab veel ka valgulist ainet. Musta värvitooni andvaks komponendiks on tõenäoliselt süsi (C), mis on segatud täiteainete ja sideainetega. Süsi ei anna neeldumisjooni IR alas, seetõttu pole seda võimalik tuvastada ka IR spektris.

Analüüsitavad erinevad **krundikihid** sisaldavad kõik suuremal või vähemal määral pliivalget, kipsi, kriiti ja silikaatseid lisandeid. Sideainetena sisaldavad õli ja võib olla ka valku. Valget värvi krunt sisaldas põhikomponendina kipsi.

Lisaks tuvastati mitmete erinevate analüüsitavate proovikihtide IR spektrites mingile akrüülvaiku sisaldavale komponendile iseloomulikke neeldumisi.