

Ondare kulturalaren ikerketarako Infragorri islapen espektroskopiaren erabilera

Iker Arrizabalaga
2015eko uztaila

eman ta zabal zazu



UPV EHU



KIMIKA ANALITIKOA SAILA

Ondare kulturalaren ikerketarako Infragorri islapen espektroskopiaren erabilera

Iker Arrizabalagak

Doktore titulua eskuratzeko aurkezturiko

TESIA

2015eko uztaila

Eskerrak ematen

(I)

Eskerrik asko Eskal Herriko Unibertsitateri eta nire zuzendariei duela lau urte tesia egiteko aukera emateagatik.

(II)

Eskerrik asko VIP`s eta Anti-Stokes girls. Momentu oso onak pasa ditut zuekin eta lau urte hauek ez ditut ahaztuko.

(III)

Eskerrik asko nire familiari, Aita, ama, Cynthia, Josune, Oier eta Ekhi.

Aita, ama, Cynthia,

Josune, Oier

eta Ekhi

AURKIBIDEA

1. KAPITULUA: SARRERA	1
1.1. Ondarearen kontserbazioa eta kimika analitikoa	1
1.2. Infragorri espektroskopia	3
1.2.1. Transmittantzia	10
1.2.2. Moteldutako islapen osoa (ATR)	17
1.2.3. Islapen lausoa (DR)	24
1.3. Ondare kulturean aztertutako materialak eta erabilitako teknikak	29
2. KAPITULUA: HELBURUAK	33
3. KAPITULUA: ATAL ESPERIMENTALA	37
3.1. Infragorri espektrofotometroak	38
3.1.1. Laborategiko infragorri espektrofotometroa	38
3.1.1.1. Interferometroa	39
3.1.1.2. Energi iturriak	42
3.1.1.3. Izpi banatzaileak	42
3.1.1.4. Detektoreak	44
3.1.1.5. Laginentzako moduluak	44
3.1.2. In situ analisiak egiteko eskuko Drift ekipoa	51
3.2. Raman espektroskopia eta x-izpien fluoreszentzia bidezko espektroskopia analisiak	53
3.3. Aztertutako laginak eta erabilitako metodologiak	53

<u>4. KAPITULUA: INFRAGORRI ESPEKTROSKOPIAREN ERABILERA ONDARE KULTURALEAN</u>	57
4.1. Infragorri espektroskopiaren erabilera ondare kulturean	58
<u>5. KAPITULUA: VARONA FAMILIAREN DORREAN AURKITUTAKO XIX. MENDEKO SANTA ISABEL PAPER MARGOTUAREN PIGMENTUEN IDENTIFIKAZIOA: INFRAGORRI ERDIKO ISLAPEN LAUSOA ETA INFRAGORRI URRUNEKO ESPEKTROSKOPIEN KONBINAZIOA</u>	83
5.1. Arte lanen egitura	84
5.2. Emaizak	87
5.2.1. Urdina	87
5.2.2. Horia	89
5.2.3. Marroia	93
5.2.4. Arrosa	96
5.3. Raman espektroskopia eta xrf bidezko balioztapena	98
5.4. Ondorioak	101
<u>6. KAPITULUA: ONDARE KULTURALEKO LAGINEN IN SITU ANALISIAN, DRIFT ESKUKO EKIPOAREN ERABILGARRITASUNAREN AZTERKETA</u>	103
6.1. Eskuko DRIFT ekipoaren erabilera menperatzeko prozesua	104
6.2. Aztertutako laginak	115
6.2.1. Guevara jauregia (Segura, Gipuzkoa)	115
6.2.2. Santa Isabel eta Dufour and Leroy paper margotuak	117
6.3. In situ eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako emaitzak	119
6.3.1 Guevara jauregian lortutako emaitzak	121
6.3.2 Varona dorreko Santa Isabel paper margotuan lortutako emaitzak	126
6.3.3 Varona dorreko Dufour and Leroy paper margotuan lortutako emaitzak	131

6.4. Ondorioak	133
<u>CHAPTER 7: DIFFUSE REFLECTANCE FTIR DATABASE FOR THE INTERPRETATION OF THE SPECTRA OBTAINED WITH A HANDHELD DEVICE ON BUILT HERITAGE MATERIALS</u>	137
7.1. Introduccion	138
7.2. Experimental	139
7.3. Study of the spectra obtained by transmittance, ATR, DR and by the FTIR handheld device in the laboratory	139
7.3.1. Potassium nitrate	139
7.3.2. Potassium sulphate	142
7.3.3. Calcium carbonate	144
7.3.4. Mixed compounds	145
7.4. Database in action	151
7.5. Conclusion	158
<u>CHAPTER 8:IN SITU CLASSIFICATION AND IDENTIFICATION OF INORGANIC EFFLORESCENCE SALTS BY MEANS OF FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRIC TOOLS</u>	161
8.1. Introduccion	162
8.2. Material and methods	165
8.2.1. DRIFT spectra collection	165
8.2.2. Multivariate analysis	166
8.3. Results and discussion	167
8.3.1. Classification of the in situ analyses by PCA	167
8.3.2. Classification of the in situ analyses by SIMCA	171

8.4. Validation of the results obtained from the PCA and SIMCA models	175
8.5. Conclusions	178
<u>9. KAPITULUA: AMETLLER ETXEKO PAPERAREN ANALISIA INFRAGORRI ESPEKTROSKOPIA ERABILIZ.</u>	181
9.1. Sarrera	182
9.2. Lortutako emaitzak	184
9.3. Ondorioak	197
<u>10. KAPITULUA: ONDORIOAK</u>	201
<u>11. KAPITULUA: DOKTOREGO-TESIAREN HARIAN ARGITARATUTAKO LAN ZIENTIFIKOAK</u>	207
11.1. Doktorego-tesiaren harian argitaratutako artikuluko zientifikoak	207
11.2. Doktorego-tesiaren harian kongresuetan aurkeztutako lanak	208

1. Kapituluia

Sarrera

1.1.Ondarearen kontserbazioa eta kimika analitikoa

Kultura ondarea, gure herriak urteetan zehar garatutako kulturaren adierazpena da eta gure arbasoetatik jaso dugun ondarea, materiala edo inmateriala izan daiteke, baina herri baten izaera eta historia mantendu, kontserbatu eta ulertu nahi badugu ondarearen ikerkuntza funtsezkoa da. Ondarea mantendu eta kontserbatu dadin, ondasun materialak ikerketa gai bilakatu behar dira eta era honetan, nola, noiz, zergatik egin ziren uler dezakegu¹.

Hasiera batean, arte lanak, eraikinak edo beste artisau lanak begi hutsez aztertzen ziren, ondoren artelanaren inguruko informazioa bilatzen zen, noiz, nola eta nork eginda zeuden eta informazio horrekin kontserbazio ekintzak bideratzen ziren. Gaur egun, kontserbazio prozesuak erradikalki aldatu dira eta kimika analitikoak jokutzen duen papera oso garrantzitsua bilakatu da². Ondarearen kontserbazio prozesuan, lehenengo pausoa materialen identifikazioa izango litzateke³.

Kimika analitikoaren munduan, teknika analitiko ugari aurkitu ditzakegu⁴. Teknika analitiko instrumentalen artean hiru talde bereizi daitezke, lehen taldean, teknika espektroskopikoak aurkituko genituzke, bigarren taldean teknika kromatografiakoak eta hirugarren taldean teknika elektrokimikoak. Azken mendean teknika instrumentalen garapena izugarria izan da

¹Sibilia. J. P. "A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis" VCH Publishers, New York, U.S.A., 1996.

²Creagh. D, Bradley. D. "Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage" Elsevier, Oxford, UK, 2007, vol. 2.

³Artoli. G. "Scientific Methods and Cultural Heritage" Oxford University Press, New York, U.S.A., 2010.

⁴Dijkstra. D, Mosk. J. "The analysis of art through the art of analysis" TrAC, Trends in Analytical Chemistry (1981) 1, 40-45

eta azken urteetan teknika hauen erabilera funtsezkoa izan da ondarearen ikerketa eta kontserbazio lanetan.

Teknika espektroskopikoak bi talde nagusitan bana daitezke. Alde batetik teknika analitiko elementalak, non materiala osatzen duten elementuen determinazioa egiten den, aipagarrienak, X-izpien fluoreszentsia espektroskopia (XRF) eta laserrak eragindako deskonposizio espektroskopia (LIBS) izango lirateke. Bigarren taldean teknika analitiko molekularrak izango genituzke, non materiala edo lagina osatzen duten konposatuaren euztura determinatzen den, teknika hauen artean aipagarrienak Raman espektroskopia eta infragorri espektroskopia izango lirateke⁵.

1984 urtean Guineau-k, Raman espektroskopia erabiliz margolan batzuk aztertzeo erabili zuenetik, teknika analitiko molekular honen garapena izugarria izan da eta gaur egun, ondare kulturalaren ikerketa egiteko teknika erabiliena bilakatu da. Baina, azken urteetan infragorri islapenean oinarritutako ekipo eramangarrien agerpenak, ondare kulturalaren ikerketa egiteko bide berri bat ireki du.

Lan honetan, ondare kulturalaren ikerketarako eta kontserbaziorako, infragorri espektroskopiaren erabilera aztertu dugu. Infragorri espektrofotometroak, oso ekipo moldakorrak dira eta neurtu nahi den laginaren eta analizatu nahi den konposatuaren arabera, ekipoak era desberdinetan konfiguratu daitezke. Tesi honetan zehar erabili den infragorri espektrofotometroarekin neurketak infragorri erdian (MIR) edo urrunean (FIR) egin daitezke, izpi banatzailea, leihoak eta detektorea aldatuz. Baita ere, laginen egoera fisikoaren arabera eta analizatu nahi den gainazalaren propietateen arabera, modulu ezberdinak izan ditugu eskuragarri eta neurketak moteldutako islapen osoan (ATR), islapen lausoan (DR), eta transmitantzian egin ditugu. Hiru modu hauekin, lagin berdina analizatu dugunean, lortutako espektroak ez dira berdina izan eta desberdintasun hauen jatorria ulertzeko, neurketa hauen oinarrian dagoen teoria eta printzipio fisikoak aztertu beharko ditugu.

Ondarearen kontserbazioan eta ikerkuntzan, laginak hartzea ezinezkoa izaten da kasu askotan⁶. Azken urteetan, teknika eramangarri eta ez suntsikorak garatzen hasi dira eta

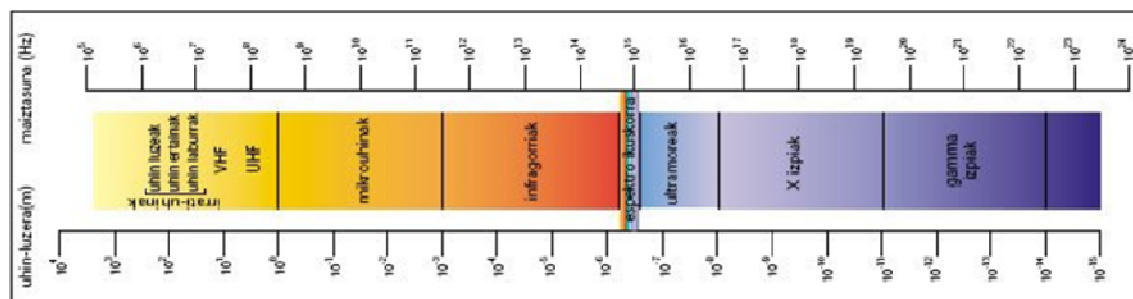
⁵Derrick. M. R. Stuliz. , Landry.J.M. "In Infrared Spectroscopy in Conservation Science" ed. T. Ball and S. Tidwell, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, 1999.

⁶Prati. S, Joseph. E, Sciutto. G, Mazzeo. R. "New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials" *Accounts in Chemical Restoration* (2010) 43, 792–801.

gaur egun infragorri analisiak in situ egin ditzakegu⁷. Infragorri neurketa hauek, islapen prozesuetan oinarritzen dira eta merkatuan zenbait ekipo aurkitu ditzakegu. Ezagunena, zuntz optiko bidezko islapen espektroskopia (FORS) izango litzateke, teknika hau oso erabilia izan da azken 10 urteetan, baina gaur egun, merkatuan eskuko infragorri ekipoak aurkitu ditzakegu. Duela 5 urte gure lan taldeak, infragorrian islapena neurtzen zuen eskuko ekipoa erosi zuen eta honekin lanean hasi ginen.

1.2. Infragorri espektroskopia

Ondare kulturalaren ikerketan, Infragorri espektroskopia teknika oso erabilia izan da ikusezina zen Infragorri eskualdea ezagutu zenetik. Sir William Herschel 1800. urtean espektro elektromagnetikoa aurkitu zuen⁸. Espektro elektromagnetikoa, radio-uhinak, mikro-uhinak, infragorria, ikuskorra, ultramorea, X-izpiak eta γ -izpiak tartetan banatu daiteke. Tarte hauek 1 irudian ikusi daitezke.

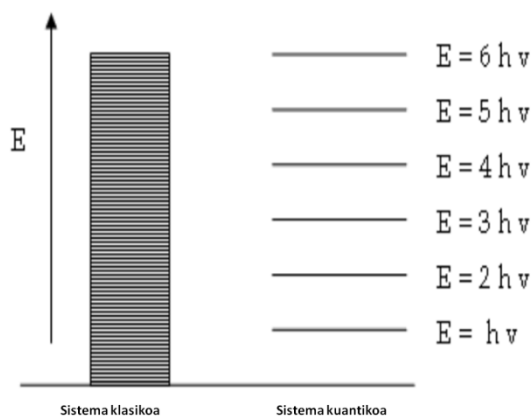


1.Irudia. Espektro elektromagnetikoa

⁷Milliani, C, Rosi, F, Daveri, F, Brunetti, B. G. "Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments", *Applied Physics A* (2012) 106, 295–307.

⁸Herschel, F.W. "Investigations of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects" *Philos. Trans. R. Soc. London*, (1800), 90 (49), 255-283.

Ekuazio honetan h Plank-en konstantea (6.626×10^{-34} J s) da eta frekuentzia (ν) teoria klasikoan ikusitakoaren berdina izango litzateke. Infragorri espektroskopian ikusiko ditugun bibrazio eta errotazio aldaketak energia kuantizatu moduan ($E_0, E_1, E_2, E_3\dots$) adierazi daitezke.



3. Irudia. energia maila kuantizatuen irudikapena

Konposatu baten atomoak edo molekulak energia maila kuantifikatu hauetan kokatuak egongo dira eta energia jasotzean, trantsizioak ikusiko ditugu. Erradiazio eta molekularen arteko elkarrekintzan, igorritako eta absorbatutako energiak bat egingo dute maila energetikoekin. Beraz, igorritako energia galera molekularak absorbatutako energiaren berdina izango da. Energia kuantikoa, frekuentziarekin erlazionatua egongo da ondorengo formularen bidez:

$$\Delta E = (n + \frac{1}{2})h\nu$$

Energia mailen arteko trantsizioa gertatzen denean, absorbatutako frekuentziak, energia mailen diferentziarekin bat egingo du:

$$\nu = (E_1 - E_0)/h$$

Trantsizio hauek izango dira infragorri espektroskopian aztertuko ditugunak baina molekula bat infragorrian aktiboa izateko ezinbesteko baldintza bat bete behar du. Molekularen bibrazio prozesuan, momentu dipolarraren aldaketa bat egotea guztiz beharrezkoa izango

da. Hau da, irradiazioaren eraginez atomoen arteko lotura luzatzen eta txikitzen den bitartean momentu dipolarra aldatzea ezinbestekoa izango da molekula hori aktiboa izateko.

Infragorri espektroskopia, erradiazioa eta materiaren arteko elkarrekintzaren eraginez sortutako bibrazioak eta errotazioak bezala ulertu behar dugu. Molekulen bibrazio eta errotazio sistemak aztertzerako garaian, lehenik eta behin molekulak, malgukien bidez lotuta dauden atomoak bezala ikusi behar ditugu, era honetan bibrazioak eta errotazioak ulertzea errazagoa izango da.

Lehenik eta behin, infragorri espektroa definitu beharko genuke. Infragorri espektroa $0.7 \mu\text{m}$ -tik $10^3 \mu\text{m}$ -ra uhin luzera ($14\ 300 \text{ cm}^{-1}$ -tik 10 cm^{-1} -ra) zabalitzen da eta hiru zonaldeetan banatu daiteke⁹. Zonalde bakoitzean absorbatuko den energia desberdina izango da eta aztergai izango den molekulak jasango dituen trantsizioak desberdinak izango dira, 1. Taulan ikusten dugun bezala.

1.Taula. Infragorri espektroaren eskualdeak eta trantsizio motak.

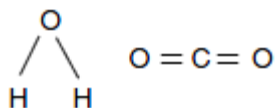
<i>Eskualdea</i>	<i>Trantsizioa</i>	<i>Uhin luzera (nm)</i>	<i>Uhin zenbakia (cm^{-1})</i>
Infragorri gertua (NIR)	Gaintonoak eta konbinazioak	700-2500	14 300-4000
Infragorri erdia (MIR)	Oinarrizko bibrazioak	2500- 5×10^4	4000-200
Infragorri urruna (FIR)	Errotazioak	5×10^4 - 10^6	200-10

Adibiderik errazenarekin hasita, molekula diatomiko batean, hiru askatasun gradu izango ditu translaziorako eta bi askatasun gradu errotaziorako. Molekula osatzen duten atomoek, gerturatu edo aldaratu egin daitezke, planoz aldatuz edo loturak luzatuz eta murriztuz. Hauek izango lirake tolestura (bending) eta luzapen (stretching) mugimenduen definizioa. Molekula diatomikoen kasuan, luzapen mugimendu bakarra izango dugu, atomoak beraien artean soilik gerturatu edo alderatu daitezkeelako.

Molekula poliatomikoen kasuan, bibrazio moduen kalkulua konplikatu egiten da. N atomo duen molekula batentzat, $3N$ askatasun gradu izango ditugu. Molekula triatomikoen kasuan, bi talde bereizi behar ditugu, alde batetik molekula linealak eta bestetik molekula ez linealak.

⁹Griffiths. P.R. "Infrared spectroscopy", Elsevier, London, 2005.

Ura eta karbono dioxidoa, molekula triatomiko sinpleak dira eta eredu interesgarriak izan daitezke.



4.Irudia. Ura eta karbono dioxido molekulak.

2.Taula. Ura eta karbono dioxidoaren askatasun graduak

Askatasun gradu moduak	Karbono dioxido	Ura
Translazonala	3	3
Errotazonala	2	3
Bibrazionala	3N-5	3N-6
Guztira	3N	3N

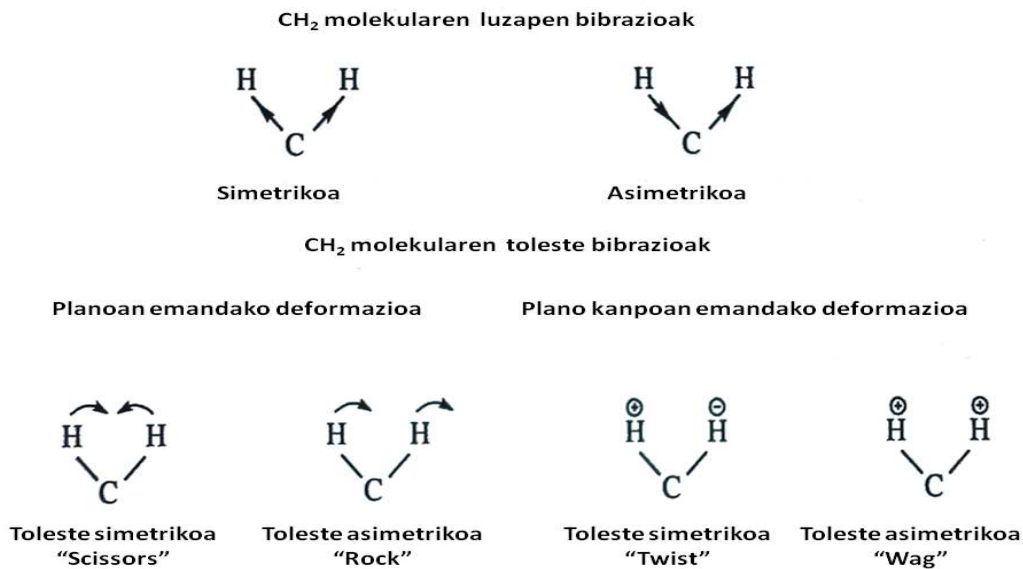
Molekula diatomikoen kasuan, bibratzeko modu bakarra dutela (stretching edo luzapena) ikusi dugu. Berriz, molekula triatomikoek, bibratzeko hiru modu izango dituzte. Lehenengo biak luzapen mugimendurekin erlazionatuak eta hirugarrena tolestura moduarekin. Molekula triatomiko linealetan zerbait berezia gertatzen da, molekula hauek, lau bibrazio modu dituzte baina horietatik bik, frekuentzia berbera dute eta degeneratuak agertzen dira.

Aurreko lerroetan, loturaren luzatzea (stretching) eta angelua aldatzea edo tolestura (bending) bibrazioak definitu ditugu. Baina bibrazio motak konplikatu egin daitezke eta plano berean edo planoaren kanpoan eman daitezke. Atomoen arteko loturaren luzapena fasean ematen bada, luzapen simetriko (symmetrical stretching) izango dugu eta luzapena planotik kanpo ematen denean luzapen asimetrikoa (asymmetric stretching) izango dugu eta tolestura bibrazioekin gauza bera gertatzen da¹⁰. 5. Irudian CH₂ molekulak jasan ditzakeen bibrazioak ikus ditzakegu.

¹⁰Sarmiento. A. "Herramientas termodinámicas y quimiométricas aplicadas al estudio espectroscópico del patrimonio" Tesis doctoral UPV/EHU 2009.

Gertatu daitezkeen oinarriko bibrazioak aztertu ondoren, argi izan behar dugu, molekula bat infragorri espektroskopian aktiboa izateko guztiz beharrezkoa dela bibrazio prozesuan, momentu dipolarraren aldaketa jasatea. Momentu dipolarraren aldaketa hau, zenbat eta handiagoa izan, orduan eta banda intentsuagoa izango du infragorri espektroan. Amaitzeko, gaintonoak eta konbinazio bandak aztertuko ditugu.

Banda mota hauek, oso interesgarriak izango dira islapen lausoaren munduan sartzen garenean. Gaintonoak eta konbinazio bandak oinarriko frekuentzien multiploak eta konbinazioa linealak izango dira eta aurrerago ikusiko dugun bezala funtsezkoak izango dira islapen lauso moduan lortutako espektroen ebazpena egiterako garaian.



5.Irudia. CH₂ molekularen bibrazio moduak.

Aurreko lerroetan barne bibrazioak aztertu ditugu, baina 400 cm⁻¹ azpitik, sare bibrazioak ikus daitezke. Aztertzen ditugun konposatu ezorganiko ugari, atomo astunez osatuak daude eta ez da arraroa mota honetako bibrazioak ikustea. Oxido metalikoek eta konposatu organometalikoek 400 cm⁻¹-tik behera seinaleak ematen dituzte¹¹ eta hauek identifikatu ahal izateko, infragorri urruneko neurketak egin behar izaten dira. Azkenik, bi kontzeptu aztertu behar ditugu molekula baten bibrazio frekuentziak ulertzeko. Bibrazio frekuentzia, loturaren

¹¹Clark. R.J.H. "Far-infrared spectroscopy, the wavenumbers of metal-ligand vibrations and the characterisation of inorganic pigments" *Journal of Raman Spectroscopy* (2010), 41(4), 361-362.

sendotasunak eta atomoen masak definituko dute. Loturaren sendotasuna k indar konstantearekiko erlatiboa izango da eta Hook-en legetik definituko da. Bibrazio frekuentzien kalkuluak egiterakoan, atomoen masak erabili beharrean, masa murriztuak (μ) erabiltzen dira. Azpiko formularen masa murriztua kalkulatzeko era ikus dezakegu:

$$(1/\mu) = (1/m_1) + (1/m_2)$$

Loturaren indar konstantea eta masa murriztua erabiliz, azpian ikusten dugun formularen bidez definituko litzake absortzio frekuentzia:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Beraz, molekula osatzen duten atomoen masak eta lotura indarrak definituko dute bibrazio frekuentzia. Azpian ikusten dugun 3.taulan talde funtzional arruntenak absorbatzen duten uhin luzeran ikus ditzakegu.

Talde funtzional arrunten absortzio frekuentziak aztertu ondoren, laginak neurtzeko modu desberdinak aztertuko ditugu. Laginaren egoera fisikoa eta ikertzaileak dituen helburuen arabera infragorri espektroskopiak modu desberdinak ahalbidetzen ditu. Laborategian dugun espektrofotometroa erabilia, transmitantzia, islapen oso moteldua (ATR), islapen lausoa (DR) eta ispilu islapenen neurketak egin daitezke. Gure laborategian, aipatutako 3 moduetan (transmitantzia, ATR eta DR) neurketak egiteko moduluak ditugu eskuragarri eta ondare kulturalaren ikerketarako erabili ditugu.

Ondarearen kontserbazioa eta kimika analitikoa atalean aipatu dugun bezala, lagin berdinen aurrean hiru neurketa modu hauek erantzun desberdinak erakutsi dituzte eta tesi honetan zehar, modu desberdinetan lortutako espektroak konparatuko ditugu.

Pentsa genezake, espektro denak infragorri neurketak izanik, lortutako espektroak berdinak izan beharko liritekeela, baina printzipio fisiko desberdinetan oinarrituta daudenez, lortutako espektroak desberdinak dira. Desberdintasun hauek ulertzeko, modu bakoitza sakonki aztertzea egokiena izango litzateke. Hurrengo lerroetan hiru moduak aztertuko ditugu.

3.Taula. Talde funtzional arrunten bibrazioen uhin zenbakia.

Talde funtzionala	Uhin zenbakia (cm^{-1})	Talde funtzionala	Uhin zenbakia (cm^{-1})
OH (Hidrogenoaren lotura)	3100-3200	-C \equiv C-	2300-2100
OH (Hidrogeno gabeko lotura)	3600	-C \equiv N	~ 2250
Zetonak	1725-1700	-N=C=O	~ 2270
Aldehidoak	1740-1720	-N=C=S	~ 2150
Aldehidoak eta zetonak α,β -intsaturatuak	1715-1660	C=C=C	~ 1950
Ziklopentanonak	1750-1740	NH	3500-3300
Ziklobutanonak	1780-1760	C=N-	1690-1480
Azido Karboxilikoak	1725-1700	NO ₂	1650-1500 1400-1250
Esterrak	1750-1735	S=O	1070-1010
Ester α,β -intsaturatuak	1750-1715	Sulfonak	1350-1300 1150-1100
δ -Laktonak	1750-1735	Sulfonamidak eta sulfonatoak	1370-1300 1180-1140
γ -laktonak	1780-1760	C-F	1400-1000
Amidak	1690-1630	C-Cl	780-580
-COCl	1815-1785	C-Br	800-560

1.2.1. Transmittantzia

Infragorri espektroskopian, transmisio neurketak oso erabiliak izan dira eta metodologia zaharrena dela esan daiteke. Teknika honetan, infragorri erradiazioa laginaren zehar pasazten da eta laginak uhin luzera zehatz batzuetan absorbatutako energian oinarritzen da. Infragorri espektroskopia, Lambert-Beer-en legean oinarrituta dago. Lambert-en legearen arabera, absorbatutako erradiazioa eta energi iturriaren intentsitatea independenteak dira eta Beer-en legearen arabera, laginak jasan duen absorzioa eta absorbatu duten molekula

kopurua proportzionalak dira¹². Beraz, bi lege hauek konbinatzen ditugunean, azpian ikusten dugun Lamber-Beer-en legea lortuko genuke:

$$A=\epsilon cl$$

Non A absorbantzia, ϵ absortibitatea, c kontzentrazioa eta l argiak laginean zehar ibilitako distantzia izango lirateke. Transmittantzia moduan, lagin likidoak, gasak eta solidoak neurtu daitezke modulu ezberdinak erabiliz. Likidoak eta disoluzioak neurtzeko kubeta ugari daude merkatuan, baina arruntenak politetrafluoroetilenoz (PTFE edo tefloia) eginda daude. Baita ere, likidoak neurtzeko dilistak prestatu daitezke. Metodologia hau, konposatu organikoak analizatzen direnean jarraitzea oso arrunta da eta prestatutako dilisten gainean laginaren tanta batzuk izurtzen dira. Dilista hauek, material mota desberdinekoak izan daitezke eta 4. Taulan erabiltzen diren material arruntenak ikus ditzakegu.

Transmisio bidezko solidoen neurketarako hiru metodologia erabili daitezke. Haluro alkalinoen dilistak, suspentsioak eta geruza finak prestatu daitezke. Analizatu nahi den konposatuaren arabera metodologia bat edo bestea erabiliko dugu.

Haluro alkalinoen dilistak prestatzeko, gure lagina agata mortairuan infragorriarako materialarekin (4.taulan ikusten ditugun edozein konposaturekin) nahastatu behar dugu eta ondoren prentsa hidraulikoa erabiliz dilista prestatu. Aplikatutako presioa 10 tona/cm² ingurukoa izaten da eta presioa 3 minutu inguru aplikatzen da.

4.Taula. Dilistak prestatzeko erabili daitezkeen materialak eta bere ezaugarriak.

Materiala	Tarte erabilgarria (cm⁻¹)	Errefrakzio indizea
NaCl	40 000-600	1.5
KBr	43 500-400	1.5
CaF ₂	77 000-900	1.4
BaF ₂	66 666-800	1.5
KCl	33 000-400	1.5
CsBr	42 000-250	1.7
CsI	42 000-200	1.7

¹²Qiu.K, X. Song, Lai.Y, Wu.L, Tang.G, Min.S. "Comparison of ATR/transmittance FTIR combined with Beer's law and PLS to determine fipronil in matrine formulation" *Analytical Methods*, (2013), 5, 4790–4797.

Suspentsio metodoa erabili nahi badugu, gure lagina agata mortairuan birrindu behar da eta ondoren suspentsio agentearekin nahastu. Azkenik, nahastea irabiatu egiten da pasta leun bat lortu arte. Suspentsio agente erabiliena Nujol edo parafina izaten da.

Azken metodologia geruza finen eraketa izango litzateke. Geruza finak bi modu desberdinetan prestatu daitezke. Lehenengo prozeduran, lagina disolbatzaile egoki batean disolbatu beharko genuke, ondoren kristalezko plaka batean izuri eta azkenik disolbatzailea lurrundu geruza fin bat lortuz. Bigarren metodologia erabilita, fusio tenperatura baxua eta deskonposatzen ez diren laginak analizatuko genituzke. Kasu honetan, infragorrian dilistak prestatzeko materiala edo ekipamentua berotu egin behar da eta prentsan dilista prestatzen ari garenean lagina urtu egingo litzateke dilistaren gainazalean geruza fin bat eratuz.

Tesi honetan, lagin solidoen transmitantzia analisiak KBr dilistak erabiliz burutu dira. 1952. Urtean Stimsonek KBr dilisten erabilera proposatu zuenetik¹³, lagin solidoen analisirako metodologia erabiliena bihurtu da. Azken 10-15 urteetan, ondare kulturalaren ikerketan eta kontserbazioan, gure ikerketa taldean infragorri analisi ugari egin dira metodologia hau jarraituz. 2003 urtean Castrok et al¹⁴ konposatu inorganikoen FTIR data-basea transmitantzian argitaratu zuenetik lan ugari egin dira.

2004 urtean Perez-Alonsok et al¹⁵, Santa Maria (Hermo, Asturias, Espainia) elizaren egoera aztertu zuen kontserbazio ekintzak bideratu baino lehenago. Lan honetan, elizako mortairuen eta horma margoen analisiak egin ziren Raman espektroskopia, infragorri espektroskopia (FTIR) eta ioi kromatografia (IC) erabilita. Raman eta infragorri espektroskopian (FTIR) konbinazioak, erabilitako pigmentuen determinazioa burutzea ahalbidetu zuen.

¹³Stimson. M.M, O'Donnell. M.J. "The Infrared and Ultraviolet Absorption Spectra of Cytosine and Isocytosine in the Solid State" *Journal of the American Chemical Society* (1952), 74 (4), 1805-1808.

¹⁴Castro. K; Perez. M; Rodriguez-Laso. M.D; Madariaga J.M." FTIR spectra database of inorganic art materials" *Analytical Chemistry* (2003), 75(9), 214A-221A.

¹⁵Perez-Alonso. M; Castro.K, Alvarez. M, Madariaga.J.M." Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process: the case of Santa Maria Church (Hermo, Asturias, North of Spain)" *Analytica Chimica Acta* (2004), 524(1-2), 379-389.

Perez-Alonsok et al¹⁶, 2006 urtean, infragorri eta Raman espektroskopien egoera orokorra, arte lanen eta arkeologiaren ikuspuntutik aztertu zuen eta data-base espezifikoaren eraketa proposatu zuen.

Castrok et al¹⁷, 2007 urtean, XIX. Mendeko paper margotuen Raman eta infragorri espektroskopiekin burututako analisisien laburpen lana argitaratu zuen. Pigmentuak, Raman eta Infragorri espektroskopien konbinazioa erabilia determinatu zituen. Azkenik, paper margotuetan erabilitako aglutinanteak eta zelulosaren degradazio egoera infragorri espektroskopia erabiliz aztertu zuen.

2008 urtean Castrok et al¹⁸, XVIII. mendeko mapa Holandar baten analisia burutu zuen eta teknika espektroskopikoen eramangarrien konbinazioa aztertu zuen. Mapa Holandarra, X.izpien fluoreszentsia (EDXRF), infragorri espektroskopia (FTIR), erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR) eta Raman espektroskopia teknikak erabiliz aztertu zuen. Garai horretarako arruntak ziren pigmentu ugari determinatu zituen baina zerbait berezia aurkitu zuen. Berde koloreen analisia egitean, oso arraroa zen moolooite (kupre oxalatoa) konposatu minerala identifikatu zuen.

Castrok et al¹⁹, 2008 urtean eskultura ingeles polikromatu batzuen analisiak egin zituen. Euskarria, pigmentuen eta aglutinanteen identifikazioa, mikro X. izpien fluoreszentsia (μ -EDXRF), μ -Raman espektroskopia eta infragorri espektroskopien konbinazioa erabilia burutu zuen. Pigmentu klasiko ugari identifikatu zituen eta lagin hauetan ere, moolooite fase minerala aurkitu zuen. Kolore berdeetan degradazio analisiak egin zituen eta degradazio produktu bezala weddelite (kaltzio oxalato dihidratatua) aurkitu zuen eta jatorri biologikoa zuela proposatu zuen.

¹⁶Perez-Alonso. M, Castro.K, Madariaga.J.M." *Vibrational spectroscopic techniques for the analysis of artefacts with historical, artistic and archaeological value*" *Current Analytical Chemistry* (2006),2(1), 89-100.

¹⁷Castro. K, Sarmiento. A, Perez-Alonso. M, Madariaga. J.M, Princi. E, Vicini. S, Pedemonte. E, Rodriguez-Laso.M. D." *Vibrational spectroscopy at the service of industrial archaeology: nineteenth-century wallpaper*" *Trends in Analytical Chemistry* (2007), 26(5), 347-359.

¹⁸Castro. K, Proietti. N, Princi. E, Pessanha. S, Carvalho. M. L, Vicini, S, Capitani. D, Madariaga. J. M." *Analysis of a coloured Dutch map from the eighteenth century: The need for a multi-analytical spectroscopic approach using portable instrumentation*" *Analytica Chimica Acta* (2008), 623(2), 187-194.

¹⁹Castro.K; Sarmiento. A; Maguregui. M, Martinez-Arkarazo. I; Etxebarria.N; Angulo. M; Barrutia. M.U, Gonzalez-Cembellin. J.M, Madariaga, J.M. " *Multianalytical approach to the analysis of English polychromed alabaster sculptures: μ -Raman, μ -EDXRF, and FTIR spectroscopies*" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2008), 392(4), 755-763.

Sarmientok et al²⁰, 2011 urtean gure taldean infragorri espektroskopia soilik erabilia argitaratutako lehen lana izan zen. Infragorri espektroskopia eta konposatu nagusien analisisa (PCA) konbinatuz, aglutinanteen determinazioa eta sailkapena egiteko metodologia garatu zuen. Laginen erauzketa disolbatzaile desberdinekin egitea proposatu zuen eta lortutako erauziak, transmitantzia bidez neurtzea. Ondoren, konposatu nagusien analisisa (PCA) erabiliz eredu bat garatu zuen eta azkenik, lagin ezezagunak determinatu zituen, emaitza oso onak lortuz.

Castrok et al²¹, 2011 urtean su artifizialak egiteko erabili ziren zenbait likidoen azterketa egin zuen eta lehergarriak izango ziren a la ez aztertu behar zen. Likido eta gel hauek, Raman espektroskopia, infragorri espektroskopia eta elektro eskaneatze mikroskopio eta X-izpien espektroskopia (SEM-EDS) bidez aztertu zituen. Metanola eta isopropanola identifikatu zituen eta egonkortzaile eta kolore sugarrak lortzeko erabili zirela proposatu zuen. Azkenik, REACH Europar erregulazioaren arabera, arrisku altuko konposatu bezala sailkatuta zegoen azido borikoa identifikatu zuen.

Su artifizialekin munduarekin jarraituz, Castrok et al²², 2011 urtean konfiskatuak izan ziren su artifizialen analisisa burutu zuen Raman espektroskopia, SEM-EDS eta infragorri espektroskopia erabiliz. Raman eta SEM-EDS tekniken konbinazioa erabilia hainbat nitrato, amonio perkloratoa, nitrozelulosa identifikatu zituen. Berriz, kaolinitaren, titanio partikulen eta shellac-en identifikaziorako infragorri espektroskopia eta SEM-EDS-a erabili zituen.

Castrok et al²³, 2011 urtean, ingurumen efektuen eraginez material zelulosikoek jasan zezaketen degradazio prozesuak aztertu zituen teknika analitiko desberdinak erabiliz.

²⁰Sarmiento. A, Perez-Alonso. M, Olivares. M, Castro. K, Martinez-Arkarazo. I. Fernandez. L. A, Madariaga. J. M. "Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011), 399(10), 3601-3611.

²¹Castro. Kepa, Fdez-Ortiz de Vallejuelo. S; Astondoa. I; Goni. F.M.; Madariaga. J.M. "Are these liquids explosive? Forensic analysis of confiscated indoor fireworks" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011), 400 (9), 3065-3071.

²²Castro. K, de Vallejuelo. S.F, Astondoa. I, Goni. F. M, Madariaga. J.M. "Analysis of confiscated fireworks using Raman spectroscopy assisted with SEM-EDS and FTIR" *Journal of Raman Spectroscopy* (2011), 42(11), 2000-2005.

²³Castro. Kepa, Princi. E; Proietti. N, Manso.M, Capitani. D, Vicini. S, Madariaga, J.M.; De Carvalho. M.L.. "Assessment of the weathering effects on cellulose based materials through a multianalytical approach" *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B* (2011) 269(12), 1401-1410.

Prozesu hauek aztertzeko, laborategiko esperimentu bizkortuak prestatu zituen eta laginak tratamendua jaso aurretik eta ostean analizatu zituen, Raman espektrokopia, infragorri espektroskopia, NMR, EDXRF eta X-izpien difrakzioa (XRD) teknikak erabiliz. Islapenean oinarritutako infragorri neurketak, espektrofotometroari atxikitutako mikroskopia baten laguntzaz, ATR eta DR moduan egin zituen eta transmitantzia analisiak metodologia klasikoa erabiliz. Artikulu honetan, Castro ikertzaileak lehen aldiz islapen analisiak egin zituen gure ikerketa taldean. ATR analisisekin arazoak izan zituen eta artikuluan honakoa irakurri dezakegu: “ATR moduluarekin lortutako zarata/seina erlazio oso altua zen eta lortutako emaitzak inkongruenteak izan ziren”. DR modua erabilita, emaitza hobetoak lortu zituen eta degradazioak aztertzeko gai izan zen. Artikuluan irakurri dezakegun esaldi horrekin argi gelditzen da, islapenean oinarritua lan egitea erraza ez dela.

Pitarch-ek et al²⁴, 2012 urtean XIX. mendeko kromolitografien ikerketa, Raman espektroskopia eta infragorri espektroskopia erabiliz burutu zuen. Kasu honetan tradizionalak ziren transmisio analisiak egin beharrean, transmitantzia modulu berezi bat erabili zuen. Moduluak, konpresioa zelda txiki bat eta diamantezko leihoak zituen transmisio analisiak burutzeko. Gure ikerketa taldeak ez zuen horrelako modulurik eta Bartzelonako unibertsitatean burutu zituen analisiak.

Maguregui et al²⁵, 2014 urtean Pompeiako hematita pigmentuaren beltze prozesua aztertu zuen: Ikerketa aurrera eramateko, laborategiko baldintza atmosferiko azkartu esperimentuak planteatu zituen. Kasu honetan, transmitantzia analisiak mikroskopia bati lotutako konpresio zelda batekin burutu ziren Vienako unibertsitatean.

Beraz, gure ikerketa taldean, 2004 urtetik aurrera, aipatu ditudan hamaika artikuluetan, infragorri espektroskopia transmitantzia moduan erabili da. Baina, gure begirada zabaltzen badugu, bibliografian lan ugari aurkitu daitezke. Ondare kulturalaren ikerketan eta kontserbazioan, lagin mota asko aurkitu ditzakegu eta egin daitezkeen analisiak anitzak izan daitezke. Hurrengo lerroetan azken urteetan egindako zenbait lan aztertuko dira.

²⁴Pitarch. A, Ramon. A, Alvarez-Perez. A.,Castro. K., Madariaga. J. M, Queralt, I. “Multispectroscopic Characterization of Oil on Copper Painting” *Spectroscopy Letters* (2014), 47(1), 38-51.

²⁵Maguregui. M, Castro. K; Morillas. H, Trebolazabala. J, Knuutinen. U, Wiesinger. R; Schreiner. M, Madariaga. J.M. “Multianalytical approach to explain the darkening process of hematite pigment in paintings from ancient Pompeii after accelerated weathering experiments” *Analytical Methods* (2014), 6(2), 372-378.

Sanduk et al²⁶, 2011 urtean, Europan aurkitutako, antzinako arte lanen egoeraren laburpen lana argitaratu zuen eta erabilitako tekniken artean infragorria espektroskopia aurkitu dezakegu.

Caliak et al²⁷, 2011 ondare kulturalaren barnean kokatu daitezkeen hainbat eraikinen egoera aztertu zuen. Laginak, Altamura (XIII–XIV.mendekoa, Bari) elizatik, Santa Elisabetta (XVI. mendekoa), Santa Giorgio elizatik (XVIII. Mendekoa) eta Santa Niccolò eta Cataldo (XII. mendekoa) elizetatik hartu zituen, azken eliza hauek Lecce-n aurkitu daiteke. Eraikin hauen pareten gainazalean agertzen hasi zen buztinaren karakterizazioa eta degradazio prozesuak aztertzea izan ziren lanaren helburuak.

Svarcova-k et al²⁸, 2014 urtean kuprezko pigmentuak zituzten XVIII. mendeko 21 arte lanen analisiak egin zituen eta Jonynaite-k et al²⁹, 2010 urtean kobaltozko urdinaren analisi espektroskopikoa egin zuen. Elkin-ek et al³⁰, 2012 urtean, oso interesgarria eta bitxia den lana argitaratu zuen. Patagonian (Argentina) XVIII. mendean urperatutako itsasontzi baten analisi arkeologikoa burutu zuen teknika analitiko ugari konbinatuz eta erabilitako teknika espektroskopikoen artean infragorri espektroskopia aipatu daiteke.

Atal honekin amaitzeko, ikertzaileentzat, aztergai izan diren laginen karakterizazioa eta material edo lagin hauek jasandako degradazio prozesuak aztertu ondoren, normalean kontserbazio ekintzak bideratzen dira. Pauso honetan, infragorri espektroskopia ere parte hartzen du. Adibidez, Baglioni-k et al³¹, 2011 urtean, kutsatutako gainazalen garbiketarako gelen erabilera aztertu zuen eta hauen eraginkortasuna infragorri espektroskopiarekin aztertu zuen.

²⁶Sandu. I. C. A, de Sa, M. H, Pereira, M. C. "Ancient gilded' art objects from European cultural heritage: a review on different scales of characterization" *Surface and Interface Analysis* (2011), 43(8), 1134-1151.

²⁷Calia. A, Lettieri. M, Quarta. G. "Cultural Heritage study: Microdestructive techniques for detection of clay minerals on the surface of historic buildings" *Applied Clay Science* (2011), 53(3), 525-531.

²⁸Svarcova.S, Cermakova. Z, Hradilova. J; Bezdicka. P; Hradil. D. "Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory based techniques" *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* (2014), 132, 514-525.

²⁹Jonynaite. D.; Senvaitiene.,J, Beganskiene. A, Kareiva. A. "Spectroscopic analysis of blue cobalt smalt pigment" *Vibrational Spectroscopy* (2010), 52(2), 158-162.

³⁰Elkin. D; Edwards. H.G.M, Majer. M.S. "The application of analytical archaeometry in underwater cultural heritage - a case study from Patagonia, Argentina" *Analytical Archaeometry* (2012), 532-549.

³¹Baglioni. P; Berti. D; Bonini. M; Carretti. E; Perez. M.D.C, Chelazzi. D, Dei. L; Fratini. E; Giorgi. R; Natali. I. "Gels for the conservation of cultural heritage" *MRS Online Proceedings Library* (2011), 1418.

