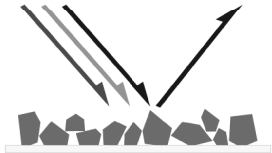
Pigmenty

•Úvod, vlastnosti a dělení pigmentů, jejich identifikace

Pigmenty

- Práškové materiály, které po rozptýlení (dispergaci) v prostředí mají krycí a vybarvovací schopnosti.
- V prostředí, kde se využívají jsou nerozpustné. Pouze se jemně dispergují v pojivu.
- Jejich základní funkce je estetická (krytí podkladu a úprava povrchu). Mohou také materiál chránit před korozí.
- Barevnost pigmentu je způsobena schopností absorpce části dopadajícího bílého záření. Absorpce je způsobena přítomností chromoforů v molekule pigmentu.



Vlastnosti pigmentů

- Kryvost – schopnost pigmentu bránit průchodu světla prostředím, v němž je dispergován.
- Index lomu – poměr rychlosti světla ve vakuu ku rychlosti světla v daném prostředí.
  - Pro daný pigment a prostředí je index lomu charakteristický.
  - Index lomu je vždy vyšší než 1.
  - Čím je index lomu vyšší, tím je daná látka opticky hustší.
  - Se stoupajícím indexem lomu stoupá i kryvost pigmentu.
  - Hodnota indexu lomu roste s klesající velikostí částic pigmentu.
- Toxicita – anorganické pigmenty jsou velmi často toxické.

Dělení pigmentů

- Dělení pigmentů:
  - anorganické a organické
  - přírodní a umělé
- Přírodní pigmenty se připravují mletím, plavením a sušením přírodních materiálů.
- Umělé pigmenty se připravují srážením z vodných roztoků a tepelným rozkladem.

Identifikace pigmentů

- Chemické složení pigmentů je velmi různorodé, proto neexistuje jednotný postup při jejich identifikaci.
- Využívají se tři typy metod analýzy:
  - mikroskopie
  - mikrochemie
  - instrumentální analýza

Mikrochemie

- Převážně se využívají dvě metody:
  - mikrokrystalografická – produktem testovacích reakcí jsou charakteristické krystaly.
  - kapkové reakce:
    - Reakce se provádějí s minimálním množstvím vzorku.
    - Nejdříve převedeme vzorek do roztoku působením minerálních kyselin nebo alkalickým tavením.
    - Podle chování vzorku při rozpouštění zvolíme vhodné testovací reakce.
    - Každý prvek musíme analyzovat samostatně.

Mikroskopie

- Nejdéle používaná metoda pro identifikaci pigmentů.
- Získáme charakteristiky optických vlastností pigmentů.
- Používá se polarizační mikroskop.
- Pigment pozorujeme v lineárně polarizovaném světle.
- Morfologické vlastnosti
  - homogenita, velikost a tvar částic, charakter jejich povrchu, štěpnost, přítomnost agregátů, krystalický tvar a soustava.
- Optické vlastnosti
  - propustnost světla, barva, pleochronismus, index lomu, reliéf, dvojlom, zhášení, interferenční změny, optický charakter.
- Pozorování lze doplnit *luminiscenční mikroskopií*, která může usnadnit identifikaci některých pigmentů.
- Pro detailnější průzkum vzorku je nutno využít elektronovou mikroskopii.

Morfologické vlastnosti

- Homogenita
  - umožňuje rozlišit, zda byl použit jeden pigment nebo směs více pigmentů.
  - můžeme poznat zda pigment obsahuje příměsi.
- Velikost částic
  - u kulových částic nebo agregátů určujeme průměr.
  - u jehlicovitých krystalků zjišťujeme délku a šířku.
  - pro stanovení velikosti velmi jemných částic je nutné použít elektronový mikroskop.
- Tvar částic
  - Zrno – symetrická částice, poměr délky a šířky je menší než 5:1 a tloušťka je srovnatelná s šířkou.
  - Destičky – tloušťka je oproti zrnům malá.
  - Lístky (vločky) – tloušťka je extrémně malá.