1.2.2. Moteldutako islapen osoa (ATR)

ATR espektroskopia, barne islapen osoaren fenomenoan oinarritzen da. Erradiazio infragorriak ATR moduluan jarraitzen duen ibilbidea eta gertatzen den prozesu fisikoa ez da erraz ulertzen. Lehenik eta behin, erradiazio infragorria, errefrakzio indize altua duen kristal batera bideratzen da, ondoren, erradiazio izpia kristalaren barnean islatu egiten da eta eratzten den uhin ebaneszentea, laginean barneratzean, absortzio prozesua gertatzen da. Uhin ebaneszentearen zati bat laginak absorbatuko du eta absorbatu ez den erradiazioa, kristalean islatu egingo da eta azkenik detektorera helduko da. Erradiazioak jasan duen ibilbidea eta ATR modulua irudikapen grafikoa 6. Irudian ikus daiteke. ATR neurketak lodiera eraginkorrean (d_e) eta barneratze sakoneran (d_p) oinarritzen dira. Harrick-ek^{32, 33} eta Averett-ek³⁴ barneratze sakonera azpian ikusten dugun bezala definitu zuten:

$$Dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

Barneratze sakonera uhin luzerarekiko (λ), igorritako erradiazioaren angeluarekiko (θ), ATR kristalaren errefrakzio indizearekiko (n_1) eta laginaren errefrakzio indizearekiko (n_2) menpeko da. Formularen ikus dezakegun n_2/n_1 zatikiari "errefrakzio ratioa" bezala ezagutzen da eta ratio hau oso inportantea izango da ATR neurketetan gertatzen diren distortzioak aztertzen ditugunean.

³²Harrick. N. J, du Prè. F. K. "Effective Thickness of Bulk Materials and of Thin Films for Internal Reflection Spectroscopy" *Applied Optics* (1966), 5(11), 1739-1743.

³³Harrick. N. J. "Electric Field Strengths at Totally Reflecting Interfaces" *Journal of the Optical Society of America* (1965), 55(7), 851-857.

³⁴Averett. L. A., Griffiths. P. R, Nishikida, K. "Effective Path Length in Attenuated Total Reflection Spectroscopy." *Analytical Chemistry* (2008), 80(8), 3045–3049.

Erradiazioaren polarizazioa paraleloa denean, azpian ikusten dugun moduan kalkulatu genuke barneratze sakonera:

$$d_e = \frac{\lambda_1 n_{21} \cos \theta}{\pi(1 - n_{21}^2)(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

Eta perpendikularra denean ondorengo ekuazioarekin kalkulatu genuke:

$$d_e = \frac{\lambda_1 n_{21} \cos \theta (2 \sin^2 \theta - n_{21}^2)}{\pi(1 - n_{21}^2)[(1 + n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2](\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

Ondorioz, barneratze sakonerak izango duen portaera, ondorengo lau esaldiekin laburtu daiteke:

1. Barneratze sakonera (d_p), uhin luzerarekiko proportzionala da eta igorritako erradiazioaren angelua handitzen denean barneratze sakoneraren balioa txikitu egingo da.
2. Igorritako erradiazioaren angelua handitzen denean, eremu elektrikoaren anplitudea laginean txikitu egingo da.
3. Erradiazioaren angeluaren arabera analizatutako zonaldea desberdina izango da.
4. n_2/n_1 ratioa bat azpiko balioak izatea komenigarria izaten da distortsiorik ez izateko. Laginaren errefrakzio indizea eta kristalaren balioak gerturazten direnean arazoak izango ditugu.

ATR moduan lortutako espektroetan, IR bandak, uhin luzera baxuetan transmitantzia baino intentsuagoak izango dira. Baita ere, ATR moduan, absorbantzia altuko konposatuak aztertzen direnean, transmitantzia baino espektro distorsionatuagoak lortuko dira. Absortzio bandak, oso intentsuak direnean desplazatu egingo dira eta desplazamendu hauek, $1-50 \text{ cm}^{-1}$ tartekoak izaten ohi dira konposatuaren arabera³⁵. Kasu praktikoak aztertzen ditugunean distortsio eta desplazamendu hauek aztertuko ditugu.

ATR neurketetan erabilitako kristalei, barne islapen (IRE) materiala deitzen zaie eta material ezberdinetakoak izan daitezke. Materiala aukeratzeko garaian, zenbait faktore aztertu behar ditugu. Material hauek uretan solugaitzak izan behar dira eta errefrakzio indize altua

³⁵Kendix. E, Moscardi. G, Mazzeo. R, Baraldi. P, Prati. S, Joseph. E, Capelli. S. "Far infrared and Raman spectroscopy analysis of inorganic pigments" *Journal of Raman Spectroscopy* (2008), 39, (8), 1104-1112.

izan behar dute. Normalean kristalak, zink seleniuroskoak (ZnSe), germaniozkoak (Ge), diamantezkoak edo talio iodurozkoak (KRS-5) izaten dira³⁶. 5.Taulan konposatu hauen tarte erabilgarria eta errefrakzio indizeak ikus daitezke.

5.Taula. Zenbait ATR kristal motak eta haien ezaugarriak.

Materiala	Tarte erabilgarria (cm ⁻¹)	Errefrakzio indizea
KRS-5	17 000-2500	2.4
ZnSe	20 000-630	2.4
Ge	5000-780	4.0
Diamantea	10 000-40	2.4

Gure lan taldeak, moteldutako islapen osoa (ATR) modulua erabiliz bi lan argitaratu ditu. Olivares-ek et al³⁷, 2009 urtean, lagin arkeologiko eta geologikoen analisi ez suntsikorrak egin zituen, Raman espektroskopia, infragorri espektroskopia ATR moduan eta X-izpien fluoreszentzia erabilia. Euskal Herrian zehar lagin arkeologikoak batu zituen eta egindako neurketekin, kuartzoa eta moganite bereizteko gai izan zen. Baita ere, laginaek aurkezten zuten konposizioaren arabera beraien jatorria auresateko gai izan zen.

Castrok et al³⁸, 2011 urtean, ingurumen efektuen eraginez material zelulosikoek jasan zezaketen degradazio prozesuak aztertu zituen teknika analitiko desberdinak erabiliz. Lan hau transmitantzia atalean aipatu dugu eta Infragorri analisisiei dagokienez, transmitantzia, ATR eta DR neurketak egin zituen.

Beraz, gure lan taldearen bibliografian bi artikulu hauek aurkitu ditzakegu, baina gure begirada berriz ere zabaltzen badugu, azken urteetan, ondare kulturalaren ikerketarako, ATR modua erabiltzen duten lan asko argitaratu dira eta hurrengo lerroetan zenbait aztertuko ditugu.

³⁶ "ATR - Theory and Applications" Pike Technologies: Madison, 2005; pp 1-3.

³⁷Olivares. M; Tarrino. A, Murelaga. X; Baceta. J.I, Castro. K; Etxebarria. N. "Non-destructive spectrometry methods to study the distribution of archaeological and geological chert samples" *Spectrochimica acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* (2009), 73(3), 492-497.

³⁸Castro. K, Princi. E, Proietti N, Manso. M; Capitani. D, Vicini. S, Madariaga. J, M; De Carvalho. M. L. "Assessment of the weathering effects on cellulose based materials through a multianalytical approach" *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (2011), 269(12), 1401-1410.

Marengo-k et al³⁹, 2005 urtean, margoen gainazalean dauden pigmentuen identifikazioa eta kuantifikazioa garatu zuen, ATR neurketak eta aldagai anitzeko kalibrazioa (PL1) konbinatuz. Alizarina, permanente gorria eta ftalozianina urdina erabili zituen bere ereduak eratzeko eta amaitzeko, eraikitako kalibrazio ereduak erabiliz, lagin errealak aztertu zituen emaitza onak lortuz.

Garside-k et al⁴⁰, 2007 urtean polarizazio ATR espektroskopia, ehungintza zuntzen mikroegitura aztertzeko erabili zuen. Zelulosaren karakterizazio egitean, kontserbazio, eta biltegitarte parametro egokienak aukeratu zituen. Argi polarizatua abantaila ugari aurkeztu ditu kasu berezi honetarako. Erradiazio polarizatua erabiliz, zelulosaren egitura aztertu daiteke eta kristalinitate maila kalkulatu.

Ospitali-k et al⁴¹, 2008 urtean, glaukonita, zeladonita eta zenbait pigmentu historikoen karakterizazio elementala eta molekularra egin zuen. Lehenengo bi pigmentuak, lur berdeen taldean sailkatu daitezke eta antzinetatik kolore berdea eratzeko erabili dira. Raman espektroskopia eta Infragorri espektroskopia konbinatu zituen, zeladonita eta glaukonita desberdintzeko. Laborategian lagin estandarrek aztertu ondoren, horma margo desberdinak aztertu zituen eta azkenik, lur berdeen sailkapen zehatzagoa bat proposatu zuen.

La Russa-k et al⁴², 2009 urtean, infragorri espektroskopia eta mikro infragorri espektroskopiaren erabilera, ondasun kulturalean aztertu zuen. Infragorri bidez analizatuko laginak, San Cosimato elizatik (Roman) eta San Giuseppe elizatik Siracusa (Sicilia) hartu zituen. Infragorri espektroskopiaren bidez, degradazio prozesuak eta degradazio produktuak aztertu zituen. Degradazio produktu moduan, materia organikoa, kaltzio sulfato dihidratatua eta kaltzio oxalato dihidratatua aurkitu zituen. Ikusezinak ziren mikro degradazio prozesuak, paretetatik askatzen ari zen materialaren eragileak zirela ondorioztatu zuen.

³⁹Marengo. E, Liparota. M.C, Robotti. E; Bobba. M. "Multivariate calibration applied to the field of cultural heritage: Analysis of the pigments on the surface of a painting" *Analytica Chimica Acta* (2005), 553(1-2), 111-122.

⁴⁰Garside. P, Wyeth.P. "Use of polarized spectroscopy as a tool for examining the microstructure of cellulosic textile fibers" *Applied Spectroscopy* (2007), 61(5), 523-529

⁴¹Ospitali. F; Bersani. D, Di Lonardo. G; Lottici. P.P. "Green earths": vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments" *Journal of Raman Spectroscopy* (2008), 39(8), 1066-1073.

⁴²La Russa. M. F; Ruffolo. S. A, Barone. G, Crisci. G. M, Mazzoleni. P, Pezzino. A. "The use of FTIR and micro-FTIR spectroscopy: an example of application to cultural heritage" *International Journal of Spectroscopy* (2009).

Poli-k et al⁴³, 2009 urtean, marmolezko laginetan, gainazalaren egoerak, zuntz bidezko islapen espektroskopian (FORS) zuen eragina aztertu zuen. Neurketan marmol eta kalkarenita laginetan egin zituen eta gainazalak, lortutako espektroetan zuen eragina aztertu zuen. Zuntz optikoarekin lortutako espektroak, ATR moduan lortutako espektroekin konparatu zituen. Laginaren gainazala zenbat eta zimurragoa izan orduan eta espektro hobeagoa lortzen zirela ikusi zuen. Atal esperimentalean, eskuko DRIFT ekipoa aztertzen dugunean, laginaren gainazalak neurketetan duen eragina sakonki aztertuko dugu.

Kendix-ek et al⁴⁴, 2009 urtean, ATR eta transmitantzia moduak erabili zituen infragorri urrunean zenbait pigmentuen analisia egiteko. Infragorri urrunean neurketak egin ahal izateko espektrofotometroaren ohiko konfigurazioa aldatu behar izan zuen. Polietilenoazko leihoak, Mylar izpi banatzailea eta DTGS-PE detektorea erabili zituen. Baita ere, infragorri urrunean analisia egiteko, dilistak prestatzeko erabiltzen den materiala aldatu behar izan zuen eta KBr-a erabili beharrean, polietilenoa erabili zuen. Pigmentuak, bi moduetan neurtu eta aztertu zituen, azkenik, ATR-arentzako proposatutako metodologia lagin errealetan frogatu zuen.

Chercoles-ek et al⁴⁵, 2009 urtean, ondasun kulturalaren kontserbazioan erabiltzen diren polimeroen karakterizazioa egin zuen ATR modua erabiliz. Polimeroen erabilera oso zabala da, arte lanen berriztapen lanetarako, garraiorako edo erakusketarako erabiltzen dira. Beraz, guztiz beharrezkoa zen material hauen karakterizazioa egitea. Arte lanen kontserbazioan erabiltzen diren material polimerikoen ATR espektroak argitaratu zituen lan honetan.

Kazarian-ek et al⁴⁶, 2009 urtean, mikro eta makro ATR irudi espektroskopiaren inguruko laburpen lana argitaratu zuen. Laburpen lan honetan, ATR neurketen oinarriak eta bibliografian aurkitu daitezkeen aplikazio desberdinak pilatu zituen.

⁴³Poli. T, Elia. A, Chiantore. O. "Surface finishes and materials: fiber-optic reflectance spectroscopy (FORS) problems in cultural heritage diagnostics" *e-Preservation Science* (2009), 6, 174-179.

⁴⁴Kendix, E. L, Prati. S, Joseph. E; Sciutto. G, Mazzeo. R. "ATR and transmission analysis of pigments by means of far infrared spectroscopy" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009), 394(4), 1023-1032.

⁴⁵Chercoles Asensio. R; San Andres Moya. M, de la, Roja, J. M, Gomez. M. "Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009), 395(7), 2081-2096

⁴⁶Kazarian. S. G, Chan. K. L. A. "Micro- and macro-attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging" *Applied Spectroscopy* (2010), 64(5), 135A-152A

Bicchieri-k et al⁴⁷, 2011 urtean, zenbait pergaminoen karakterizazio ez suntsikorra egin zuen, Raman espektroskopia, SEM-EDS eta infragorri espektroskopia, ATR moduan erabiliz. Lanaren helburu nagusia, paper euskarrian dauden dokumentuentzako karakterizazioa egiteko prozedura bat proposatzea zen. Teknika hauen konbinazioa aztertu zuen eta teknika bakoitzak bere abantailak zituela adierazi zuen. Adibidez, Raman espektroskopia, mendebaldeko pergaminoak desberdintzeko gaitasun handiena erakusten zuen eta infragorri espektroskopiak, prozedura eta degradazio entzimatiakoak aztertzeke ahalmen handiena.

Daher-ek et al⁴⁸, 2013 urtean, Afrikako zenbait copal erretxinen karakterizazio ez suntsikorra egin zuen, Raman eta infragorri espektroskopiak erabiliz. Erretxina hauen karakterizazioa funtsezkoa da kontserbazio ekintzak bideratu ahal izateko. Aztertutako materialetan, barne eta gainazal analisiak egin zituen eta lortutako espektroak konparatu zituen. Gainazaletan lortutako espektroetan ikus zitezkeen, infragorri bandek, degradazio prozesu desberdinekin erlazionatu zitezkeela adierazi zuen.

Piccolo-k et al⁴⁹, 2014 urtean, ondare kulturalaren eremuan aurkitu daitezkeen plastikoen analisi espektroskopikoa egin zuen infragorri espektroskopia erabiliz. Argitaratutako lanean, lagin berberaren aurrean, transmitantzia, ATR eta islapen osoa moduekin lortutako espektroak konparatu zituen. Tesi honetan aztertutako den hirugarren kasu praktikoan, infragorri neurketak egiteko eskuragarri ditugun hiru moduak (transmitantzia, ATR eta DR) ondare kulturalaren ikerketarako erabiliko dira eta lortutako espektroak konparatu egingo dira Piccolo-k et al, bere lanean egin zuen bezala.

Aurreko lerroetan aipatutako lan hauek ez dira bibliografian aurkitu ditzagun guztiak, baina argi ikus dezakegu ATR modua oso erabili izan dela azken urteetan. Teknika honek, ez du laginaren aurretratamendurik behar eta analisi azkarrak eta ez suntsikorrak egitea ahalbidetzen du. Analizatutako lagina ez da neurketan zehar suntsitzen baina aztertutako zonaldean, marka txiki batzuk ikusiko ditugu, aplikatutako presioaren eraginez.

⁴⁷Bicchieri. M, Monti. M, Piantanida. G, Pinzari. F, Sodo. A. "Non-destructive spectroscopic characterization of parchment documents" *Vibrational Spectroscopy* (2011), 55(2), 267-272

⁴⁸Daher. C; Bellot-Gurlet. L. "Non-destructive characterization of archaeological resins: seeking alteration criteria through vibrational signatures" *Analytical Methods* (2013), 5(23), 6583-6591.

⁴⁹Piccolo. M; Bartolozzi. G, Cucci. C, Galeotti. M, Marchiafava. V, Pizzo. B. "Comparative study of Fourier transform infrared spectroscopy in transmission, attenuated total reflection, and total reflection modes for the analysis of plastics in the cultural heritage field" *Applied Spectroscopy* (2014), 68(4), 389-397

1.2.3. Islapen lausoa (DR)

Infragorri erradiazioa edo edozein erradiazio mota lagin baten gainazalaren kontra bideratzen dugunean bi islapen mota izango ditugu, ispilu islapena eta islapen lausoa. Islapena, aztertzen den gainazalerekiko menpekotasuna izango du eta leuntasunaren eta zimurtasunaren araberakoa izango da. Gainazal leunetan, ispilu islapen faboratua egongo da eta igorritako erradiazioaren angelua eta islatutako erradiazioaren angeluak berdinak izango dira. Berdintza hau ematen denean, ispilu islapenaren fenomenoaren aurrean izango gara.

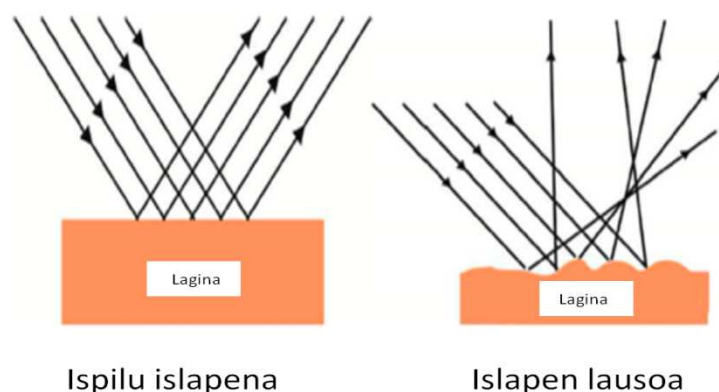
Fenomeno hau, Fresnel-en legeak azaltzen du⁵⁰ eta neurketa modu honen bitartez lortutako espektroak ez dira transmitantzia lortzen diren modukoak izaten. Askotan, espektroak distortsionatuak egoten dira eta Kramer-Kronig-en (K-K) algoritmoa erabilia zuzendu daitezke⁵¹. Tesi honetan, eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroen ebazpena aztertzen dugunean, algoritmo hauen jatorria eta erabilera aztertuko dugu.

Pentsa genezake, ispilu islapenak arazoak besterik sortzen ez dituela, baina gainazal batean, kutsadura geruza oso fin bat aztertu nahi dugunean oso erabilgarria izan daiteke. Geruza oso finak aztertzen direnean, erradiazioa perpendikularki laginean zehar sartzen bada, ibilitako ibilbidea txikia izango da eta ondorioz lortutako seinaleak baxuak izango dira. Berriz, emisio angelua handitzen badugu (>85°), erradiazioak laginaren gainazalean egindako ibilbidea handitu egingo da lortutako espektroak intentsuagoak izango dira.

Islapen lausora bueltatuz, aztertzen ari garen gainazala zimurra bada, igorritako erradiazioaren angeluarekiko desberdinak diren beste angelu guztiek osatzen dute islapen lausoa. 7. Irudian bi islapen mota hauen irudikapen grafikoa ikus dezakegu.

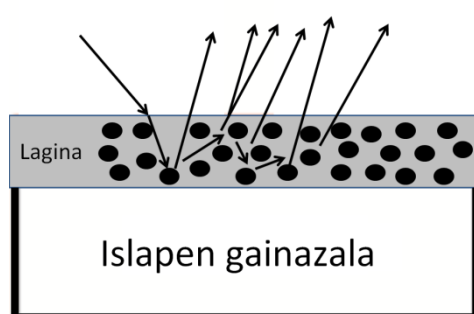
⁵⁰Miliani.C, Rosi.F, Daveri.A, Brunetti.B.G. "Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments" *Applied Physics A* (2012), 106, 295-307

⁵¹Monico.L, Rosi.F, Miliani.C, Daveri.A, Brunetti.B.G. "Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013), 116, 270-280.



7.Irudia. Gainazalean gertatzen diren islapen prozesuak.

Islapen prozesuetan oinarritzen diren neurketetan lortutako infragorri espeketroak, laginaren islapen indizearen (k), gainazalaren leuntasunaren eta laginaren absortibitate propietateen menpekoak izango dira. Material gehienentzako, islatutako erradiazioa, igorritakoaren %5-10 izaten da eta espeketroetan lortzen diren infragorri bandak ez dira oso intentsuak izaten, baina DR moduan egindako analisietan, erradiazioa laginaren barnean sartzen eta zenbait absortzio prozesu jasan ondoren, laginetik irten eta detektorera heltzen da, 8. Irudian laginaren barnean gertatzen diren absortzio prozesuak ikus ditzakegu.



8.Irudia.DR moduan, laginaren barnean gertatzen diren absortzio prozesuak.

Laginaren barnean gertatzen diren absortzio prozesuen ondorioz, DR moduan lortutako espektroetan infragorri bandak intentsuagoak izango dira. Erradiazioa, joan etorriko bidea egiten du laginean zehar eta ibilbide horretan dauden partikulek erradiazioa absorbatzen dute.

Islapen lausoa, hauts moduan dauden laginentzako azaltzen duen teoria Kubelka eta Munk-ek proposatu zuten⁵² eta azpian ikusi dezakegu:

$$\frac{(1 - R^2)^2}{2R} = c/k$$

Ekuazio honetan, R aztertutako geruzaren islapen absolutua, c kontzentrazioa eta k absortibitate molarraren koefizientea izango lirakeke.

Aurreko lerroetan esan dugun bezala, DR neurketetatik lortutako espektroak, laginaren gainazalaren propietateen arabekoak izaten dira. Partikula tamainak, homogeneitateak, paketatze egoerak eta abar, lortuko dugun espektroen kalitatea baldintzatuko dute. Islapen lausoa oinarritutako neurketak, infragorri erdian eta infragorri gertuan egin daitezke. Infragorri gertuan neurketak egiteko, esfera integratzaileak erabiltzen ohi dira. Oso erabiliak diren esfera hauekin, erradiazio lausoa errazago batu egiten da eta lortutako espektroak oso onak izaten dira. Tesi honetan erabili dugun espektrofotometroak, DR moduan MIR zonaldean neurketak egitea ahalbidetzen du eta bibliografia aztertzen dugunean alde batera utziko dugu NIR mundua.

MIR zonaldean, DR analisiak egiten direnean, normalean, laginak ehotu egiten dira partikulen tamaina txikitzeko. Ondoren, KBr-arekin %5-10 proportzioan nahastu eta azkenik laginak neurtu egiten dira. Prozedura hau jarraituz, partikula handiek sortu ditzaketen distortsioak murrizten dira eta era berean erradiazioaren barneratze prozesua errazten da. Beraz, laborategian dugun infragorri espektrofotometroarekin, DR modulua erabiliz lortuko ditugun espektroak, transmitantzia eta ATR moduetan lortutakoak baino intentsuagoak izango dira eta benetan erabilgarriak izango dira eskuko DRIFT ekipoarekin egindako lanak aztertzen ditugunean. Atal honetan, azertu ditugun modu guztiekin egin dugun bezala, DR

⁵²Van Nimmen. E, De Clerck.K, Verschuren.J, Gellynck.K, Gheysens.T, Mertens. J, Van Langenhove.L. "FT-IR spectroscopy of spider and silkworm silks Part I. Different sampling techniques" *Vibrational Spectroscopy* (2008), 46, 63-68.

modua erabiliz, azken urteetan argitaratu diren ikerketa lanak aztertuko ditugu. Aurreko lerroetan esan dugun bezala, alde batera utziko ditugu NIR zonaldean egindako ikerketak.

Gure ikerketa taldeak, tesi proiektu hau hasi baino lehenago, ez zuen DR modua erabili edo aztertzen zuen lanik argitaratu, baina gure begirada zabaltzen badugu, gauzak ez dute hobera egiten. Azken urteetan oso lan gutxi argitaratu dira ondare kulturalaren ikerketan, teknika hau laborategian MIR zonaldean aplikatzen dutenak.

Zeine-k et al⁵³, 1997 urtean, monumentu historikoetan, ohikoak diren gatz migrazioak aztertu zituen islapen lausoa espektroskopia erabilia. Litio karbonatoaren migrazioa hareharrian aztertu zuen. Eraikitako ondasunean, gatz migrazioa sekulako arazoa da. Gatz hauek ingurugiro aldaketekin, beraien konposizioa eta bolumena aldatu dezakete eta paretetan barne presioak eragin ditzake. Presio hauen ondorioz, materialak bere egonkortasuna galtzen du eta normalean pitzadurak eta material galerak gertatzen dira.

Wheeler-ek et al⁵⁴, 2003 urtean, Zr-n-propoxidoaren erabilera, kaltzita materialak egonkortzeko ikerketa egin zuen. Aurreko lanean ikusi dugun bezala, eraikinetan aurkitu ditzakegun degradazioak, kalte izugarriak eragin ditzakete estrukturan eta hauei aurre egiteko sendotzaile agenteak erabiltzen dira. Lan honetan, kaltzita materialak sendotzeko Zr-n-propoxidoa aplikatu zen materialaren gainean eta azkenik, bi konposatuen arteko interakzioa infragorri espektroskopia bidez aztertu zen, agentearen eraginkortasuna aztertzeko.

Silva-k et al⁵⁵, 2006 urtean, 24 pigmentuen eta tinten FTIR data basea islapen DR argitaratu zuen. 24 pigmentuak, transmitantzia eta islapen lauso moduan analizatu zituen eta lortutako espektroak konparatu zituen. Garai hartan, DR moduaren erabilera ez zen oso zabala eta ondasun kulturean ikertzen diren hauts laginak aztertzeko erakusten zituen abantailak azaldu zituen.

⁵³Zeine. C, Grobe. J. "Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy in the preservation of historical monuments. Studies on salt migration" *Mikrochimica Acta* (1997), 125(1-4), 279-282.

⁵⁴Wheeler. G, Mendez-Vivar. J, Fleming. S. "The use of modified Zr-npropoxide in the consolidation of calcite: a preliminary study focused into the conservation of cultural heritage" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2003), 26(1-3), 1233-1237.

⁵⁵Silva. C.E, Silva, Luciana P.; Edwards. H. G. M, Oliveira, L. F. C. "Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2006), 386(7-8), 2183-2191.

Navas-ek et al⁵⁶, 2008 urtean, islapen lauso espektroskopiaren eta osagai nagusien analisiaren (PCA) konbinazioak erakusten zituen abantailak aztertu zituen. DR moduan, pigmentu urdinen eta aglutinante nahasteak prestatu zituen laborategian eta lortutako espektroekin bere PCA ereduak eratu zuen. Azkenik, lagin errealak bere ereduak aplikatu zituen eta lagin ezezagunetan aurkitzen ziren aglutinanteak eta pigmentu urdinak determinatzeko gai izan zen.

Carmona-k et al⁵⁷, 2009 urtean, kontzentrazioa, partikula tamaina eta anti-grafitiaren eragina DR moduan aztertu zuen. Partikula tamaina 45-425 µm artean, kontzentrazioa %5-50 KBr-an eta anti-grafitiaren presentzia eta gabezia aztertu zituen. Aztertutako materialak, kareharria, granitoa eta adreiluak izan ziren eta lortutako emaitzak desberdinak izan ziren materialaren arabera. Baina orokorrean, zenbat eta materiala diluituagoa egon orduan eta erresoluzio hobea lortzen zen eta tamaina partikula handitzean, intentsitatea jaitsi egiten zen. DR espektroetan eragin handiena anti-grafitiaren presentziak erakutsi zuen.

Accardo-k et al⁵⁸, 2014 urtean, eraikitako materialetan asbestoaren kuantifikazioa egiteko, DR moduan egindako analisiak eta karratu txiki partzialen kalibrazioan (PLS) oinarritutako metodologia garatu zuen. Bere ereduak eraikitzeko, asbestoa zuen materiala behar zuen eta antzinako industria gune baten garbiketarik teilatu laginak lortu zituen eta lortutako emaitzak ezin hobekak izan ziren.

Bibliografian, sedimentuak, harriak, lurra eta abar aztertzen dituzten lanak aurkitu daitezke, baina ondare kulturalarekin erlazio zuzena dutenak, aurrean ikusi ditugun 6 lanak izango lirateke.

⁵⁶Navas. N, Romero-Pastor. J, Manzano. E, Cardell. C. "Benefits of applying combined diffuse reflectance FTIR spectroscopy and principal component analysis for the study of blue tempera historical painting" *Analytica Chimica Acta* (2008), 630(2), 141-149.

⁵⁷Carmona-Quiroga. P. M, Blanco-Varela. M. T, Domingo, C, Martinez-Ramirez. S. "Effect of concentration, particle size and the presence of protective coatings in DRIFT spectra of building materials" *Vibrational Spectroscopy* (2009), 50(2), 312-318.

⁵⁸Accardo. G, Cioffi. R, Colangelo. F, d'Angelo. R, De Stefano. L, Paglietti. F. "Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy for the determination of asbestos species in bulk building materials" *Materials* (2014), 7(1), 457-470, 14.

1.3. Ondare kulturalen aztertutako materialak eta erabilitako teknikak

Ondare kulturalaren ikerketarako Infragorri espektroskopiaren erabilera oso zabala izan da azken urteetan eta sarreran zehar ikusi dugun moduan, lagin mota oso desberdinak aztertzeko erabili da. Baina, gure arreta erabilitako infragorri moduetan jartzen badugu, argi ikusi dezakegu islapen neurketen erabilera askoz baxuagoa izan dela.

Klasikoak diren transmitantzia analisiak, artelanak, paper margotuak, lagin polikromatuak, altzariak, instrumentu musikalak edo eraikinen kontserbazio egoera aztertzeko erabili dira. Berriz, islapen modua erabili duten ikertzaileak ez dira asko izan. Modu honetan lan egiten denean, oinarritzko bandetan desplazamenduak ikusten dira eta desplazamendu hauek, infragorri eremuaren eta aztertutako konposatuaren arabera izango dira.

Moteldutako islapen osoan, banda sekundarioen eta gaintonoen intentsitateak oso baxuak izaten ohi dira eta lagin ezezagunen analisiak egiten direnean, informazio galera hau onartezina izan daiteke. Beraz, lagin edo konposatu baten monitorizazioa egiteko, ATR-a oso modu erabilgarria izan daiteke, neurketak oso azkar eta aurretramamendurik gabe egin daitezkeelako, baina lagin ezezagun baten analisia egitea nahi badugu, beste modu bat aukeratu beharko genuke.

Islapen lausoa (DR) eta moteldutako islapenen osoa (ATR) printzipio fisiko desberdinetan oinarritzen direnez, lortutako espektroak desberdinak izango dira. Modu honetan lortutako espektroetan, oinarritzko bandetan ikusten diren desplazamenduak txikiagoak dira eta banda sekundarioen eta gaintonoen intentsitateak gora egingo dute. Beraz, modu honetan lortutako espektroetan aurkituko dugun informazio kantitatea handiagoa izango da eta analizatutako laginean aurkitzen diren konposatuak identifikatzeko erabili dezakegu.

Laborategian ATR eta DR moduluak erabiltzen dituzten zenbait lan aurkitu ditzakegu, baina gehienbat, transmitantzia analisiak aurkituko ditugu bibliografian, hortaz argi dago, islapen espektroskopiaren arloan lan asko egin daitekeela oraindik.

Beste alde batetik, duela bost urte islapen infragorri analisi ez suntsikorak egiteko, FORS motako ekipoak ziren merkatuan aurkitzen ziren bakarrak eta beraz, tesi lan honekin hasi ginenean ez zen eskuko DRIFT ekipoen inguruko bibliografiarik aurkitzen. Bibliografia eza hau ikusita, ekipo berri honen erabilgarritasuna frogatzeko eta beharrezkoak izango ziren baliabideak garatzeko, ondare kulturalako zenbait lagin azterzea erabaki genuen. Alde batetik, Santa Isabel eta Dufour eta Leroy paper margotuak analizatu genituen eta bestetik,

Segurako jauregiaren eta Donostiko arrantzaleen kofradiaren kontserbazio egoera aztertzeko erabili genuen eskuko infragorri ekipoa.

2. Kapituluia

Helburuak

Gure ikerketa taldeak, 15 urte baino gehiago daramatza ondare kulturalaren ikerketarako teknika espektroskopikoak erabiltzen eta doktoretza tesi lan hau planteatu zenean, azken urteetan egindako lana eta etorkizunean beharrezkoa izango genuen ezagutza aztertu genuen.

Teknika espektroskopikoen bilakaera izugarria izan da eta gaur egun, ondare kulturalaren ikerketa in situ egin dezakegu. Gure taldeak, in situ infragorri eta Raman analisiak egiteko ekipo desberdinak ditu eta hauen erabilera menperatzea ez da lan erraza.

Kepa Castro-k, 2004 urtean aurkeztutako tesiak, infragorri analisiak egiteko oinarriak ezarri zituen. Tesi horretan, laborategian, transmitantzia analisiak egiteko jarraitu beharreko prozedurak garatu zituen eta lortutako espektroen ebazpena egiteko, beharrezkoak izango ziren data-baseak argitaratu zituen. Baina, 2011 urtean, gure ikerketa taldeak eskuko infragorri espektroskopia ekipo bat erosi zuenean, tesi horretan, transmitantzia analisisien inguruan egindako lana zaharkitua gelditu zen. In situ infragorri analisiak, islapen neurketetan oinarritzen dira eta metodologia eta data-base berriak behar genituen. Hau ikusita, tesi lan honetan ondorengo helburuak planteatu genituen:

- Laborategiko infragorri espektrofotometroak ahalbidetzen zituen neurketa moduak aztertzea eta beharrezkoak izan zitezkeen metodologiak garatzea.
- Eskuko infragorri ekipoaren erabilera menperatzeko beharrezkoak izango ziren kontzeptuak finkatzea eta erabilpen gida bat egitea.
- Gure eskura genituen infragorri moduekin (transmitantzia, ATR eta DR) lortutako espektroak aztertzea eta in situ lortutako espektroen ebazpena egiteko, data-base egokienak eratzea.
- In situ lortutako espektroen ebazpena egiteko erreminta kimiometrikoen erabilera aztertzea.

- Garatutako metodologiak erabiliz, alde batetik, Santa Isabel eta Dufour eta Leroy paper margotuen karakterizazioa egitea eta degradazio produktuen identifikazioa eta honen jatorria aztertzea. Beste alde batetik, Segurako jauregiaren eta Donostiko arrantzaleen kofradian behatutako efloreszentzien identifikazioa eta kontserbazio egoeraren ebaluazioa.

3. Kapitulu

Atal esperimental

Tesi kapitulu honetan, tesian zehar erabilitako ekipo guztien ezaugarriak eta jarraitu beharreko metodologiak azalduko dira. Lehenik eta behin, laborategiko infragorri espektrofotometro batek dituen atalak banan-banan aztertuko dira.

Ikertzaileak azertu nahi duen laginaren arabera eta egon daitezkeen konposatuen arabera, espektrofotometro hauen konfigurazioa aldatu daiteke eta atal desberdinak elkartrukatu egin daitezke helburuen arabera. Atal honetan, lan baldintza desberdinetan nola lan egin eta aukeran ditugun lan baldintza guztiak aztertuko ditugu.

Ondoren, gure laborategian izan ditugun infragorri neurketak egiteko modulu guztien ezaugarriak aztertuko ditugu eta neurketak egiteko jarraitu beharreko prozedurak finkatuko dira.

Amaitzeko, tesi lan honetan beharrezkoak izan diren Raman eta XRF ekipoak aztertuko ditugu eta azkenik, aztertutako laginak eta analisiak egiteko jarraitu diren prozedurak aztertuko ditugu.

3.1. Infragorri espektrofotometroak

3.1.1. Laborategiko infragorri espektrofotometroa

Tesi honetan, laborategian erabili dugun espektrofotometroa Jasco FT/IR 6300 izan da eta lehenengo irudian ekipoaren argazki bat ikusi dezakegu.



1. Irudia. Jasco FT-IR 6300 espektrofotometroa.

Laborategiko ekipo hau oso moldakorra da eta neurketak modu desberdinetan egitea ahalbidetzen du. Fitxa teknikoaren arabera, neurketak $7800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ tartean egin daitezke eta erresoluzioa maximoa 0.07 cm^{-1} -ekoa da, baina aurrera ikusiko dugun bezala ekipoari zenbait moldaketa egin ondoren, balio hauek aldatu egingo dira.

28° -ra dagoen Michelson interferometroa dauka eta ispiluen gainazalak urrez estalia daude. Ekipoa fabrikatik datorrenean, Ge/KBr-zko izpi banatzailearekin etortzen da baina nahi izan ezker, Mylar, Ge/Cel edo Si/CaF izpi banatzaileak ipini daitezke. Energi iturria, material zeramiko bat da eta Peltier bidezko tenperatura kontrola duen DLAGTS detektorea du. Kasu honetan ere, nahi izan ezker gure ekipoari PE-DLAGTS detektorea jarri diezaiokegu. Gure laborategiko ekipoak, bi detektore hauek barnean ditu eta softwarean aldaketa txiki bat eginez espektrofotometroaren konfigurazioa aldatu egiten da, seinalea bigarren detektorera helduz. Izpi banatzaileen kasuan, aldaketa ez da automatikoa eta aldaketaren bat egin ahal

izateko, espektrofotometroaren gainazalean dagoen ate txiki bat ireki behar dugu eta eskuz izpi banatzailea aldatu. Bigarren irudian izpi banatzailearentzako zonaldea ikusi dezakegu.



2. Irudia. Jasco FT-IR 6300 espektrofotometroaren izpi banatzailea.

Aipatu ditugun izpi banatzaileetatik, Mylar izpi banatzailea izan dugu gure eskura FIR analisiak egiteko.

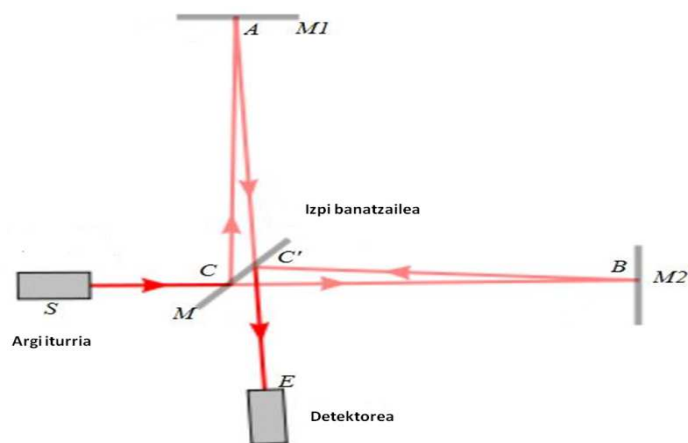
Lortutako infragorri espektroak, Jasco espektrofotometroen “spectra manager” softwarearekin moldatu dira eta beharrezkoa izan denean Omnic softwarea erabili da. Azken programa hau oso erabilgarria izan da espektro ezezagunen identifikazioak egiterako garaian eta honen erabilera bederatzigarren kapituluan aztertuko dugu.

Hurrengo lerroetan, infragorri espektrofotometroa osatzen duten atal desberdinak eta neurketak egiteko akoplatu daitezkeen moduluak aztertuko ditugu.

3.1.1.1. Interferometroa

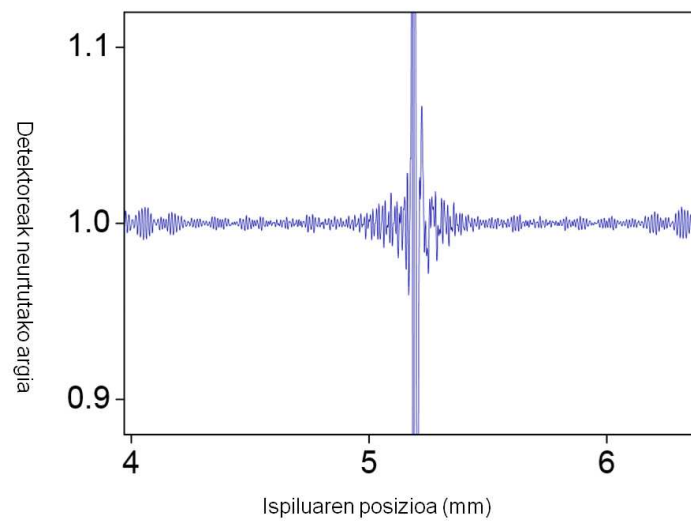
XX. mendearen hasieran, infragorri espektrofotometro dispersiboetan, sodio klorurozko prismak erabiltzen ziren, baina 1960. urtetik aurrera, teknologiaren garapenarekin, kalitate hobea eta merkeagoak ziren sareak erabiltzen hasi ziren. Sareekin lortzen ziren espektroak askoz hobekoak ziren, baina, infragorri espektroskopiaren benetako iraultza

Michelson interferometroaren garapenarekin etorri zen. Albert Abraham Michelson 1887 urtean, 3. irudian ikusi dezakegun interferometroa asmatu zuen.



3.Irudia. Michelson interferometroaren eskema.

Interferometroa, argi izpi baten banaketa eta elkarketa koherentean datza. Lehenik eta behin, argi izpiaren banaketa koherente egiten da. Argia, bi zati berdinetan banatzen da izpi banatzailean edo beam splitter-ean. Izpiaren lehen zatia, mugikorra den ispilura bideratzen da eta bigarren zatia mugitzen ez den ispilura. Hirugarren irudian, ispiluak M1 eta M2 moduan irudikatuta daude. Ondoren bi izpiak ibilbide desberdinak jarraitu ondoren elkartu egiten dira interferograma lortuz. 4. irudian interferograma baten irudikapena ikus dezakegu .



4. Irudia. Michelson interferometroaren bidez lortutako interferograma

Azkenik, gure ekipoak instalatuta duen softwareak, lortutako interferogramari Fourierren eraldaketa aplikatuko dio.

Fourierren eraldaketa bi ekuazio elkartrukatzailen bidez definitu daiteke. Lehenengo ekuazioak, detektoreak jasaten duen energia galera definituko du eta bigarrenak, uhin luzera jakin batean potentzia dentsitatea definituko du (2 ekuazioa).

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi \bar{\nu} \delta) d\bar{\nu} \quad 1. \text{ ekuazioa}$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi \bar{\nu} \delta) d\delta \quad 2. \text{ ekuazioa}$$

Interferogramak jasandako tratamendu matematiko honen ostean, gaur egun lortzen ditugun infragorri espektroak lortuko genituzke.

3.1.1.2. Energi iturriak

Infragorri espektroskopian erabili daitezkeen energi iturriak, mota askotakoak izan daitezke. Espektrofotometro zaharretan, aire bidez hoztutako energia iturriak erabiltzen ohi ziren. Hauek oso sinpleak eta merkeak ziren, baina hauetan ez ziren infragorri intentsitate oso altuak lortzen eta ez zuten aplikazio guztietarako balio. Energia iturri hauekin, 1100-1400 K-etan lan egin zitekeen. Bigarren aukera bat, Globar edo Nerst iturriak izango lirateke. Kasu honetan, iturri moduan silizio karburoa erabiltzen da eta 1400 K-tik gorako tenperaturak lortzen dira.

Gure laborategian dugun espektrofotometroaren fitxa teknikoaren arabera, energia iturria material zeramiko bat da, baina ez du zehazten zer materialez eginda dagoen. Detektore eta izpi banatzaileekin gertatzen den bezala, gure ekipoaren energia iturria aldatu dezakegu gure nahien arabera eta halogeno lanpara bat edo urez hoztutako merkurio lanpara bat atxikitu.

3.1.1.3. Izpi banatzaileak

Gure laborategiko espektrofotometroa aztertu dugunean, izpi banatzaile mota desberdinak aurkitu ditzakegula ikusi dugu. MIR zonaldean gehien erabiltzen diren izpi banatzaileak, KBr-zko bi xafren artean dagoen germaniozko estalki mehe batez eginda daude. Izpi banatzaileak, zilarrezko ispilu bat izango balira bezala lan egiten dute eta energi iturritik datorren izpia bi zatitan banatzen dute. KBr-zko izpi banatzaileak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ tartean erabilgarriak dira eta edozein laborategian horrelako bat aurkitu dezakegu. Detektorea aldatu gabe 400 cm^{-1} -tik behera analisiak egin nahi baditugu, CsI izpi banatzailea erabili dezakegu. Izpi banatzaile honekin 200 cm^{-1} -era heldu gaitezke, baina lan egitea askoz zailagoa izango da. Material biguna eta oso higroskopikoa denez, kontu handiarekin lan egin behar da eta espektrofotometroaren purgaketa, maiztasun handiagoarekin egin beharko dugu. Beraz, orokorrean, izpi banatzaile honen bizitza denbora laburuagoa izaten da eta maiztasun handiagoarekin aldatu behar izaten dira.

FIR zonaldean 200 cm^{-1} -tik behera lan egin nahi badugu, bi aukera izango genituzke. 1960 urtetik aurrera oso erabiliak izan diren Mylar izpi banatzaileak eta 1998 urtetik aurrera erabiltzen hasi diren substratu solidozko izpi banatzaileak.