Morfologické vlastnosti

- Charakter povrchu
  - hladký – pravidelný povrch.
  - drsný – nepravidelný povrch, může obsahovat charakteristické znaky (proužky, štěpné plochy, atd.).
- Štěpnost
  - důležitý znak krystalických materiálů.
  - krystaly se štěpí přednostně v jedné rovině.
  - dle míry soudržnosti rozlišujeme štěpnost *velmi dokonalou*, *dokonalou*, *dobrou*, *nedokonalou*, *špatnou* a *žádnou*.

Morfologické vlastnosti

- Agregáty
  - Dendrity – dvourozměrné větvené struktury.
  - Hvězdice – dvourozměrné útvary rostoucí z jednoho bodu v prostoru.
  - Sférolity – trojrozměrné útvary rostoucí z jednoho bodu v prostoru.
  - Globulární agregáty – kulovité útvary bez viditelného uspořádání.
  - Vláknité agregáty – částice jsou uspořádány v rovnoběžných uskupeních, např. azbest.
  - Řetězovité – např. saze.
- Krystalický tvar a soustava
  - Na určení potřebujeme najít ve vzorku nepoškozený a nedeformovaný krystal.
  - Krystalografické soustavy: *kubická (krychlová)*, *trigonální*, *tetragonální (čtverečná)*, *hexagonální (šesterečná)*, *rombická (kosočtverečná)*, *monoklinická* (*jednoklonná*), *triklinická* (*trojklonná*).

Optické vlastnosti

- Izotropní látky
  - světlo se šíří ve všech směrech stejnou rychlostí.
  - krystalují v kubické soustavě.
- Anizotropní látky
  - rychlost světla je závislá na směru šíření.
  - paprsek se štěpí na dva paprsky (řádný a mimořádný), které se pohybují různou rychlostí a kmitají ve vzájemně kolmých rovinách (dochází k polarizaci světla). Tento jev se nazývá *dvojlom*.
  - podle počtu os, v kterých nedochází k dvojlomu se dělí na:
    - opticky jednoosé látky – trigonální, tetragonální a hexagonální soustava.
    - opticky dvouosé látky – rombická, monoklinická a triklinická soustava.

Optické vlastnosti

- Propustnost světla
  - Průhledné látky – vykazují minimální absorpci světla.
  - Průsvitné látky – i v silné vrstvě propouštějí alespoň slabé světlo.
  - Neprůhledné – světlo propouštějí pouze ve velmi tenké vrstvě.
  - Neprůsvitné – nepropouštějí světlo ani v tenké vrstvě.
- Barva, pleochroismus
  - Zbarvení částic je výsledkem absorpce části viditelného spektra.
  - Intenzita barvy závisí na absorpční charakteristice částice, na její tloušťce, velikosti a agregátním stavu.
  - Izotropní látky mají absorpci stejnou ve všech směrech. Při otáčení stolku polarizačního mikroskopu svou barvu nemění.
  - Anizotropní látky mají různou absorpci v hlavních optických směrech. Při otáčení stolku mikroskopu pozorujeme změnu intenzity a odstínu barvy – *pleochroismus*.

Optické vlastnosti

- Index lomu, reliéf
  - Izotropní látky mají jeden index lomu.
  - Opticky jednoosé látky mají dva hlavní indexy lomu (ε, ω).
  - Opticky dvouosé látky mají tři hlavní indexy lomu (α, β, γ).
  - Při určování indexu lomu neměříme přesnou hodnotu, ale porovnáváme index lomu částic se známým indexem lomu okolního prostředí (imerzní kapaliny).
  - Pokud je index lomu pigmentu blízký indexu lomu prostředí, světelný parsek bude vychýlen pouze minimálně a částice pigmentu nebude téměř viditelná.
  - Při větším rozdílu indexů lomu se světlo na okraji ohýbá a okraj se jeví tmavý. Stupeň viditelnosti částice v okolním médiu se nazývá *reliéf*.
  - Částice s indexem lomu vyšším než prostředí zdánlivě vystupují nad rovinu vzorku (pozitivní reliéf), částice s nižším indexem lomu naopak klesá (negativní reliéf). Při shodném indexu lomu není reliéf patrný.

Optické vlastnosti

- Pozorování pomocí Chelsea filtru
  - kombinace dvou želatinových filtrů propouštějících jen tmavočervené a žlutozelené světlo.
  - filtr se používá s vysunutým analyzátorem, při maximálním osvětlení pro identifikaci modrých a zelených pigmentů.
  - Sleduje se změna barvy částice po vložení filtru. Buď ke změně nedojde nebo se částice jeví jako růžová až sytě červená.
- Dvojlom, zhášení (extinkce)
  - pigment se pozoruje při zkřížených nikolech.
  - izotropní látka zůstává při otáčení stolku tmavá.
  - Anizotropní krystaly se při otočení o 360 ° čtyřikrát rozsvítí a čtyřikrát zhasnou.
  - Pokud je krystalografická orientace rovnoběžná s optickou jedná se o *zhášení přímé* (opticky jednoosé , rombické a monoklinické krystaly). Ke zhášení dochází v poloze rovnoběžné s nitkovým křížem.

Optické vlastnosti

- Dvojlom, zhášení (extinkce)
  - Symetrické zhášení – nastává, když je nitkový kříž osou symetrie mezi hranami krystalu.
  - Šikmé zhášení – optická orientace se nekryje s krystalografickou. Krystal zhasne v poloze odkloněné od nitkového kříže o úhel zhášení.
  - Vlnové (ondulózní) zhášení – částice není nikdy zcela tmavá, tmavá část se při otáčení pohybuje krystalem. Je to způsobeno poruchami ve struktuře krystalu.
  - Dvojlom D je rozdíl mezi indexy lomu řádného a mimořádného paprsku.
    - Pro jednoosé krystaly je D = ($\varepsilon - \omega$).
    - Pro dvouosé krystaly je D = ($\alpha - \gamma$).
  - Anizotropní krystaly se rozsvěcují a září tím silněji, čím je vyšší jejich hodnota dvojlomu.

Optické vlastnosti

- Interferenční barvy
  - Při průchodu polarizovaného světla anizotropní látkou se paprsek štěpí a jedna jeho složka je pomalejší a mimo fázi s ostatními paprsky.
  - Zpomalení – retardace *R* [nm] – je přímo úměrné tloušťce částice *t* a dvojlomu *D*:

$$R = D \cdot t$$

  - Mezi zkříženými nikoly se anizotropní látka jeví jako barevná. Nejjasnější barvy (interferenční) jsou v poloze 45 ° od polohy zhášení.
  - Stanovení retardace se provádí několika metodami, ale je poměrně náročné.
  - Odhad retardace se provádí srovnáním s *Michel-Levyho* tabulkou interferenčních barev.
  - Retardace roste v řadě: červená, fialová, modrá, zelená, žlutá. Tato řada se opakuje a tvoří tzv. řády. Odhad řádu je problematický.
  - Anomální interferenční barvy – u některých krystalů je interference světla složitější. Tyto krystaly nevykazují očekávaný sled interferenčních barev.

Optické vlastnosti

- Charakter zóny
  - charakteristika pro jednoosé krystaly jehličkovitého tvaru.
  - Pokud má krystal vyšší index lomu ve směru protažení, je jeho charakter zóny kladný (*Chz* +).
  - Pokud má krystal nižší index lomu ve směru protažení, je jeho charakter zóny záporný (*Chz* -).
  - Tuto vlastnost je možné stanovit pomocí kompenzátorů s konstantní hodnotou fázového zpoždění (sádrovcová, příp. slídová destička).
- Optický charakter
  - krystal jednoosý vs. dvouosý.
  - v jednoosých krystalech může být rychlost mimořádného paprsku vyšší nebo nižší než rychlost řádného paprsku. Pokud je nižší jedná se o látku *opticky negativní*. V opačném případě jde o látku *opticky pozitivní*.