Mylar izpi banatzaileak, biaxialki orientatutako polietilentereftalatozko (bo-PET) geruza fin batez eginda daude eta geruza fin horren zabaleraren arabera bere ezaugarriak aldatu egiten dira. Zabaleraren arabera aztertu dezakegun uhin luzera tartea aldatuko da 1. Taulan ikusten dugun bezala.

Izpi banatzaile hauek oso finak direnez, oso sentsibilitate altua izango dute eta zarata bibrazio seinaleek arazoak eragin ditzakete. Zenbat eta finagoa izan orduan eta sentsibilitate altuagoa izango du eta ondorioz, zailagoa izango da izpi banatzaile hauekin lan egitea. Aipatu ditugun arazoak aurkituko ditugun arren, izpi banatzaile hauek oso erabiliak dira eta tesian aurrerago ikusiko dugun bezala oso emaitza onak lortu daitezke.

1.taula. Mylar izpi banatzailearen lodieraren arabera aztertu daitezkeen uhin luzerak.

Geruzaren lodiera (μm)	Uhin zenbaki tartea (cm^{-1})
6.25	80-450
12.5	40-220
25.5	20-100
50	12-50
100	8-25

Bigarren aukera substratu solidozko izpi banatzaileak izango lirateke. Kasu honetan, izpi banatzaileak 2 mm-ko siliziozko disko batez eginda egoten dira. Nicolet etxe komertzialean erosi daitezke eta $700\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ tartean lan egin dezakegu. Beste aukera bat, Tydex etxe komertzialak saltzen duen HF-FZ-Si izpi banatzailea erabiltzea izango litzateke, baina banatzaile honek $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ tartean soilik lan egiten du.

Mylar eta substratu solidozko izpi banatzaileen arteko desberdintasun nagusia absorbatzen duten energia datza. Substratu solidozko izpi banatzaileak, energia gehiago xurgatzen dute eta energi iturri indartsuagoak behar izaten dira.

3.1.1.4. Detektoreak

Laborategiko analisiak egin ditugunean, MIR zein FIR zonaldeetan erabilitako detektoreak DTGS (Deuteratutako Triglizina sulfato) motakoak izan dira baina merkatuan beste detektore batzuk aurkitu ditzakegu. Espektrofotometroetan, DTGS edo PE-DTGS detektoreak babesteko leiho berezi batzuk erabiltzen dira. MIR analisiak, DTGS detektorearekin egiten ditugunean KBr-zko leihoak erabiltzen dira eta berriz PE-DTGS-ekin polietileno-zkoak.

DTGS detektoreak, bolometro piroelektrikoak dira eta elementu detektorea jasaten duen erradiazio infragorriaren intentsitate aldaketak neurtzen ditu. DTGS detektoreak sinpleak, merkeak eta egonkorak dira, baina sentzibilitate altuagoak behar diren aplikazioetarako MCT (Mercurio kadmio telurua) detektoreak erabili beharko ditugu. Azken detektore hauek, ekipatzen dituzten espektrofotometroetan, izpilu mugikorraren abiadura handiagoa izaten da. DTGS detektoreetan aurkitzen diren ispiluak, 0.4-0.9 cm/s abiaduran mugitzen dira, berriz, MCT detektoreetan aurkitzen diren ispiluen abiadura 1.2-2.5 cm/s tartekoak izaten dira. Hau ikusita, DTGS detektoreak, MCT detektoreekin alderatuta motelak direla esan dezakegu. Adibidez, 2D IR mapak egiten direnean MCT detektoreak behar izaten dira eta puntuz puntuko analisisentzako DTGS detektore batekin nahikoa izaten da.

3.1.1.5. Laginentzako moduluak

Aurreko lerroetan aipatu dugun bezala, gure laborategian dugun espektrofotometroari transmitantzia, ATR eta DR moduluak akoplatu diezaiokegu gure nahien arabera. Transmitantzia analisiak egiteko oso ezaguna eta arrunta den moduluak erabili dugu eta 5. Irudian ikusi daiteke. Irudiaren erdialdean dilistarentzako euskarria non kokatzen den ikusi dezakegu. Moduluari perpendikularki kokatuta, gorri kolorez KBr-zko leihoa ikusi dezakegu, kasu honetan espektrofotometroa MIR analisiak egiteko prest zegoen eta DTGS detektorea aktibatua zegoen.



5. Irudia. Transmittantzia analisiak egiteko modulua.

Transmittantzia moduan, MIR zonaldean egindako analisisetan KBr-zko dilistak erabili ditugu eta FIR zonaldean egin ditugunean polietilenoarekin prestatu dira. Dilistak prestatzeko materiala berdina izan da eta 6. irudian Pike etxe komertzialeko materiala eta prentsa ikusi dezakegu.



6. Irudia. KBr dilistak prestatzeko materiala eta prentsa hidraulikoa.

MIR zonaldean analisiak egin genituenean, 32 scan eta 4 cm^{-1} -eko erresoluzioarekin $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ tartean egin genituen eta KBr-zko dilistak prestatzeko ondorengo prozedura jarraitu zen:

- $0.2\text{-}0.5\text{ mg}$ lagin eta gutxi gora behera 200 mg KBr balantzan pisatu ziren.
- Agata mortairuan nahastu eta ondo birrindu.
- Dilistak prestatzeko moduluan lortutako nahastea jarri eta prentsa hidraulikoan kokatu.
- $7\text{-}8$ tonako presioa 3 minututan aplikatu eta 1 milimetroko dilista lortuko genituen.

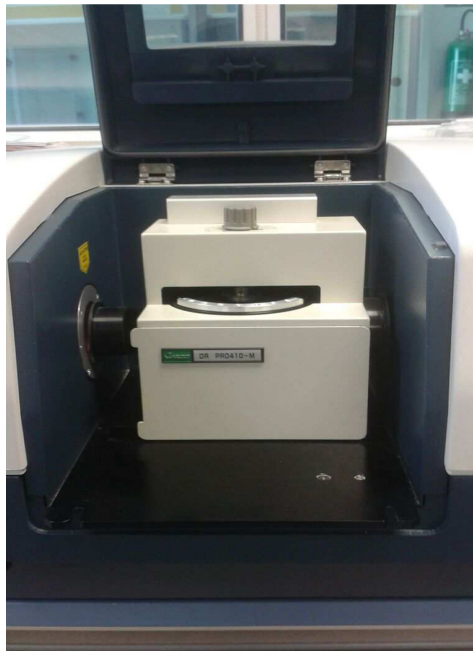
FIR zonaldean analisiak egin genituenean, 128 scan eta 4 cm^{-1} -eko erresoluzioarekin $400\text{-}175\text{ cm}^{-1}$ tartean egin genituen eta polietilenoazko dilistak prestatzeko ondorengo prozedura jarraitu zen:

- Dilistak prestatzeko materiala manta berogailuan 150°C -tan berotzen jarri.
- Agata mortairuan $0.5\text{-}1.5\text{ mg}$ lagin eta 70 mg polietileno ondo nahastu.
- Materiala manta berogailuan genuen bitartean, lortutako nahastea laginentzako moduluan kokatu eta polietilenoa urtzen utzi minutu bat inguru.
- Labeetarako erabiltzen diren eskularruekin materiala hartu eta prentsan kokatu.
- Prentsan 3 tona/cm^2 -ko presioa 2 minututan aplikatuko genuen.
- Azkenik, eskularruekin, materiala prentsatik atera eta hozten utzi. Erabilitako materiala metalikoa zenez, dilatatu egin zen eta hoztu arte ezin izango genuen dilista bere modulutik atera.

MIR analisisetan, KBr dilista bat eta FIR analisisetan polietilenoazko beste bat background moduan erabili genituen

Transmitantzia moduluarekin lan egiten dugunean, erradiazio infragorria espektrofotometroaren alde batetik irteten da, lagina zeharkatu eta azkenik, detektoreak absorbatutako edo transmititutako erradiazioa neurtu du. Modulu honekin, infragorri espektro klasikoak lortuko ditugu, non infragorri bandak meheak eta zorrotzak izango diren. Dilistaren prestakuntzan arazorik izan ez badugu eta espektroa saturatua ez badago, lortutako espektroek ez dute distortsiorik erakutsiko.

Tesi honetan zehar DR analisietarako, Jasco etxeko DR PRO410-M modulua erabili dugu eta 7. Irudian ikusi dezakegu. Modu honekin ez da beharrezkoa izango dilisten prestakuntza, baina islapen espektroetan ikusi daitezkeen distortsioak alde batera utzi nahi baditugu, gure lagina KBr-arekin nahastu beharko dugu.

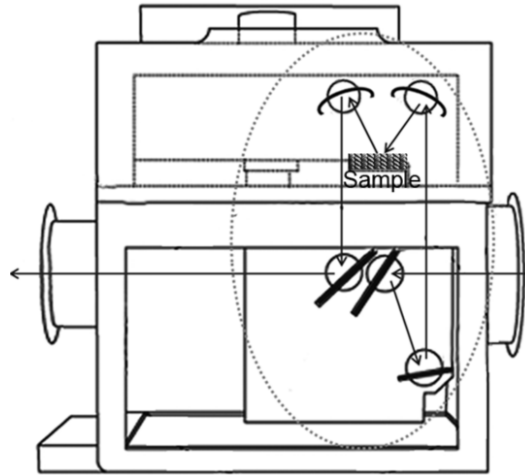


7.Irudia. Jasco DR PRO410-M modulua.

MIR zonaldean DR analisiak egin genituenean, 32 scan eta 4 cm^{-1} -eko erresoluzioarekin $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ tartean egin genituen eta ondorengo prozedura jarraitu genuen

- Lagina, KBr-an %5-10 tarteko proportzioan nahastuko genuen. Analizatu nahi den konposatuaren arabera proportzio hau desberdina izan daiteke eta kasu bakoitzean proportzio egokiena bilatu beharko dugu.
- KBr eta lagingin kantitatea balantzan pisatu eta ondoren agata mortairuan birrindu $5\text{-}15\ \mu\text{m}$ tarteko partikula tamaina lortu arte.
- Lortutako nahastearen 15 mg inguru espatula batekin hartu eta laginginentzako euskarrian kokatu.
- Azkenik laginginentzako euskarriak neurraketa posiziora mugitu eta DR neurraketa egin.

8. irudian, DR moduluaren barnean erradiazio infragorriak egindako ibilbidea ikusi dezakegu.



8.Irudia. Jasco DR PRO410-M moduluan erradiazioak egindako ibilbidea.

8.irudiko eskeman, erradiazioa eskumatik sartzen da eta bi ispilutan islatu ondoren laginaren gainazalarekin kontaktua egiten du. Laginaren gainazaletik islatutako erradiazio lausoa, hirugarren ispilu batek biltzen du eta laugarren ispilu batek detektorera bidaltzen du. Moduluaren irudikapen grafikoan, laginaren gainean ikusten ditugun bi ispiluak, angelu berean daudela pentsa genezake, baina hori ezinezkoa da. Angelu berbera egongo balira, detektoreak jasotako erradiazioa ispilu islapenak eragindakoa izango litzateke eta hori ez da gure helburua. Jasco etxe komertzialak, ispiluen kokapena eta hauen orientazioak patentatuak ditu eta fitxa teknikoan erakusten duen irudikapena ez da guztiz zehatza. Beraz, bi ispilu horien orientazioak desberdinak izango dira eta detektorera heltzen de erradiazioa guztiz lausoa izango da.

Moteldutako islapen osoaz lan egin dugunean, PIKE MIRacle™ ATR modulua erabili dugu eta 8. Irudian ikusi daiteke.



8. Irudia. PIKE MIRacle™ ATR modulua.

Transmitantzia eta DR moduluak, laginaren aurretratamendua eskatzen zuten. Lehenengo moduluaren kasuan, dilistak prestatzea beharrezkoa da eta prozedura honek, denbora analisiak asko luzatzen ditu. DR moduluarekin gauzak errazten dira eta lagina KBr-arekin nahastea nahikoa izaten da. ATR moduluarekin berriz, ez da aurretratamendurik behar eta analisiak bata bestearen jarraian egin daitezke garbiketa sinple baten ostean. Baina, teknika honek, abantaila ugari aurkezten dituen arren, zenbait desabantaila erakusten ditu. ATR moduan lortutako espektroetan, ikusi daitezkeen infragorri banden intentsitateak ez dira oso altuak izaten eta askotan espektroak distorsionatuak egoten dira. Baita ere, familia bereko konposatuen nahasteak, lagin berean neurtzen ditugunean, lortutako espektroen ebazpena egitea benetan zaila izaten da. ATR moduluak erakusten dituen desabantailak, transmitantzia, ATR eta DR moduekin lortutako espektroak konparatzen dituen kapituluan aztertuko ditugu.

MIR zonaldean, ATR analisiak egin ditugunean, 32 scan eta 4 cm^{-1} -eko erresoluzioarekin 4000-650 cm^{-1} tartean egin ditugu eta ondorengo prozedura jarraitu zen

- ATR modulua espektrofotometroan kokatu eta software-a erabiliz optika zuzendu. Modulua kokatzeko erabiltzen diren torlojuak estutzean baliteke optikaren zuzenketa egokia ez izatea eta moduluak aldeetan dituen bi torlojuak mugituko behar dira energiaren balio 8000 inguru izan arte.
- Ondoren ATR moduan lagina kokatuko genuke eta ATR besoarekin lagina konprimitu kristalaren kontra eta analisisia egin.

ATR-arekin lan egitea benetan erraza da eta bere garbiketa ez da oso konplikatu. Garbiketarako erabili dugun disolbatzailea, aurretik analizatu den laginaren arabera da. Normalean, disolbatzaile bigunak erabili ditugu eta disolbatzaile sendoago bat behar denean, azetona erabili dugu. Askotan, nahikoa da isopropil alkoholarekin modulua garbitzea eta ondoren paperarekin sikatzea.

Gure eskura izan dugun ATR moduluak, ZnSe-zko kristala du eta 15 000-630 cm^{-1} tartean erabilgarria da. Ikertzaileak analizatu nahi dituen laginen arabera, ATR modulu egokiena aukeratu behar da. Pike etxeak, 6 ATR desberdin saltzen ditu eta 2 taulan ikusi ditzakegu. ATR modulua erabiliz FIR zonaldean analisiak egin nahi baditugu, aukera bakarra Diamante/KRS-5 kristala duen ATR-a izango litzateke eta 2. Taulan ikusten denez, 250 cm^{-1} -tik behera ezin izango genuke neurketarik egin. FIR zonaldean 250 cm^{-1} -tik behera lan egiteko, diamantezko ATR-ak erabili behar ditugu eta bibliografian zenbait lan aurkitu daitezke.

2.taula. Pike etxeak saltzen dituen ATR desberdinak.

Materiala	Errefrakzio indizea	Uhin zenbaki tartea (cm^{-1})
ZnSe	2.4	15 000-630
AMTIR	2.5	11 000-630
Ge	4	5500-780
Si	3.4	8300-1500
Diamante/ZnSe	2.4	17 900-525
Diamante/KRS 5	2.4	17 900-250

Amaitzeko, argi dago ATRarekin lan egitea erraza dela eta analisiak oso azkar eta bata bestearen atzean egin daitezkeela. Baina argi izan behar dugu, gure ATR-ak ZnSe-zko kristala duenez $630\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ tartean aurkitu daitekeen informazioa galtzen ari garela. Aztertu nahi dugun laginak, tarte horretan infragorri bandarik aurkezten ez badu ez dugu arazorik izango, baina laginak ezezagunak izango balira beste modu bat erabili beharko genuke lehenengo analisisetarako.

3.1.2. In situ analisiak egiteko eskuko DRIFT ekipoa

In situ DRIFT analisiak egiteko, Agilent exoscan 4100 FTIR eskuko ekipoa erabili dugu eta 9. Irudiko a atalean ikusi dezakegu. Eskuko ekipo honekin, neurketak $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ tartean egin daitezke eta erresoluzio maximoa 4 cm^{-1} -koa da. Michelson interferometroa du, izpi banatzailean ZnSe-zkoa da eta tenperatura egonkorra duen DTGS detektorea du. Eskuko DRIFT ekipo hau 9.irudian ikusten den PDA-rekin kontrolatzen da eta bi programa erabiltzen dira lortutako espektroak kudeatzeko, Microlab PC eta Microlab Lite. Eskuko ekipo honek, lau neurketa buru elkartrukagarri erabili ditzake. Gure ekipoak, DR neurketak egiteko konfiguraturua dago, baina ispilu islapena, ATR edo grazing angle moduetan lan egin dezake. Elkartrukatu daitezkeen neurketa buruak 9.irudiko b atalean ikusi daitezke.

Eskuko ekipo honekin neurketak, benetan azkar egiten dira. Background-a urrezko xafla batekin egiten da. DR eskuko ekipo honekin lortutako espektroak kudeatzea ez da erraza, lortzen diren espektroak, aztertzen den gainazalarekiko dependentzia izugarria izango dute.



9.Irudia. a) Agilent exoscan 4100 FTIR eskuko ekipoa eta b) FTIR eskuko ekipoa elkartrukatu ditzakeen neurketa buruak

Aztertzen den laginaren gainazala ximurra denean, islapen lausoa faboratua egongo da eta lortzen den espektroa kalitate onekoa izango da. Berriz, gainazalak oso leunak direnean, ispilu islapena faboratua egongo da eta lortutako espektroen kalitatea oso baxua izango da.

Laborategiko espektrofotometroari edozein modulu konektatzen diogunean, ziur gaude modu horretan lan egingo dugula. Moduluetan aurkitzen den optika, kalitate oso onekoa izaten ohi da eta ispiluen konfigurazioak aldatuz, nahi den seinalea jaso daiteke. Eskuko ekipoeekin berriz, ez da gauza bera gertatzen, optikak ez dira hain selektiboak eta erradiazio mota desberdinen arteko elkarrekintzak ikus daitezke. Eskuko ekipoarekin, DR moduan lan egiten dugunean, ispilu islapenak eragindako distortsioak ikusiko ditugu eta absortzio banda oso intentsuetan, inbertsioak ikusiko ditugu. Inbertsio hauek, Resthralen efektua bezala ezagutzen dira. Bibliografian, distortsionatuak dauden espektroak zuzentzeko, algoritmo matematikoak erabiltzen dituzte eta kasuaren arabera emaitza oso onak lortu daitezke.

3.2. Raman espektroskopia eta X-izpien fluoreszentzia bidezko espektroskopia analisiak

Tesi honetan egindako lehen lanean, Santa Isabel lantegiko paper margotu baten pigmentuen determinazioa DR-MIR eta T-FIR bidez egin zen. Identifikatutako pigmentuen eta prestakuntza geruzan erabilitako materialen identifikazioa balioztatzeko, Raman espektroskopia eta X-izpien fluoreszentzia bidezko espektroskopia erabili genituen.

Raman neurketak, Renishaw RA100 espektrometroarekin egin ziren. Raman sistema mikroskopio bati atxikituta dago, 785 nm-ko diodo laserra eta Peltier bidez hoztutako CCD detektorea ditu. Laserraren potentzia nominala 150 mW-koa da eta potentzia kontrolatzeko iragazkiak erabiltzen dira. %1eko iragazkiarekin, jatorrian 5 mW potentzia lortzen da eta laginean 1 mW. %10-eko iragazkiarekin, jatorrian 50 mW potentzia lortzen da eta laginean 10 mW eta azkenik, %100-eko iragazkiarekin, jatorrian 150 mW potentzia lortzen da eta laginean 30 mW.

X-izpien fluoreszentzia bidezko neurketak, OXFORD XMET5100 ekipoarekin egin ziren. X-izpien iturria rodiozko tutu bat da, 45kV-ko potentzia maximoa eta siliziozko drift detektore (SDD) bat du.

3.3. Aztertutako laginak eta erabilitako metodologiak

Tesi lan honetan, ondare kulturalaren ikerketarako infragorri islapen espektroskopiaren erabilera, jatorri desberdineko laginetan aztertu dugu. Hurrengo lerroetan, kasu praktikoko bakoitzean, analisiak egiteko jarraitutako prozedurak aztertuko ditugu.

Bosgarren kapituluan, Varona familiako dorrean (Villanañe, Araba) aurkitu zen Santa Isabel paper margotu batean zeuden pigmentuen identifikazioa nola egin genuen aztertuko dugu. Pigmentuen identifikazioa T-FIR eta DR-MIR tekniken bidez egin genuen eta infragorri analisiak egiteko mikro-laginak batu behar izan genituen. Analizatutako mikro-laginak, eskalpelo baten laguntzarekin hartu ziren paperean kalterik sortu gabe.

Seigarren kapituluan, eskuko DRIFT ekipoaren erabilgarritasuna aztertuko dugu eta aurrerago ikusiko dugun moduan, ekipo honek, analisi ez suntsikorak egiteko aukera eman

zigun. Eskuko infragorri ekipoarekin, Guevara jauregiaren (Segura, Donostia) kontserbazio egoera eta Varona familiako dorrean aurkitu ziren beste bi paper margotu aztertu genituen. Aztertutako paper margotuak jatorri desberdina zuten, lehenengo paper margotua Santa Isabel lantegitik zetorren, bigarrena berriz, Frantziakoa zen eta Dufour eta Leroy-ak XVIII. mendean fabrikatu zuten. Eskuko ekipoarekin lortutako emaitzak balioztatzeko zenbait lagin batu genituen eta kasu honetan ere, laginak eskalpelo baten laguntzarekin batu genituen. 10 irudiko a eta b argazkietan Santa Isabel paper margotutik eta Segurako jauregitik, laginak nola batu genituen ikusi dezakegu eta d atalean, eskuko ekipoarekin egindako neurketa bat ikusi dezakegu.

Zazpigarren kapituluan, eraikitako ondarean, in situ eskuko infragorri ekipoarekin lortutako espektroen eluzidazioa egiteko beharrezkoak izango diren data-baseak aztertuko dira. Kapitulan zehar, in situ Donostiako arrantzaleen kofradian lortutako espektroak eluzidatzeko, infragorri modu desberdinetan lortutako espektroak aztertuko dira. Kasu praktiko honetan, ez zen laginik bildu eta neurketak zuzenean eskuko ekipoarekin egin ziren 10 irudiko d argazkian ikusi dezakegun moduan.



10.Irudia. a) Santa Isabel paper margotuan egindako laginketa, b) Segurako jauregian egindako laginketa c) eskuko ekipoarekin Santa Isabel paperean egindako analisi ez suntsikorra eta b) eskuko ekipoarekin Donostiako arrantzaleen kofradian egindako analisi ez suntsikorra.

Zortzigarren kapitulan, aurreko kapitulan egindako lanari jarraitasuna emanez, eskuko ekipoarekin lortutako espektroak, PCA eta SIMCA eredu kimimetroekin eluzidatzea erabaki genuen. Kasu honetan, in situ neurketak, Alaizako elizaren barnean egin ziren eta ez zen laginik bildu. Alaizako elizaren egoera orokorra eta aztertutako laginen argazkiak zortzigarren kapitulan ikusiko ditugu.

Amaitzeko, bederatzigarren kapitulan, Ametller etxeko paper margotu batean aurkitzen ziren pigmentuen identifikazioa Omnic programaren laguntzaz nola egin genuen ikusiko dugu. Aurreko kasuetan bezala, analisi ez suntsikorak, eskuko ekipoarekin egin ziren eta zen laginik bildu. Azken kapitulu honetan lortutako emaitzak aztertzen direnean, paperaren kontserbazio egoera aztertuko da.

4. Kapitulu

Infragorri espektroskopiaren erabilera ondare kulturean

Tesiko kapitulu honek, artelanen munduan, infragorri espektroskopia erabili duten lanak aztertuko ditu. Aurreko kapituluetan ikusi dugun bezala, infragorri analisiak egiteko modu desberdinak daude. Alde batetik, dilistak erabiltzen dituzten transmitantzia analisi klasikoak izango genituzke eta beste alde batetik, islapen neurketetan oinarritutako infragorri analisiak.

Azken hamarkadetan, artelanetan edo margolanetan aurkitzen ziren pigmentuen eta aglutinatzaileen identifikazioak egiteko, laginak batu behar izaten ziren eta ondoren lagin hauek transmitantzia bidez infragorri espektroskopia erabiliz analizatzen ziren. Tesi honen helburua, laborategian edo in situ islapen neurketak egiteko, prozedurak edo metodologiak garatzea da, baina lortutako emaitzak aztertu baino lehenago, azken urteetan argitaratutako bibliografia aztertuko dugu.

Kapitulu honen hasieran, pigmentuen identifikazioak egiteko, infragorri espektroskopia erabili duten lanak aztertuko ditugu. Ondoren, in situ islapen neurketak egiteko merkatuan aurkitu ditzakegun ekipo desberdinak aztertuko dira eta amaitzeko, azken urteetan gure instrumentuarekin egin diren lanak aztertuko ditugu.

4.1. Infragorri espektroskopiaren erabilera ondare kulturalean

Artelanetan aurkitu daitezkeen pigmentu ezorganikoen determinaziorako infragorri espektroskopia erabili duten lan ugari aurkitu daitezke bibliografian. Madariagak et al¹, 2012 urteko urtarrilean, tinta eta pigmentuen identifikaziorako erabiltzen ziren teknika bibrazionalen laburpen lana argitaratu zuen eta lan hau, gure abiapuntua izango da kapitulu honetan. Ondorengo lerroetan 2012 urtetik aurrera, ondare kulturalean ikerketarako infragorri espektroskopia erabili duten zenbait lan aztertuko ditugu.

Lliveras-tenorio-k et al², 2012 urtean, Josep Maria Sert egilearen zenbait artelan aztertu zituen. Margolanak aztertzeke, GC/MS, Py/GC/MS kromatografia teknikak erabili zituen, eta sinkrotroi energia aplikatuz, FTIR eta XRD analisiak egin zituen. Kaltzio karbonato, burdin oxido desberdinak, kaltzio oxalatoa, hezur beltza, Prusiako urdina, bario sulfatoa, kuartzoa, berun kromatoa, estrontzio horia, berun zuria eta kromo horia identifikatu zituen pigmentu moduan eta, azkenik, aglutinatzaile moduan linazi olioia identifikatu zuen.

Bonneau-k et al³, 2012 urtean, Hegoafrikako hareharri artelanetan zeuden pigmentu beltz eta gorrien karakterizazioa egin zuten. 33 lagin analizatu zituzten SEM-EDS, Raman eta FTIR teknikak erabiliz. Pigmentu gorriak, bi tonu desberdinetan aurkitzen ziren. Gorri argietan, okre gorria identifikatu zuen eta lagin gorri ilunetan, okre gorri eta hematita. Pigmentu beltza, konposatu organikoen konbustiotik zetorren ikatza zela ondorioztatu zuen eta 2120-1890 k.a jatorria izan zezakeela proposatu zuen. Aurkitutako pigmentu beltz hauek Hegoafrikan aurkitutako zaharrenak izan ziren.

¹Madariaga. J. M. "Identification of dyes and pigments by vibrational spectroscopy" *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* (2012), 383-399.

²Lliveras-Tenorio. A, Andreotti. A, Bonaduce. I, Boularand. S, Cotte. M, Roque. J, Colombini. M.P, Vendrell-Saz. M. "Mass Spectrometric and Synchrotron Radiation based techniques for the identification and distribution of painting materials in samples from paints of Josep Maria Sert" *Chemistry Central Journal* (2012), 6, 45.

³Bonneau. A, Pearce. D. G, Pollard. A. M. "A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art, South Africa" *Journal of Archaeological Science* (2012), 39(2), 287-294.

Wei-k et al, 2012⁴ urtean, mendebaldeko Han dinastiako (terracotta, Qingzhou, China) lagin polikromatuetako pigmentuak eta aglutinatzaileak aztertu zituen. Aurkitutako 200 zaldun, zaldi eta gurdietatik, bost pigmentu lagin eta aglutinatzaile lagin bakarra XRF, Py-GC/MS, GC/MS eta FTIR teknikak erabiliz aztertu zituen. Pigmentu laginetan, more txinatarra, zinabrioa eta berun gorria identifikatu zituen. Lortutako emaitzak, eta batez ere identifikatutako aglutinatzailea, Han dinastiak, erabilitako materialak eta teknikak ulertzeko balio izan zuten. Aipagarria da lan honetan identifikatutako aglutinatzailea, Qin Shihuang's terracotta (259-210 k.a) armadan erabilitako aglutinatzailearekiko desberdina izatea.

He-k et al⁵, 2012 urtean, "Guangyuan Thousand-Buddha Grotto (China)" Tang dinastiako eskultura polikromatuak eta pigmentuak aztertu zituen. Laginak 15 kokapen desberdinetatik batu ziren eta OM, SEM-EDX, SEM-BSE (SEM ari akoplaturiko atzerantz barreiatutako irudia), PLM (Polarizatutako argi mikroskopia), Raman, XRD eta FTIR teknikak erabiliz. Malakita, atakamita, minioa, hematita, zinabrioa, lazurita, talkoa eta anglesita identifikatu ziren. Aipagarria da, kolore berdea zuten pigmentuetan, arsenikoa zuten konposatuak identifikatu izana.

Van der Snickt-ek et al⁶, 2012 urtean, Vincent van Gogh egilearen lanetan, kadmio horiaren degradazioa aztertu zuen. Pigmentuak jasandako degradazio prozesua, sinkrotroi energia erabiltzen zuten, μ -XRF, μ -XRD, μ -X izpien absortzioa eta μ -FTIR teknikak erabiliz aztertu zituen. Hainbat analisi egin ondoren eta CdSO₄ molekula detektatu ez arren, pigmentuaren degradazioaren jatorria, oxidazio prozesu bat zela ondorioztatu zuen.

⁴Wei. S, Ma. Q, Schreiner. M. "Scientific investigation of the paint and adhesive materials used in the Western Han dynasty polychromy terracotta army, Qingzhou, China" *Journal of Archaeological Science* (2012), 39(5), 1628-1633

⁵He. L, Wang. N, Zhao. X, Zhou. T, Xia. Y, Liang. J, Rong. B. "Polychromic structures and pigments in Guangyuan Thousand-Buddha Grotto of the Tang Dynasty (China)" *Journal of Archaeological Science* (2012), 39(6), 1809-1820

⁶Van der Snickt. G, Janssens. K, Dik. J, De Nolf. W, Vanmeert. F, Jaroszewicz. J, Cotte. M, Falkenberg. G, Van der Loeff. L. "Combined use of Synchrotron Radiation Based Micro-X-ray Fluorescence, Micro-X-ray Diffraction, Micro-X-ray Absorption Near-Edge, and Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopies for Revealing an Alternative Degradation Pathway of the Pigment Cadmium Yellow in a Painting by Van Gogh" *Analytical Chemistry* (2012), 84(23), 10221-10228

Jin-ek et al⁷, 2012 urtean, Yangqiaopan (Han Dynasty) hilobietan aurkitutako zeramikien analisia egin zuen. Laginak, OM, μ -Raman, SEM-EDs. XRD eta FTIR teknikak erabiliz aztertu zituen. Berun gorria, ikatza, malakita, Txinatar morea ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) eta illita $[\text{K},\text{H}_3\text{O}]\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ identifikatu ziren pigmentu moduan eta erabilitako aglutinatzailea goma izan zen.

Domingo-k et al⁸, 2012 urtean, neolito garaian, Espainian erabiltzen ziren pigmentu (Hematita eta zinabrio) gorrien identifikazioa, erabilera eta prozesamendua aztertu zuten. Bi pigmentu hauek karakterizatzeko, SEM-EDX, TXRF, XRD, FTIR, GC eta EDXRF teknikak erabili zituen. Aztertutako laginak, "Cova de l'Or" (Beniarres, Alikante), "Cova de la Sarsa" (Bocairent, Valentzia) eta "Cova Fosca" (Vall d'Ebo, Valentzia) batu ziren eta lortutako emaitzak ikusita, zinabrio pigmentuaren erabilera 5000 k.a. urtean datatu zuten.

Zoppi-k et al⁹, 2012 urtean, Creta irlako Phaistoseko (Italia) horma margoak aztertu zituen. Horma margo honetatik hartutako zenbait lagin, Florentziako museo nazionalean aurkitzen ziren eta OM, XRD, μ -Raman eta FTIR teknikak erabili zituen pigmentuak, aglutinatzaileak eta erabilitako teknika identifikatzeko. Brontze garaiko margoetan tipikoak ziren pigmentu ezorganikoak identifikatu ziren eta aglutinatzaile organikorik detektatu ez zuenez, margolana "fresco-secco" teknikarekin egin zela ondorioztatu zuen.

Casadio-k et al¹⁰, 2012 urtean, kobaltoan oinarritutako pigmentu ezorganikoak aztertu zituen. Hogei kobaltozko pigmentu, Raman espektroskopia bidez karakterizatu zituen eta lortutako emaitzak balidatzeko XRF, XRD eta FTIR teknikak erabili zituen. Teknika guzti hauekin lortutako informazioa, lagin errealean aplikatu zuen eta Jasper Johns egilearen margolan batean kobalto titanato berdea determinatu zuen lehen aldiz. Beste alde batetik, Picassoren margolan batean, magnesio kobalto artseniatoa identifikatu zuen. Azkenik, lan honetan aurkeztutako informazio guztia XX. mendeko pigmentuen ezagutza zabaldu zuen.

⁷Jin. P, Wang. T, Ma. M, Yang. X, Zhu. J, Nan. P, Wang. S. "Research on the pigments from painted ceramics excavated from the Yangqiaopan Tombs of the late Han Dynasty (48 BC - AD 25)" *Archaeometry* (2012), 54(6), 1040-1059.

⁸Domingo. I, Garcia-Borja. P, Roldan. C. "Identification, processing and use of red pigments (hematite and cinnabar) in the Velencian Early Neolithic (Spain)" *Archaeometry* (2012), 54(5), 868-892.

⁹Zoppi. A, Lofrumento. C, Ricci. M, Cantisani, Emma; Fratini. T, Castellucci. E.M. "A novel piece of Minoan art in Italy: the first spectroscopic study of the wall paintings from Phaistos" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43(11), 1663-1670.

¹⁰Casadio. F, Bezur. A, Fiedler. I, Muir. K, Trad. T, Maccagnola. S. "Pablo Picasso to Jasper Johns: a Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43(11), 1761-1771.

Deveoglu-k et al¹¹, 2012 urtean, "Datisca cannabina L (Italia)" horma margoen analisia egin zuen. Analisiak, RP-HPLC-DAD (alderantzizko faseko likido kromatografia diodo ilara detektorearekin), TGA (analisi termograbitmetrikoa) and FESEM-EDX (igorpen eremuan barreiatutako elektroien mikroskopia eta X-izpien sakabanatze espektroskopia) eta ATR-FTIR teknika erabiliz egin zituen. Horma margoko pigmentuak, ATR-FTIR teknikarekin identifikatu ziren eta identifikatutako metal guztiak diaszetin eta karbonato eran hauspeatzen zutela ikusi zuen.

Giulieri-k et al¹², 2012 urtean, Maya urdinaren konposizioa eta egitura aztertu zuen. Maya urdina, indigo molekula, paligorskitaren edo sepiolitaren barnean sartzen denean eratzen da. Lan honetan, indigoaren kokapena aztertu zen eta zuntzen barneko edo kanpoaldeko kokapena zehazteko gai izan zen FTIR teknika erabiliz.

Tomasini-k et al¹³, 2012 urtean, ikatzean oinarritutako pigmentu historikoen karakterizazio morfologikoa eta kimikoa egin zuen. Ikatz pigmentuak, ATR-FTIR eta SEM-EDX teknikak erabiliz aztertu zituen. Lortutako informazioarekin, ikatz pigmentuak, jatorriaren arabera sailkatzeko metodologia garatu zuen. Azkenik, metodologia hau, XIII. mendeko margo kolonialetan aplikatu zuen eta landare "charcoal" eta hezur beltza desberdintzeko erabili zuen.

Akyuz-ek et al¹⁴, 2012 urtean, Feyhaman Duran (1886-1970) egile Turkoaren margolanetan erabilitako pigmentuen analisia egin zuen. Analisiak EDXRF, μ -Raman eta FTIR teknikak erabili egin zituen. Raman analisisetan fluoreszentsia arazoak izan zituen, baina aipatutako tekniken konbinazioarekin, kromo horia, estrontzio horia, kadmio horia, kromo oxidoak, okre gorria, okre marroia, manganeso oxidoak, berun zuria, barita, zink zuria eta hezur beltza identifikatzeko gai izan zen.

¹¹Deveoglu, O, Cakmakci, E, Taskopru, T, Torgan, E, Karadag, R. "Identification by RP-HPLC-DAD, FTIR, TGA and FESEM-EDAX of natural pigments prepared from Datisca cannabina L" *Dyes and Pigments* (2012), 94(3), 437-442.

¹²Giulieri, F, Ovarlez, S, Chaze, A.M. "Indigo/sepiolite nanohybrids: stability of natural pigments inspired by Maya blue" *International Journal of Nanotechnology* (2012), 9(3-7), 605-617.

¹³Tomasini, E.; Siracusano, G.; Maier, M. S. "Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment" *Microchemical Journal* (2012), 102, 28-37.

¹⁴Akyuz, Sevim; Akyuz, Tanil; Emre, Gulder; Gulec, Ahmet; Basaran, Sait. "Pigment analyses of a portrait and paint box of Turkish artist Feyhaman Duran (1886-1970): The EDXRF, FT-IR and micro Raman spectroscopic studies" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2012), 89, 74-81.

Franquelo-k et al¹⁵, 2012 urtean, berriztatuak izan diren eskultura polikromatuak aztertzeko metodologia garatu zuen. Geruza anitzeko lagin hauek, XRF, μ -XRD, SEM-EDX, μ -Raman eta μ -FTIR teknikak erabiliz aztertu zituen. Neurtutako laginetan, bermiloia, minioa, hezur beltza, berun zuria, bario zuria, zink zuria, rutiloa, anatasa eta urea determinatu zituen. Erabilitako tekniken konbinazioa funtsezkoa izan zen materialen karakterizazioa egiterako garaian. Adibidez, μ -XRD analisiekin arazoak izan zituenean, guztiz beharrezkoa izan zen Raman espektroskopiarekin lortuko informazioa.

Centeno-k et al¹⁶, 2012 urtean, zeramika prehistorikoen gainazaleko apaingarrien karakterizazioa, Raman, XRD, XRF eta FTIR teknikak erabiliz egin zuen. Zeramikaren gainazalean, apaingarri beltzak, zuriak eta gorriak, analisi ez suntsikorren bidez aztertu zituen. Zonalde beltzetan, burdin manganeso oxido espinela (jakobsita) identifikatu zuen. Zonalde gorrietan eta zurietan, hematita eta silikato amorfoak identifikatu zituen. Azkenik, detektaturiko kaltzio sulfatoa, halita eta nitrato potasioa, lurperatze prozesuak eraginda zeudela ondorioztatu zuen.

Duce-k et al¹⁷, 2012 urtean, proteina eta pigmentuen arteko elkarrekintza "tempera" margoen berriztapen prozesuetan aztertu zuen. Zinabrio eta aglutinatzaile nahasteak prestatu ondoren, laborategiko zahartze esperimenduak bideratu zituen. Caseina/zinabrio eta albumina/zinabrio nahasteak, zahartze prozesua baino lehenago eta ostean SEC (tamaina bazterketa kromatografia), TGA, FTIR teknikekin aztertu zituen. Lortutako emaitzak ikusita, zinabrioak proteinekin konplexu egonkorak eratzen zituela eta zahartze prozesuetan gertatzen diren hidrolisiak eta oxidazioak murrizten zituela ondorioztatu zuen.

Lofrumento-k et al¹⁸, 2012 urtean, Etiopiako harri margoen lehen analisi espektroskopikoa egin zuen, μ -Raman, LIBS eta ATR-FTIR teknikak erabiliz. Mikro laginak, zonalde gorrietatik, zurietatik eta beltzetatik bildu zituen. Zonalde gorrietan, hematita detektatu zuen, zonalde

¹⁵Franquelo, M. L.; Duran, A.; Castaing, J.; Arquillo, D.; Perez-Rodriguez, J. L. "XRF, μ -XRD and μ -spectroscopic techniques for revealing the composition and structure of paint layers on polychrome sculptures after multiple restorations" *Talanta* (2012), 89, 462-469.

¹⁶Centeno, Silvia A.; Williams, Veronica I.; Little, Nicole C.; Speakman, Robert J. "Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF" *Vibrational Spectroscopy* (2012), 58, 119-124.

¹⁷Duce, C, Ghezzi, L, Onor, M, Bonaduce, I, Colombini, M.P, Tine, M. R, Bramanti, E. "Physico-chemical characterization of protein-pigment interactions in tempera paint reconstructions: casein/cinnabar and albumin/cinnabar" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2012), 402(6), 2183-2193.

¹⁸Lofrumento, C, Ricci, M, Bachechi, L, De Feo, D, Castellucci, E. M. "The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43(6), 809-816.

zurietan, kaltzita eta kaltzio sulfato eta amaitzeko, zonalde beltzetan, konposatu karbonatuak identifikatu zituen. Aipagarria da, zonalde gorrietan eta zurietan, lur berdeak ikustea, eta hauen inguruan kaltzio oxalato molekulak. Kaltzio oxalatoaren presentzia, degradazio biologikoaren erakuslea izan daiteke, baina kasu horretan, prestakuntza geruzan aplikatu zela proposatu zuten.

Pitarch-ek et al¹⁹, 2012 urtean XIX. mendeko kromolitografiaren ikerketa burutu zuen XRF, Raman eta FTIR teknika erabiliz. Ikatz beltza, kormo horia, Prusiako urdina, okre gorria, berun gorria eta bermiloia pigmentu ezorganikoak identifikatu zituen. Pigmentu organikoen artean, indigo urdina eta gamboge identifikatu zituen. Amaitzeko, lan honetan proposatzen zuten Raman analisietarako metodologia oso interesgarria zen. Kromolitografia hauetan, pigmentuetan neurtutako Raman seinaleak oso baxuak zirenez, intentsitate handiagoak lortzeko atzealdeko paperaren seinalea kentzea pentsatu zuten, emaitza oso onak lortuz.

Kaszowska-k et al²⁰, 2013 urtean, margolanetan aurkitzen diren materialak eta degradazio produktuak determinatzeko, ATR-FTIR eta SEM-EDX tekniken konbinazioa aztertu zuen. Zenbait oleo lagin, bi teknika hauekin lortutako irudien bidez aztertu zituen. Testuan zehar, bi teknika hauek erakusten zituzten abantailak eta desabantailak aztertu zituen. Margolanen zeuden pigmentuak, aglutinatzaileak eta betegarriak determinatu ostean, ATR modua erabiliz, kaltzio oxalatoa eta zink palmitato eta estearatoa identifikatu zituen degradazio produktu moduan.

Salvado-k et al²¹, 2013 urtean, Kataluniako eta Aragoiko XV. mendeko margoetan zeuden pigmentu berdeak aztertu zituen. Analsiak XRD, XRF eta FTIR teknikei sinkrotroni energia aplikatuz egin zuen. Pigmentu berdeak, kobre azetato eta kobre kloruro nahasteak zirela ondorioztatu zuen. Azkenik, karboxilatoak, formiatoak eta oxalatoak identifikatu zituen degradazio produktu moduan.

¹⁹Pitarch. A, Alvarez-Perez, A, Castro. K, Madariaga. J. M, Queralt. I. "Raman analysis assessed by Fourier-Transformed infrared and X-ray fluorescence spectroscopies: a multianalytical approach of ancient chromolithographs from the 19th century" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43(3), 411-418.

²⁰Kaszowska. Z, Malek. K, Panczyk. M, Mikolajska. A. "A joint application of ATR-FTIR and SEM imaging with high spatial resolution: Identification and distribution of painting materials and their degradation products in paint cross sections" *Vibrational Spectroscopy* (2013), 65, 1-11.

²¹Salvado. N; Buti. S, Cotte. M, Cinque. G, Pradell. T. "Shades of green in 15th century paintings: combined microanalysis of the materials using synchrotron radiation XRD, FTIR and XRF" *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2013), 111(1), 47-57.

Carlesi-k et al²², 2013 urtean, Fernando Melani egileak, bere margoetan erabilitako materialak aztertu zituen. Melanik erabilitako pigmentuak eta tintak determinatzeko, UV-VIS-NIR- FORS eta laborategiko FTIR analisiak egin zituen. Melanik margotutako, 2625 zenbakia duen artelana, in situ UV-VIS-NIR-FORS bidez aztertu zuen. Artikuluan aurkitu daitekeen taula batean, margoetan identifikatutako pigmentu eta tinta guztiak ikus daiteke. Azkenik, sulfuroen eta hauts urratzaileen aurkikuntzak, Melanik erabiltzen zituen, ez ohiko material aniztasuna frogatu zuen.

Toschi-k et al²³, 2013 urtean, Sabina zonaldean (Erroma) aurkitzen diren horma margoen karakterizazioa egin zuen. Aztertutako koloreak, gorria eta zuria izan ziren eta analisiak, XRD, LIBS, μ -Raman eta ATR-FTIR teknikak erabiliz burutu zituen. Kolore gorriko laginetan, okre gorria, bermiloia, realgar, hematita, eta minio aurkitu zituen, berriz, zuri koloreko laginetan, kaltzita, kaolin eta kuartzoa.

Helwig-ek et al²⁴, 2013 urtean, Jack Chambers egile Kanadiarraren margolanen azterketa egin zuen. Lanaren helburua, egileak erabiltzen zuen margo teknika aztertzea zen eta horretarako, lau lagin FTIR eta GC/MS tekniken bidez analizatu zituen. Margo geruzan, orto-ftalatoak, alkil erretxinak, iso-ftalatoak, olioak, drammar, "Pinaceae" erretxina eta turpentina identifikatu ziren. Aurkitutako pigmentu kantitatea izugarria izan zen, aipagarrienak, ftalozianina berdea, ftalozianina urdina, Prusiako urdina, hematita, kaltzita, titanio zuria, kromo laranja, talkoa, zink zuria, kromo horia izango lirateke.

Imperio-k et al²⁵, 2013 urtean, FTIR teknika erabiliz zigilu data-base bat argitaratu zuen. Italian azken 150 urteetan, inprimaturiko zigiluetan aurkitzen ziren konposatuen data-basea prestatu zuen ATR-FTIR teknika erabiliz. Lortutako espektroak aztertzean, historian zehar materialen eboluzioa ikusteko gai izan zen. Adibidez, hasiera batean, zigiluetan animali proteinak erabiltzen ziren, denborarekin alde batera utzi eta almidoia erabiltzen hasi zen. Kaolin konposatuarekin gauza bera gertatu zen, hasiera batean, pigmentu nahasteetan

²²Carlesi. S, Bartolozzi G, Cucci. C, Marchiafava. V, Picollo. M. "The artists' materials of Fernando Melani: A precursor of the Poor Art artistic movement in Italy" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013), 104, 527-537.

²³Toschi. F, Paladini. A, Colosi. F, Cafarelli. P, Valentini. V, Falconieri. M, Gagliardi. S, Santoro. P. "A multi-technique approach for the characterization of Roman mural paintings" *Applied Surface Science* (2013), 284, 291-296.

²⁴Helwig. K, Thibeault. M.E, Poulin. J. "Jack Chambers' mixed media paintings from the 1960s and 1970s: Painting technique and condition" *Studies in Conservation* (2013), 58(3), 226-244.

²⁵Imperio. E, Giancane. G, Valli. L. "Spectral Database for Postage Stamps by Means of FT-IR Spectroscopy" *Analytical Chemistry* (2013), 85(15), 7085-709.

aurkitu zitekeen, baina denborarekin, gainazalak babesteko erabiltzen hasi zen. Azkenik, data-base hau, Gronchi Rosak 1961 urteko zigilu bat faltsifikatu zuela konfirmatzeko erabili zen.

Lane-k et al²⁶, 2013 urtean, margolanetan aurkitu zitezkeen Kromo pigmentuen identifikazioak egiteko metodologia garatu zuen. Kromoa detektatzeko, Raman, SEM-EDS eta FTIR tekniken konbinazioa proposatzen zuen. Infragorri analisietan, 857 cm^{-1} , 628 cm^{-1} eta 610 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak aztertu zituen. Raman analisietan, 125 cm^{-1} , 357 cm^{-1} , eta 840 cm^{-1} -tan ikusten direnak eta SEM-EDS analisietan, berunerako (10.550 keV) eta kromorako (0.573 keV) ikusten zirenak aztertu ondoren, banda sorta hau, kromo pigmentuak identifikatzeko benetan erabilgarriak zela ondorioztatu zuen.

Vornicu-k et al²⁷, 2013 urtean, Findenii Doamnei (Bukarest) elizan dauden horma margoen analisia egin zuen XRF, OM eta FTIR teknikak erabiliz. Determinatutako pigmentuak, bermiloia, azurita, zinabrioa, berun zuria eta okreak desberdinak izan ziren. Azkenik, espero ez zuten "ultramarine blue" pigmentua aurkitu zuten. Horma margoa 1757 urtean egin zen eta pigmentu honen presentzia margoak berriztapen prozesu bat jasan zuela adierazten zuen.

De Benedetto-k et al²⁸, 2013 urtean, "Santa Maria delle Cerrate (Puglia, Italia)" monasterioko horma margoen karakterizazioa egin zuen. Horma margoak GC/MS, OM, μ -Raman eta ATR-FTIR teknikak erabiliz aztertu zituen. Laginetan zeuden pigmentuak eta konposatu organikoak FTIR teknikaren bidez karakterizatu zituen eta egileek erabilitako bi teknika identifikatzeko gai izan zen. Alde batetik "Fresco" eta bestetik arrautza tenpera. Azkenik, historikoki eta kontserbazio ekintzetarako oso interesgarriak izan zitezkeen lapis lazuli eta berun zuria identifikatu ziren.

²⁶Lan. J, Lv. J, Feng. J." Identification of Chrome Pigments in Paints with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Confocal Raman Microscopy, and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer" *Environmental Forensics* (2013), 14(2), 81-86.

²⁷Vornicu. N, Bibire. C Murariu. E, Ivanov. D. "Analysis of mural paintings using in situ non-invasive XRF, FTIR spectroscopy and optical microscopy" *X-Ray Spectrometry* (2013), 42(5), 380-387.

²⁸De Benedetto. G.E, Fico. D, Margapoti. E, Pennetta. A, Cassiano. A, Minerva. B. "The study of the mural painting in the 12th century monastery of Santa Maria delle Cerrate (Puglia-Italy): characterization of materials and techniques used" *Journal of Raman Spectroscopy* (2013), 44(6), 899-904.

Magrini-k et al²⁹, 2013 urtean, Angeliko beatoaren San Pedro Martiriaren triptikoaren analisia, teknika espektroskopiko ez suntsikorren bidez egin zuen. Aztertutako lagina, San Marco museoan aurkitzen da eta FORS eta XRF tekniken bidez analizatu zuen. Pigmentuen determinazioa, FORS bidez egin zuen eta XV. mendean ohikoak ziren pigmentuak aurkitu zituen. Aipagarria da, berde kolorea eratzeko azurita eta eztainu horiaren erabilera, garai hartan arruntak ez zirelako eta azkenik, aglutinatzaileen eta konposatu organikoen determinaziorako TR-FTIR (Islapen osoa neurtzen duen infragorri espektroskopia) teknika erabili zituen .

Olszewska-Swietlik-ek et al³⁰, 2013 urtean, XVII. mendeko Gdansk margoen pigmentuen eta aglutinatzaileen determinazioa egin zuen. Gdansk egilearen bi margolan aztertu ziren, OM (Mikroskopia optikoa), μ -Raman, Raman, FTIR eta GC teknikak erabiliz. Determinatutako pigmentuak, I motako berun eztainu horia ($2\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$), Berun (II) karbonato hidroxidoa ($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$) eta zinabrio izan ziren. Azkenik, prestakuntza geruzan kaltzio karbonatoa identifikatu zuen.

Valadas-ek et al³¹, 2013 urtean, Batlha monasterioko (Portuga) XV. mendeko horma margoetako pigmentuen determinazioa eta hauen kontserbazio egoera aztertu zuen. Pigmentuen determinazio, SEM-EDX, μ -XRD eta μ -FTIR teknikak erabiliz egin zituen eta bermiloia, okre gorria, okre horia, lur berdeak, malakita, azurita eta ikatz beltza identifikatu zituen.

Amadori-k et al³², 2013 urtean, "Fra Mattia della Robbia (Terracotta)" polikromatutako erretaulako pigmentuen analisia egin zuen. Analiak, OM, SEM-EDS, ATR-FTIR eta GC-MS teknika erabiliz egin zituen. Mikroskopia optikoarekin, laginak geruza anitzez osatuta zeudela ikusi zuen eta infragorri espektroskopiaren laguntzaz, zinabrio, berun gorria, orpiment, okre

²⁹Magrini. D, Bartolozzi. G, Bracci. S, Iannaccone. R, Marchiafava. V, Picollo. M. "The San Pietro Martire Triptych by Beato Angelico: materials characterization by means of integrated non-invasive spectroscopic measurements" *International Journal of Conservation Science* (2013), 4, 673-680.

³⁰Olszewska-Swietlik. J, Szmelter-Fausek. B, Pieta. E, Proniewicz. E. "Spectroscopic and gas chromatographic studies of pigments and binders in Gdansk paintings of the 17th century" *Journal of Spectroscopy (New York, NY, United States)* (2013), 187,407, 409.

³¹Valadas. S, Candeias. A, Dias. C, Schiavon. N, Cotovio. M, Pestana. J, Gil. M, Mirao. J. "A multi-analytical study of the fifteenth century mural paintings of the Batalha Monastery (Portugal) in view of their conservation" *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2013), 113(4), 989-998

³²Amadori. M. L, Barcelli. S, Casoli. A, Mazzeo. R, Prati. S. "A scientific approach to the characterization of the painting materials of Fra Mattia della Robbia polychrome terracotta altarpiece" *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2013), 113(4), 1055-1064.

gorria, berun txuria, berun ezta horia eta lur berdeak identifikatu zituen. GC-MS teknikarekin, aglutinatzaileen determinazioa burutu zuen eta liho olio, animalia kola eta arrautza identifikatu zituen.

Fermo-k et al³³, 2013 urtean, "Caelian hill (Erroma)" horma margoetako pigmentuen determinazioa egin zuen. Analiak SEM-EDS, ATR-FTIR eta μ -ATR-FTIR teknikak erabiliz egin zituen. Aztertutako laginetan, fresko teknikan, Erroma inperiallean erabiltzen ohi ziren pigmentuak identifikatu zituen, hauen artean, okre mota desberdinak, zinabrioa eta Egiptoko urdina aipatu ditzakegu.

Giustetto-k et al³⁴, 2013 urtean, "Castello di Annone" (Piamonte, Italia) aurkitutako apaindutako historiaurreko zeramiken analisia egin zuen. Zeramika hauek, txuri koloreko irudiak eta motiboak zituzten eta Raman, XRPD eta FTIR teknika erabiliz aztertu ziren. Kolore txuri hauek eratzeko, talkoa, hezur errautsa (hidroxiapatitoa), kaolinita eta kaltzita erabili ziren eta lortu nahi zen efektuaren arabera hauen proportzioa aldatu egiten zen. Azkenik, hidroxiapatitoarekin zenbait frogak egin zituen, zeramikak nola prestatu ziren ulertzeko.

McPeak-ek et al³⁵, 2013 urtean, Oxtotitlan (Guerrero, Mexico) kobazuloan, horma margoetan dauden pigmentu beltzen analisi fisiko kimikoa egin zuen. Pigmentuak, XRF, SEM-EDS, Py-GC-MS eta ATR-FTIR teknikak erabiliz aztertu zituen. Lortutako emaitzen arabera, erabilitako pigmentu beltza, pirolizatutako ikatz eta kedar nahaste bat izan zitekeela proposatu zuten.

Nastova-k et al³⁶, 2013 urtean, X-XVIII. mendeetako testu Bizantino eta post-bizantinoetan zeuden pigmentu ezorganikoen eta tinten analisia egin zuen, μ -Raman, SEM-EDS eta ATR-FTIR teknikak erabiliz. Pigmentu gehienak, μ -Raman teknikarekin in situ determinatzeko gai

³³Fermo. P, Piazzalunga. A, de Vos. M, Andreoli. M. "A multi-analytical approach for the study of the pigments used in the wall paintings from a building complex on the Caelian Hill (Rome)" *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2013), 113(4), 1109-1119.

³⁴Giustetto. R, Berruto. G, Diana. E, Costa. E. "Decorated prehistoric pottery from Castello di Annone (Piedmont, Italy): archaeometric study and pilot comparison with coeval analogous finds" *Journal of Archaeological Science* (2013), 40(12), 4249-4263.

³⁵McPeak. J, Pohl. M.D, von Nagy. C. L, Hurst. H, Rowe. M. W, Gutierrez. E. F. Padilla, Russ. J. "Physicochemical study of black pigments in prehistoric paints from Oxtotitlan Cave, Guerrero, Mexico" *ACS Symposium Series* (2013), 1147, 123-143.

³⁶Nastova. I, Grupce. O, Minceva-Sukarova. B, Ozcatal. M, Mojsoska. L. "Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts: I. Byzantine and post-Byzantine manuscripts (10-18th century)" *Vibrational Spectroscopy* (2013), 68, 11-19.

izan zen, baina more-gorri eta more-marroi tintak determinatzeko ATR-FTIR neurketak egin behar izan zituen laborategian. Azkenik, zilarra eta urrea zuten pigmentuak determinatzeko SEM-EDS teknika erabili behar izan zuen. Lortutako emaitzak aztertuz, Bizantino garaian erabilitako pigmentuak eta tintak tradizionalak zirela ondorioztatu zuen, eta berriz, post-Bizantino garaiko testuetan aldaketa nabariak behatu zituen.

Buzgar-ek et al³⁷, 2013 urtean, Errumaniako "Cucutemi" pigmentu beltzaren karakterizazioa egin zuen Raman, FTIR eta XRD erabiliz. 127 "cucutemi" lagin Raman bidez analizatu zituen, pirolusita eta jakobsita osagai nagusi moduan identifikatuz. Baita ere, FTIR bidez hematita, titanio oxidoak eta kuartzoa detektatu ziren. Amaitzeko, Neamt (Errumania ekialdean) aurkitutako laginetan, birnesita, goethita and kuartzoa identifikatu zituen.

Prinsloo-k et al³⁸, 2013 urtean, "San/Busman" harri margoen analisik egiteko Raman eta IR tekniken erabilera aztertu zuen. Lan honetan, harri margoetan aurkitu daitezkeen, ikatzak, okreak, hegaztien gorotzak, ostren arrautzak, olioak, odolak edo listuak, Raman eta FTIR teknikak erabiliz karakterizatu zituen. Aztertutako material bakoitzarentzat banda bereizgarriak definitu ondoren, lortutako informazioa, lagin errealetan aplikatu zuen. FTIR teknikarekin, konposatu organikoak erraztasunez identifikatu zituen, baina IR espektroetan lortutako bandak oso zabalak zirenez, kasu askotan identifikazio zehatzak egiteko zailtasunak izan zituen. Raman analisisekin kontrakoa ikusi zuen, espektro on bat lortzea benetan zaila zen, baina behin lortuta, errazagoa zen konposatuen identifikazio zehatza egitea.

Rogero-Candelera-k et al³⁹, 2013 urtean, "Valencina de la Concepcion (Sevilla, Espainia)" kobre garaian lurperatze prozesuetan erabiltzen ziren pigmentu gorrien karakterizazioa egin zuen. Pigmentu gorriak, SEM-EDS, μ -XRF, μ -Raman eta FTIR teknikak erabiliz aztertu zituen. Pigmentu gorriak, zinabrioa eta burdin oxidoen nahasteak zirela ondorioztatu zuen eta azkenik, zinabrioaren erabilera garaiko testuinguru sozialarekin erlazionatu zuten.

³⁷Buzgar. N, Apopei. A. I, Buzatu. A. "Characterization and source of Cucuteni black pigment (Romania): vibrational spectrometry and XRD study" *Journal of Archaeological Science* (2013), 40(4), 2128-2135

³⁸Prinsloo. L. C, Tournie. A, Colombar. P, Paris. C, Bassett. S. T. "In search of the optimum Raman/IR signatures of potential ingredients used in San/Bushman rock art paint" *Journal of Archaeological Science* (2013), 40(7), 2981-2990.

³⁹Rogero-Candelera. M. A, Herrera. L. K, Miller. A. Z, Garcia Sanjuan. L, Mora Molina. C, Wheatley. D. W, Justo. A, Saiz-Jimenez. C. "Allochthonous red pigments used in burial practices at the Copper Age site of Valencina de la Concepcion (Sevilla, Spain): characterisation and social dimension" *Journal of Archaeological Science* (2013), 40(1), 279-290.

Vieira Ferreira-k et al⁴⁰, 2013 urtean, Portugalen aurkitutako, XVI. mendeko eztainu esmalteak zituzten buztin lanen analisia egin zuen. Buztinetan erabilitako pigmentuak, GSDR (maila baxuko islapen lausoko absorbantzia), PIXE eta FTIR teknika erabiliz karakterizatu zituen. Lortutako emaitzak, Sevillan eta Valentzian lortutako emaitzekin konparatu zituen eta buztinetan erabilitako pigmentuak (Hematita, magnetita, kobalto urdina, manganeso oxidoak etab) oso antzekoak zirela ondorioztatu zuten. Portugalera garai hartan heltzen ziren materialak, Espainiatik etortzen ohi ziren eta beraz, lortutako emaitzak bibliografiarekin bat zetozen.

Robinet-ek et al⁴¹, 2013 urtean, esmalte urdinak eta hauen degradazioak aztertzeko teknika bibrazionalen erabilera aztertu zuen. Pigmentuen karakterizazioa SEM-EDX, μ -Raman eta sinkrotroi energia erabiltzen duen μ -FTIR teknika erabiliz egin zuen. Teknika espektroskopiko hauekin, esmalte urdinak osatzen dituzten katioi desberdinen papera aztertu zuen. Kristalizazio egoeraren aldaketak eta silanolen eraketak, kristalaren egonkortasuna murrizten zuten eta konposatu hauen eraginez esmalteak apurtzen eta galtzen joaten zirela ondorioztatu zuen.

Buti-k et al⁴², 2013 urtean, kobre oinarria duten pigmentuen identifikazioak egiteko FORS teknikaren erabilera aztertu zuen. Aztertutako pigmentuak, malakita, verdigris, krisokoila, berde esmeralda eta ftalozianina berdea izan ziren. FORS espektroetan, distortsioak ikusten ohi dira eta espektroak zuzentzeko algoritmo matematikoak erabili daitezke. Lan honetan, Kramer-kronig algoritmoaren erabilera probatu zuen eta IR bandetan 20 cm^{-1} -eko desplazamenduak zuzentzeko gai izan zen. Azkenik, laborategian pigmentu berde hauekin lortutako trebakuntza, lagin errealetan frogatu zuen emaitza onak lortuz.

⁴⁰Vieira Ferreira. L. F, Ferreira Machado. I, Ferrara. A. M, Casimiro. T. M, Colombar. P. "Portuguese tin-glazed earthenware from the 16th century: A spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes" *Applied Surface Science* (2013), 285, 144-152.

⁴¹Robinet. L, Spring. M, Pages-Camagna. S. "Vibrational spectroscopy correlated with elemental analysis for the investigation of smalt pigment and its alteration in paintings" *Analytical Methods* (2013), 5(18), 4628-4638.

⁴²Buti. D, Rosi. F, Brunetti. B. G. Miliani. C. "In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013), 405(8), 2699-2711.

Montagner-ek et al⁴³, 2013 urtean, XIX. eta XX. mendeetan erabilitako okreak eta lur pigmentuak aztertu zituen, μ -Raman, μ -EDXRF, XRD eta μ -FTIR teknikak erabiliz. Okreen eta lurren matrizeetan, burdin oxidoak eta hidroxidoak, kaolinita, kaltzio sulfatoa eta talkoa aurkitu zituen eta kromoforo moduan, hematita, goetita eta magnetita identifikatu ziren.

Monico-k et al⁴⁴, 2013 urtean, Vincent van Gogh egilearen lanetan dagoen berun kromatoaren degradazioa aztertu zuen. Lan honetan, in situ FORS teknika erabiliz, berun kromatoaren eta berun sulfatoaren hauspeatzea eta kromo horiaren egitura kristalinoa aztertu ziren,

Manso-k et al⁴⁵, 2013 urtean, Sintrako Manuelen gutuna, teknika espektroskopikoen bidez aztertu zuen. Aztertutako lagina, D. Manuelek 1514 urtean margotu zuen eta XRF, Raman eta μ -FTIR teknikak erabiliz aztertu zuen. Pigmentu moduan, malakita, azurita, berun zuria, zinabrioa, okre horia, eta ikatza identifikatu zituen. Betegarri bezala, kaltzita erabili zela determinatu zuen eta azkenik, aglutinatzaile moduan goma aurkitu zuen.

El Bakkali-k et al⁴⁶, 2014 urtean, teknika multianalitiko desberdinak erabiliz, Marokoko XIX. mendeko testuetan, presente zeuden pigmentu ezorganikoak eta tinta organikoen analisiak egin zituen. Analisiak, μ -XRF, μ -XRD, m-SERS islapena, UV-vis islapena, UV-vis fluoreszentsia, Raman espektroskopia eta infragorri espektroskopia bidez egin zituen eta analisi guztiak ez suntsikorrak izan ziren. Pigmentu ezorganikoak, Raman, XRD eta infragorri espektroskopia bidez aztertu zituen. Identifikatutako pigmentuak, Bermiloia, orpiment, azurite, berun kromatoa, berde esmeralda, Scheele's berdea and ultramarine artifiziala izan ziren. Argitaratutako artikulu hau, Marokoko dokumentu islamikoak aztertzen zituen

⁴³Montagner. C, Sanches. Diogo, Pedroso. J, Melo. M. J, Vilarigues. M. "Ochres and earths: Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013), 103, 409-416.

⁴⁴Monico. L, Janssens. K, Miliani. C, Van der Snickt. G, Brunetti, Brunetto. G, Cestelli Guidi. M, Radepont. M, Cotte. M. "Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. 4. Artificial Aging of Model Samples of Co-Precipitates of Lead Chromate and Lead Sulfate" *Analytical Chemistry* (2013), 85(2), 860-867.

⁴⁵Manso. M, Le Gac. A, Longelin.S, Pessanha. S, Frade. J. C, Guerra. M, Candeias. A. J, Carvalho. M. L. "Spectroscopic characterization of a masterpiece: the Manueline foral charter of Sintra" *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* (2013), 105288-96,

⁴⁶El Bakkali. A, Lamhasni. T, Ait Lyazidi. S, Haddad. M, Rosi. F, Miliani. C, Sanchez-Cortes. S, El Rhaiti. M. "Assessment of a multi-technical non-invasive approach for the typology of inks, dyes and pigments in two 19th century's ancient manuscripts of Morocco" *Vibrational Spectroscopy* (2014), 74, 47-56

lehenengo lana izan zen eta garatutako metodologia, Marokoko liburutegietan dauden dokumentuak aztertzeko metodologia inplementatu zuen.

Hayes-ek et al⁴⁷, 2014. urtean, ATR-FTIR eta PLS analisia erabiliz, pigmentuen eta aglutinatzaileen arteko proportzioa kalkulatzeko metodologia garatu zuen. Nahaste, binario, tertziario eta kuartenario desberdinak prestatu zituen ohikoak diren aglutinanteak eta pigmentuak erabiliz. Ondoren, lagin errealak bere ereduarekin aztertu zituen emaitza onak lortuz.

Svarcova-k et al⁴⁸, 2014 urtean, kobrezko pigmentuak zituzten XVIII. mendeko 21 arte lanen analisiak egin zituen. Azurita, malakita, posnjakita, atakamita etab pigmentu berdeen identifikazioak egiteko prozedura garatu zuen. Baita ere, verdigris (kobre azetato) motako pigmentuen determinazioak lagin errealetan egin zituen. Pigmentuen arteko desberdintasunak aztertzeko, μ -XRD, μ -Raman eta μ -FTIR teknikak erabili zituen. Artikuluan irakurri daitekeen moduan, Raman espektroskopiarekin egindako analisietan, fluoreszentzia arazoak izan zituen eta pigmentuen fase mineralak aztertzeko, μ -XRD eta μ -FTIR tekniken konbinazioa erabiltzea proposatu zuen.

Hernanz-ek et al⁴⁹, 2014 urtean, in situ teknika analitikoak erabiliz, historiaurreko bost margolanen analisiak egin zituen Iberiar Penintsulan zehar. Analisiak, μ -Raman, μ -XRF eta eskuko DRIFT ekipoarekin egin ziren. Lan honetan, erabilitako DRIFT in situ ekipoa gure ikerketa taldeak eraman zuen. Dolomita eta kaltzita, arroka oinarria zirela ondorioztatu zuten eta margoetan, kaltzio sulfato monohidratatua, kaltzio sulfato dihidratatua, kaltzita, buztina, dolomita, kuartzoa, anatasa and hematita determinatu ziren.

⁴⁷Hayes. P.A, Vahur. S, Leito. I. "ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014), 133, 207-213.

⁴⁸Svarcova. S, Cermakova. Z, Hradilova. J, Bezdicka. P, Hradil. D. "Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratorybased techniques" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014), 132, 514-525.

⁴⁹Hernanz. A, Ruiz-Lopez. J.F, Madariaga. J. M, Gavrilenko. E, Maguregui. M, Fdez-Ortiz de Vallejuelo. S, Martinez-Arkarazo. I, Alloza-Izquierdo. R, Baldellou-Martinez. V, Vinas-Vallverdu. R. "Spectroscopic characterisation of crusts interstratified with prehistoric paintings preserved in open-air rock art shelters" *Journal of Raman Spectroscopy* (2014), 45, 1236-1243

Tamburini-k et al⁵⁰, 2014 urtean, "House of Telephus Relief" (Herculanon, Italian) etxeke egurrezko sabaiaren analisia egin zuen teknika analitiko ugari erabiliz. LM, SEM mikroskopiak eta EDX, FTIR, GC/MS (gas kromatografia eta masa espektrometria) eta Py-GC/MS (pirolisia erabiltzen duen gas kromatografia eta masa espektrometria) teknikak erabili zituen. Zurezko sabaian aurkitu ziren margoetan, karea, okre gorria, okre horia eta "caeruleum" aurkitu ziren eta aglutinatzaile moduan arrautza erabili zen.

Kriznar-ek et al⁵¹, 2014 urtean, Austriako "Frederich of Villach" eta bere jarraitzaileek egindako horma margoen analisiak egin zituen. Aztertutako laginak XV. mendekoak ziren eta analisiak, SEM-EDS, XRD eta FTIR teknikak erabiliz egin zituen. Determinatutako pigmentu gehienak, lur pigmentuak edo pigmentu mineralak ziren eta azkenik, egile desberdinek erabilitako pigmentuen arteko desberdintasunak aurkitzeko gai izan zen.

Chiojdeanu-k et al⁵², 2014 urtean, Maltako Mdina museoan aurkitzen ziren egurrezko lagin batzuen analisiak egin zituen. Laginen kontserbazio egoera oso kaskarra zen eta XRF, Raman eta FTIR teknikak erabili zituen laginen konposizioa ezagutzeko. Zurezko laginetan, urdinez, gorritz eta urrez margotutako zonaldeak azertu zituen. Zonalde urdinak, esmalte urdinarekin margotu ziren eta kolore gorriak edo biziak lortzeko bermiloia erabili zuen egileak. XRF analisisien bidez, urre koloreko zonaldeetan urrea erabili zela konfirmatu zuen.

Salvado-k et al⁵³, 2014 urtean, XV. mendeko margoetan erabilitako pigmentu urdinen analisia egin zuen μ -FTIR eta XRD teknikei sinkrotroi energia aplikatuz. Aipatutako bi teknika hauek erabiltzeaz gain, Raman eta SEM-EDS teknikak erabili zituen. Katalunian eta Aragoi zonaldean garai artan ohikoak ziren, azurita, eta lapis lazuli pigmentu urdinak identifikatu zituen. Determinatutako pigmentuak eta hauen distribuzioa, garaiko beste arte lan batzuekin erlazionatu ondoren, pigmentu urdinen degradazioarekin erlazionatutako degradazio produktuak azertu zituen.

⁵⁰Tamburini. D, Lucejko. J. J, Modugno. F, Colombini. M. P, Pallecchi. P, Giachi. G. "Microscopic techniques (LM, SEM) and a multi-analytical approach (EDX, FTIR, GC/MS, Py-GC/MS) to characterise the decoration technique of the wooden ceiling of the House of the Telephus Relief in Herculaneum (Italy)" *Microchemical Journal* (2014), 116, 7-14.

⁵¹Kriznar. A. "A comparative study of wall painting materials and techniques used in fifteenth century Austria by Frederich of Villach and his followers" *Studies in Conservation* (2014), 59(5), 289-299.

⁵²Chiojdeanu. C, Vasilescu. A, Manea. M, Constantin. F, Saliba. J. "Spectrometric investigation of pigments and substrata in wood paintings" *International Journal of Modern Physics* (2014), 27, 1460134/1-1460134/9.

⁵³Salvado. N, Buti. S, Aranda. M. A. G, Pradell. T. "New insights on blue pigments used in 15th century paintings by synchrotron radiation-based micro-FTIR and XRD" *Analytical Methods* (2014), 6(11), 3610-3621.

Legrand-ek et al⁵⁴, 2014 urtean, ondasun kulturalako laginen analisiak egiteko, MA-rFTIR (makroskopikoki, islapen modua erabiliz lortutako FTIR) irudiak erabiltzea proposatu zuen. Egindako analisisekin, teknika hauekin laginaren gainazaleko konposizioa eta distribuzioa ezagutu zitekeela frogatu zuen. Ikertzaile honek, aurreko artikulua batean, ondasun kulturalako laginen analisirako, XRF eta XRD tekniken erabilpena aztertu zuen eta azken honetan, IR analisiak aurkezten dituen abantailak planteatu zituen. Infragorri analisisien bidez, laginaren gainazalean dauden konposatu organometalikoaren identifikazio eta sakabanatze espezifikoagoa egin zitekeela ondorioztatu zuen

Hong-ek et al⁵⁵, 2014 urtean, terahertz energia eta FTIR teknikaren konbinazioa erabili zuen Koreako pigmentu tradizionalak aztertzeko. Aztertutako pigmentuak, ostra mazkor zuria, massicot, indigo, azurita, malakita eta berun gorria izan ziren eta analisiak 0.1-7.5 THz tartean egin zituen. Egindako analisisetatik, islapen indizea eta agortze koefizienteak aldi berean determinatu zituen Kramer Kronig algoritmo matematikoa aplikatu gabe. Baita ere, absortzio koefiziente espektroak IR zonaldean lortu zituen eta azkenik, lagin errealean analisirako, terahertz energia eta infragorri espektroskopiaren konbinazioaren eraginkortasuna frogatu zuen.

Lauridsen-ek et al⁵⁶, 2014 urtean, Danimarkako XX. mendeko zaldunen eta ezkutuetako margo geruzak aztertu ondoren, titanio zuriaren erabilpena aztertu zuen. Hiru babes geruza mota desberdinak aztertu zituen, μ -FTIR, μ -Raman, SEM-EDS eta THM-GC-MS (Termikoki eragindako pirolisia, gas kromatografia eta masa espektrometria) teknikak erabiliz. Aztertutako ezkutuak hiru taldeetan banatu zituen. Lehen taldean, babes geruzak anatasaz eginda zeuden, bigarren taldean, zink potasio kromatoaren erabiltzen zutenak eta hirugarren taldean, berun oxidoa zutenak. Azken talde honetan, determinaturiko berun oxidoa, pigmentuen eta euskarri metalikoaren arteko oxidaziotik zetorrela ondorioztatu zuen.

⁵⁴Legrand. S, Alfeld. M, Vanmeert. F, De Nolf. W, Janssens. K. "Macroscopic Fourier transform infrared scanning in reflection mode (MA-rFTIR), a new tool for chemical imaging of cultural heritage artefacts in the mid-infrared range" *Analyst* (2014), 139(10), 2489-2498.

⁵⁵Hong. T, Choi. K, Ha. T, Park, Byung. C, Sim. K. I, Kim, Jong. H, Kim. J. H Kwon, Jy. E, Lee. S, Kang. D. III. "Terahertz time-domain and Fourier-transform infrared spectroscopy of traditional Korean pigments" *Journal of the Korean Physical Society* (2014), 64(5), 727-731.

⁵⁶Lauridsen. C. B; Sanyova. J, Simonsen. K. P. "Analytical study of modern paint layers on metal knight shields: The use and effect of Titanium White" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014), 124, 638-645.

Conti-k et al⁵⁷, 2014 urtean, Raman espektroskopia erabiliz, kobrezko pigmentuen detekzioan sortutako zalantzak argitu zituen. Italian eta Europako margolanetan, kobre erretxinazko pigmentuak oso erabiliak izan ziren XVI. mendean. Pigmentuaren kolore esmalte berdea, kobreaken gatz azidoek eragiten dute eta hauen detekzioa eta desberdintzea ez da lan erraza. Lan honetan, sei Raman laser desberdin erabili ziren kobrezko erretxinak aztertzeko eta lortutako informazioa Caravaggio margoetan frogatu zen. Lagin errealean lortutako emaitzak balioztatzeko eta emaitzen interpretazio zehatzago bat lortzeko FTIR analisiak egin ziren.

Lv-ek et al⁵⁸, 2014 urtean, zigiluetan aurkitu daitezkeen tinta gorriak desberdintzeko FTIR teknikaren erabilera proposatu zuen. Zigiluen karakterizazio egoki bat egitea oso inportantea da eta zigiluak talde desberdinetan sailkatzeko 57 lagin azertu ziren. Zigiluak zituzten pigmentu, aglutinatzaile eta betegarriaren arabera 10 taldeetan banatu zituzten. PbCrO_3 eta Fe_2O_3 izan ziren gehienbat determinatutako pigmentuak, olioak, gurina, eftalatoak, epoxi erretxinak, dietilen glikola, glizerola eta parafina izan ziren aurkitutako aglutinatzaileak eta azkenik, bario sulfatoa, kaltzita, dolomita eta talkoa izan ziren aurkitutako betegarriak. Konposatu hauen bandak, zigilu motak desberdintzeko erabili ziren eta emaitza esanguratsuak lortu ziren auzitegi eta industri aplikazioetarako.

Bersani-k et al⁵⁹, 2014 urtean, Parmako katedralean aurkitu daitezkeen horma margoen analisi multianalitikoa egin zuen. Katedralean egiten ari zen berriztapen prozesuarekin batera, margo lanen analisiak egin ziren, VIS-IR, XRF, SEM-EDS, XRF, μ -FTIR, μ -Raman eta GC-MS teknikak erabiliz. Teknika guzti hauekin Corregio egilearen margo paleta hobeto ezagutzeko aukera izan zuten eta erabilitako "fresco" eta "secco" teknikak aztertzeko. Azkenik, erabilitako pigmentuak, aglutinatzaileak eta degradazio produktuak determinatu ziren. Degradazio produktu moduan, kaltzio sulfato dihidratatua eta kaltzio oxalatoa aurkitu ziren.

⁵⁷Conti. C, Striova. J, Aliatis. I, Possenti. E, Massonnet. G, Muehlethaler. C, Poli. T, Positano. M. "The detection of copper resinate pigment in works of art: contribution from Raman spectroscopy" *Journal of Raman Spectroscopy* (2014), 45, 1186-1196.

⁵⁸Lv, J, Zhang. W, Feng. J, Liu. Y. "Discrimination of Red Inks in Seals by Fourier Transform Infrared Spectroscopy" *Analytical Letters* (2014), 47(8), 1392-1399.

⁵⁹Bersani. D, Berzioli. M, Caglio. S, Casoli. A, Lottici. P. P, Medeghini. L, Poldi. G, Zannini. P. "An integrated multi-analytical approach to the study of the dome wall paintings by Correggio in Parma cathedral" *Microchemical Journal* (2014), 114, 80-88ç

Wang-ek et al⁶⁰, 2014 urtean, buztin eskultura polikromatuetan, urre koloreak lortzeko metodologia eta erabilitako margotze teknikak aztertu zituen. Chonging tenpluko (China), Jizo egongelan dauden 13 margolan, SEM-EDX, μ -FTIR, eta μ -Raman teknikak erabiliz aztertu ziren. Urrezko irudiak zituzten 7 margoetan, gainazalean kobrezko geruza bat detektatu zuten eta barneko geruzetan PbCrO_4 eta modernoagoak ziren pigmentu gorriak. Beraz, argi zegoen urre koloreko margoak berriztatuak izan zirela. Analizatutako beste 6 laginetan, prestakuntza geruzan kaolinita eta kaltzio sulfato dihidratatua detektatu ziren eta pigmentu moduan, atakamita, zinabrioa, minioa eta okre horia aurkitu ziren.

Shabunya-Klyachkovskaya-k et al⁶¹, 2014 urtean, XVII.-XVIII. mendeko Holandako eta Flandeseko hiru arte lan faltsuak ziren a la ez aztertu zuen. Pigmentuen determinazioa LIBS eta FTIR bidez egin zuen eta minioa, zinabrioa, okre gorria, berun txuria etab determinatu zituen. Hiru artelan hauetan lortutako emaitzak, benetan XVII.-XVIII. mendeetan egindakoekin konparatu zituen eta hiru margoak faltsuak zirela ondorioztatu zuen.

Cheilakou-k et al⁶², 2014 urtean, Kretako XIV. mendeko horma margoen pigmentuen determinazioa FORS bidez egin zuen. In situ FORS teknikaren bidez lortutako emaitzak laborategian egindako SEM-EDX, ATR-FTIR eta μ -Raman analisiekin balioztatu zituen. Identifikatutako pigmentuak, okre gorria, okre horia, lur berdea, zinabrioa izan ziren eta horma margoetan erabilitako teknika "fresco secco" izan zela determinatu zuten. Azkenik, FORS teknikak dituen abantailak azaldu ondoren, espektroen ebazpena egiteko informazio zehatza aurkeztu zuten.

La Russa-k et al⁶³, 2014 urtean, Raffaele Rinaldi egileak erabilitako margo teknikaren azterketa egin zuen. Maria SS. Elizaren berrikuntza lanetan, Raffaele Rinaldiren sei margolanen azterketa eta berrikuntza egin zen 1890 eta 1903 urteen artean. Lan honen helburua, margolana osatzen dituzten pigmentuak, aglutinatzaileak eta betegarriak

⁶⁰Wang. N, He. L, Egel. E, Simon. S, Rong. B. "Complementary analytical methods in identifying gilding and painting techniques of ancient clay-based polychromic Sculptures" *Microchemical Journal* (2014), 114, 125-140.

⁶¹Shabunya-Klyachkovskaya. E. V, Kiris. V. V, Shimko. A. N, Belkov. M. V, Raikov. S. N. "Detection of Forgeries of Dutch and Flemish Paintings of the XVII-XVIII Centuries by means of Spectroscopic Techniques" *Journal of Applied Spectroscopy* (2014), 80(6), 922-929.

⁶²Cheilakou. E, Troullinos. M, Kouli. M. "Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS)" *Journal of Archaeological Science* (2014), 41, 541-555.

⁶³La Russa. M. F, Ruffolo. S. A, Belfiore. C. M, Comite. V, Casoli. A, Berzioli. M, Nava. G. "A scientific approach to the characterisation of the painting technique of an author: the case of Raffaele Rinaldi" *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2014), 114(3), 733-740.

identifikatzea izan zen. Konposatu kimikoak identifikatzeko, SEM-EDS, FTIR eta GC/MS teknikak erabili ziren. Determinatutako pigmentuak, Prusiako urdina, zinabrioa, esmeralda berdea, titanio zuria, zink zuria izan ziren. Aztertutako sei lanetan, animali kola, esnea eta arrautza identifikatu zituzten aglutinatzaile moduan eta azkenik, egileak erabilitako teknika, “tempera grassa” multzoan kokatu zuten.

Pitarch-ek et al⁶⁴, 2014 urtean, kobre euskarrian egindako oleo margoen analisiak egiteko teknika ez suntsikorren konbinazioa proposatu zuen. Aztertutako lagina, Italiako errenazimendu garaiko plater bat izan zen eta platereko gainazalean zeuden pigmentuen determinazioa XRF, XRD, Raman eta FTIR tekniken bidez egin zuen. Berun zuria, kobre sulfato berde desberdinak, berun gorria, ikatza, lur marroiak, bermiloia eta berun zuria identifikatu zituen.

Kapitulu honen sarreran aipatu dugun moduan, ondorengo lerroetan in situ islapen neurketen inguruan argitaratutako lanak aztertuko ditugu.

Azken urteetan, teknika ez suntsikorren garapena izugarria izan da eta gaur egun, ondare kulturalaren ikerketa in situ egin daiteke. Adibide bezala, teknika ez suntsikor desberdinen konbinazioak aurkezten dituen abantailak eta desabantailak, Miliani-k et al⁶⁵, 2010 urtean aztertu zituen. Zenbait teknika eramangarrien konbinazioari, laborategi mugikorra (MOLAB) izena eman zion. In situ, analisi ez suntsikorrek egiteko, XRF, Raman, UV-VIS fluoreszentsia, NIR-FORS eta MIR-FORS ekipoen konbinazioa aztertu zuen. Infragorri analisisetarako erabiltzen zituen ekipoetan begirada jartzen badugu, NIR eta MIR zonaldeak aztertzeke, bi espektrofotometro desberdin erabiltzen zituela ikusi dezakegu. Aztertutako zonaldearen arabera, erabilitako energi iturria, detektorea eta zuntz optikoaren materiala desberdinak ziren. NIR zonaldean egindako analisisetan, halogeno lanpara bat erabiltzen zuen energi iturri moduan, InGaAs detektorea eta zuntz optikoa, kuartzoz eginda zegoen. MIR zonaldean berriz, energi iturria global lanpara bat zen, detektorea MCT motakoa eta zuntz optikoa, kalkogenuroz eginda zegoen. Azken 10-15 urteetako bibliografian, ondasun kulturalaren ikerketarako, NIR zuntz optikoen erabilera nagusitu egin da, baina aurrerago

⁶⁴Pitarch. A, Ramon. A, Alvarez-Perez. A, Castro. K, Madariaga. J. M, Queral. I. “Multispectroscopic Characterization of Oil on Copper Painting” *Spectroscopy Letters* (2014), 47(1), 38-51.

⁶⁵Miliani. C, Rosi. F, Brunetti. B. G, Sgamellotti. A. “In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach” *Accounts of Chemical Research* (2010) 43(6), 728-738.

ikusiko dugun bezala, azken urteetan, MIR zuntz optikoen eta eskuko MIR ekipoen erabilerak gora egin du.

Bibliografiaren azterketarekin hasi baino lehenago, Bacci-k et al⁶⁶, 1999 urtean “Near-infrared investigations of works of art” laburpen lanean ondorioztatutakoa aztertuko dugu. Aipatutako lanean, artelanen ikerketarako NIR-FORS teknikaren erabilera aztertzen zen eta FORS teknika gehienbat NIR zonaldean erabiltzen zela ondorioztatu zuen. Hau ikusita, Bacci-k, ikertzaileei eta zaharberritzaileei ikerketak, MIR zonaldera zabaltzea proposatu zien.

MIR-FTIR ekipoen erabilera aztertu baino lehenago, azken urteetan NIR zuntz optikoak erabili dituzten zenbait lan aipatuko ditugu. Magrini-k et al⁶⁷, 2013 urtean, Angeliko beatoaren San Pedro Martiriaren triptikoaren analisia egin zuen. Cheilakou-k et al⁶⁸, 2014 urtean, Kretako XIV. mendeko horma margoen pigmentuen determinazio egin zuen. Carlesi-k et al⁶⁹, 2013 urtean, Fernando Melani egileak, erabilitako materialak aztertu zituen eta Buti-k et al⁷⁰, 2013 urtean, kobre oinarria duten pigmentuak aztertu zituen. Amaitzeko, Monico-k et al⁷¹, 2013 urtean, Vincent van Gogh egilearen lanetan aurkitu daitezkeen berun kromato pigmentuen degradazioa aztertu zuen. Bibliografian NIR-FORS teknika erabili duten lan guztiak, atal honetan aztertzea ez dauka zentzu handirik eta hurrengo lerroetan MIR zonaldean egindako ikerketak sakonago aztertuko ditugu.

⁶⁶Bacci, M.; Casini, A.; Lotti, F.; Picollo, M.; Porcinai, S. “Near-infrared investigations of works of art” *Near Infrared Spectroscopy, Proceedings of the International Conference, 9th, Verona, Italy, June 13-18, 1999 (2000)*, 31-35.

⁶⁷Magrini, D., Bartolozzi, G., Bracci, S., Iannaccone, R., Marchiafava, V., Picollo, M. “The San Pietro Martire Triptych by Beato Angelico: materials characterization by means of integrated non-invasive spectroscopic measurements” *International Journal of Conservation Science* (2013), 4, 673-680

⁶⁸Cheilakou, E., Troullinos, M., Kouli, M. “Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS)” *Journal of Archaeological Science* (2014), 41, 541-555.

⁶⁹Carlesi, S., Bartolozzi, G., Cucci, C., Marchiafava, V., Picollo, M. “The artists' materials of Fernando Melani: A precursor of the Poor Art artistic movement in Italy” *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013), 104, 527-537.

⁷⁰Buti, D., Rosi, F., Brunetti, B. G., Miliani, C. “In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013), 405(8), 2699-2711.

⁷¹Monico, L., Janssens, K., Miliani, C., Van der Snickt, G., Brunetti, Brunetto, G., Cestelli Guidi, M., Radepon, M., Cotte, M. “Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods: Artificial Aging of Model Samples of Co-Precipitates of Lead Chromate and Lead Sulfate” *Analytical Chemistry* (2013), 85(2), 860-867.

Rosenzweig-ek et al⁷², 2006 urtean, MIR-FORS teknika, horma margoen ikerketarako erabili zuen. Aipatutako lanean, margoen gainazalean aurkitu zitezkeen degradazio produktuen garbiketarako, olio-ur mikro-emultsioen erabilera aztertu zuen. Nano- konposatu hauekin, margoen gainazalean zeuden geruza polimerikoen eliminazio selektiboa egitea lortu nahi zuen. Egindako laborategi esperimentuetan, kristalezko xafla batzuen gainean, mortairu eta “fresco” margoak simulatu zituen eta lau akriliko eta berniz polimerikoekin estali zituen. Ondoren, olio-ur mikro-emultsioen eraginkortasuna aztertzeko, hauek aplikatu baino lehenago eta ostean, MIR-FORS teknikarekin laginak neurtu zituen. Lortutako emaitzak ikusita, olio-ur mikro-emultsioen eraginkortasuna frogatu zuen.