Optické vlastnosti

- Optický charakter
  - dvouosé krystaly mají dvě optické osy. Osa α je je v rovině minimálního indexu lomu, osa γ je v rovině maximálního indexu lomu. Střední index lomu leží ve směru β (optická normála), který je kolmý na obě optické osy.
  - Opticky pozitivní krystal má rozdíl ($\gamma - \beta$) vyšší než rozdíl ($\beta - \alpha$).
  - Opticky negativní krystal má rozdíl ($\gamma - \beta$) nižší než rozdíl ($\beta - \alpha$).

Odběr vzorku

- První a velmi důležitý krok při analýze předmětu.
- Špatně odebraný vzorek může znehodnotit výsledek analýzy.
- Odběr vzorku je destruktivní postup, proto je nutné volit místo odběru tak, aby byl zásah do předmětu minimální.
- Vzorky odebíráme z míst krytých rámem, na okraji plátna nebo z poškozených míst.
- Pokud potřebujeme provést stratigrafii, odebíráme celistvý vzorek, včetně podložky.
- Pokud se jedná pouze o jednu barevnou vrstvu stačí odebrat práškový vzorek.
- Odebíráme pouze nezbytné minimum.
- Často je nutné pečlivě zdokumentovat místo předmětu, kde jsme provedli odběr.

Způsob odběru

- Při odběru používáme lupu nebo stereobrýle.
- Vzorky odebíráme pomocí ostrého skalpelu a ostré jehly.
- V případě odběru práškového vzorku používáme čistý tenký štětec.
- Během transportu musíme vzorek zabezpečit proti poškození, příp. kontaminaci.

Příprava vzorku pro optickou mikroskopii

- Nábrus – neprůhledný preparát. Připravuje se zalitím vzorku do syntetické pryskyřice. Poté se zbrousí a vyleští ve směru kolmém na sled vrstev. Je určený pro pozorování v dopadajícím světle.
- Výbrus – transparentní preparát, vzniklý zalitím vzorku do pryskyřice a následným zbroušením a vyleštěním. Je určený pro pozorování jednotlivých zrn v procházejícím polarizovaném světle.
- Práškový preparát – transparentní preparát vzniklý zalitím práškového vzorku do pryskyřice s přesně definovaným indexem lomu. Je určený pro pozorování v procházejícím polarizovaném světle.

Identifikace anorganických pigmentů

- Anorganické pigmenty jsou často soli – iontové sloučeniny. Analýzou se snažíme identifikovat kation a anion.
- Nejčastěji se setkáváme s
  - Ti^{4+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, As^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}
  - SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, S^{2-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^{-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^{-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- Analýza se skládá ze tří kroků:
  - Rozpuštění vzorku
  - Neutralizace vzorku
  - Maskování rušících složek v roztoku

Identifikace anorganických pigmentů

- Rozpouštění
  - Většina mikrochemických reakcí se provádí v roztoku.
  - Při rozpouštění musíme dodržet dvě zásady:
    - Použít co nejslabší činidlo.
    - Rozpouštění provádět *kvantitativně*.
  - Při hledání vhodného rozpouštědla testujeme jeho rozpouštěcí schopnost za studena i za horka.
  - Snažíme se dodržet následující pořadí rozpouštědel: voda, zřeď. HCl, zřeď. HNO_3, zřeď. H_2SO_4, konc. HCl, konc. HNO_3, konc. H_2SO_4
  - Pokud se vzorek nepodaří rozpustit, zkoušíme použít směsi kyselin.
  - Někdy je nutné převést vzorek do roztoku *mineralizací*, tzn. tavením s vhodnou přísadou. Po vychladnutí se získaná tavenina vyluhuje vodou nebo slabou kyselinou.