Poli-k et al⁷³, 2009 urtean, ondare kulturalaren ikerketarako MIR-FORS teknikak aurkezten zituen desabantailak aztertu zituen. Analizatutako laginen propietateak izan zitzaizketen influentzia aztertzeko, hiru material mota aztertu zituen. Alde batetik, kalkareniten eta marmolen erantzuna aztertu zuen eta beste alde batetik, erretxina akriliko organikoak aztertu zituen. Aurreko lerroetan aipatu dugun bezala, material mota hauek FORS bidez neurtzen direnean, lortutako espektroetan, distortsio ugari ikusiko ditugu eta lan honetan, neurketa baldintza optimoak (neurketa distantzia, neurketa angelua) eta zuzenketa algoritmoen erabilera aztertu zituen. Aurreko lanean oinarrituz, Poli-k et al, 2011 urtean, egurrezko altzarietan aurkitzen ziren geruza organikoen determinaziorako MIR-FORS teknika erabili zuen. Aztertutako laginetan, erle argizaria, shellac, hidrogenutako erretxinak eta argizari mikro-kristalinoa determinatu zituen.

Ploeger-ek et al⁷⁴, 2011 urtean, artelan ezberdinetan aurkitzen ziren alkil konposatuen determinazioa MIR-FORS teknikarekin egin nahi izan zuen. Lanean irakurri dezakegunez, aztertutako laginen gainazalen propietateak jokatutako papera aipagarria izan zen. Gainazalaren zimurtasunak, islapen koefizienteak eta oinarrizko materialek, neurketak baldintzatu zituzten eta konposatu organikoen determinazioak egitea oso zaila zen. Aglutinatzailearen identifikazioa, karbonilo taldearen bandarekin eta CH₂ taldearen luzapen bandarekin egin zituen, baina laginetan aurkitzen ziren oinarrizko materialak eta betegarriak eragiten zituzten Reststrahlen efektuaren ondorioz, hauen identifikazio zehatza egitea ezinezkoa izan zen.

⁷²Rosenzweig, B.; Carretti, E.; Picollo, M.; Baglioni, P.; Dei, L. “Use of mid-infrared fiber-optic reflectance spectroscopy (FORS) to evaluate efficacy of nanostructured systems in wall painting conservation” *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2006), 83(4), 669-673

⁷³Poli, T., Elia, A., Chiantore, O. “Surface finishes and materials: fiber-optic reflectance spectroscopy (FORS) problems in cultural heritage diagnostics” *e-Preservation Science* (2009) 6, 174-179.

⁷⁴Ploeger, R., Chiantore, O., Scalarone, D., Poli, T. “Mid-infrared fiber-optic reflection spectroscopy (FORS) analysis of artists' alkyd paints on different supports” *Applied Spectroscopy* (2011), 65(4), 429-435.

Sessa-k et al⁷⁵, 2013 urtean, olio margolanetan aurkitu daitezkeen pigmentu urdinen detekzio muga, errepikakortasuna eta nahaste bitarren bereizketa MIR-FORS teknikarekin aztertu zituen. Proposatutako helburuak betetzeko, laborategian, ftalozianina, ultramarine urdina eta Prusiako urdinaren kantitate ezberdinak olioarekin nahastu zituen FORS bidez aztertzeko. Lanean, zehar, proposatutako helburuak bete zituzten baina lanean benetan interesgarria den atal bat aztertuko dugu. Aukeratutako hiru pigmentuak interes handikoak izan daitezke baina, bi konposatuk ez dute Reststrahlen efekturik erakusten eta hirugarrenak bai. Ultramarine urdina, sodio silikato ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) bat da eta islapen distortsioak aztertu ditugunean, argi gelditu zaigu in situ lortutako espektroetan Si-O bandaren inbertsioa ikusiko dugula. Baina, artikuluan ikusi dezakegun lehen irudiko c espektroan, ez da horrelakorik ikusten. Beraz, erakutsitako espektroa ulertzeko, bi azalpen aurkituko ditugu. Alde batetik, erabilitako FORS ekipoak islapen lauso purua detektatzea edo ultramarine urdinaren kontzentrazioa oso baxua izatea. Argitaratutako lana arretaz irakurtzean, honakoa irakurri dezakegu: "Ultramarine urdinaren kontzentrazioa, %12.1 baino baxuagoa izan behar da, 1013 cm^{-1} -tan dagoen banda erabili nahi badugu⁷⁵.

Aurrerago ikusiko dugunez, islapen lauso analisietan distortsioak alde batera utzi nahi baditugu bi aukera ditugu. Alde batetik, laginaren partikula tamaina txikitzea eta bestetik lagina KBr-an diluitzea. Bi prozedura hauekin, islapen lausoa laboratu dugu eta distortsio gabeko espektroak lortuko ditugu. Sessa-k, argitaratutako lanean, bigarren prozedura honen adibide garbia ikusi dezakegu. Ultramarine urdinaren kontzentrazioa jaistean distortsioak desagertu egiten dira. Aramendiak et al⁷⁶, argitaratutako lanean, gainazalaren zimurtasunaren eta sulfatoen kontzentrazio baxuen eraginez, lortutako espektroetan ez zen Reststrahlen efekturik ikusi. Sessa-k, lan honetan lortutako emaitzetan oinarrituz, 2014 urtean⁷⁷, MIR-FORS teknika eta aldagai anitzeko kalibrazioaren konbinazioa aztertu zituen.

⁷⁵Sessa, Clarimma; Bagan, Hector; Garcia, Jose Francisco. "Evaluation of MidIR fibre optic reflectance: Detection limit, reproducibility and binary mixture discrimination" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013), 115, 617-628

⁷⁶Aramendia, J, Gomez-Nubla, L, Arrizabalaga, I, Prieto-Taboada, N, Castro, K, Madariaga, J. M. "Multianalytical approach to study the dissolution process of weathering steel: The role of urban pollution" *Corrosion Science* (2013), 76, 154-162.

⁷⁷Sessa, C, Bagan, H, Garcia, J. F. "Influence of composition and roughness on the pigment mapping of paintings using mid-infrared fiber optics reflectance spectroscopy (mid-IR FORS) and multivariate calibration" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2014), 406(26), 6735-6747.

MIR-FORS teknika beste teknika analitikoekin konbinatu dituzten lan ugari aurkitu ditzakegu bibliografian. Bartolozzi-k et al⁷⁸, 2014 urtean, "La Caverna dell'Antimateria" (1958-1959) aztertu zuen FORS, GC-MS eta Raman espektroskopia erabiliz. Pallipurath-ek et al⁷⁹, 2014 urtean, pigmentuen eta aglutinatzaileen kontzentrazioa determinatzeko Raman eta FORS espektroskopiak erabili zituen. Magrini-k et al⁸⁰, 2013 urtean, Angeliko beatoaren San Pedro Martiriaren triptikoaren analisia, FORS eta XRF tekniken bidez egin zuen. Bi teknika hauek erabiliz, Melo-k et al⁸¹, Brasilen egur oinarrien egindako margolanak aztertu zituen eta azkenik, Delaney-k et al⁸², 2014 urtean, aurreko bi teknika eta irudi espektroskopia konbinatu zituen eskuizkribuetan aurkitzen ziren pigmentuen identifikaziorako.

Amaitzeko, Ondare kulturalaren ikerketarako, tesi lan honetan aztertu den eskuko infragorri ekipoa erabili duten ikertzaileak, oso gutxi izan dira eta argitaratutako lan gehienak gure taldeak argitaratu ditu. Bluemich-ek et al⁸³, Herculanon (Ponpeia) aurkitzen diren horma margoen in situ analisiak egiteko, eskuko DR-FTIR, NMR eta XRF ekipoa erabili zituen. Maguregui et al⁸⁴, 2012 urtean, Irazolak et al⁸⁵, 2012 urtean eta Venerandak et al⁸⁶, 2013

⁷⁸Bartolozzi. G, Cucci. C, Marchiafava. V, Masi. S, Picollo. M, Grifoni. E, Legnaioli. S, Lorenzetti. G, Pagnotta. S, Palleschi. V. "A multidisciplinary approach to the investigation of "La Caverna dell'Antimateria" (1958-1959) by Pinot Gallizio" *Heritage Science* (2014), 2, 29/1-29/28.

⁷⁹Pallipurath. A, Vofely. R.V; Skelton. J, Ricciardi. P, Bucklow. S, Elliott. S. "Estimating the concentrations of pigments and binders in lead-based paints using FT-Raman spectroscopy and principal component analysis" *Journal of Raman Spectroscopy* (2014), 45(11-12), 1272-1278.

⁸⁰Magrini. D, Bartolozzi. G, Bracci. S, Iannaccone. R, Marchiafava. V, Picollo. M. "The San Pietro Martire Triptych by Beato Angelico: materials characterization by means of integrated non-invasive spectroscopic measurements" *International Journal of Conservation Science* (2013), 4, 673-680.

⁸¹Melo. M. J, Otero. V, Vitorino. T, Araujo. R, Muralha. V. S. F, Lemos. A, Picollo. M. "A spectroscopic study of brazilwood paints in medieval books of hours" *Applied Spectroscopy* (2014), 68(4), 434-444.

⁸²Delaney. J. K, Ricciardi. P, Glinsman. L. D, Facini. M, Thoury. M, Palmer. M, de la Rie. E. R. "Use of imaging spectroscopy, fiber optic reflectance spectroscopy, and X-ray fluorescence to map and identify pigments in illuminated manuscripts" *Studies in Conservation* (2014), 59(2), 91-101.

⁸³Bluemich. B, Haber. A, Boardman. V, Souvorova. D, Ulrich. K, De Vita. A, Itin. B, Del Federico. E. "Mobile NMR, FTIR and XRF of ancient roman wall paintings and mosaics at Herculaneum" *Abstracts of Papers, 240th ACS National Meeting (Boston, MA, United States)* (2010) CHED-149.

⁸⁴Maguregui M; Knuutinen U; Trebolazabala J; Morillas H; Castro K; Martínez-Arkarazo I; Madariaga J M. "Use of in situ and confocal Raman spectroscopy to study the nature and distribution of carotenoids in brown patinas from a deteriorated wall painting in Marcus Lucretius House (Pompeii)" *Analytical and bioanalytical chemistry* (2012), 402(4), 1529-39,

⁸⁵Irazola. M, Olivares.M, Castro. K, Maguregui. M, Martínez-Arkarazo. I, Madariaga. J.M. "in situ Raman spectroscopy analysis combined with Raman and SEM-EDS imaging to assess the conservation state of 16th century wall paintings" *J. Raman Spectrosc.* (2012), 43, 1676–1684

urtean, horma margoak aztertzeo erabili zuten eta Hernanz-ek eta al⁸⁷, 2013 urtean margo prehistorikoak aztertzeo erabili zuen.

Azkenik, tesi lan honetan, seigarren, zazpigarren eta zortzigarren kapituluetan azaldutako diren lanak aipatu behar ditugu. Seigarren kapituluan, ondare kultureko laginetan, in situ DRIFT analisiak egiteko eskuko ekipoaren erabilgarritasuna aztertuko dugu eta sortu daitezkeen arazoei aurre egiteko metodologiak garatuko ditugu. Zazpigarren kapituluan, transmitantzia, ATR eta DR moduetan lortutako espektroak konparatuko dira eta in situ lortutako espektroen ebazpena egiteko, laborategian DR moduan lortutako espektroen erabilera aztertuko da. Amaitzeko, zortzigarren kapituluan, in situ lortutako espektroen ebazpena, PCA eta SIMCA eredu kimimetrokoen erabilera aztertu da.

⁸⁶ Veneranda. M, Irazola. M, Pitarch. A, Olivares. M, Iturregui. A, Castro. K, Madariaga. J. M. "In-situ and laboratory Raman analysis in the field of cultural heritage: the case of a mural painting" *Journal of Raman Spectroscopy* (2014), 45, 228–237.

⁸⁷Hernanz. A, Ruiz-López. J. F, Madariaga. J. M, Gavrilenko. E, Maguregui. M, Fdez-Ortiz de Vallejuelo. S, Martínez-Arkarazo. I, Alloza-Izquierdo. R, Baldellou-Martínez. V, Viñas-Vallverdú. R, Rubio i Mora. A, Pitarch. A, Giakoumak.A. "Spectroscopic characterisation of crusts interstratified with prehistoric paintings preserved in open-air rock art shelters" *Journal of Raman Spectroscopy* (2014), 45, 1236–1243.

5. Kapitulu

Varona familiaren dorrean aurkitutako XIX. mendeko Santa Isabel paper margotuaren pigmentuen identifikazioa: infragorri erdiko islapen lausoa eta infragorri urruneko espektroskopiaren konbinazioa

Tesiko kapitulu honek, XIX. mendeko Santa Isabel paper margotu baten pigmentuen identifikazioa nola burutu zen azalduko du. Artelanetan aurkitu daitezkeen pigmentuen identifikazioa egiteko, teknika analitiko desberdinak erabili daitezke eta tesi lan hau infragorri espektroskopiaren erabilera aztertzen duenez, gure helburua, infragorri espektroskopia soilik erabiltzea zen.

DR-MIR espektroskopiak, abantaila ugari aurkezten dituen arren, ondasun kulturalaren ikerketan ez da gehiegi erabili. Bibliografia falta hau ikusita eta laborategian DR modulua eskuragarri genuenez, pigmentuen determinazio modu horretan egitea erabaki genuen. Pigmentu ezorganikoak identifikatu behar genituzenez, teknika hau nahikoa ez izatea posible zen eta behar izan ezker, T-FIR teknikarekin konbinatzea erabaki genuen.

Kapituluan zehar ikusiko dugunez, DR-MIR teknikarekin pigmentu guztiak identifikatzea ezinezkoa izan zen. Oxido metaliko astunen bibrazio frekuentziak 400 cm^{-1} tik behera ikusten direnez¹, konposatu hauen determinazioa egiteko guztiz beharrezkoa izan zen infragorri urrunaren erabilera².

¹Kendix. E. L., Prati. S.; Mazzeo. R, Joseph. E; Sciutto. G, Fagnano. C. "Far infrared spectroscopy in the field of cultural heritage" *e-Preservation Science* (2010), 7, 8-13

²Kendix. E. L.; Prati. S, Joseph. E, Sciutto. G, Mazzeo. R. "ATR and transmission analysis of pigments by means of far infrared spectroscopy" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009), 394(4), 1023-1032

euskarri mota batzuk aukeratu behar zituzten eta ez da arraroa, harri euskarria edo egurra euskarri moduan erabiltzen dituzten artelanak aurkitzea.

Materialaren aukeraketa prozesua oso inportantea da eta artelanaren egonkortasuna baldintzatuko du. Kapitulu honetan, aztertutako paper margotua, XIX. mendekoa da eta bere kontserbazio egoera oso ona zen aurrerago ikusiko dugun bezala.

Prestakuntza geruza

Behin euskarria aukeratu dugunean eta geruza piktorikoa aplikatu baino lehenago, prestakuntza geruza bat aplikatzen ohi da. Geruza honen bitartez, gainazala leundu eta nahi diren efektuak lortzeko, beharrezkoak diren materialak erabiltzen dira. Normalean, geruza honetan, aglutinatzaileak eta pigmentu zuriak aplikatzen dira. Prestakuntza geruza hau, guztiz beharrezkoa izaten da geruza piktorikoa ondo atxikituta mantentzeko eta denborarekin ez askatzeko. Aurreko lerroan aipatutako pigmentu zuriak, igeltsua, kaltzio karbonatoa, zink zuria edo bario sulfatoa izan daitezke eta euskarriak beharrezkoa duen distira emango diote. Distira emateaz gain, geruza hau, euskarria eta geruza piktorikoaren arteko elkarrekintza saihestuko du.

Geruza piktorikoa

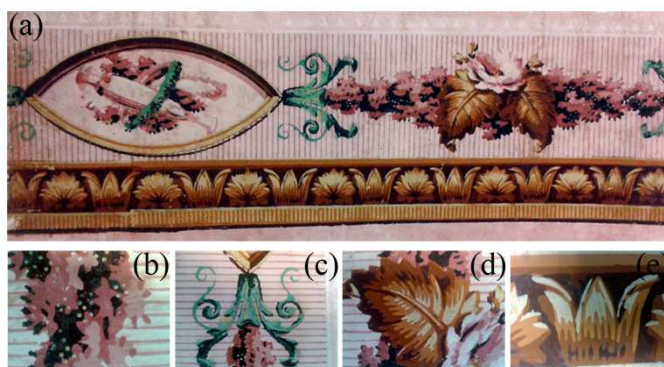
Geruza piktorikoak prestatzeko teknika desberdinak daude, baina orokorrean, pigmentuak aglutinatzaileekin nahasten dira eta prestakuntza geruzaren gainean aplikatzen dira. Aplikatutako geruzen kopuruaren arabera, artelanean lortutako koloreak intentsuagoak edo gardenagoak izango dira.

Babes geruza

Orokorrean, babes geruzetan erabiltzen diren materialak gardenak izaten dira eta geruza piktorikoa babesteko erabiltzen dira. Konposatu hauek oso egonkorak izaten dira eta artelana agente atmosferikoetatik (SO_x , NO_x ...) edo urraduretatik babesten dute. Denboraren poderioz, geruza hauek galtzen joaten dira eta artelan batean analisiak egiten direnean, normala da babes geruza mota desberdinak aurkitzea.

Aurreko kapituluan, ondare kulturalaren ikerketa eta infragorri espektroskopiaren egoera aztertu dugu eta argi gelditu da azken urteetan, pigmentuen determinaziorako, infragorri espektroskopiaren erabilera oso zabala izan dela eta lagin mota oso desberdinak aztertu direla.

Infragorri espektroskopiak aurkezten dituen aukera guztiak ikusita eta gure eskura izan genituen FTIR moduak kontuan izanda, 2. Irudiko a atalean ikusten dugun paper margotuaren karakterizazioa, DR-MIR eta T-FIR teknikak erabiliz egitea erabaki genuen. 2 irudiko b, c, d eta e ataletan paper margotuan aurkitzen ziren motiboen irudiak ikus ditzakegu eta aurrerago ikusiko dugun moduan, zonalde hauetan analisiak egin genituen erabilitako pigmentuak identifikatzeko.



2.Irudia. Santa Isabel paper margotua.

Pigmentuen determinazioa egiteko, MIR eta FIR zonaldeak erabili ditugu eta bi zonalde hauetan egindako ikerketak konparatzen baditugu, berehala ikusi dugu MIR zonaldean lan gehiago egin direla.

Infragorri urruna, pigmentuen determinaziorako erabili duten ikertzaileak, oso gutxi izan dira eta erabilitako metodologiak oso antzekoak izan dira. Kendix-ek et al⁴, FIR zonaldean, pigmentuen determinazioak egiteko bi metodologia konparatu zituen. Lan horretan, ATR-FIR eta T-FIR tekniken arteko desberdintasunak aztertu zituen eta biak erabili zitezkeela ondorioztatu zuen. ATR neurketak egiteko, diamantezko kristala zuen ATR modulua erabili zuen eta transmitantzia analisiak egiteko, polietilenoazko dilistak prestatu zituen.

Lan honetan egindako T-FIR analisiak Kendix-ek et al⁵, proposatutako prozedura jarraituz egin ziren eta atal esperimentalean, zehatz mehatz jarraitu beharreko prozedura irakurri dezakegu.

5.2. Emaitzak

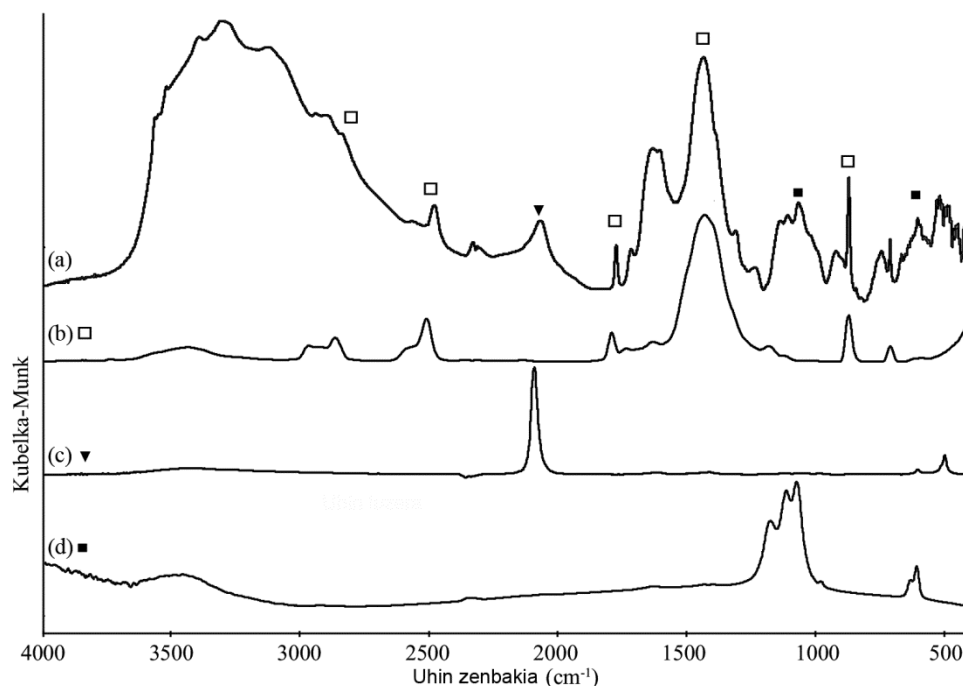
Atal honen hasieran, Santa Isabel paper margotuan infragorri espektroskopia erabiliz lortutako emaitzak aztertuko ditugu. Bigarren atal batean, T-FIR eta DR-MIR teknikekin lortutako emaitzak, XRF eta Raman bidez balioztatuko dira.

5.2.1. Urdina

Paper margotuaren karakterizazioa urdin koloretik hasi genuen. Bigarren irudiaren c atalean ikus daitekeen bezala, urdin kolorea bi tonu desberdinetan erabili zen. Zonalde urdinetatik laginak hartu genituen eta hirugarren irudian, zonalde urdin iluneko laginarekin lortutako DR espektroa ikus dezakegu.

⁴Kendix. E. L, Prati. Silvia, Joseph. E, Scitutto. G, Mazzeo. R. "ATR and transmission analysis of pigments by means of far infrared spectroscopy" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009), 394(4), 1023-1032.

⁵Kendix. E, Moscardi. G, Mazzeo. R, Baraldi. P, Prati. S, Joseph. E, Capelli. S. "Far infrared and Raman spectroscopy analysis of inorganic pigments" *Journal of Raman Spectroscopy* (2008), 39(8), 1104-1112.



3. Irudia. a) Santa Isabel paper margotuaren zonalde urdin ilunetik hartutako laginaren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean b) kaltzio karbonato estandarraren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean (\square) c) Prusiako urdina estandarraren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean (\blacktriangledown) eta d) Bario sulfato estandarraren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean (\blacksquare).

Urdin iluneko laginarekin lortutako espektroa ikusita, kolore urdina konposatu desberdinen nahaste bat zela ondorioztatu genuen. Laginean, kaltzio karbonatoa (CaCO_3) and bario sulfatoa (BaSO_4) determinatu ziren. Kaltzio karbonatoa, 711, 873 eta 1434 cm^{-1} -tan ikusten diren banda primarioak eta 1794, 2514 eta 2868 cm^{-1} -tan ikusten diren konbinazio banden bidez identifikatu zen. Bario sulfatoa, 1078 eta 611 cm^{-1} -tan ikus daitezkeen bi banden bidez determinatu zen. Espektroaren erdialdean, Prusiako urdinaren bereizgarria den, hexazianoferrato ioiaren C-N luzapen bibrazioa 2094 cm^{-1} -tan ikus dezakegu⁶. Prusiako urdina, Diesbach-ek 1704 urtean sintetizatu zuen. Pigmentu honen historia aztertzen badugu, garaiaren eta zonaldearen arabera izen desberdinak izan dituela ikusiko dugu. Prusiako urdina, Berlin urdina, Minori urdina edo Txinatar urdina bezala ere ezagutzen da.

Aztertutako lagin urdinean, bario sulfatoa aurkitu genuen eta betegarri bezala edo prestakuntza geruzan erabili zela pentsatu genuen. Egindako analisiekin, bere erabilera eta

⁶Castro. K, Perez-Alonso. M, Rodriguez-Laso. M. D, Madariaga. J. M. "Raman fiber optic approach to artwork dating" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2004), 60A, (12), 2919-2924

kokapena zehazteko ez ginen gai izan, baina bibliografia aztertu ostean, gauzak argiago geratu ziren. Gure ikerketa taldeak, Santa Isabel margotuetan erabilitako materialak aztertu zituen aurreko lan batean, bario sulfatoaren erabilera eta kokapena determinatu zuen. Lan horretan egindako Raman eta XRF analisiekin, bario sulfatoa, prestakuntza geruzan erabili zutela ondorioztatu zuten. Castrok et al⁷, ikertzailearen arabera, geruza piktorikoaren azpian, bario sulfatozko geruza bat aplikatu zen, kolore zuria eta beharrezkoa zen distira lortzeko. Beraz, badirudi paper margotu honetan, bario sulfatoa, prestakuntza geruzan erabili zela baita ere.

Aurkitutako kaltzio karbonatorekin gauza bera gertatzen zen, urdin kolorean egindako analisi guztietan, kaltzio karbonatoa identifikatu genuen eta bere kokapena eta erabilera zehaztea oso zaila zen.

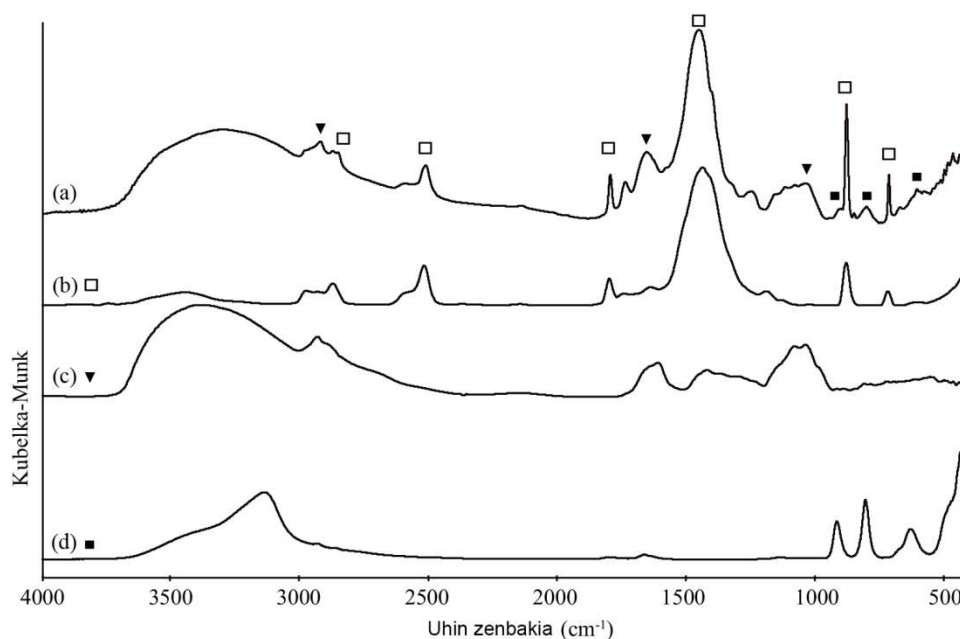
Azkenik, urdin argi zonaldeetan laginak hartu genituen DR moduan aztertzeko eta lortutako emaitzak, urdin ilunean lortutakoen berdinak izan ziren, beraz, kolore argiak lortzeko kaltzio karbonatoa erabiltzen zuten. Bibliografia aztertuta eta egindako analisiekin, kaltzio karbonatoa, pigmentuetan betegarri moduan erabili zela ondorioztatu genuen.

Amaitzeko, kolore urdinean ez genituen FIR analisirik egin, kolore urdinaren konposizioa azalduta baitzegoen.

5.2.2. Horia

Kolore horia, paper margotuaren erdiko loreetan erabili zen eta 4. Irudiko d atalean lortutako espektroa ikusi dezakegu. Kasu honetan, laginak biltzean prestakuntza geruzatik materialik hartu ez zenez, lagin horiarekin lortutako espektroetan ez zen bario sulfatoa identifikatu. Kaltzio karbonatoa betegarri bezala erabili zenez, kasu honetan ere identifikatu genuen.

⁷Castro, K, Rodriguez-Laso, M. D, Fernandez, L. A, Madariaga, J. M. "Fourier transform Raman spectroscopic study of pigments present in decorative wallpapers of the middle nineteenth century from the Santa Isabel factory (Vitoria, Basque Country, Spain)" *Journal of Raman Spectroscopy* (2002), 33 (1), 17-25.



4. Irudia. a) Santa Isabel paper margotuaren zonalde horitik hartutako laginaren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean b) kaltzio karbonato estandarraren DR espektroa (\square) c) Goma Arabigoa estandarraren DR espektroa (\blacktriangledown) eta d) Burdin oxihidroxidoa ($\alpha\text{-FeOOH}$) estandarraren DR espektroak (\blacksquare).

Lagin horitik lortutako espektroan, 1000-1200 cm^{-1} tartean ikusten den banda zabala, goma Arabigoaren presentziarekin erlazionatua egon zitekeen. Goma Arabigoaren espektro estandarra (c espektroa) eta laginaren espektroa (a espektroa) konparatzen baditugu, lau banden (3400, 2928, 1600 eta 1033 cm^{-1}) gainjartzea ikus dezakegu. Aipatutako lehenengo hiru bandak, oso ondo gainjartzen dira, baina 1000 cm^{-1} inguruan ikusten den banda oso zabala zenez, beste konposatu batekin edo batzuekin erlazionatua egon zitekeen. Ondorioz, goma Arabigoaren presentzia argi ez genuenez, honen identifikazioa egiteko, beste metodologia bat jarraitu genuen.

Goma Arabigoaren presentzia konfirmatzeko, hori koloretik zenbait lagin hartu eta ultrasoiu baina batean 15 minutuz uretan erauzi genituen. Lortutako laginak, 45 μm -ko iragazkiekin iragazi eta ondoren labean sikatu ziren. Azkenik, lortutako hondakinak, KBr-arekin nahastu eta DR moduan neurtu ziren. Erauzketa honen helburua laginean zeuden konposatuen banaketa zen. Hau konfirmatzeko, iragazi aurretik eta ostean lortutako erauzien analisia egin zen eta matematikoki kaltzio karbonatoaren eta goma arabigoaren batuketa egin zen. Lortutako emaitzak aztertzean, argi zegoen iragazi gabeko erauzian, kaltzio

karbonatoa eta goma Arabigo genituela. Ondoren, iragazitako erauzia neurtu genuen eta goma Arabigoren espektroa identifikatu genuen. Beraz, Sarmiento-k et al⁸, proposatutako metodologia jarraitu genuen baina aldaera txiki batzuekin. Sarmiento-k proposatutako metodologian, KBr dilistak prestatu behar ziren eta guk, DR modua erabiltzea erabaki genuen, errazagoa eta azkarragoa zelako.

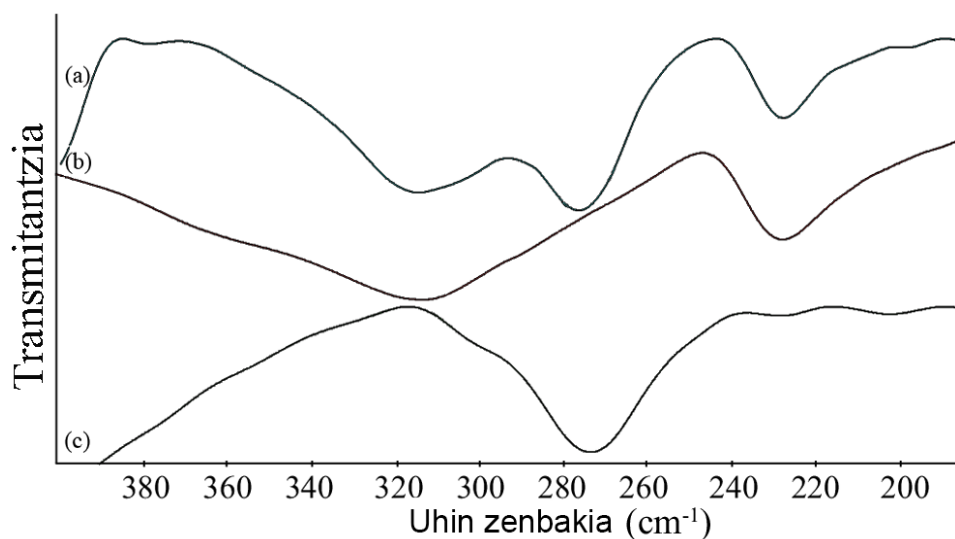
Pigmentuen identifikaziora bueltatuz, erabilitako pigmentu horia, Kremer etxeko "Mars yellow 48000" burdin oxidoa zela erabaki genuen. Mars pigmentu mota hauek, burdin oxido desberdinez osatuta egoten dira, aipagarrienak, goetita (α -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), hematita (α - Fe_2O_3) magemita (γ - Fe_2O_3) edo lepidokrozita (γ -FeOOH) izango lirateke⁹. Burdin oxido hauek, matrize material desberdinekin nahasten dira lortu nahi diren koloreen edo propietateen arabera. Matrize material erabilienak, kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), kaltzio sulfato dihidratatua ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), talkoa ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), kaltzita (CaCO_3) eta kuartzoa (SiO_2) izaten ohi dira. Aztertutako lagin horian, hidrataturiko alfa faseko burdin oxihidroxidoa (α -FeOOH) determinatu zen. Burdin konposatu honek, lau absortzio banda bereizgarri ditu 3129, 910, 798 and 623 cm^{-1} -tan. Goetitak, lagin horian zuen kontzentrazio baxuaren eraginez, laborategian DR moduan lortutako espektroa eta Goetita estandarren espektroa konparatzean, bi banden gainjartzea besterik ez genuen ikusten. Beraz, goetitaren identifikazioa 910 eta 798 cm^{-1} -tan dauden bandekin egin genuen.

Goetita burdin oxihidroxidoaren presentzia konfirmatzeko, zonalde horitik lagin bat batu zen eta FIR zonaldean, Kendix-ek et al¹⁰, proposatutako metodologia jarraituz analizatu zen. Lagin horiaren analisitik lortutako espektroa 5 irudian ikusi dezakegu.

⁸Sarmiento. A, Perez-Alonso. M, Olivares. M, Castro. K, Martinez-Arkarazo. I, Fernandez. L. A, Madariaga. J. M. "Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011), 399 (10), 3601-3611.

⁹Montagner. C, Sanches. Diogo, Pedroso. J, Melo. M. J, Vilarigues. M. "Ochres and earths: Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013), 103, 409-416.

¹⁰Kendix. E. L, Prati. S, Joseph. E, Sciutto. G, Mazzeo. R. "ATR and transmission analysis of pigments by means of far infrared spectroscopy" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009), 394(4), 1023-1032.



5. Irudia. a) Santa Isabel paper margotutik hartutako lagin horiaren T-FIR espektroa 400-175 cm^{-1} tartean b) Kaltzio karbonato estandarraren T-FIR espektroa 400-175 cm^{-1} tartean c) Goetita burdin oxihidroxidoa ($\alpha\text{-FeOOH}$) estandarraren T-FIR espektroa 400-175 cm^{-1} tartean.

Atal esperimentalean azaldu den bezala, 0.5-1.5 mg lagin eta 70 mg polietileno nahastu genituen polietilenoazko dilista prestatzeko. Infragorri urrunean, polietilenoak bi banda aurkezten ditu. Lehenengoa 540 cm^{-1} eta bigarrena 73 cm^{-1} -tan¹¹. Bi banda hauek sortu zitzaketen arazoak ikusita, gure laginak 400-175 cm^{-1} tartean aztertzea erabaki genuen.

Lagin horiarekin, FIR analitik lortutako espektroa aztertzen badugu, hiru banda ikusiko ditugu. Lehenengoa 314 cm^{-1} , bigarrena 273 cm^{-1} eta hirugarrena 225 cm^{-1} -tan. Aipatu ditugun lehenengo eta hirugarren bandak, kaltzio karbonatoaren presentziarekin erlazionatuta daude eta bigarrena goetitarekin, 5. Irudian ikus daitekeen moduan.

Bibliografiari dagokionez, Goetitak uhin luzera baxuetan, hurrengo bandak erakusten ditu¹²: 615–640 cm^{-1} (sare bibrazioak), 449–465 cm^{-1} (sare bibrazioak), 397–409 cm^{-1} (Fe-O bibrazioa) eta banda oso intentsua 263–270 cm^{-1} . Aipatu diren banda hauek, lagin horiarekin lortutako espektroarekin konparatzean badugu, 273 cm^{-1} -ko banda bakarrik gainjartzen dela ikusiko dugu.

¹¹Kendix. E, Moscardi. G, Mazzeo. R, Baraldi. P, Prati. S, Joseph. E, Capelli. S. "Far infrared and Raman spectroscopy analysis of inorganic pigments" *Journal of Raman Spectroscopy* (2008), 39(8), 1104-1112.

¹²Vahur. S, Teearu. A, Leito. I. "ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550-230 cm^{-1} for identification of inorganic pigments" *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* (2010), 75(3), 1061-72

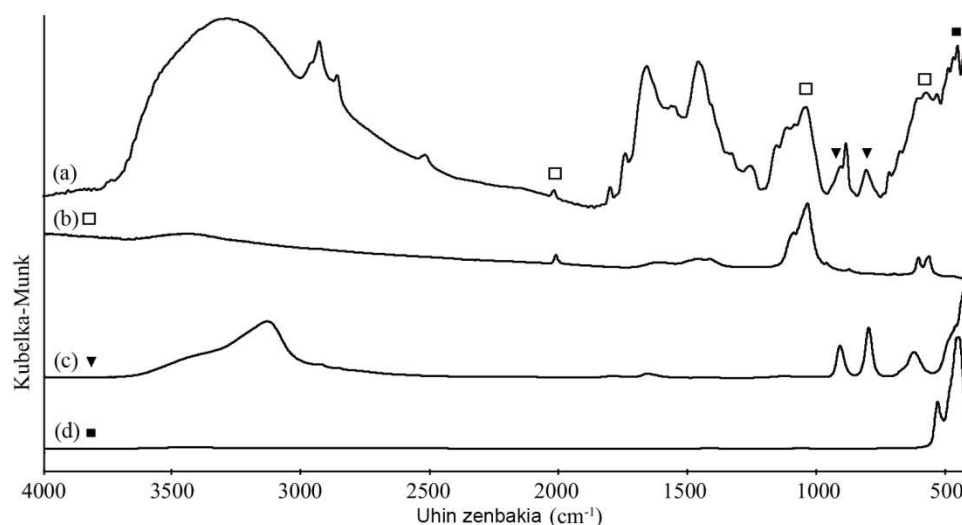
FIR zonaldean ikusitako banda bakar honekin eta MIR zonaldean ikusitako bi bandekin, goetitaren presentzia konfirmatu genuen. Amaitzeko, kolore horian, DR-MIR eta T-FIR teknikekin lortutako emaitzak konparagarriak izan ziren eta bibliografiarekin bat zetozen, beraz kolore horia, goetita eta kaltzita nahasten prestatu zela konfirmatu genuen.

5.2.3. Marroia

Santa Isabel paper margotuan ikusi dezakegun bezala, marroi kolorea 2 irudiko e ataleko apaingarrietan ikusi daiteke. Lagin marroiarekin lortutako DR espektroa 6 irudian ikus dezakegu. Kasu honetan, aurreko analisietan gertatu zen bezala, kaltzitzen presentzia determinatu zen. Hori kolorean, 3400, 2928 eta 1600 cm^{-1} uhin luzeratan ikusten diren bandak, goma Arabigoren presentzia determinatzeko erabili ziren. Espektroaren 1000-1200 cm^{-1} zonaldean ikusten zen banda zabala aztertzean, bi konposatuen nahastea izango genuela pentsatu genuen. Banda zabal hori ebazteko, lehenik eta behin, pigmentu beltzak aztertzea erabaki genuen. Marfil beltzaren ($\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)¹³ estandarra eta marroi koloretik lortutako espektroa alderatzean, 2013, 1089 eta 1035 cm^{-1} -tan zeuden bandak gainjartzen zirela ikusi genuen. Hau ikusita 1000-1200 cm^{-1} tartea, goma Arabigoa eta marfil beltzaren nahastearekin azaltzea lortu genuen.

Analizatutako lagin marroian, berriz ere, 910 and 798 cm^{-1} -tan bi banda ikusi genituen. Kasu honetan ere, kolore horian gertatu zen bezala, hidrataturiko burdin oxidoaren alfa fasea ($\alpha\text{-FeOOH}$) identifikatu genuen.

¹³Akyuz. S; Akyuz. T; Emre. G, Gulec. A, Basaran. S. "Pigment analyses of a portrait and paint box of Turkish artist Feyhaman Duran (1886-1970): The EDXRF, FT-IR and micro Raman spectroscopic studies" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2012), 89, 74-81



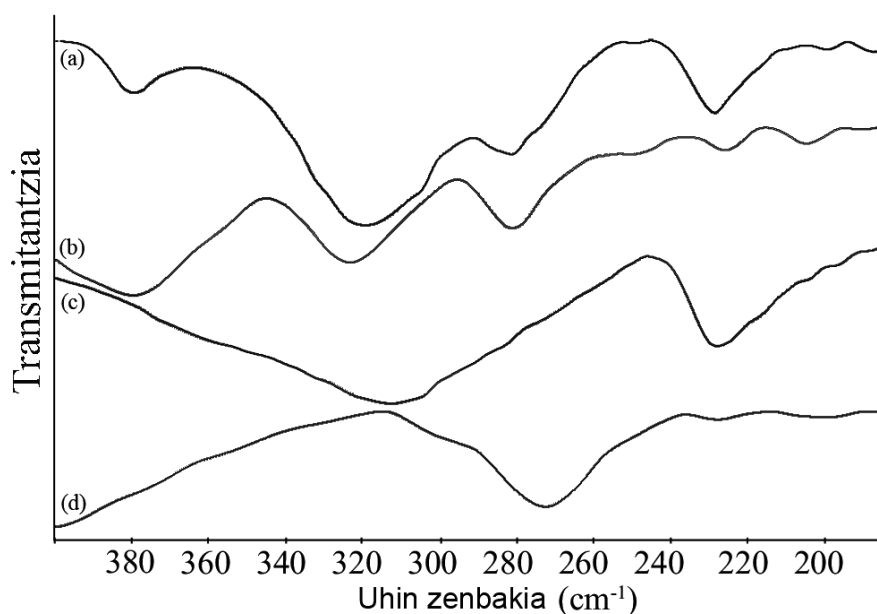
6. Irudia. a) Santa Isabel paper margotuaren zonalde marroitik hartutako laginaren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean b) Marfilezko beltza estandarraren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean (\square) c) Burdin oxihidroxidoa ($\alpha\text{-FeOOH}$) estandarraren DR espektroak 4000-400 cm^{-1} tartean (\blacktriangledown) eta d) Minio estandarraren DR espektroak 4000-400 cm^{-1} tartean (\blacksquare).

Beraz, bazirudien kolore marroia, goetita eta marfil beltza pigmentuak nahasten lortu zutela, baina 7 irudiko espektroan, 530 cm^{-1} inguruan banda intentsu bat ikusi dezakegu. Absortzio banda honek, minioaren presentzia konfirmatu zezakeen, baina pigmentuaren identifikazioa zehatza egitea ezinezkoa zen. Hau ikusita, bibliografia berriro aztertu genuen eta Castrok et al¹⁴, Santa Isabel paper margotuak aztertu zituenean, minioa (Pb_3O_4) determinatu zuela ikusi genuen. Castro et al, argitaratutako lanean, minioa kolore gorriak eta arrosak eratzeko erabili zela determinatu zuen. Baina kolore marroiak aztertu ez zituenez, minioaren presentzia beste teknika batekin determinatzea erabaki genuen.

Minioaren presentzia gure paper margotuan konfirmatzeko, T-FIR analisiak egin genituen eta marroi koloreko laginarekin lortutako espektroa 7 irudian ikusi dezakegu. Marroi koloreko laginarekin lortutako T-FIR espektroa, aurreko kasuan lortutakoarekin alderatuz konplexuagoa zen eta ebazpena egitea ez zen erraza izan.

¹⁴Castro, K, Rodriguez-Laso, M. D, Fernandez, L. A, Madariaga, J. M. "Fourier transform Raman spectroscopic study of pigments present in decorative wallpapers of the middle nineteenth century from the Santa Isabel factory (Vitoria, Basque Country, Spain)" *Journal of Raman Spectroscopy* (2002), 33 (1), 17-25.

T-FIR espektroan, 380, 323 eta 281 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak, minioa determinatzeko erabili ziren. 225 cm^{-1} -tan dagoen banda eta 314 cm^{-1} inguruan ikus daitekeen sorbalda, kaltzio karbonatoa identifikatzeko erabili ziren eta azkenik, kolore horian egin den bezala, 270-275 cm^{-1} tartean dagoen banda, goetita determinatzeko erabili zen.

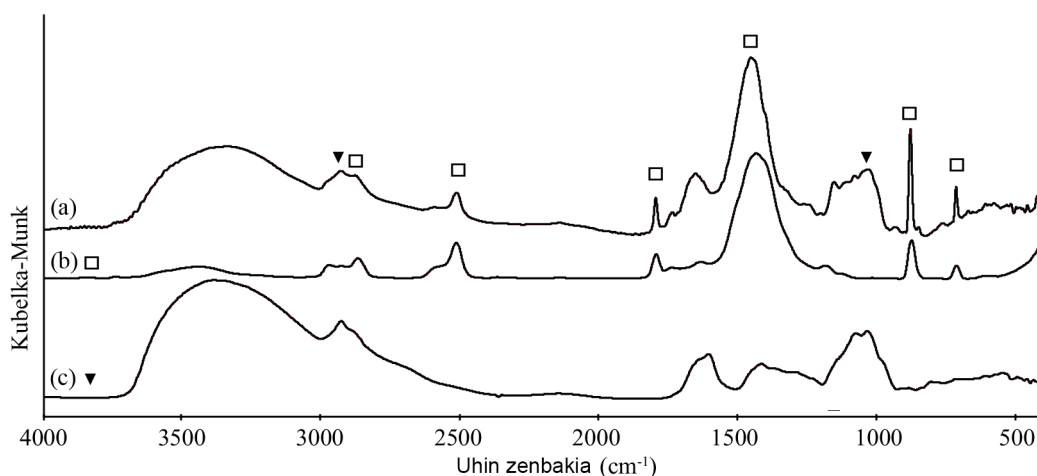


7.Irudia. a) Santa Isabel paper margotutik hartutako lagin marroiaren T-FIR espektroa 400-175 cm^{-1} tartean b) Minio (Pb_3O_4) estandarraren T-FIR espektroa 400-175 cm^{-1} tartean c) Kaltzio karbonato estandarraren T-FIR espektroa 400-175 cm^{-1} tartean eta d) Goetita burdin oxihidroxidoa ($\alpha\text{-FeOOH}$) estandarraren T-FIR espektroa 400-175 cm^{-1} tartean

Amaitzeko, DR-MIR eta T-FIR teknikekin lortutako emaitzak konparagarriak izan ziren eta marroi kolorearen eraketa ulertzeko gai izan ginen. Beraz, marroi kolorea, goetita, minioa, kaltzio karbonatoa eta marfil beltza nahasten lortu zuten, nahiz eta marfil beltza T-FIR analisisetan determinatu ez genuen.

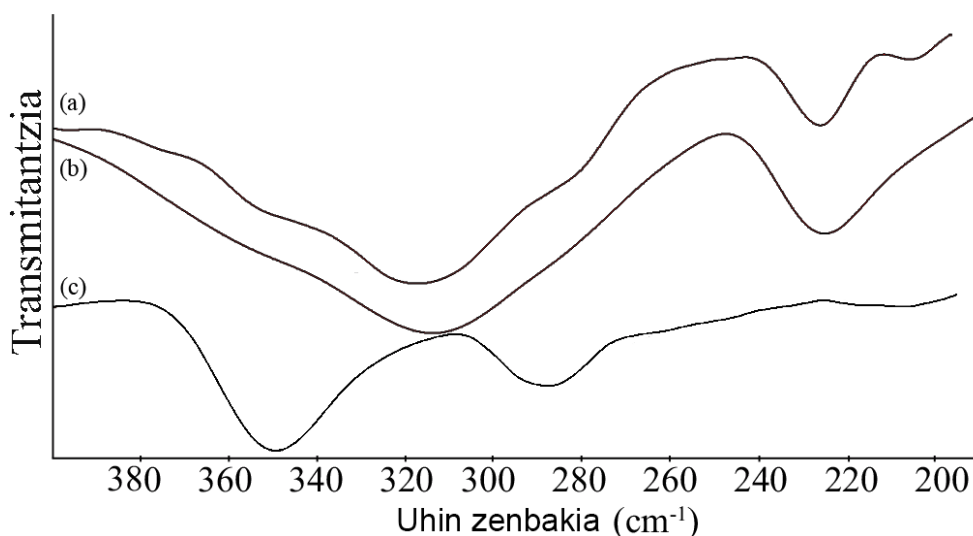
5.2.4. Arrosa

DR-MIR teknikarekin, 2 irudiko b atalean ikusi daitekeen kolore arrosa aztertu genuen eta lortutako espektroa 8 irudian ikusi dezakegu. Aurreko analisietan gertatu den bezala, kaltzio karbonatoa, 873, 1434, 1794, 2514 eta 2868 cm^{-1} -tan ikusten diren bandekin identifikatu zen. Goma Arabigoa determinatzeko, berriz, 3400, 2928 eta 1600 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak erabili ziren. Identifikatutako konposatuak ikusita, ez genuen argi, zer pigmentuk ematen zion kolore arrosa laginari. Argi zegoen minioa ez zela, 500 cm^{-1} inguruan bandarik ikusten ez zelako. Beraz, arrosa kolorea lortzeko, 400 cm^{-1} azpitik seinalea ematen zuen pigmentu bat erabili zutela pentsatu genuen. Teoria hau konfirmatzeko, arrosa koloreko lagin bat T-FIR teknikarekin neurtu zen eta lortutako espektroa 9 irudian ikusi dezakegu.



8. Irudia. a) Santa Isabel paper margotuaren zonalde arrosatik hartutako laginaren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean b) Kaltzio karbonatoaren estandarraren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean (□) eta c) Goma Arabigoa estandarraren DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean (▼)

Infragorri urrunean egindako analisisian, kaltzio karbonatoaren presentzia, 314 eta 225 cm^{-1} -tan ikusten diren bandekin konfirmatu zen. 9 irudiko a espektroa aztertzen badugu, 343 and 282 cm^{-1} -tan ikusten diren bi banda horiek, bermiloia determinatzeko erabili ziren.



9. Irudia. a) Santa Isabel paper margotutik hartutako lagin arrosaren T-FIR espektroa $400\text{-}175\text{ cm}^{-1}$ tartean b) Kaltzio karbonato estandarraren T-FIR espektroa $400\text{-}175\text{ cm}^{-1}$ tartean c) Bermiloia (HgS) estandarraren T-FIR espektroa $400\text{-}175\text{ cm}^{-1}$ tartean

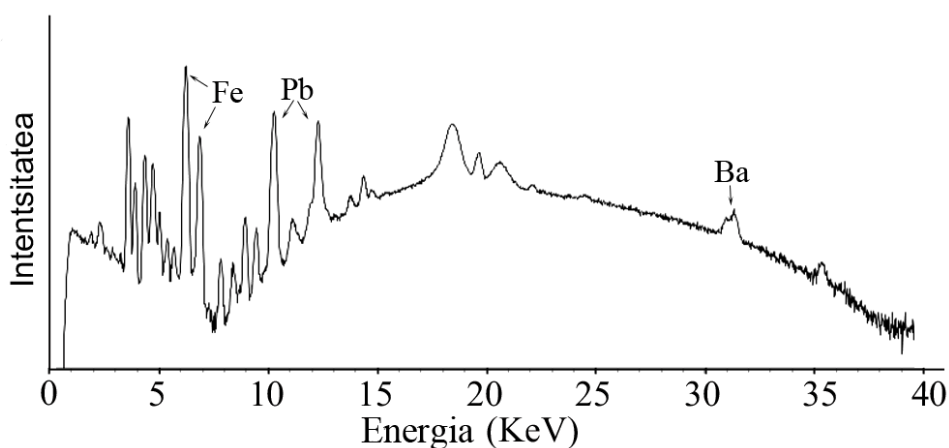
Artelanen analisirako, FIR espektroskopia erabiltzen dugunean, kontu handia izan behar dugu laginean aurkitu daitezkeen betegarriekin. Aztertutako paper margotuan erabili den betegarria, kaltzio karbonatoa izan da eta 9 irudiko b espektroan ikusten den bezala, 300 cm^{-1} inguruan banda oso zabala aurkezten du. Banda zabal honek, identifikatu nahi diren pigmentuen bibrazioak estaldu ditzake. Aztergai izan den kolore arrosan, bermiloi pigmenturen kontzentrazioa altua zen eta zorionez, 300 cm^{-1} inguruan dagoen kaltzio karbonatoaren banda zabal horretan bi sorbalda ikusteko gai izan ginen.

Amaitzeko, kasu honetan ere lortutako emaitzak bat datoz argitaratutako literaturarekin eta kolore arrosa, bermiloia eta kaltzio karbonatoa nahasten prestatu zela ondorioztatu genuen.

5.3. Raman espektroskopia eta XRF bidezko balioztapena

DR-MIR eta T-FIR bidez lortutako emaitzak balioztatzeko, Raman eta XRF neurketak egin genituen. Lehenik eta behin, bario sulfatoaren eginkizuna eta presentzia konfirmatu genuen.

Raman eta XRF analisietan, bario sulfatoaren presentzia paper guztian zehar detektatu zen. Raman bidez egindako analisietan, bario sulfatoa, 986 cm^{-1} -tan dagoen bandaren bidez identifikatu zen¹⁵. Paperean zehar egindako XRF analisietan, bario, 32,19 eta 31,81 keV-tan ikusten diren banden bidez identifikatu zen¹⁶. Adibide moduan, 10 irudian, kolore marroian egindako XRF analisi batetik lortutako espektroa ikusi dezakegu.



10.Irudia. a) Santa Isabel paper margotuko zonalde marroian egindako XRF analisitik lortutako espektroa.

Kolore marroian egindako XRF analisisian, burdina, beruna eta barioa identifikatu ziren, 10 irudian ikusten den bezala. Raman eta XRF bidez lortutako emaitzak bat datoz DR-MIR eta T-FIR bidez lortutakoekin eta beraz, bario sulfatoaren erabilera konfirmatua gelditu zen.

¹⁵Castro. K, Perez-Alonso. M, Rodriguez-Laso. M. D, Madariaga. J. M. "Raman fiber optic approach to artwork dating" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2004), 60A, (12), 2919-2924.

¹⁶Castro. K, Pessanha. S, Proietti. N, Princi. E, Capitani. D, Carvalho. M. L, Madariaga. J. M. "Noninvasive and nondestructive NMR, Raman and XRF analysis of a Blaeu colored map from the seventeenth century" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2008), 391, (1), 433-441.

Atal honetan, DR-MIR eta T-FIR analisisetan erabilitako estruktura jarraituko da eta lortutako emaitzak kolorearen arabera sailkatuko dira.

Zonalde urdin ilunetan, Prusiako urdinaren bereizgarria diren hexazianoferrato ioiaren C-N loturaren, hiru bibratio banda 278, 540 and 2156 cm^{-1} -tan detektatu genituen¹⁷. Urdin argiko zonaldeetan, Prusiako urdina detektatzeaz gain, kaltzio karbonatoaren presentzia konfirmatu genuen 1085 cm^{-1} -tan ikusten den bandarekin.

Arrosa koloreko zonaldeetan egindako Raman analisisetan kaltzio karbonatoa (1085 cm^{-1}) eta bermiloia determinatu ziren. Bermiloia determinazioa, 254, 284 and 343 cm^{-1} -tan ikusten diren banden bidez egin zen¹⁸ eta lortutako espektroa 11 irudiko b atalean ikusi dezakegu.

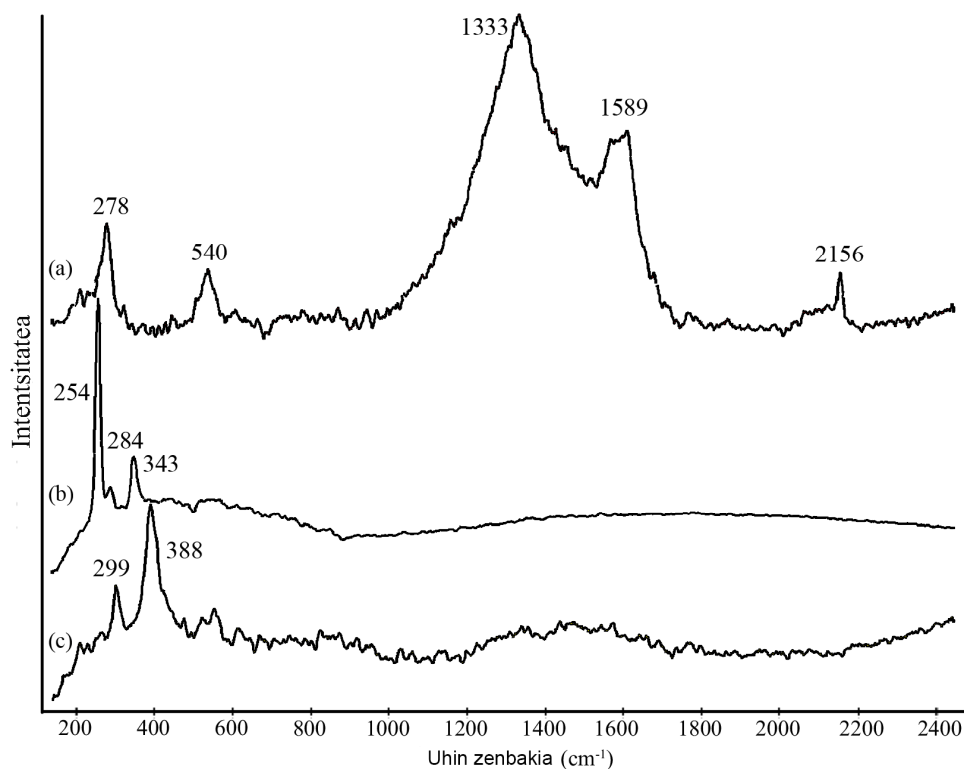
Hori koloreko zonaldeetan egindako Raman analisisetan, kolore horietan betegarri bezala erabiltzen den kaltzio karbonatoa (1085 cm^{-1}) eta hidrataturiko burdin oxidoa (goetita, α -FeOOH) detektatu ziren. Burdin oxidoaren artean, arruntenak, goetita (245, 299, 388, 415, 477 eta 549 cm^{-1}), hematita (225, 291, 406, 494, 606 and 1300 cm^{-1}) eta magnetita (banda zabala 660 cm^{-1}) dira¹⁹. Aztertutako paper margotuan, 299 eta 388 cm^{-1} -tan dauden bandak erabiliz, goetita identifikatu genuen 11 irudiko c espektroan ikusten den moduan.

Marroi koloreko zonaldeetan, kaltzio karbonatoa (1085 cm^{-1}), goetita (299 eta 388 cm^{-1}), marfil beltza eta minioa identifikatu ziren. Marfil beltza determinatzeko, tipikoak diren 1300 eta 1600 cm^{-1} -tan agertzen diren banda zabalak erabili ziren eta minioa identifikatzeko, 390 eta 548 cm^{-1} -tan ikusten direnak. Beraz, Raman analisiak egin ondoren, argi genuen marroi kolorea, goetita, marfil beltza, minio eta kaltzio karbonatoa nahasten prestatu zutela.

¹⁷Castro. K, Vandenabeele. P, Rodriguez-Laso. M. D, Moens. L, Madariaga. J. M. "Micro-Raman analysis of colored lithographs" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2004), 379 (4), 674-683.

¹⁸Castro. K, Perez-Alonso. M, Rodriguez-Laso. M. D, Madariaga. J. M. "Pigment analysis of a wallpaper from the early 19th century: Les Monuments de Paris" *Journal of Raman Spectroscopy* (2004),35(8/9), 704-709

¹⁹Maguregui. M, Knuutinen. U, Castro. K, Madariaga.J.M. "Raman spectroscopy as a tool to diagnose the impact and conservation state of Pompeian second and fourth style wall paintings exposed to diverse environments (House of Marcus Lucretius)" *Journal of Raman Spectroscopy* (2010), 41, (11), 1110-1119



11. Irudia. a) Santa Isabel paper margotuaren zonalde urdin ilunean lortutako Raman espektroa 100-2500 cm^{-1} tartean b) Santa Isabel paper margotuaren zonalde arrosan lortutako Raman espektroa 100-2500 cm^{-1} tartean c) Santa Isabel paper margotuaren zonalde horian lortutako Raman espektroa 100-2500 cm^{-1} tartean.

Paper margotuetan zehar egindako XRF analisisetan, kaltzioa, sufrea, burdina, titanioa, beruna eta barria detektatu ziren. Beraz, XRF analisisetan lortutako emaitzak bat datoz DR-MIR eta T-FIR teknikak erabiliz lortutakoekin eta infragorri espektroskopiarekin lortutako emaitzak, balioztatuta geratu ziren.

5.4. Ondorioak

Lan honetan, artelanetan dauden pigmentuen determinazioak egiteko DR-MIR eta T-FIR tekniken konbinazioa aztertu dugu. Aztertu den bibliografian, islapen lausoa edo transmitantzia moduak erabiltzen dituzten lanak aztertu ditugu, baina ez ditugu bi moduen

konbinazioa proposatzen zuen lanik aurkitu. Lan honetatik argitaratutako artikuluan, bi teknika hauen konbinazioa proposatu zen lehen aldiz.

Lanean zehar, DR-MIR eta T-FIR analisiak dituzten abantailak eta desabantailak aztertu ditugu. DR moduan egindako neurketetan, gaintonoen eta konbinazio banden intentsitateak gora egiten zuten eta honen ondorioz, lortutako espektroen ebazpena era errazago batean egitea lortu genuen. Aztertu ziren DR-MIR espektroetan, banda oso zabalen ebazpena benetan zaila izan zen. Aztertu ziren laginetan, $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ tartean, konposatu desberdinen nahasteak izan genituen. Tarte horretan, goma Arabigoa, berun sulfatoa edo marfil beltza aurkitu genituen eta konposatu bakoitzaren identifikazio zehatza egiteko, teknika desberdinak erabili behar izan genituen.

T-FIR analisiak egin genituenean, antzeko zailtasunak ikusi ziren. Kaltzio karbonatoak, 300 cm^{-1} inguruan banda oso zabala aurkezten zuen eta inguru horretan bibratzen zuten pigmentuen seinaleak estaltzeko aukera zegoen. Rosa koloreko laginak, T-FIR teknikarekin analizatu zenean, bermiloiaren kontzentrazioa nahiko altua zenez ez genuen arazorik izan, baina pigmentuaren kontzentrazioa baxua denean arazoak izan ditzakegu.

Santa Isabel paper margotuan, Prusiako urdina, burdin oxihidroxidoa (goetita), kaltzio karbonatoa, bermiloia, marfil beltza eta minioa determinatu ziren pigmentu edo betegarri bezala. Berun sulfatoa, prestakuntza geruzan erabili zen eta azkenik, goma Arabigoa aglutinatzailea zela determinatu genuen. Lortutako emaitzak, XRF eta Raman espektroskopia teknikekin balioztatu ziren eta bibliografian irakurri daitekeenarekin ia bat datoz. Castrok et al, egindako lanean, Santa Isabel paper margotuetan, kolore gorriak eta arrosak eratzeko minio pigmentua erabili zutela konfirmatu zuen eta arrosa kolorean bermiloia aurkitzea ez genuen espero. Desadostasun txiki hau, bi lanetan aztertutako paperak garai desberdinekoak direlako izan daiteke. Beraz, baliteke denboran zehar lantegiko pigmentu paleta aldatzen joan izana eta ondorioz, ulergarria da bi lanen artean dagoen desadostasun txiki hau.

Amaitzeko, DR-MIR eta T-FIR tekniken konbinazioarekin paper margotuan presente zeuden pigmentuen determinazio zehatza egiteko gai izan ginen eta Raman espektroskopiak, artelanen analisisetan aurkezten dituen fluoreszentsia arazoak ikusita, bi infragorri teknika hauen erabilera irtenbide bikaina izan zitekeela ikusi genuen.

6. Kapitulu

Ondare kultureleko laginen in situ analisisian, DRIFT eskuko ekipoaren erabilgarritasunaren azterketa

Tesiko kapitulu honek, ondare kultureleko laginen in situ analisisiak egiteko, eskuko DRIFT ekipoaren erabilgarritasuna aztertuko du. Eskuko DRIFT ekipoarekin, Guevara jauregiaren kontserbazio egoera eta Varona dorrean aurkitzen ziren bi paper margotu aztertu genituen. Aztertutako paper margotuak jatorri desberdina zuten, lehenengo paper margotua Santa Isabel lantegitik zetorren, bigarrena berriz, Frantziakoa zen eta Dufour eta Leroy-ak XVIII. mendean fabrikatu zuten. In situ DRIFT ekipoarekin aztertutako material guztietatik laginak batu genituen eta laborategian DR moduan neurtu ziren. Azkenik, in situ lortutako emaitzak, laborategian lortutakoekin konparatu genituen eskuko ekipoaren erabilgarritasuna frogatzeko.

In situ eta laborategian lortutako emaitzak aztertu baino lehenago, eskuko DRIFT ekipoarekin izandako arazoak eta bilatutako irtenbideak aztertuko ditugu. Kapitulu hau, bi atal desberdinetan banatuko da. Lehenengo atalean, eskuko DRIFT ekipoaren funtzionamendua ulertzeko, MIR-FORS teknikak aurkezten dituen abantailak eta desabantailak sakonki aztertuko ditugu. Atal honetan baita ere, DRIFT ekipoaren konfigurazioa aztertuko da eta in situ lortutako espektroak zuzentzeko, algoritmo matematikoen erabilera aztertuko dugu. Azkenik, bigarren atalean, in situ eta laborategian lortutako emaitzak konparatuko dira.

6.1. Eskuko DRIFT ekipoaren erabilera menperatzeko prozesua

Eskuko MIR-DRIFT ekipoarekin lanean hasi ginenean arazo ugari izan genituen. Lortutako espektroak, distortsionatuak zeuden eta lortutako espektro guztietan absortzio banden inbertsioak ikusten genituen. Zer gertatzen ari zen ulertzeko, bibliografia aztertu behar izan genuen. Infragorri zonaldean in situ analisiak egiteko, zuntz optikoak erabiltzen zirela ikusi genuen. Zuntz bidezko espektroskopia infragorria, FORS bezala ezagutzen da eta erabiltzen den espektrofotometroaren arabera, NIR-FORS edo MIR-FORS ekipoak izango ditugu.

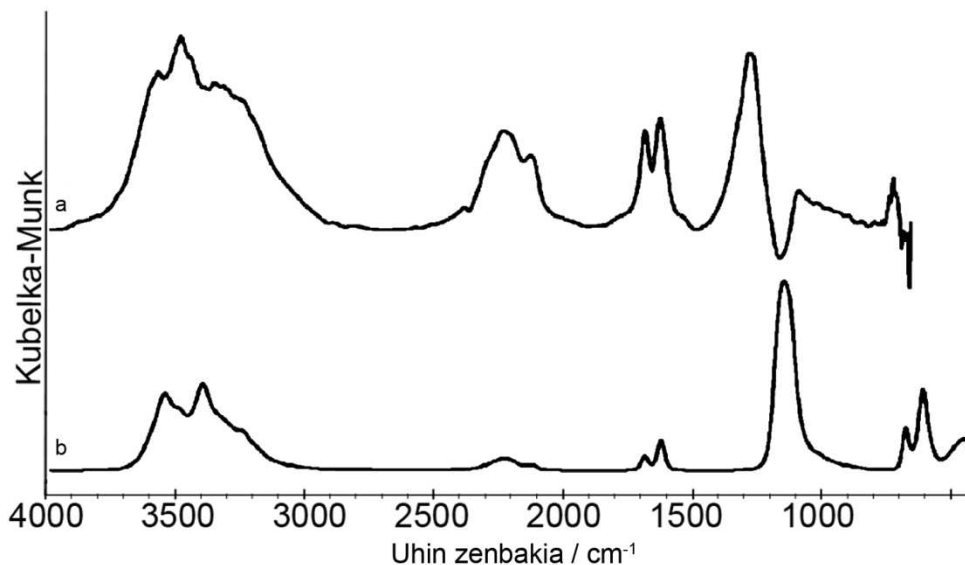
Ondare kulturalaren ikerketarako, FORS ekipoak erabiltzen zuten lan hauetan ikusten ziren espektroak, distortsionatuak zeuden eta gure eskuko ekipoarekin lortutako espektroekin konparatzean, antzekoak zirela ikusi genuen. Baina nola zen posible, FORS bidez lortutako espektroak eta DRIFT bidez lortutako espektroak antzekoak izatea, detektatutako seinalea desberdina izanik?

FORS teknikarekin, laginean islatutako erradiazio osoa detektorera heltzen da, hau da, ispilu islapena eta islapen lauso guztia, detektoreak jasotzen du. Eskuko ekipoan berriz, fabrikatzaileak zioenez, islapen lausoa soilik detektatzen zen. Fabrikatzailearen baieztapen hau konfirmatzeko zenbait esperimentu planteatu genituen. Laborategian egindako esperimentuak oso sinpleak ziren, baina bi ekipoen arteko berdintasunak eta desberdintasunak aztertzeko oso baliagarriak izan ziren.

Lehenik eta behin, bibliografian MIR-FORS teknikarekin egindako ikerketak aztertu genituen eta irakurritako guztietatik, 2010 urtean Rosi-k et al¹, argitaratutako lana aztertzea erabaki genuen. Lan horretan, kaltzio sulfato hidratatuaren sistema MIR-FORS bidez analizatzen zen. Lanean zehar, kaltzio sulfato dihidratatuaren, transmitantzia eta islapen espektroak ikusi zitezkeen eta gure eskuko ekipoarekin kaltzio sulfato dihidratatua analizatzea pentsatu genuen. Eskuko ekipoarekin, kaltzio sulfato dihidratatua neurtu genuen eta lortutako espektroa, artikuluan FORS bidez lortutakoekin konparatu genuen. Eskuko DRIFT ekipoarekin eta FORS bidez lortutako espektroen arteko antzekotasuna izugarria zen.

¹Rosi. F; Daveri. A; Doherty. B, Nazzareni. S, Brunetti. B.G, Sgamellotti. A, Miliani. C. "On the use of overtone and combination bands for the analysis of the CaSO₄-H₂O system by mid-infrared reflection spectroscopy" *Applied spectroscopy* (2010), 64(8), 956-63.

Beraz, bazirudien FORS bidez lortutako islapen osoaz lortutako espektroak eta eskuko ekipoarekin lortutako DRIFT espektroa antzekoak zirela. Antzekotasun hau ikusita, laborategiko espektrofotometroan, DR modulua erabiliz, kaltzio sulfato dihidratatua neurtzea erabaki genuen. Era honetan, konposatu honen islapen lauso espektro purua, laborategian lortuko genuen eta eskuko DRIFT ekipoa erabiliz lortutakoarekin konparatzeko aukera izango genuen. Jasco eta Agilent etxeek ziotenez, laborategian erabiltzen genuen DR modulua eta eskuko ekipoak islapen lausoa purua neurtzen zuten, baina 1. Irudian ikusi dezakegun bezala, lortutako espektroak ez ziren berdinak. Lehenengo irudiko b espektroan, laborategian DR moduluarekin lortutako espektroa ikus dezakegu eta a espektroan, eskuko DRIFT ekipoarekin lortutakoa.

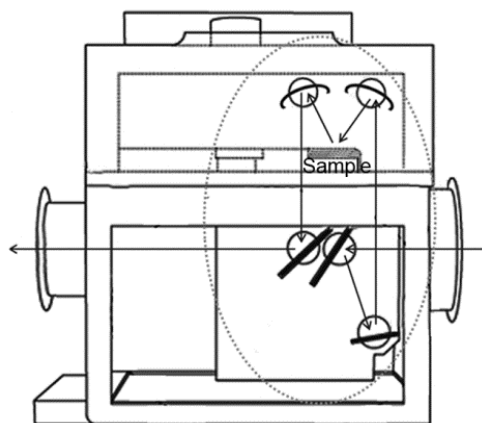


1. Irudia. a) Eskuko DRIFT ekipoarekin kaltzio sulfato dihidratatu estandararekin lortutako espektroa 4000-800 cm^{-1} tartean eta b) Kaltzio sulfato dihidratatua estandararen laborategiko DR espektroa 4000-400 cm^{-1} tartean.

Bi espektro hauek konparatzean, eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroan kaltzio sulfato dihidratatuan, bereizgarria den 1142 cm^{-1} -eko banda, 1272 cm^{-1} ingurura desplazatuta zegoela ikusi genuen. Hau ikusita, laborategiko espektrofotometroarekin edo eskuko ekipoaren arazo-enbat gurela pentsatu genuen. Jasco FTIR 6300 ekipoaren gidaliburuan, DR modulua ezagutzea eta jarraitu beharreko prozedura esperimentalak zehatz-mehatz azaltzen zen. Gidaliburuan, modulua optikaren irudirik agertzen ez zenez,

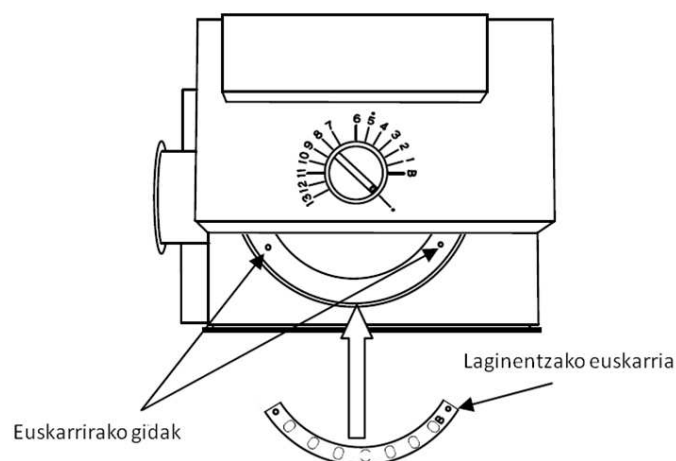
2 irudian, guk egindako DR moduluaren konfigurazio optikoaren irudikapena ikusi dezakegu. Modulu honetan, bost ispilu erabiltzen dira islapen lausoa detektorera eramateko eta ispilu hauen orientazioak, islapen lauso purua neurtzea ahalbidetzen dute. Irudian ikusten ditugun ispiluen orientazioak, ez dira guztiz zehatzak, baina erabilitako konfigurazioa ikusteko balio dute. Beraz, gidaliburuak dioenez, DR modulua erabiltzen dugunean islapen lauso purua neurtzeko gai izango gara. Hala ere, laborategiko ekipoa erabiltzeko zenbait aholku ematen ditu.

Gidaliburuan irakurri daitekeenez, nahiz eta ispiluen konfigurazio egokia izan, islapen neurketetan distortsioak ikusi ditzakegu eta ondoren azalduko den prozedura esperimentalak jarraitzea komenigarria da.



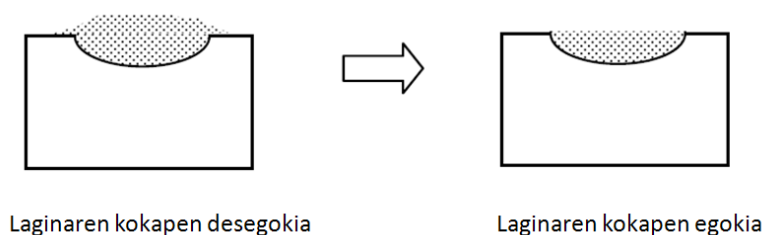
2.Irudia. Jasco DR moduluaren barne konfigurazio optikoa.

Lehenik eta behin, agata mortairuan, KBr edo KCl birrintzea proposatzen da. Islapen neurketetan ikus daitezkeen distortsioak alde batera usteko, partikulen tamaina 5-15 μm tartekoa izatea komenigarria da. Ondoren, lortutako hauts fina, laginentzako euskarriaren B posizioan kokatu eta Background espektroa lortuko dugu. Hirugarren irudian ikusten den bezala, laginentzako euskarriari, B letrarekin identifikatuta dago zonalde hau.



3.Irudia. Jasco DR modulua irendeko irudikapena.

Hurrengo pausoa, berriz ere agata mortairuan, lagina birrinduko dugu eta tamaina partikula 5-15 μm tartekoa denean, laginentzako euskarrian kokatuko dugu 4 irudian ikusten dugun moduan. Laginaren kokapen desegokiak, arazoak ekar ditzake eta laginaren gainazalaren propietateak islapen moduan lortutako espektroen kalitatea baldintzatuko dute. Beraz, partikula tamaina txikiak eta gainazal homogeneoa izatea, islapen lauso neurketak faboratuko ditu.



4.Irudia. Jasco DR moduluan laginak izan behar duten kokapena.

Baina gerta liteke, prozedura hau jarraituta, distortsionatutako espektro bat lortzea. Kasu hauetan, gure lagina, agata mortairuan KBr-arekin edo KCl-arekin nahastuko dugu eta laginentzako euskarrian kokatuko dugu neurtu ahal izateko. Aztertzen den konposatuaren arabera, KBr eta lagin proportzioak desberdinak izango dira, baina orokorrean, laginaren

perpendikularki igortzen zuen erradiazio infragorria eta ispiluen kokapena ikusita, ezinezkoa zen ispilu islapenaren osagaia detektorera heltzea. Alabaina, eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroak eta laborategiko DR moduluarekin lortutako espektroak ez ziren berdinak.

Desberdintasun hau aztertzeke asmoarekin bibliografia aztertu genuen eta Rosi-k et al², argitaratutako lanean, 1200 cm⁻¹ inguruan dagoen bandaren inbertsioa, Reststrahlen efektuak eragin zuela esaten zuen eta bazirudien, gure espektroan, efektu bera ikusten genuela. Reststrahlen efektua edo banden inbertsio hau, bi faktore desberdinek eragiten zuten.

Lehenengo faktorea, aztertutako konposatuaren absortzio indizea zen. Zuntz bidezko islapen neurketetan, efektu hau absortzio indize $K > 1$ duten konposatuen analisietan ikustea normala zela adierazten zen eta distortsio hau bereziki, karbonatoetan, sulfatoetan, nitratoetan, silikato eta fosfatoetan gertatzen da.

Bigarren faktorea, islapen neurketetan gertatzen den ispilu islapenaren eta islapen lausoaren arteko lehia zen. Aztertutako gainazalaren ezaugarrien arabera, lortutako espektroak desberdinak izango ziren. Islapen osagai hauen lehiaren ondorioz, islapen espektroskopiak, gainazalarekiko erakusten zuen menpekotasuna izugarria zela ikusi genuen.

Aztertutako lanetik eta egindako esperimenduetatik, bi ondorio atera genituen. Alde batetik, argi zegoen eskuko DRIFT ekipoak ez zuela islapen lausoa soilik neurtzen eta ispilu islapenak eragindako interferentzia izango genuela. Bestetik, eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroetan ikusten genituen distortsioak, Reststrahlen efektuak sortzen zituen³ eta beraz, in situ lortutako espektroen ebazpena egitea benetan zaila izango zela.

Aurreko lerroetan zenbait kontzeptu berri aipatu ditugu eta aurrera jarraitu baino lehenago, ispilu islapena eta Reststrahlen efektua aztertuko ditugu. Gure laborategian, ez dugu ispilu islapen neurketak egiteko modurik izan, baina aurreko lerroetan ikusi dugunez, islapenaren osagai honek, arazo ugari eragingo ditu gure analisietan. Beraz, ispilu islapenaren neurketa eta eragin ditzakeen distortsioak aztertzea komenigarria izango litzateke.

²Rosi. F; Daveri. A; Doherty. B, Nazzareni. S, Brunetti. B.G, Sgamellotti. A, Miliani. C. "On the use of overtone and combination bands for the analysis of the CaSO₄-H₂O system by mid-infrared reflection spectroscopy" *Applied spectroscopy* (2010), 64(8), 956-63.

³G. Kortu.m, (1969) *Reflection spectroscopy*. Springer, Berlin, Germany.

Infragorri erradiazioa, lagin baten gainazalaren kontra bideratzen dugunean, erradiazioa absorbatu, transmititu edo islatu egin daiteke. Sarrera kapituluan, erradiazioak jasan ditzakeen islapen desberdinak aztertutugu eta ondorengo lerroetan ispilu islapenean arreta jarriko dugu. Fresnel ekuazioak⁴, ispilu islapena zuzenduko du eta azpian ikusi dezakegun ekuazioaren arabera, ispilu islapena, errefrakzioa indizearekiko (n) eta absorzio indizearekiko (k) menpekota da.

$$R_s = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Orokorrean, infragorri espektroskopian aztertzen diren konposatuek, $n \approx 1.5$ eta $k \approx 0.04$ balioak izaten dituzte. Baina, k balio oso altuak edo oso baxuak dituzten konposatuak aztertzen ditugunean, distortsio ugari ikusiko ditugu. Ispilu islapen espektropiaren bidez aztertzen den konposatua, $k < 1$ balioa duenean, lortutako espektroa deribatu ezaugarriak (derivative-like features) izango ditu⁵. Distortsio mota hau konposatu organikoen analisietan ikusi dezakegu.

Bigarren distortsio mota, k balioa $\gg 1$ denean ikusiko dugu. Kasu hauetan, Reststrahlen bandak ikusiko ditugu eta gatz ezorganikoen analisietan ikusten ohi dira. Reststrahlen efektua edo banden inbertsioa, karbonatoen, sulfatoen, nitratoen, silikatoen edo oxalatoen analisietan ikusiko dugu⁶.

Amaitzeko, Reststrahlen efektua deskribatu beharko genuke. Islapen espektroskopian ikusi dezakegun efektu bitxi hau, H. Rubens-ek duela ehun urte inguru behatu zuen lehen aldiz⁷. Rubens-ek planteatuko esperimentuan, erradiazioa infragorria, lagin baten gainazalaren kontra behin eta berriro bideratzen zen. Igorpen jarraitu honen ondorioz, espektroaren

⁴Griffiths P, De Haseth J.A. "Fourier Transform Infrared Spectrometry 2nd edition" (2007) John Wiley & Sons Inc, New Jersey.

⁵Monico. L; Rosi .F, Miliani .C, Daveri.A, Brunetti .B. G. "Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy" *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* (2013), 116, 270-80.

⁶Monico. L, Rosi. F, Miliani. C, Daveri. A, Brunetti. B.G. "Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013) 116, 270-280.

⁷G. Kortu.m, (1969) *Reflection spectroscopy*. Springer, Berlin, Germany.

zonalde gehienetan erradiazioaren ezabapena gertatzen zen, baina espektroaren zonalde batzuetan, erradiazioa konstante mantentzen zen. Zonalde hauetan (Reststrahlen zonaldea)⁸, islapena %80 baino handiagoa zen eta normalean material dielektrikoen infragorri bandetan, islapen maximoa <%10 izaten da⁹. Behatutako fenomeno hau, Reststrahlen efektua (residual rays) bezala definitu zuen.

Eskuko DRIFT ekipoa erabiltzeko beharrezkoak diren kontzeptu hauek azaldu ondoren, ekipoaren funtzionamendua ulertzeko egindako bidearekin jarraituko dugu. Planteatutako esperimenduak eta aztertutako bibliografia kontuan hartuz eskuko DRIFT ekipoak, islapen osoa neurtzen zuen eta islapen analisietan distortsio ugari ikusi daitezke. Eskuko ekipoaren funtzionamendua eta sortu zitezkeen arazoei aurre egiteko, guztiz beharrezkoa izan zen Poli-k 2009 urtean argitaratutako lana aztertzea.

Poli-k et al, 2009 urtean¹⁰, MIR-FORS teknika erabiliz, gainazal ezaugarri desberdinak zituzten, kalkarenitak, marmolak eta erretxina akrilikoak analizatu zituen eta lortutako espektroak zuzentzeko, algoritmo matematikoen erabilera aztertu zuen. Lagin mota bakoitza, leundu gabe eta leunduta neurtu zituen eta ikusitako distortsioak Kramer-kronig algoritmoarekin zuzentzen saiatu zen. Kapitulu honetan, Seguran eta paper margotuen analisietan lortutako emaitzak aztertzen ditugunean, Kramer-kronig algoritmoaren erabilera eta lortutako emaitzak sakonago aztertuko ditugu.

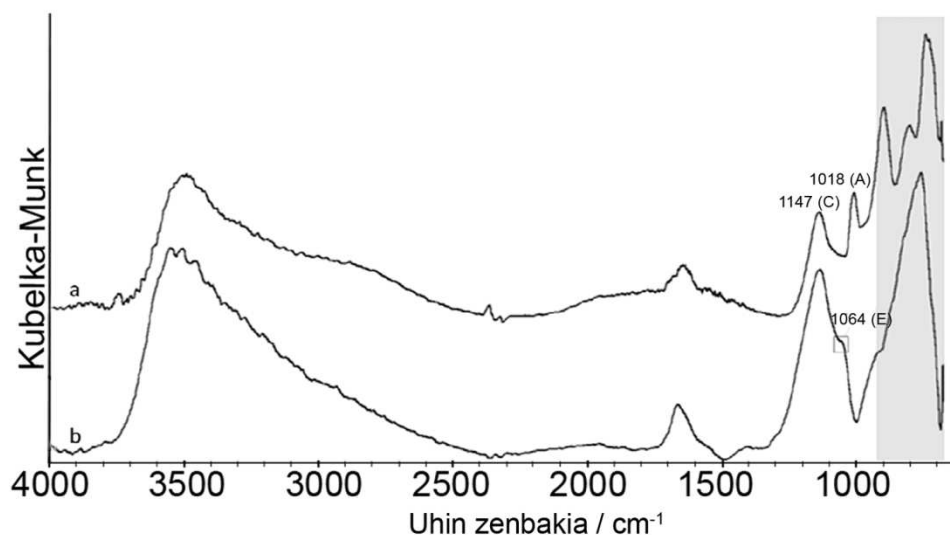
Poli-ren artikulura bueltatuz, leundu gabeko eta leundutako espektroak konparatzean, gainazalak zenbat eta zimurragoak izan orduan eta espektro hobetoagoak lortzen zirela ikusi genuen. Gainazalak zimurrak zirenean, islapen lausoaren osagaia nagusitzen zen eta lortutako espektroak distortsio baxuagoak erakusten zituzten. Berriz, ispilu islapen osagaia nagusitzen zenean, aurreko lerroetan aipatu ditugun distortsioak ikusten genituen. Beraz, gainazal zimurrak neurtzen ditugunean, islapen lausoa faboratua egongo da eta eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroak errazago ebatziko ditugu.

⁸Korte. E.H, Roseler. A. "Infrared restrahlen revisited: commonly disregarded optical details related to $n < 1$ " *Analytical Bioanalytical Chemistry* (2005), 382, 1987–1992.

⁹Roseler. A, Korte. E.H. "Reflection anomalies related to $n = 1$ " *Vibrational Spectroscopy* (2007), 43, 111–115.

¹⁰Poli. T, Elia. A, Chiantore. O" *Surface finishes and materials: fiber-optic reflectance spectroscopy (FORS) problems in cultural heritage diagnostics* " *e-Preservation Science* (2009) 6, 174-179.

Tesi honetan zehar aztertutako ditugun espektro guztiak distortsionatuak egongo dira, baina gure ikerketa taldeak, eskuko DRIFT ekipo hau, beste aplikazio batzuetan erabili du. Aramendiak et al, 2013 urtean argitaratutako lanean¹¹, estalperik gabe kokatuta dauden altzairuzko eskulturen disoluzio prozesuak aztertu zituen. In situ DRIFT ekipoarekin, altzairuzko eskulturetan zenbait neurketa egin ziren eta lortutako emaitzak oso bereziak eta harrigarriak izan ziren. Begirari IV eskulturaren lortutako bi espektro 6 irudian ikusi ditzakegu.



6.Irudia. Eskuko DRIFT ekipoarekin Begirari IV eskulturaren lortutako bi espektro.

Begirari IV eskulturaren DRIFT analisisetan, kaltzio karbonatoa, aluminio hidroxidoa eta magnesio sulfato heptahidratatua identifikatu ziren. Konposatu hauek detektatzea logikoa zen baina espektro hauek erakusten zuten itxura benetan berezia izan zen. Azken 4-5 urteetan, gure ikerketa taldeak, 2000 espektro baino gehiago lortu ditu ekipo hau erabiliz eta lehen aldia zen non distortsio gabeko espektro bat lortzen zen. 6. Irudian ikusten dugunez, nahiz eta karbonato bat edo sulfato bat laginean izan, ez zen Reststrahlen efekturik ikusi. Altzairuzko eskulturaren, gainazalak erakusten zuen zimurtasuna kontuan hartuta, analizatutako lagina oso berezia zen. Gainazalean, islapen lausoa guztiz faboratua zegoen eta distortsio gabeko espektroak lortu genituen. Kasu honetan, ispilu islapenaren osagaia oso txikia zen eta lortutako espektroan ez genuen distorsiorik ikusi.

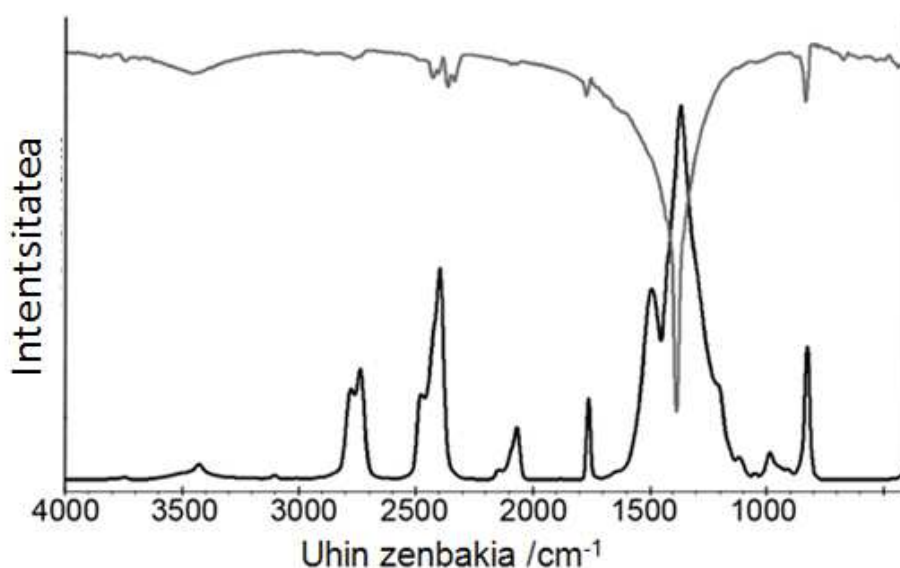
¹¹Aramendía, J, Gomez-Nubla, L, Arrizabalaga, I, Prieto-Taboada, N, Castro, K, Madariaga, J. M. "Multianalytical approach to study the dissolution process of weathering steel: The role of urban pollution" *Corrosion Science* (2013), 76, 154-162.