Identifikace anorganických pigmentů

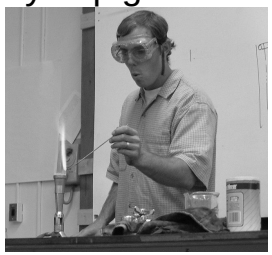
- Neutralizace vzorku
  - Průběh a výtěžek většiny reakcí probíhajících ve vodném roztoku závisí na hodnotě pH. Silně kyselé roztoky vzorku je možné neutralizovat buď pomocí slabé zásady (např. NH_4OH) nebo odpařením roztoku a rozpuštěním odparku v destilované vodě.
- Nežádoucí složky přítomné ve vzorku
  - Analyzovaný vzorek je často směsí několika chemických sloučenin. Tyto složky mohou stanovení rušit.
  - Proto je nutné rušící složku ze vzorku odstranit (např. vysrážením).
  - Další možností je využití maskovacích činidel. Tyto činidla převedou nežádoucí složku na jinou sloučeninu, která již stanovení neruší.

Identifikace anorganických pigmentů

- Plamenové zkoušky
  - Orientační zkoušky, které jsou použitelné pro identifikaci některých kovových kationtů. Lze analyzovat pouze vzorky, které obsahují jeden typ kationtů.
  - Na platinový drátek nabereme borax nebo fosforečnan amonno-draselný a v plameni z něj připravíme bezbarvou perličku. Na ni naneseme trochu vzorku.
  - Poté opět žíháme perličku nejprve v oxidačním a poté v redukčním plameni.
  - Pozorujeme zabarvení plamene i barvu perličky po zchládnutí.

Oxidační	**Redukční**	**Prvek**
modrozelená	červenohnědá	Cu
modrá	modrá	Co
fialová	bezbarvá	Mn
hnědá	šedá	Ni
hnědá	zelená	Fe
zelenožlutá	zelená	Cr, V
bezbarvá	hnědá	Mo, Ti, W

Identifikace anorganických pigmentů



Prvek	**Barva plamene**
As	modrá
B	světle zelená
Ba	zelená
Cs	modrá
Cu(I)	modrá
Cu(II)	zelená
Fe	zlatá
In	modrá
K	fialová
Li	karmínová
Mg	zářivě bílá
Mn	žlutozelená
Mo	žlutozelená
Na	intenzivně žlutá
P	světle modrozelená
Pb	modrá
Rb	červená
Sb	světle zelená
Se	azurová

Prvek	**Barva plamene**
Sr	karmínová
Te	světle zelená
Tl	zelená
Zn	modrozelená

Identifikace organických pigmentů

- Organické pigmenty se v dnešní době používají podstatně více než dříve.
- Jejich analýza je složitější, protože jejich struktura je složitější a variabilnější než v případě anorganických pigmentů.
- Pro analýzu potřebujeme čistou látku, analýza směsi je složitější.
- Prvním krokem je *elementární analýza*, která nám poskytne stechiometrický vzorec látky (poměr prvků ve sloučenině). V organických látkách se vyskytuje předevážně pět prvků (C,H,N,O,S).
- *Molekulová analýza* je založena na měření fyzikálních veličin zkoumané látky – teplota tání, index lomu, relativní molekulová hmotnost). Poskytne nám sumární vzorec.
- *Strukturní analýza* – poskytne nám údaje potřebné k identifikaci struktury zkoumané látky. Lze ji provádět podobně jako u anorganických látek, tzn. reakcí vzorku s různými činidly. Pokud ale máme k dispozici potřebné vybavení je lepší využít metod instrumentální analýzy (IR spektrofotometrie, NMR, atd.).

Literatura

- http://www.amazingrust.com/Experiments/how_to/Flame_Test.html
- http://en.wikipedia.org/wiki/Flame_test
- http://cs.wikipedia.org/wiki/Metody_kvalitativní_analýzy