Aipatu dugun kasu hau, oso berezia da eta normalean ez dugu islapen lauso osagai purua duen espektroik izango. Poli-k et al argitaratutako lanera bueltatuz, leundu gabeko espektroak kalitate hobeagoa zuten eta espektro hauek ebaztea errazagoa zen. Islapen lausoa faboratua dagoenean, konbinazio banden eta gaintonoen intentsitateak altuagoak izango dira eta aurrerago ikusiko dugun bezala, eskuko espektroen ebazpena egiteko guztiz beharrezkoak izango dira.

Poli-ren lanean, FORS bidez lortutako espektroak ebazteko, ATR eta transmitantzia espektroak erabiltzen zituen eta lanean zehar ikusi dezakegun bezala, bi modu hauetan lortutako espektroetan konbinazio banden eta gaintonoen intentsitateak ez ziren oso altuak. Transmitantzia eta ATR espektroak, banda sekundarioetan erakusten zituzten intentsitate baxuak ikusita, eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroak ebazteko, laborategian DR moduan lortutako espektroak erabili beharko ziren. DR moduan lortutako espektroen erabilgarritasuna frogatzeko, transmitantzia eta DR moduan lortutako espektroak konparatu genituen. Castrok et al, argitaratutako e-Visart data-basean¹², ondare kulturean aurkitu daitezkeen zenbait materialen transmitantzia espektroak bildu zituen. 3. Irudian e-visart data-basetik lortutako potasio nitratoaren espektroa eta laborategian DR moduan lortutakoak ikusi ditzakegu. Argi ikusten denez, DR moduan lortutako espektroan, konbinazio banden eta gaintonoen intentsitateak gora egin dute. Sarrera atalean ikusi genuen bezala, islapen lauso moduan egindako neurketetan, erradiazio infragorriak, absortzio prozesu ugari jasaten ditu laginaren barnean eta absortzio prozesu hauen ondorioz, konbinazio banden eta gaintonoen intentsitateek gora egiten dute.

Bi espektro hauek ikusita, eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroen ebazpena egiteko, laborategian DR moduan lortutako espektroak erabili behar ziren. 7 kapituluan, transmitantzia, ATR eta DR moduekin lortutako espektroak sakonago aztertuko ditugu.

¹²Castro, K, Perez, M, Rodriguez-Laso, M. D, Madariaga, J. M. "FTIR Spectra Database of Inorganic Art Materials" *Analytical Chemistry* (2003), 75(9), 214A-221A.



7.Irudia. a) Potasio nitrato estandarraren laborategiko transmitantzia espektroa 4000-650 cm^{-1} tartean
 b) laborategian DR moduan potasio nitrato estandarrarekin lortutako espektroa 4000-650 cm^{-1} tartean.

Rosi-k et al¹³, eta Poli-k et al¹⁴, egindako lanak azertu ondoren, eskuko DRIFT ekipoaren funtzionamendua basikoa azertu ondoren, ondorio hauek atera genituen:

- Eskuko DRIFT ekipoak islapen osoa neurtzen zuen.
- Ispilu islapenaren eta islapen lausoaren arteko lehiak distortsioak eragiten ditu eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroetan.
- $K < 1$ balioa duen konposatua islapen osoa moduan neurtzen denean, lortutako espektroa, deribatu ezaugarriak (derivative-like features) izango ditu.
- Kasu gehienetan, $K \gg 1$ balioa duen konposatua neurtzen dugunean, Reststrahlen efektua ikusiko dugu.
- Eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroak ebazteko, laborategian DR moduan lortutako estandarrak erabili behar dira

¹³Rosi. F; Daveri. A; Doherty. B, Nazzareni. S, Brunetti. B.G, Sgamellotti. A, Miliani. C. "On the use of overtone and combination bands for the analysis of the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system by mid-infrared reflection spectroscopy" *Applied spectroscopy* (2010), 64(8), 956-63.

¹⁴Poli. T, Elia. A, Chiantore. O" *Surface finishes and materials: fiber-optic reflectance spectroscopy (FORS) problems in cultural heritage diagnostics* " *e-Preservation Science* (2009), 6, 174-179.

6.2. Aztertutako laginak

Ondare kulturalako laginetan, in situ DRIFT analisiak egiteko eskuko ekipoaren erabilgarritasuna aztertzeko, jatorri eta konposizio desberdineko zenbait lagin aztertu genituen.

6.2.1. Guevara jauregia (Segura, Gipuzkoa)

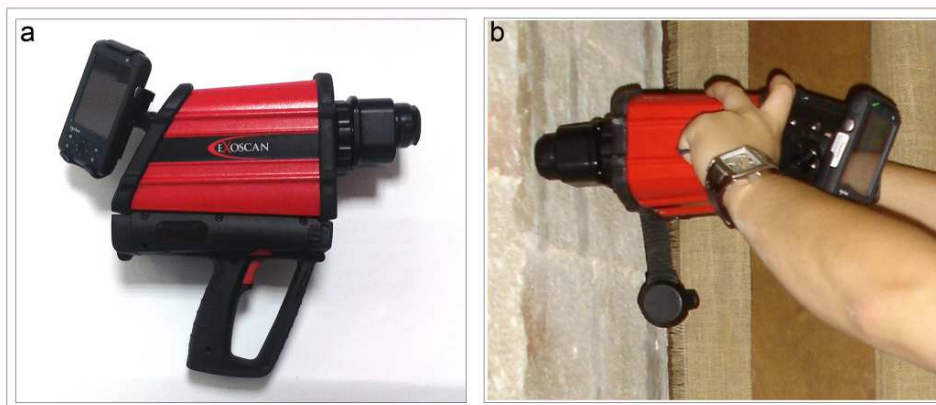
Guevara jauregia, XV. mendean Nikolas Guevararen agindupean eraiki zen Seguran, eta Euskal Herriko ondasun kulturalaren adibiderik onenetariko bat da. Eraikin historiko hau, Seguraren erdialdean aurkitu dezakegu eta Oria ibaitik 100 metrora aurkitzen da. Eusko jaurlaritzak, Euskal Herrian babestu beharreko ondare kultural moduan definitu zuen 7/90 legean eta 265/1984 urteko dekretuan, estatuak, monumentu historiko kulturala izendatu zuen. 8.irudian Guevara jauregiaren argazki bat ikusi dezakegu eta argi ikusten denez bere kontserbazio egoera ez da oso ona.



8.Irudia. Guevara jauregia, Segura, Gipuzkoa.

Eraikinaren aurrealdetik errepide bat pasatzen da eta ibilgailuak igorritako kutsatzaileak eragindako beltzuneak ikus daitezke. Barneko egoera ez da askoz hobea eta kapitulu honetan, barnean degradatutako zonaldeak aztertuko ditugu eskuko DRIFT ekipoa erabilita.

Lehenik eta behin, Guevara jauregiaren barnealdeko kontserbazio egoera aztertzeko zenbait analisi egin genituen. Guevara jauregia, XV. mendean eraiki zen eta zonaldean erabilitako arkitekturaren adierazgarria izan zen urte askoz Jauregiak bi solairu desberdinetan banatuta dago eta bi solairuak eskaileraz konektatzen dira. Azpiko solairua bi gela nagusi ditu eta goiko solairua bakar bat, azken hau 2006 urtean berriztu zen. Eskuko ekipoaren erabilgarritasuna frogatzeko, lehenengo solairua aztertzea erabaki genuen. Analsiak, ondo kontserbatutako zonaldeetatik hasi genituen eta azkenik, begiz ikusten ziren efloreszentziak aztertu genituen. In situ lortutako emaitzak balioztatzeko, aztertutako zonaldeetan laginak batu genituen laborategian DR moduan neurtzeko. 9. Irudiko a atalean, in situ analsiak egiteko eskuko DRIFT ekipoaren argazki bat ikusi dezakegu eta b atalean, Seguran egindako in situ neurketa baten argazkia.



9.Irudia. a) Eskuko DRIFT ekipoaren irudia b) Segurako Guevara jauregian in situ egindako analsi baten argazkia.

6.2.2. Santa Isabel eta Dufour and Leroy paper margotuak

Paper euskarrian egindako lehen inprimaketak XIV. mendekoak dira eta erlijiosoak ziren dokumentuak babesteko eta kontserbatzeko egin ziren. XVIII. mendean, teknologiaren garapenarekin, estanzazio bidez egindako lehen paper margotuak agertu ziren, baina teknologia hau ez zen 1846 urte-arte Espainiako iparraldera heldu. 1846. Urtean Santa Isabel lantegiak, atzeritik paper margotuak esportatzeko debekuaren ondorioz, produkzioari ekin zion eta estatu osoan saltzen zituen bere paperak. Gaur egun, Santa Isabel paper margotuetan ikusten ditugun irudien eta efektuen kalitatea ezin hobea da, eta pentsa dezakegu lantegian erabiltzen zuten teknologia oso aurreratua zela gara hartarako.

Lan honetan analizatutako paper margotuak, Varona dorrean (Villanañe, Araba) aurkitu ziren eta hauen kontserbazio egoera nahiko ona zen. Dorre hau, 692. urtean eraiki zen eta 10.irudian gaur egun duen itxura ikusi dezakegu.



10.Irudia. Varona dorrea, Villanañe, Araba

Analizatutako Santa Isabel paper margotuaren argazkiak 11.irudian ikusi dezakegu.

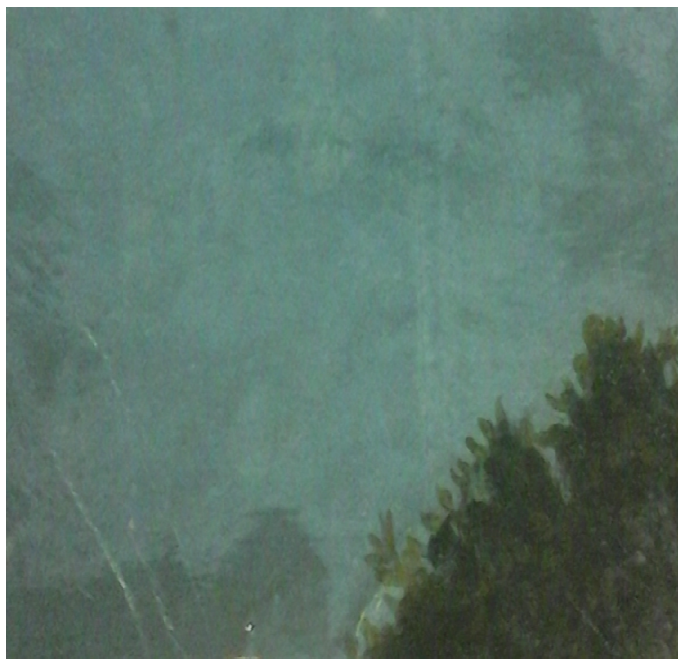
Santa Isabel paper margotuaren kontserbazio egoera ez zen oso ona eta hori/marroi koloreko zonaldeak aztertu genituen. 11 irudian ikusi dezakegunez, azpialdeko zonalde grisean hori/marroi koloreko geruza bat eratu da eta oinarriko pigmentuak estali ditu. Paper margotuaren egoera ikusita, gure helburua, zonalde horietan aurkitu zitezkeen degradazio prozesuak aztertzea zen. Eraitza atalean, zonalde hauetan lortutako espektroak eta identifikatutako konposatuak ikusiko ditugu.



11.Irudia. Analizatutako Santa Isabel paper margotuak

Paraleloki, Varona dorrean aurkitzen zen XIX. mendeko beste paper margotu bat aztertu genuen, Bigarren hau, Dufour and Leroy (Paris, Frantzia) egileak egin zuten eta 12 irudian ikusi dezakegu.. Duela urte batzuk, egile hauek produzitutako beste paper margotu batzuk, Castrok et al¹⁵, Raman espektroskopia erabiliz aztertu zituen, eta gure ikerketa taldeak lortutako ezagutza, lagin honetan aplikatu genuen erabilitako pigmentuak eta aglutinatzaileak determinatzeko.

¹⁵Castro. K, Rodriguez-Laso. M. D, Fernandez. L. A, Madariaga. J. M. "Fourier transform Raman spectroscopic study of pigments present in decorative wallpapers of the middle nineteenth century from the Santa Isabel factory (Vitoria, Basque Country, Spain)" *Journal of Raman Spectroscopy* (2002), 33 (1), 17-25.



12.Irudia. Analizatutako Dufour and Leroy paper margotua.

6.3. In situ eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako emaitzak

In situ eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako emaitzak aztertu baino lehenago, kapitulu honetan aipatu dugun Kramer-kronig algoritmo matematikoaren erabilera aztertuko dugu. Bibliografian lan ugari aurkitu ditzakegun non algoritmo matematiko hau erabiltzen duten, baina erabilitako ekipoaren konfigurazioaren arabera eta aztertutako gainazalaren arabera, lortutako emaitzak desberdinak izango dira. Poli-k et al¹⁶ eta Monico-k et al¹⁷, FORS teknikarekin lortutako espektroetan Kramer-kronig algoritmoa aplikatu dutenean, desplazatutako bandak lortu dituzte. Beraz, Kramer-kronig algoritmoak ez du errefrakzio indizea eta absortzio koefizientearen arteko erlazio zuzentzeko gaitasuna izan. Berriz, Salvado-k et al¹⁸, Kramer-Kronig algoritmoa erabili duenean emaitza ezin hobekak lortu ditu.

¹⁶Poli. T, Chiantore. O, Nervo. M, Piccirillo. A. "Mid-IR fiber-optic reflectance spectroscopy for identifying the finish on wooden furniture" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011), 400(4), 1161-1171.

¹⁷Monico. L, Rosi. F, Miliani. C, Daveri. A, Brunetti. B.G. "Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013) 116, 270-280.

¹⁸Salvado. N, Buti. S, Tobin. M.J, Pantos. E, Prag, A. John. N. W, Pradell. T. "Advantages of the Use of SR-FT-IR Microspectroscopy: Applications to Cultural Heritage" *Analytical Chemistry* (2005), 77(11), 3444-3451.

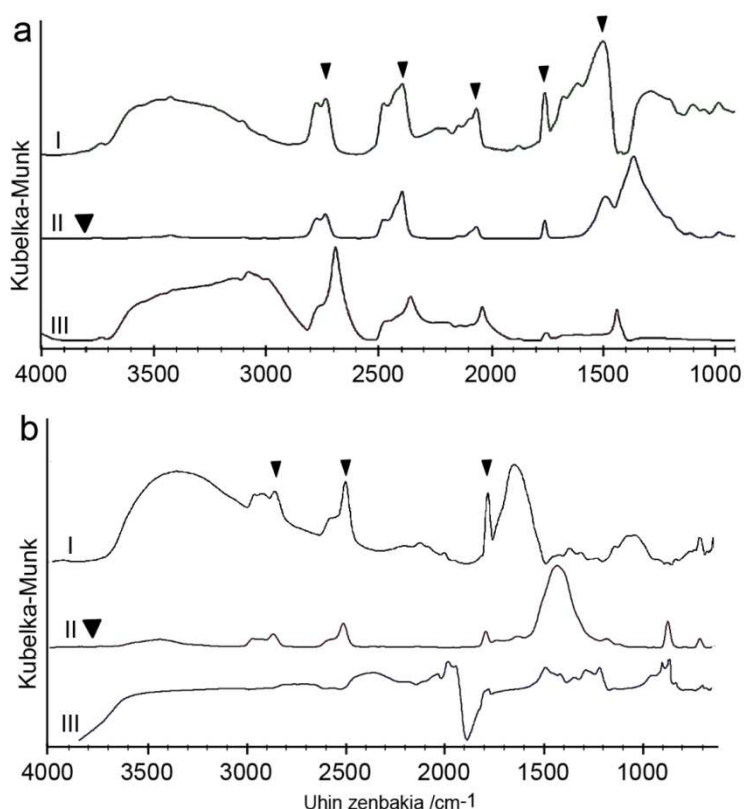
Algoritmoa era egoki batean lan egiteko, analizatutako gainazalean ispilu islapena faboratua egon behar denez, Salvado-k, islapen analisiak egin baino lehenago, laginak leundu egiten ditu. Era honetan, lortutako espektroan ispilu islapena nagusi izango da eta Kramer-Kronig algoritmoa aplikatzean, transmitantziak lortutakoaren itxura duen espektroa lortuko du.

Hortaz, kontu handiarekin ibili behar gara Kramer-Kronig algoritmoa erabiltzen dugunean. Zuzendutako espektroan ispilu islapena faboratua dagoenean emaitza onak lortuko ditugu, baina, ispilu islapena eta islapen lausoaren arteko lehia dugunean, bandak desplazatu egingo dira.

Eskuko DRIFT ekipoarekin, Guevara jauregian eta Varona dorrean in situ lortutako bi espektroetan Kramer-Kronig algoritmoa erabiltzea pentsatu genuen eta lortutako emaitzak 13. irudian ikus daitezke. 13 irudian, a ataleko lehenengo espektroan, in situ potasio nitrato lagin batean lortutako espektroa ikus dezakegu, bigarren espektroan, laborategian DR moduan potasio nitrato estandarren espektroa eta azkenik, hirugarren espektroan, in situ espektroari Kramer-Kronig algoritmoa aplikatzean lortutako espektroa. Lehenengo espektroa eta bigarrena konparatzea, argi ikus dezakegu algoritmo matematikoaren erabilera ez dela beharrezkoa, patrioaren eta in situ espektroaren artean bost banda gainjartzen direlako. Algoritmoaren erabilerak gauzak zaildu egin ditu eta argi ikusi eta identifikatu ditugun bost bandak desplazatu egin dira. Zuzendutako espektroan, 1490 cm^{-1} -tako banda 1504 cm^{-1} -era desplazatu da, 1760 cm^{-1} -eko banda 1751 cm^{-1} -era, 2066 cm^{-1} -eko banda 2049 cm^{-1} -era, 2396 cm^{-1} -eko banda 2359 cm^{-1} -era eta azkenik, 2736 cm^{-1} -eko banda 2693 cm^{-1} -era.

Santa Isabeleko paper margotuaren espektroarekin lortutako emaitzak askoz eskasagoak izan ziren. 13. irudiko b atalean ikusten dugun bezala, Kramer-Kronig algoritmoaren erabilerarekin espektroa guztiz distortsionatua lortu genuen eta analizatutako konposatua determinatzea ezinezkoa izan zen.

Beraz, argi ibili behar gara algoritmo matematiko hauen erabilerarekin eta tratamendu matematikoak aplikatu baino lehenago analizatutako gainazalak aztertu beharko ditugu.

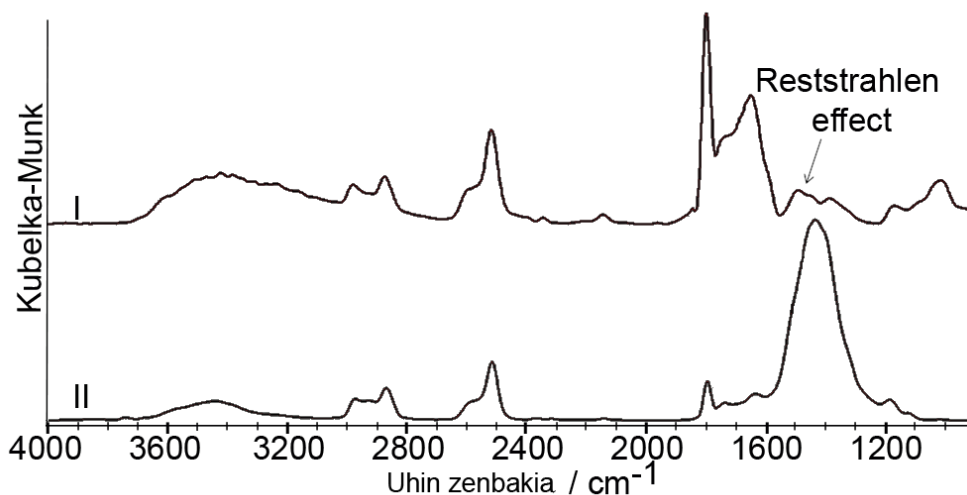


13. Irudia. a) $4000-900\text{ cm}^{-1}$ tartean egindako alderaketa, I) In situ eskuko DRIFT ekipoarekin Guevara jauregian potasio nitrato laginean lortutako espektroa, II) Laborategian DR moduan potasio nitrato estandarrarekin lortutako espektroa, III) In situ espektroari Kramer-Kronig algoritmoa aplikatzean lortutako espektroa, b) $4000-900\text{ cm}^{-1}$ tartean egindako alderaketa, I) In situ eskuko DRIFT ekipoarekin Santa Isabel paper margotuan lortutako espektroa, II) Laborategian DR moduan potasio nitrato estandarrarekin lortutako espektroa, III) In situ espektroari Kramer-Kronig algoritmoa aplikatzean lortutako espektroa.

6.3.1 Guevara jauregian lortutako emaitzak

Lehenik eta behin, begi bistaz aztertu genuen Guevarako jauregia eta bi zonalde erabat desberdin ikusi genituen. Alde batean, efloreszentzia, subefloreszentzia eta material galerak ikusten ziren eta, berriz, beste alde batean jatorrizko materialak. Lehenengo analisiak, ondo kontserbatutako zonaldean egin genituen eta jatorrizko hareharriak aztertu genituen. Materialaren gainazala zimurra zirudien arren ispilu islapenaren interferentzia izan genuen egindako neurketetan. Jatorrizko materialean lortutako espektroa 14 irudian ikus daiteke eta

espero zen bezala espektroa distortsionatua zegoen. Espektroaren 1400-1500 cm^{-1} inguruan Restshtralen efektuak eragindako banda inbertsioa ikusten zen eta jatorrizko materiala karbonatua zela ondorioztatu genuen. Analizatutako konposatuaren identifikazio zehatza egiteko konbinazio bandak eta gaintonoak erabili behar izan genituen.

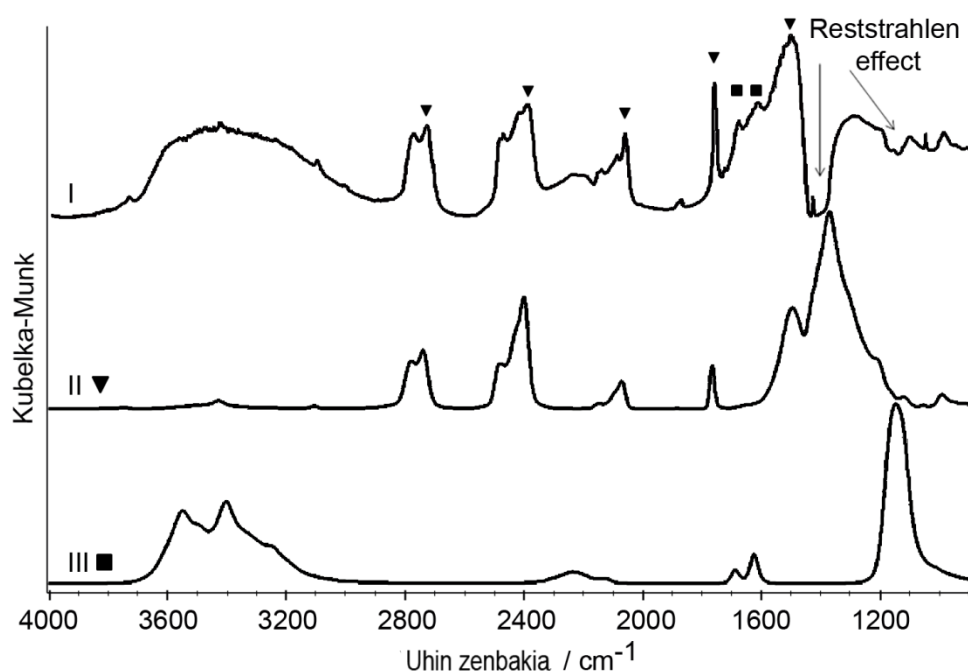


14.Irudia. I) Eskuko DRIFT ekipoarekin 4000-1000 cm^{-1} tartean Guevara jauregian in situ lortutako espektroa, II) Laborategian lortutako kaltzio karbonato estandarraren DR espektroa.

In situ lortutako espektroa ebazteko, 1794, 2514 eta 2868 cm^{-1} -etan ikusten diren bandak erabili genituen. 14 irudian ikusi dezakegun moduan, laborategian lortutako kaltzio karbonato estandarraren DR espektroa (II espektroa) eta in situ (I espektroa) lortutako espektroa benetan ondo gainjartzen dira.

In situ lortutako espektroen ebazpena egiteko, konbinazio bandak eta gaintonoak erabili behar izan genituen eta era honetan lan eginez, Restshtralen efektuak eragin ditzakeen distortsioak alde batera utzi genituen.

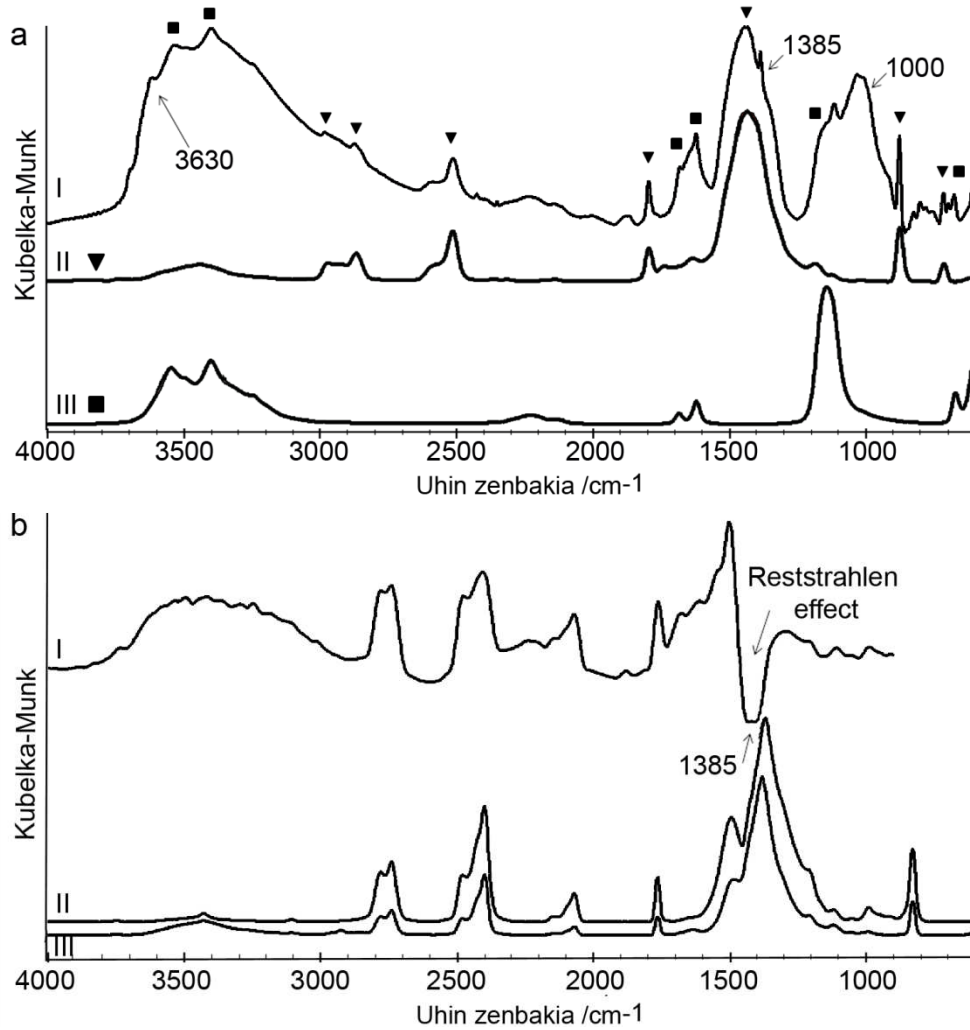
Gaizki kontserbatutako zonaldean espektro konplexuagoak lortu genituen eta adibide bezala 15 irudian, efloreszentzia txuri batean lortutako espektroa ikus dezakegu. Kasu honetan, 1000-1100 eta 1400-1500 cm^{-1} inguruan Restshtralen efektuak eragindako bi banda inbertitu ikusi genituen. Konposatuaren identifikazio zehatza egin ahal izateko, kasu honetan ere konbinazio bandak eta gaintonoak erabili behar izan genituen.



15. Irudia. I) Eskuko DRIFT ekipoarekin $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ tartean Guevara jauregiko efloreszentzia txuri batean lortutako in situ espektroa, II) Laborategian lortutako Potasio nitratoren DR espektroa, III) Laborategian lortutako Kaltzio sulfato dihidrataturen ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) DR espektroa.

Bi banda inbertitu hauek, nitrato eta sulfato nahaste bat genuela adierazi zezakeen, baina aurreko kasuetan bezala, laginean aurkitzen ziren konposatuak zehatz mehatz identifikatzeko, konbinazio bandak eta gaintonoak erabili behar izan genituen. 15 irudian ikusi dezakegun bezala, laborategian lortutako potasio nitrato eta kaltzio sulfato dihidratatuaren estandarren espektroak oso ondo gainjartzen ziren in situ lortutako espektroarekin. Potasio nitratoaren identifikazioa, 1490 , 1760 , 2066 , 2396 , 2736 cm^{-1} -tan ikusten diren bost bandekin egin genuen eta kaltzio sulfato dihidratatua determinatzeko 1620 and 1683 cm^{-1} -tan ikusten daitezkeen bandak erabili genituen.

In situ lortutako emaitzak balioztatzeko asmoarekin, eskuko DRIFT ekipoarekin analizatutako zonaldeetan, laginak batu genituen laborategian DR moduan neurtzeko. 16. Irudian Guevara jauregiko hareharri batetik hartutako mikro lagin batekin laborategian lortutako DR espektroa ikus dezakegu. Kapitulu honetan aipatu den bezala, laborategian DR moduan neurketak egiteko, laginak birrindu eta KBr arekin nahastu genituen distortsioak alde batera uzteko asmoarekin.



16. Irudia. a) I) Laborategian DR moduan $4000-600\text{ cm}^{-1}$ tartean Guevara jauregiko hareharri mikro lagin batekin lortutako espektroa, II) Laborategian $4000-600\text{ cm}^{-1}$ tartean DR moduan lortutako kaltzio karbonato (CaCO_3) estandarraren espektroa, III) Laborategian DR moduan lortutako Kaltzio sulfato dihidratatua ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) estandarraren espektroa. B) Eskuko DRIFT ekiptoarekin $4000-600\text{ cm}^{-1}$ tartean Guevara jauregiko efloreszentzia txuri batean lortutako in situ espektroa, II) Laborategian DR moduan $4000-600\text{ cm}^{-1}$ tartean Guevara jauregiko efloreszentzia txuri batean lortutako espektroa eta III) Laborategian $4000-600\text{ cm}^{-1}$ tartean DR moduan lortutako Potasio nitrato (KNO_3) estandarraren espektroa.

Aztertutako hareharri laginarekin lortutako espektroa ikusita, argi zegoen zenbait konposaturen nahastea ebatzi behar genuela. 16. irudiko espektroan 1000 cm^{-1} eta 3630 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak, konposatu silikatatu baten presentzia konfirmatzen zuten eta DR moduan neurtutako silikatoen data baserik ez genuenez, konposatu honen identifikazio zehatza egitea ezinezkoa izan zen. Laborategiko espektroa distortsionatua ez zegoenez,

kaltzio karbonatoa, 711, 873, 1434, 1794, 2514 eta 2868 cm^{-1} -tan ikusten diren bandekin egin genuen. Aurreko lerroetan ikusi dugun bezala, in situ lortutako espektroetan, kaltzio sulfato dihidratatuaren identifikazioa bi bandekin egin genuen eta, berriz, laborategian lortutako espektroa ebazteko bost banda erabili genituen. 16. Irudian ikusten dugun moduan, laborategian DR moduan neurtutako kaltzio sulfato dihidratatuaren espektroaren (16 irudiko a ataleko III espektroa) eta Guevara jauregiko laginaren (16 irudiko a ataleko I espektroa) espektroaren artean, 669, 1142, 1620, 1683, 3401 eta 3548 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak gainjartzen ziren.

Zonalde degradatuetatik hartutako laginetan, kaltzio sulfato dihidratatua eta potasio nitratoa identifikatu ziren. Adibide bezala, 16 irudiko II espektroan, efloreszentzia txuri batekin lortutako espektroa ikusi dezakegu. 16 irudiko b atalean ikusten dugun bezala, potasio nitratoaren identifikazio zehatza, 824, 1363, 1385, 1490, 1760, 2066, 2396 eta 2736 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak erabiliz egin genuen. 16 irudiko b atalean, in situ efloreszentzia txuri batean eskuko ekipoarekin lortutako espektroa (I espektroa), laborategian efloreszentzia txuriko lagin batekin DR moduan (II espektroa) lortutako espektroa eta potasio nitrato estandarren DR espektroa ikusi daitezke eta dudarik gabe esan dezakegu, aztertutako efloreszentzia zuria potasio nitratoa zela.

Eskuko ekipoarekin eta laborategian lortutako emaitzak konparatzean, argi ikusi genuen, bi ekipoekin lortutako emaitzak konparagarriak zirela. Determinatutako konposatuak berdinak izan ziren, baina ikusi dugun bezala, espektroen ebazpenetan izandako arazoak oso desberdinak izan ziren. Eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroak, Restrahlen efektuaren eraginez distortsionatuak zeuden eta hauen ebazpena egiteko, orokorrean, 4000-1500 cm^{-1} tartea soilik erabili genezakeen. Laborategiko ekipoarekin lortutako espektroetan berriz, distortsionaturiko zonalderik ikusten ez genuenez, 4000-400 cm^{-1} tartea erabiltzeko aukera izan genuen eta ondorioz, espektroen ebazpenak errazagoak izan ziren.

Lortutako emaitzak, eraikinaren kontserbazioaren ikuspuntutik aztertzean, begi bistakoa zen eraikina gatz disolbagarrien eraginez kutsatuta zegoela. Eraikina osatzen duten materialen barnean eman daitezkeen gatz disolbagarrien kristalizatze eta disolbatze prozesuek eragin ditzaketen ondorioak ikaragarriak izan daitezke¹⁹. Kristalizazio eta disoluzio prozesu hauetan, molekulen tamaina handitu eta txikitu egiten da eta tamaina aldaketa hauen

¹⁹Gomez-Laserna, O., Olazabal, M.A., Morillas, H., Prieto-Taboada, N., Martinez-Arkarazo, I., Arana, G., Madariaga, J. M. "In-situ spectroscopic assessment of the conservation state of building materials from a Palace house affected by infiltration water" *Journal of Raman Spectroscopy* (2013), 44(9), 1277-1284.

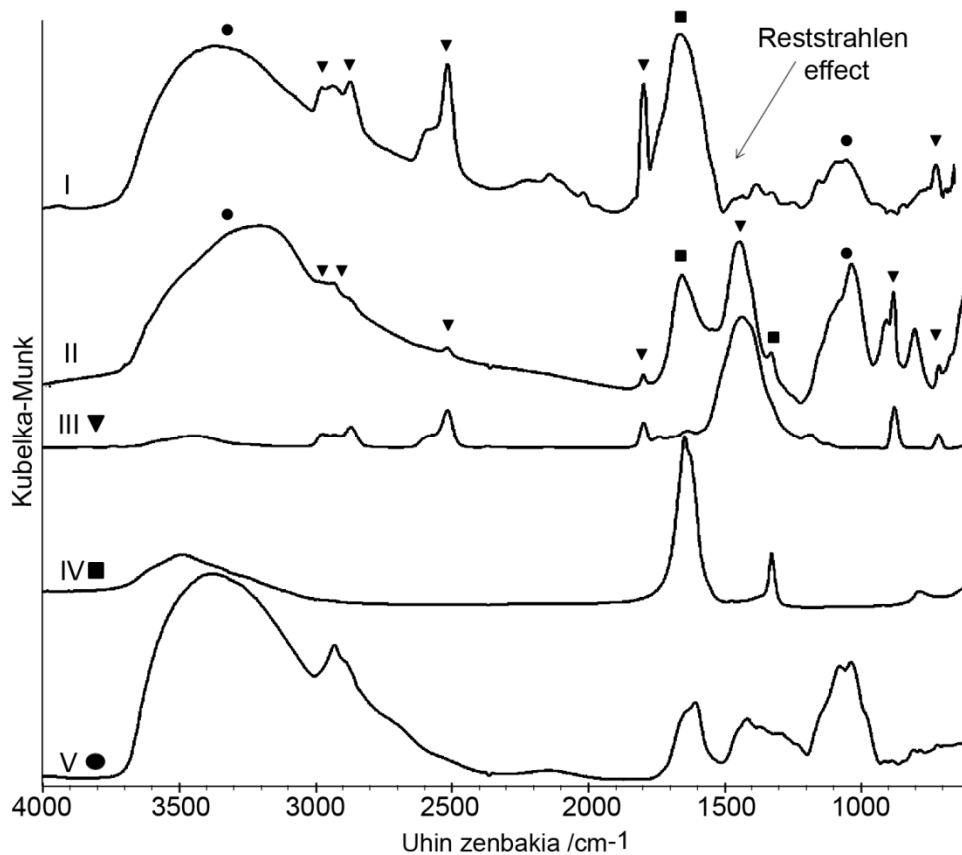
eraginez, oinarrizko materialetan efloreszentzia, sub-efloreszentzia eta material galerak ikus daitezke²⁰. Emaitzetan ikusi dugun bezala, eskuko DRIFT ekipoarekin, Guevara jauregiko oinarrizko materialak eta degradazio produktuak identifikatzeko gai izan ginen eta konposatu hauen determinazioa egitea guztiz funtsezkoa da eraikinaren egoera aztertzeko, baina are inportanteagoa beharrezkoak izan daitezkeen ekintzak bideratzeko.

6.3.2 Varona dorreko Santa Isabel paper margotuan lortutako emaitzak

Varona dorrean aurkitutako Santa Isabel paper margotuaren kontserbazio egoera ez zen oso ona eta begi bistaz degradatuta egon zitezkeen zonaldeetan kolore horixka itxurako geruza bat ikus zitekeen. Zonalde hauetan, eskuko DRIFT ekipoarekin analisi desberdinak egin genituen eta lortutako espektro bat 17 irudiko I espektroan ikusi dezakegu.

Espektroa aztertzean, 1400-1500 cm^{-1} tartean, Restshtralen efektuak eragindako inbertsio banda bat ikus daiteke. Distortsioa agertzen zen uhin luzeran ikusita, Restshtralen efektua, karbonato konposatu batek eragin zuela ondorioztatu genuen, baina konposatu horren identifikazioa egiteko, aurreko kasuetan bezala, konbinazio bandak eta gaintonoak erabili genituen. Konbinazio banden tartea aztertzean, 1794, 2514 eta 2868 cm^{-1} -tan ikus daitezkeen bandak erabiliz kaltzio karbonatoa determinatu genuen, 13 irudiko I eta III espektroak konparatzean ikusi daitezkeen bezala.

²⁰Morillas. H, Maguregui. Maite, Gomez-Laserna. O, Trebolazabala. J, Madariaga. J.M. "Characterisation and diagnosis of the conservation state of cementitious materials exposed to the open air in XIX century lighthouses located on the coast of the Basque Country: The case of Igueldo lighthouse, San Sebastian, North of Spain" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43(11), 1630-1636.



17. Irudia. I) Eskuko DRIFT ekipoarekin $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ tartean Santa Isabel paper margotuaren zonalde horian lortutako espektroa, II) Laborategia DR moduan zonalde horitik hartutako laginarekin lortutako espektroa, III) Laborategian DR moduan kaltzio karbonato (CaCO_3) estandararekin lortutako espektroa, IV) Laborategian DR moduan kaltzio oxalato dihidratatu ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) estandararekin lortutako espektroa eta V) Laborategian DR moduan Arabigako goma estandararekin lortutako espektroa.

In situ eskuko DRIFT ekipoarekin lortutako espektroan, 1600 cm^{-1} inguruan banda ikusten zen eta aurkezten zuen zabalera handiaren ondorioz, konposatu nahaste batek eragindako izan zitekeela pentsatu genuen. Aztertutako gainazalak kolore horia aurkezten zuenez, kolonizazio biologikoaren bat eraginda egon zitekeela pentsatu genuen eta mikroorganismo desberdinek metabolizatutako konposatuak aztertu genituen. 17 irudiko IV espektroan ikusi dezakegun bezala, Kaltzio oxalato dihidratatuak bi banda bereizgarri ditu 1324 eta 1643 cm^{-1} -tan. Tamalez, in situ lortutako espektroan, $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ tartea, Restshtralen efektuaren eraginez distortsionatua zegoen eta, beraz, konposatu honen presentzia in situ konfirmatzea ezinezkoa izan zen eta hipotesi moduan utzi genuen.

Determinatutako hirugarren konposatua, Arabiako goma izan zen eta konposatu hau identifikatzeko hiru banda erabili genituen. Lehena, polimeroetan, O-H loturaren bereizgarria den 3400 cm^{-1} -tan ikusten den banda zabala, bigarrena 1604 cm^{-1} eta hirugarrena 1033 cm^{-1}

¹-tan. Beraz, in situ espektroan ikusi dugun 1600 cm^{-1} inguruko banda zabala, kaltzio oxalatoaren eta Arabiako gomaren presentziarekin azaldu daiteke.

Santa Isabel paper margotuan in situ lortutako espektroan, hiru konposatu determinatu genituen eta kasu bakoitzean izandako identifikazio arazoak desberdinak izan ziren. Kaltzio karbonatoa hiru banda erabiliz determinatu genuen, Arabiako gomaren kasuan bi banda erabili genituen eta kaltzio oxalato dihidratatua determinatzeko banda bakar bat. Beraz, kaltzio oxalatoaren presentzia hipotesi huts batean utzi behar izan genuen.

Ikusi dugunez, in situ Santa Isabel paperetik lortutako espektroaren ebazpena ez zen lan erraza izan. Lortutako espektroan, hiru konposaturen nahastea ikusi genuen eta determinatutako bi konposatuen arteko banden gainjartzea ikusi genuen 1600 cm^{-1} inguruan. Espektro arrunt batean izan ditzakegun arazoei, in situ analisisetan Reststrahlen efektuak eragiten dituen arazoak gehitzean, espektroaren ebazpena benetan zaildu egiten da. Gure kasuan, kaltzio karbonatoak, $k \gg 1$ balio duenez, islapen moduan lortutako espektroan, $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ tartea distortsionatua zegoen eta ondorioz tarte hori erabilezina geratu zen.

Kapitulu honen hasieran, ispilu islapenak eragin ditzakeen bi distortsio mota aztertu ditugu. Analizatutako laginak, $k \gg 1$ balioa duenean Reststrahlen efektuak ikusiko dugu eta $k < 1$ denean, lortutako espektroak, deribatu itxura izango du. Aipagarria da, nahiz eta Arabiako goma laginean izan, ez genuela honelako distortsiorik ikusi. Distortsio mota hau, konposatu organikoak berniz edo estalki moduan aplikatzen direnean ikusten ohi da eta badirudi, konposatu organikoa, aglutinatzaile moduan erabili denean ez dituela distortsiorik eragiten.

In situ eskuko ekipoarekin lortutako emaitzak balioztatzeko eta kaltzio oxalatoaren presentzia konfirmatzeko asmoarekin, zonalde horietatik mikro-laginak batu genituen eta laborategian DR moduan neurtu genituen. Degradatutako zonaldeetatik hartutako laginekin zenbait neurketa egin genituen eta 17 irudiko II espektroa ikusi dezakegu. Laborategi analisisetatik, kaltzio karbonatoa, Arabiako goma eta kaltzio oxalato dihidratatua identifikatu genituen. Kaltzio karbonatoarekin DR moduan ikusten diren 6 banden bidez identifikatu genuen. 17 irudiko II espektroan ikusten dugun bezala, in situ espektroan 711 , 873 , 1434 , 1794 , 2514 eta 2868 cm^{-1} -tan daude bandak, kaltzio karbonatoaren DR estandarrarekin (III espektroa) gainjartzen dira. Arabiako goma, 1033 eta 3400 cm^{-1} -tan dauden banden bidez identifikatu zen eta, azkenik, kaltzio oxalato dihidratatuan bereizgarria den 1324 cm^{-1} -tan ikusi dezakegun banda erabiliz identifikatu zen.

In situ lortutako espektroan bezala, laborategian lortutako espektroan, Arabiako goma eta kaltzio oxalatoaren arteko banden gainjartze arazoa izan genuen. Baina kasu honetan,

distortsionaturiko zonalderik ez genuenez ($1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), kaltzio oxalato dihidratatua identifikatzea lortu genuen.

In situ eta laborategian ebatzitako espektroak aztertuta, lortutako emaitzak guztiz konparagarriak ez zirela esan dezakegu. In situ analisisetan, kaltzio karbonatoa eta Arabiako goma identifikatu ziren eta kaltzio oxalatoaren presentzia hipotesi bezala planteatu zen. Azken konposatu hau, azaldu den bezala, ziurtasunez identifikatzea ezinezkoa izan zen, 1324 cm^{-1} -tan dagoen banda, Reststrahlen efektuaren ondorioz ikusten ez guelako.

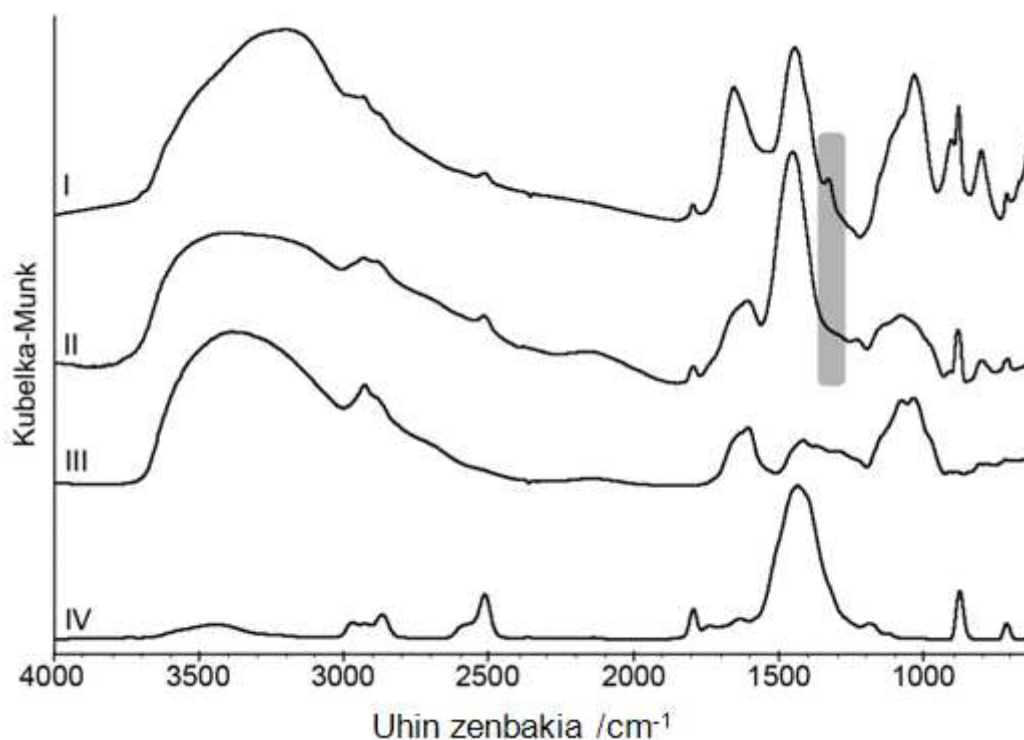
Laborategiko analisiak egin ostean, degradatutako zonaldeetan kaltzio oxalato dihidratatua ziurtasunez identifikatu genuen. Zonalde degradatuak eta ez degradatuak konparatzeko asmoarekin, bi zonaldeetan in situ eta laborategi analisiak egin genituen. In situ eskuko ekipoarekin lortutako bi espektroen artean ez genuen desberdintasunik ikusi eta, beraz, kaltzio oxalato dihidratatua determinatzea ezinezkoa zen. Berriz, laborategian aztertutako bi laginekin, bi espektro desberdin lortu genituen 18 irudiko I eta II espektroetan ikusi dezakegun bezala.

Degradatutako zonaldeetik hartutako laginarekin lortutako espektroa 18 irudiko I espektroan ikusi dezakegu eta irudian dagoen zonalde grisean ikusi dezakegunez, 1324 cm^{-1} -tan dagoen banda, kaltzio oxalato dihidratatuaren presentzia konfirmatzen du. Aldiz, zonalde ez degradatutik hartutako laginarekin lortutako espektroan ez genuen kaltzio oxalatoaren (1324 cm^{-1}) presentziarik ikusi eta 1600 cm^{-1} inguruko banda, Arabiako gomak azaltzen zuen.

In situ eta laborategian lortutako emaitzak aztertuta, paper margotuaren degradazio egoera konfirmatu genuen. Normalean, kaltzio oxalatoa dihidratatuaren presentzia degradazio produktu moduan, estalperik gabeko materialetan aurkitu izan da^{21,22} eta konposatu hau identifikatzea ezustekoa izan zen.

²¹Joseph. E, Simon. A, Prati. S, Wörle. M, Job. D, Mazzeo. R. "Development of an analytical procedure for evaluation of the protective behaviour of innovative fungal patinas on archaeological and artistic metal artefacts" *Analytical and Bioanalytical chemistry* (2011), 399, 2899–2907.

²²Perez-Rodriguez- J.L., Duran. A, Centeno. M.A, Martinez-Blanes. J.M, Robador.M.D. "Thermal analysis of monument patina containing hydrated calcium oxalates" *Thermochimica Acta* (2011), 512 5–12



18.Irudia. Laborategia DR moduan lortutako espektroak I) Santa Isabel paper margotuko zonalde degradatutako laginarekin lortutako espektroa, II) Santa Isabel paper margotuko zonalde ez degradatutako laginarekin lortutako espektroa, III) Arabiako goma estandarrarekin lortutako espektroa, IV) kaltzio karbonato (CaCO_3) estandarrarekin lortutako espektroa

Artelanetan, oxalato konposatuen presentzia, ikertzaile talde ugari aztertu dute eta konposatu hauen jatorria azaltzeko bi teoria proposatzen dute^{23,24}. Lehenengo teoriaren arabera, oxalato konposatuen jatorria biologikoa da eta bigarren teoriaren arabera, kimikoa, baina bi kasuetan azido oxalikoaren eta kaltzian aberatsa den substratu baten arteko erreakzioa behar da. Bibliografian irakurri dezakegun bezala, Santa Isabel paper margoetan kaltzio karbonatoa betegarri bezala erabili zen eta beraz, oso logiko zen gure paperean kaltzio karbonatoa aurkitzea. Kaltzian aberatsa den substratua identifikatua dugunean, azido oxalikoaren jatorria identifikatu beharko genuke. Azidoa bi bide desberdinetatik etorri daiteke, materia organikoaren oxidazioak eragindako degradaziotik, gure kasuan Arabiako goma, edo zelulosan aurkitu daitezkeen mikroorganismoetatik. Amaitzeko, gure iritziz eta

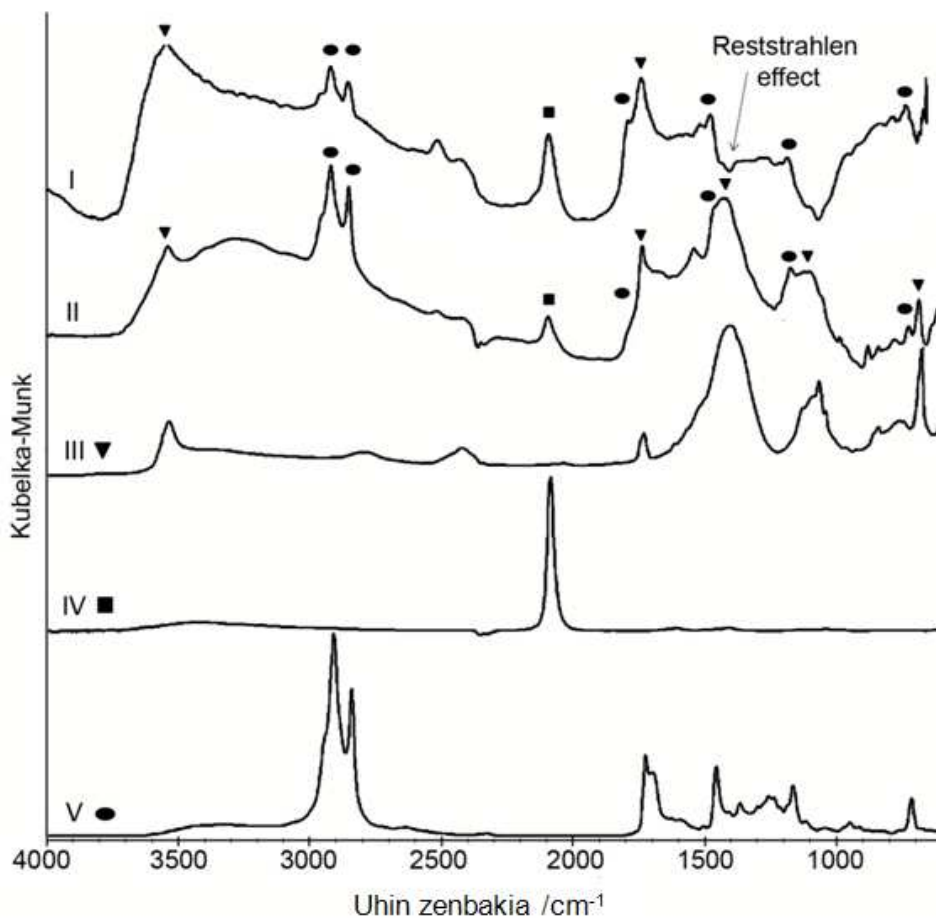
²³Rampazzi. L, Andreotti. A, Bonaduce. I, Colombini. M.P, Colombo. C, Toniolo. L. "Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments." *Talanta* (2004), 63(4), 967-977.

²⁴Kahrim. K, Daveri. A, Rocchi. P, De Cesare.G, Cartechini. L, Miliani. C, Brunetti. B.G, Sgamellotti.A. "The application of in situ mid-FTIR fibre-optic reflectance spectroscopy and GC-MS analysis to monitor and evaluate painting cleaning" *Spectrochimica Acta Part A* (2009), 74, 1182-1188

lortutako emaitzak aztertuta, Varona dorrean aztertutako Santa Isabel paper margotua biodegradatu bezala klasifikatu daiteke.

6.3.3 Varona dorreko Dufour and Leroy paper margotuan lortutako emaitzak

Varona dorrean aurkitutako Dufour and Leroy egileen paper margotuak, kontserbazio egoera hobea erakusten zuen eta kasu honetan, degradazio prozesuak aztertu beharrez, pigmentuak eta aglutinatzailea in situ determinatzea zen gure helburua. Paper margotuaren zonalde urdina aztertu genuen eta lortutako espektroa 19 irudiko I espektroan ikusi dezakegu. Analisi hauetan ere, 1400-1500 cm^{-1} inguruan, CO_3^{2-} loturaren ondorioz, Reststrahlen efektuak eragindako banda inbertsioa ikusi genuen. Kasu honetan ere, karbonato konposatua identifikatzeko, konbinazio bandak eta gaintonoak erabili behar izan genituen. 19 irudiko I espektroan, 682, 1737 eta 3542 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak erabiliz, berun karbonato zuria ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), identifikatu genuen eta 19 irudiko I eta III espektroak alderatzen baditugu, bien arteko antzekotasuna oso handia dela esan dezakegu. In situ espektroan, Prusiako urdinean ($\text{Fe}_7\text{C}_{18}\text{N}_{18}$) bereizgarria den hexazianoferrato ioiaren bibrazio frekuentzia 2089 cm^{-1} -tan ikusi genuen eta, beraz, kolore urdina Prusiako urdinarekin egin zela determinatu genuen. Amaitzeko, aglutinatzaile moduan, erle argizaria identifikatu genuen, 723, 1173, 1465, 1734, 2850 eta 2919 cm^{-1} -tan ikusten diren bandak erabiliz.



19. Irudia. I) Dufour and Leroy-ren paper margoturen zonalde urdinean eskuko ekipoarekin lortutako espektroa, II) Dufour and Leroy-ren paper margotuko mikro-lagin urdinarekin laborategian DR moduan lortutako espektroa, III) Laborategian DR moduan berun karbonato zuria estandararekin lortutako espektroa, IV) Laborategian DR moduan Prusiako urdinarekin lortutako espektroa eta V) Laborategian DR moduan erle argizariarekin lortutako espektroa.

Aztertutako Dufour and Leroy-ren paper margotuak, Santa Isabel paper margotuak, aurkeztu zuen portaera bera erakutsi zuen. Geruza piktorikoan, berun karbonato zuria erabili zenez, 1400-1500 cm^{-1} tartea Reststrahlen efektuaren eraginez distortsionatua zegoen. Hala ere, aurreko kasuarekin konparatuz, kasu honetan in situ eskuko ekipoarekin lortutako espektroaren ebazpena, errazago izan zen banden gainjartzerik izan ez guelako.

Aurreko kasuetan bezala, in situ lortutako emaitzak balioztatzeko asmoarekin mikro-laginak zonalde urdinetik batu genituen laborategian DR moduan analizatzeko. Laborategian mikro lagin urdinarekin lortutako espektroa 19 irudiko II espektroan ikusi dezakegu eta berun karbonato zuria, Prusiako urdina eta erleen argizaria identifikatu ziren. Berun karbonatoaren

identifikazioa, 598, 682, 1071, 1408, 1737 eta 2868 cm^{-1} -tan dauden bandekin egin zen, erle argizariaren kasuan, 1173, 1465, 1734, 2850 eta 2919 cm^{-1} -tan dauden bandak erabili genituen eta, azkenik, Prusiako urdinaren kasuan 2089 cm^{-1} -tan ikusten den banda bereizgarria erabili genuen.

Amaitzeko, in situ eta laborategian lortutako emaitzak konparatzen baditugu, kasu honetan emaitzak konparagarriak izan ziren. In situ lortutako espektroen eluzidazioa konplexuagoa izan zen baina, hala ere, konposatu berdinak identifikatu genituen. In situ lortutako espektroan, konposatuen banden gainjarpenik ez izatea lana erraztu egin zuen eta egindako identifikazioak banda bat baino gehiagorekin egin ziren.

6.4. Ondorioak

Kapitulu honetan zehar ikusi dugun moduan, islapen moduan egindako in situ analisiak, aztertutako gainazalarekiko erakusten duten menpekotasuna izugarria da. Analizatutako gainazalean, $K \gg 1$ edo $K < 1$ duten konposatuak neurtzen direnean, distortsioak ikusiko ditugu lortutako espektroetan. Lehenengo kasuan, Reststrahlen efektuak eragindako banda inbertsioak ikusiko ditugu eta bigarren kasuan, lortutako espektroak deribatu itxura izango dute. Ispilu islapenak eragin ditzakeen distortsioak ezin ditugu saihestu, baina distortsio hauek minimizatzeko edo alde batera uzteko zenbait prozedura jarraitu ditzakegu.

Laborategiko DR neurketetan distortsioak saihesteko, laginak birrindu eta KBr-arekin nahastu ditzakegu. Era honetan, laginaren gainazalean islapen lausoaren osagaia faboratu egiten da. In situ lortutako espektroetan ikus daitezkeen distortsioak zuzentzeko algoritmo matematikoak erabili daitezke, baina kapitulu honetan ikusi dugun bezala, kontu handiarekin erabili behar dira. Analizatutako laginaren gainazalean, ispilu islapenaren osagaia nagusi ez bada, algoritmo matematiko hauekin ez dira emaitza onak lortuko.

Beraz, aipatu ditugun prozedurak jarraituz eta eskuko ekipoaren neurketa burua, aztertuko den gainazalarekin kontaktu ona egiten duela konfirmatuz, eskuko ekipoarekin espektro onak lortzeko prest izango gara.

Eskuko DRIFT ekipoak aurkezten duen abantailarik garrantzitsuena, konfigurazio optikarekin zerikusia du. Ekipo honetan, gainazaletik islatutako seinalearen detekzioa, angelu zabal batean egiten da eta, ondorioz, islapen lausoaren osagaia faboratu egiten da. Seinalea

angulu zabal batean detektatzen denean, ispilu islapenaren kontribuzioa murriztu egiten da eta, beraz, in situ lortutako espektroak distortsio baxuagoak izango dituzte. Merkatuan aurkitu dezakegun FORS ekipoetan, ispilu islapenaren detekzioa 0° geometria erabiltzen dute. FORS konfigurazio mota honekin, ekipoak igorritako erradiazioa eta laginaren gainazalak islatutako erradiazioa angulu berean neurtzen dira eta, ondorioz, lortutako espektroetan ispilu islapena faboratua egongo da eta lortutako espektroak distortsionatuak egongo dira.

Lan honetan, DRIFT neurketa burua duen eskuko infragorri ekipoaren erabilgarritasuna aztertu dugu, baina atal esperimentalean ikusi genuen bezala, eskuko ekipo honek neurketa buru elkartrukagarriak ditu (ATR, DRIFT, grazing angle, ispilu islapena) eta ikertzailearen helburuen arabera aldatu daitezke in situ analisiak egiteko.

Eskuko ekipoak, analizatutako gainazaletan erakutsi duen portaera oso desberdina izan da. Paper margotuetan, espektro oso onak lortu genituen eta bi faktore parte hartu zuten. Alde batetik, aztertutako laginen gainazalak nahiko ximurra zirenez, islapen lausoa faboratua zegoen. Beste alde batetik, aztertutako materia nahiko biguna zenez, eskuko ekipoaren eta paperaren arteko kontaktua bikaina izan zen. Beraz, aztertutako gainazala ximurra denean eta eskuko ekipoarekin kontaktu ona egiten denean, espektro onak lortuko ditugu.

Ordea, Seguran aztertutako harrizko laginetan, kontaktu ona lortzea zaila zen eta espektro on bat lortzeko neurketa ugari egin behar izan genituen. Kasu honetan, aztertutako gainazalak ez ziren oso ximurrak eta ispilu islapenaren osagaia nagusitu egiten zenez, espektroen kalitatea baxuagoa zen.

In situ lortutako espektro baten ebazpena egin ahal izateko, funtsezkoa da kalitate onetako espektroak izatea eta kapitulu honetako emaitzetan ikusi dugunez, in situ lortutako espektroetan, bi, hiru eta lau konposatu aldi berean identifikatu ditugu. Azkenik, in situ eta laborategian lortutako emaitzak konparagarriak izan dira eta lortutako emaitzak ikusita, Raman espektroskopiarekin fluoreszentsia arazoak ditugunean, eskuko DRIFT ekipo honen erabilera aukera bikaina izan daiteke.

Amaitzeko, kapitulu honetan, eskuko ekipoak erakusten dituen abantailak eta desabantailak aztertu ditugu. Eskuko ekipoarekin lan egitea zaila dirudien arren, lan honetan azaldutako kontzeptuak eta proposatutako aholkuak jarraituz, emaitza onak lortu daitezke.

Chapter 7

Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on Built Heritage materials

FTIR handheld devices, working in the Diffuse Reflectance mode (DRIFT), are promising analytical instruments to perform in situ analyses in Cultural Heritage materials. However, as we have seen in the previous chapter, in the analyses performed in-situ with such DRIFT handheld device, distortions in the spectra can be observed due to the presence of specular reflection, showing inverted bands on those IR bands with the highest absorption indexes. These distortions found in the spectra obtained with handheld devices make their resolution very difficult unless the working mode of the devices is well known and a suitable DRIFT database is available. With the aim of getting the most suitable tools to perform analyses in the field, this work has been developed considering two important aspects. In the first one, the differences between the spectra obtained in transmittance, attenuated total reflectance and diffuse reflectance of some compounds (nitrates, sulphates and carbonates), that could show the inverted bands when are measured with the FTIR handheld device have been studied. In the second one, a preliminary database of several compounds that can be found as original (bulk) compounds or as efflorescence in affected Built Heritage materials, obtained in the laboratory in diffuse reflectance mode, is presented. Finally, the usefulness of the database has been tested with spectra obtained in situ in the Fishermen's association building (San Sebastian, Basque Country, North of Spain) on areas showing several decaying processes.

7.1. Introduction

As was explained before, the distortions found in the spectra obtained with the DRIFT handheld device make the interpretation of the IR spectra very difficult especially when several compounds are present. Diffuse reflectance (DR) spectroscopy makes the width of the sample appear larger. In the sample many reflections take place and, as a consequence, overtones (integral multiples of the fundamental absorption frequencies) and combination bands (addition and subtraction of the fundamental absorption frequencies) increase their signals. Owing to these enhancements present in the spectra obtained in situ, the bands that have increased their intensity may be the key to perform a correct assignation of the bands to known compounds.

In 2006 a preliminary DR database of 24 dyes and pigments commonly used in painting and artworks was published¹. In that work, a comparative study between transmittance and diffuse reflectance was performed. The benefits of the diffuse reflectance mode were explained and the problems that could arise during the measurements in the laboratory were studied. In this way, 24 compounds were measured using both modes (transmittance and DR) and plotted % of transmittance versus Kubelka-Munk units. When a reflectance spectrum is converted to Kubelka-Munk units, the obtained spectrum is similar to that obtained in transmittance mode, as we can see in the work presented by Silva et al. However, if we compare a spectrum obtained with the handheld device and one obtained in transmittance, attenuated total reflectance (ATR) or DR mode, the differences between them are quite clear, as will be shown in this work.

For this reason, this work has been carried out with two main purposes. The first one is to study the spectra obtained with different IR modes (transmittance, ATR and DR) of some compounds that can show Reststrahlen effect when they are measured in situ and select the best procedure to resolve the spectra obtained with the handheld device. The second purpose would be to present a preliminary database of some compounds, usually found in efflorescence of affected Built Heritage materials, obtained in the laboratory in DR mode, in order to get the best tool for the resolution of the spectra obtained with a DRIFT handheld device. These compounds are interesting as they can be found in the pathologies described for Cultural Heritage materials.

¹Silva. C.E, Silva. L.P, Edwards. H.G.M, De Oliveira. L.F. "Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments" *Analytical Bioanalytical Chemistry* (2006) 386, 2183–2191.

7.2. Experimental

As it has been explained in the experimental chapter, the laboratory equipment used was a Jasco 6300 FTIR spectrophotometer equipped with three different attachments. The first one, for standard transmittance measurements, the second one for diffuse reflection measurements (Jasco DR PR0410M) and the last one, for measurements in ATR mode (PIKE MiracleTM). The measurements were carried out as it has been explained in the experimental section.

Laboratory non invasive and in situ diffuse reflectance spectra were acquired with a 4100 Exoscan handheld FTIR spectrometer (Agilent) with a diffuse reflectance sampling interface and in both cases, analysis and the spectra treatment were performed using Nicolet Omnic 7.2 software (Madison, WI, USA).

7.3. Study of the spectra obtained by Transmittance, ATR, DR and by the FTIR handheld device in the laboratory

As mentioned in the introduction, in this section the different spectra obtained with transmittance, ATR, DR and the handheld device on samples that can show Reststrahlen effect (nitrate, sulphate and carbonate) have been studied. To illustrate the importance of a good database, some spectra obtained in the laboratory with the handheld device were resolved using spectra of standard compounds measured in transmittance, ATR and as well as DR mode.

7.3.1. Potassium nitrate

In Figure 1 the spectra obtained by transmittance, ATR, DR and with the handheld device can be seen. As is usually done in the literature, the transmittance spectrum was plotted in % of transmittance and the ATR spectrum was plotted in % of reflectance. The spectra obtained in DR mode and with the handheld device were plotted in $\log(1/R)$ units.

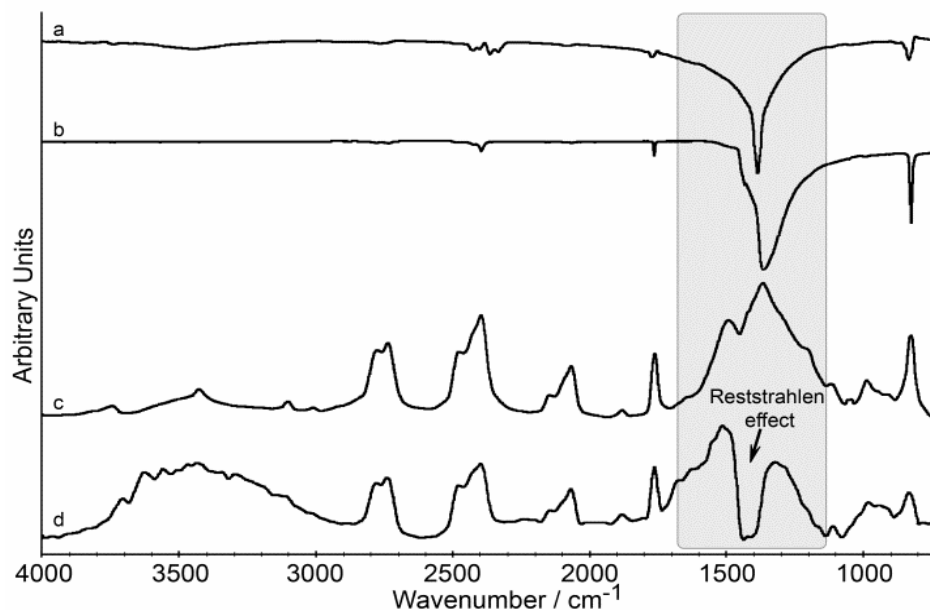


Figure 1. Spectrum of potassium nitrate (region 4000-700 cm^{-1}): a) transmittance, b) ATR, c) DR and d) with the handheld device

As can be seen in Figure 1, there are clear differences between Transmission, ATR and DR spectra. To explain the differences between the spectra it is necessary to understand the measurement conditions and the processes involved.

Transmission spectroscopy is explained by the well known Lambert-Beer's equation². In this mode, the IR radiation is emitted through a KBr pellet, and the obtained spectrum is the graphic representation of the relation between the intensity of emitted and received light. By contrast, ATR is a surface examination technique and an internal reflecting element is used to focus and direct the light to the sample. The IR radiation penetrates about 1-5 μm in the sample, is absorbed and then the light is reflected to the crystal and finally reaches the detector. The ATR mode works with effective thickness (d_e) and depth of penetration (d_p) as was explained by Harrick and Averett^{3,4}.

²Qiu, K, Song, X, Lai, Y, Wu, L, Tang, G, Min, S. "Comparison of ATR/transmittance FTIR combined with Beer's law and PLS to determine fipronil in matrine formulation" *Analytical Methods* (2013) 5, 4790–4797.

³Harrick, N. J, du Prè, F. K. "Effective Thickness of Bulk Materials and of Thin Films for Internal Reflection Spectroscopy" *Applied Optics* (1966) 5(11), 1739-1743.

⁴Averett, L.A, Griffiths, P.R, Nishikida, K. "Effective Path Length in Attenuated Total Reflection Spectroscopy" *Analytical Chemistry* (2008) 80(8), 3045–3049.

The theories behind these techniques are different and, as was expected, the output spectra look different. As can be seen in Figure 1, the transmittance spectrum is a typical spectrum obtained in transmittance mode, in which the main band is narrow and well defined. In contrast, the ATR spectrum looks more distorted and the main band is shifted to lower frequencies. In the literature band shifts between 1-50 cm^{-1} in the MIR region can be found⁵.

If we compare the transmittance and the ATR spectra, we could see that, there is a shift of 20 cm^{-1} in the main band. In the case of the transmittance spectrum, the main band appears at 1384 cm^{-1} and in the ATR spectrum at 1364 cm^{-1} . Nevertheless, this change in position of the main band it is not relevant for our purpose, because if we look at the spectra obtained with the handheld device (Figure 1), the shaded region that can be seen around 1200-1650 cm^{-1} is distorted by the Reststrahlen effect. Thus, this area is not useful to perform the resolution of the spectrum. If we look at the secondary bands in the ATR spectrum, we can see other three bands at 823, 1762 and 2395 cm^{-1} that could be used for the resolution of the spectrum. Nevertheless, in the transmittance spectrum we can see only two of the bands mentioned above, the first one at 823 cm^{-1} and the second one at 1762 cm^{-1} . Therefore, using the transmittance and ATR spectra we can only assign correctly 2-3 of the bands that can be seen in the spectrum obtained with the handheld device.

This situation was expected since the FTIR handheld device measures the total reflectance on the surface of the sample. As we have seen, the interaction of the specular and diffuse reflectance has created an inverted band in the analyzed spectrum, although it is still possible to identify correctly five bands using the standard DR spectrum.

Diffuse reflection is originated from an absorption process and, unlike internal attenuated total reflection (ATR), diffuse reflection spectroscopy lacks an exact theoretical description⁶. In the measurements performed in DR mode, the IR radiation penetrates the sample and inside the sample a high number of refractions and absorption processes take place. For this reason, in the diffuse reflectance spectra an enhancement of the intensity in the weak IR bands is observed.

Hence, the best spectrum to resolve the distorted spectrum obtained with the handheld

⁵ Kendix. E.L, Prati. S, Joseph. E, Scitutto. G, Mazzeo. R. "ATR and transmission analysis of pigments by means of far infrared spectroscopy" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009) 394(4), 1023-1032.

⁶ Mlliani. C, Rosi. F, Brunetti. B. G, Sgamellotti. A. "In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach" *Accounts of Chemical Research* (2010) 43(6), 728-738.

device on a potassium nitrate sample is the standard obtained in the laboratory in DR mode. With this standard it is possible to assign correctly 5 bands instead of 2 or 3 that could be identified using the transmittance and ATR standards. In the spectra obtained in the laboratory in DR mode, there is no Reststrahlen effect, since the sample was ground and diluted in order to reduce the specular component⁷.

If we analyze the features of the obtained spectra we can see that the number of reflections that happen inside the sample modifies the shape of the spectra. In the transmittance spectra, the IR radiation is emitted through a KBr pellet and a single absorption is given. Thus, the obtained IR bands are usually narrow and well defined. In contrast, in reflectance measurement, a high number of refractions and absorption processes take place and depending on the mode in which the measurements are carried out, the obtained spectral features will be different. In the DR analyses, an enhancement of the intensity in the weak IR bands is observed and also an increase in the bandwidth of the main band, as can be seen in Figure 1. In the ATR measurements, in spite of being a reflectance measurement was not seen an enhancement of the intensity in the weak IR bands, but as can be seen in Figure 1, an increase of the bandwidth of the main band is observed.

Comparing the spectrum obtained in DR mode and the obtained with the handheld device we can conclude that both spectra are very similar. The only difference is the distortion present in the spectra obtained with the handheld device by the interference of the specular reflectance. Finally, the fact that the spectra taken in DR mode were diluted with KBr has not led to any problems in the comparison with spectra taken with the handheld device.

7.3.2. Potassium sulphate

In Figure 2, the spectra obtained by transmittance, ATR, DR and with the handheld device on a potassium sulphate sample can be seen. The spectrum obtained with the handheld device shows the following IR bands: 727, 1551, 1602, 2061, 2142, 2207 and 2266 cm^{-1} . In Figure 2, clear differences between Transmission, ATR and DR spectra can be observed again. Analyzing the spectra obtained in the same way as in the previous case, we could see that, there is a shift of 20 cm^{-1} in the main band between the spectra obtained in transmittance

⁷Silva. C.E, Silva. L.P, Edwards. H.G.M, De Oliveira. L.F. "Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments" *Analytical Bioanalytical Chemistry* (2006) 386, 2183–2191.

and ATR mode. In the case of the transmittance spectrum, the main band appears at 1117 cm^{-1} and in the ATR spectrum at 1097 cm^{-1} . This change in position of the main band is not relevant for our purpose as before, because, in the spectrum obtained with the handheld device (Figure 2), the region around $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ is distorted by the Reststrahlen effect and this area is not useful to perform the band assignment to the compounds. In addition, in the transmittance spectrum (Figure 2) we can see other two weak bands at 2061 and 2142 cm^{-1} that could be used for the elucidation of the spectrum. However, in the ATR spectrum (Figure 2), we cannot see any band outside the region distorted by the Reststrahlen effect. Accordingly, using the ATR spectrum it would be impossible to elucidate the spectrum obtained with the handheld device and performing the elucidation by using the spectrum obtained in transmittance mode would be a difficult task.

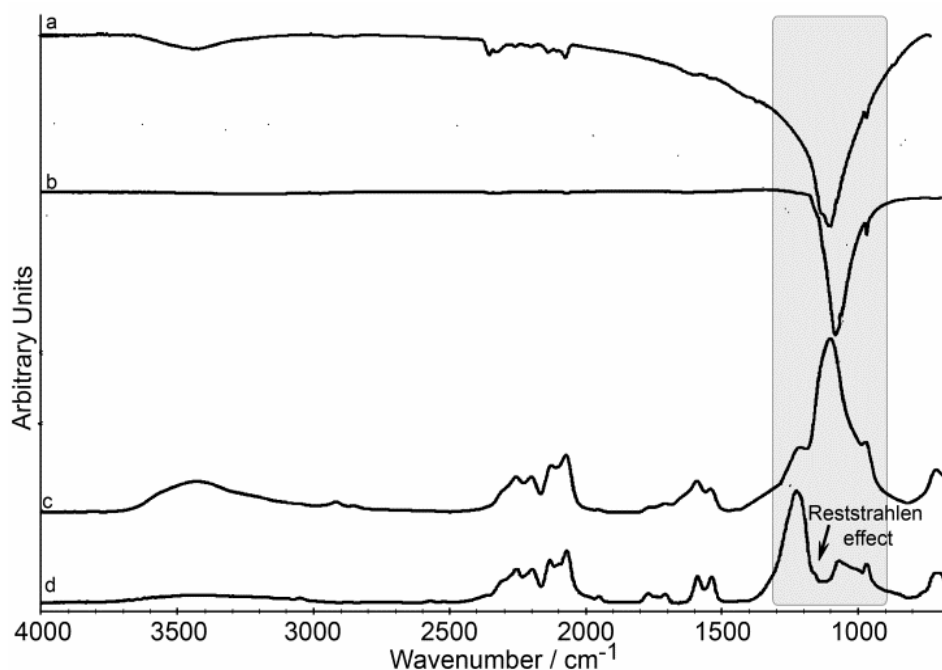


Figure 2. Spectrum of potassium sulphate (region $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$): a) transmittance, b) ATR, c) DR and d) with the handheld device

On the contrary, looking at the DR spectrum, we can see seven bands at 727 , 1551 , 1602 , 2061 , 2142 , 2207 and 2266 cm^{-1} outside the distorted region by the Reststrahlen effect that match most of the IR bands obtained with the handheld instrument. Therefore, using a standard in DR mode to assign the spectrum obtained with the handheld device makes the work easier.

Once we have elucidated the spectrum obtained with the handheld device, it would be interesting to analyze the band at 1241 cm^{-1} . In this case, we knew that the sample was potassium sulphate and we were expecting an inverted band caused by the Reststrahlen effect. However, if the analyzed sample was unknown and we had to resolve the spectrum, we should be careful with this band. If we observe only the spectrum obtained with the handheld device, we might think that it is a typical IR spectrum and the analyzed compound has the main band at 1241 cm^{-1} . Nonetheless, this band is related to the weak band that can be seen at 1241 cm^{-1} in the DR spectrum in Figure 2, which has greatly increased its intensity.

7.3.3. Calcium carbonate

Figure 3 shows the spectra obtained by transmittance, ATR, DR and with the handheld device on a calcium carbonate sample. The spectrum obtained with the handheld device shows the following IR bands: 711 , 873 , 1794 , 2514 , 2868 and 2972 cm^{-1} .

If we study the spectra obtained, a shift of 40 cm^{-1} in the main band can be observed, between the spectra obtained in transmittance and ATR mode. In the case of the transmittance spectrum, the main band appears at 1427 cm^{-1} and in the ATR spectrum at 1387 cm^{-1} . As happened in the previous cases, the spectrum obtained with the handheld device (Figure 3) is distorted by the Reststrahlen effect and the region around $1050\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ is not useful to perform the elucidation of the spectrum. In the transmittance and DR spectra six bands at 711 , 873 , 1794 , 2514 , 2868 and 2972 cm^{-1} can be seen. In contrast, in the ATR spectrum only four bands at 711 , 873 , 1794 and 2514 cm^{-1} can be seen. Therefore, in this case we could resolve the spectrum obtained with the handheld device using any of the spectra obtained in the laboratory, although the bands in DR are higher and the identification is easier in this mode.

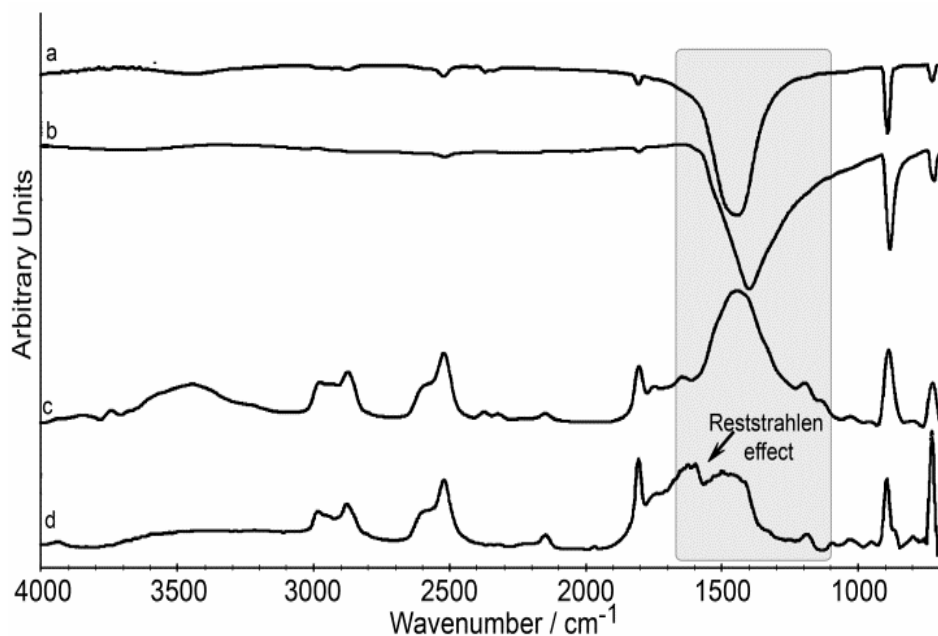


Figure 3. Spectra of calcium carbonate (region 4000-700 cm^{-1}): a) transmittance, b) ATR, c) DR and d) with the handheld device.

7.3.4. Mixed compounds

The identification of the last spectrum was easy comparing with the previous ones and we may think that for the carbonate samples any standard in transmittance or ATR mode could be enough to resolve the spectra obtained with the handheld device. To demonstrate the usefulness of a good database in DR mode we prepared binary mixtures (1:1) with compounds that can show inverted bands.

The first mixed spectrum analyzed was obtained with the handheld device on a potassium nitrate and potassium sulphate sample. In Figure 4, the obtained spectrum (a) shows the following IR bands: 724, 842, 1761, 2078, 2143, 2205, 2264, 2394, 2735, 2779, 3103, 3426 and 3745 cm^{-1} outside the region distorted by the Reststrahlen effect.

Apart from the distortions presented in the spectrum, it was very likely to have some areas where the bands of the two compounds overlapped, which made more difficult the elucidation of the spectrum. The bands that can be seen in the region around 2000-2200 cm^{-1} belong to both compounds, thus, this area cannot be used for the elucidation of the spectrum obtained with the handheld device. However, the assignment of potassium nitrate was simple since 8 bands (842, 1761, 2394, 2735, 2779, 3103, 3426 and 3745 cm^{-1}) match

perfectly between the analyzed spectrum and the DR standard spectrum.

Going back to the assignation of potassium sulphate, we can see that, in this case, there are four bands to perform the assignation (724 , 1602 , 2205 and 2264 cm^{-1}), in contrast, in the second example with pure potassium sulphate (Figure 2) the assignation was carried out with 7 bands (727 , 1551 , 1602 , 2061 , 2142 , 2207 and 2266 cm^{-1}). Therefore, when mixtures of compounds that show inverted bands are analyzed, the use of the secondary bands to perform the resolution of the spectrum obtained with the handheld becomes mandatory.

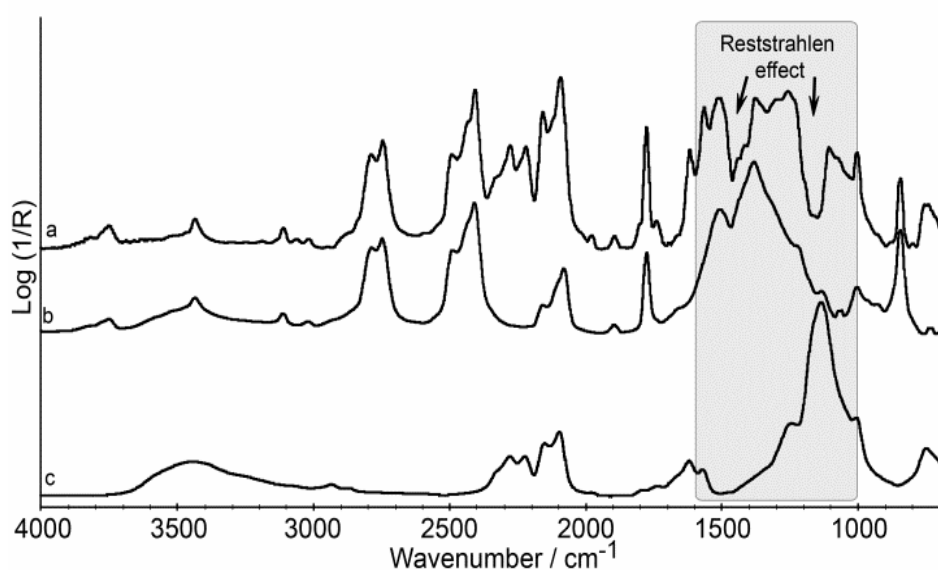


Figure 4. a) Spectrum obtained with the handheld device in the region 4000 - 700 cm^{-1} on a potassium nitrate and potassium sulphate mixed sample, b) DR spectrum obtained in the region 4000 - 700 cm^{-1} on a potassium nitrate sample and c) DR spectrum obtained in the region 4000 - 700 cm^{-1} on a potassium sulphate sample

With the aim of getting an even a more complex spectrum, a mixture of calcium carbonate and anhydrous sodium carbonate was analyzed. In Figure 5, the obtained spectrum (a) shows the following IR bands: 750 , 881 , 1784 , 2506 , 2593 , 2873 and 2971 cm^{-1} outside the region distorted by the Reststrahlen effect.

If the analyzed spectrum was an unknown sample, it would be clear that the analyzed spectrum belongs to a carbonate sample, but if we wanted to know exactly the composition of the sample the elucidation of the spectrum would be really difficult, as we will see.

As in the previous case, apart from the distortions present in the spectrum ($1100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), there are some areas where the bands of the two compounds overlapped. For example, in the spectrum a of Figure 5, in the area around $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, two bands at 705 and 881 cm^{-1} can be observed. With these bands, it is very difficult to say which band belongs to each compound since both bands seem to overlap. The calcium carbonate standard shows bands at 711 and 873 cm^{-1} and sodium carbonate at 690 and 870 cm^{-1} . In both spectra, the second band appears in the same place and it is not useful to discern between both carbonates. In contrast, in the first band a difference of 21 cm^{-1} between both bands can be seen. This difference seems to be enough to discriminate between both compounds, but in the analyzed spectrum (Figure 5, spectrum a) the band appears at 705 cm^{-1} , thus we cannot perform the differentiation of these carbonates with these two bands that can be seen in the region of $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ and we should focus on the region of $1600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

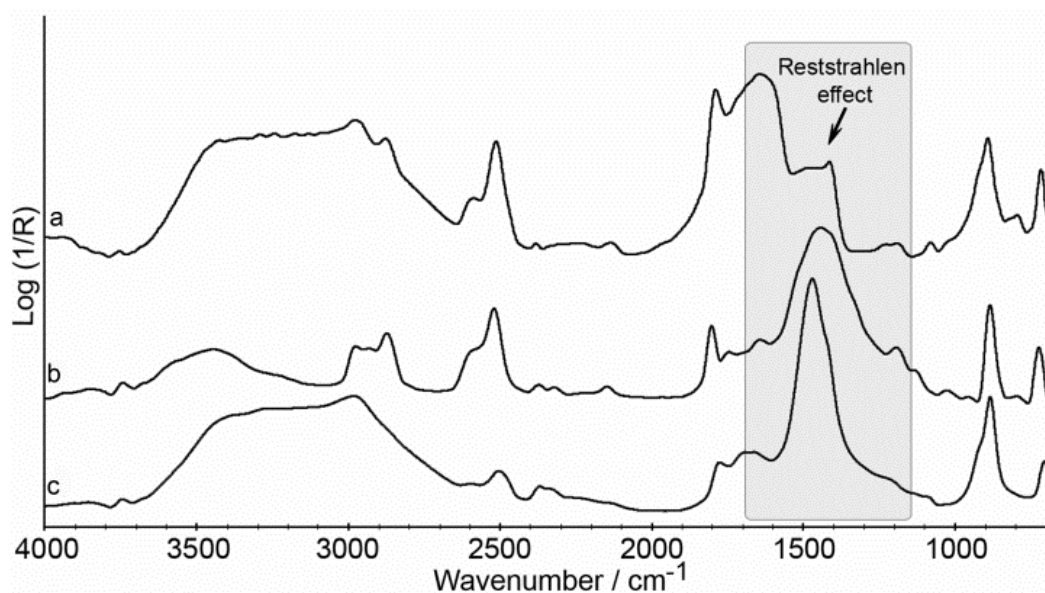


Figure 5. a) Spectrum obtained with the handheld device in the region $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ on a calcium carbonate and sodium carbonate sample, b) DR spectrum obtained in the region $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ on a calcium carbonate sample and c) DR spectrum obtained in the region $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ on a sodium carbonate sample.

If we look at the bands that can be seen at 1784 and 2506 cm^{-1} in the analyzed spectrum (a), we can observe that it is difficult again to discern between both compounds using only these bands. In the calcite standard, two bands appear at 1794 and 2514 cm^{-1} and in the sodium carbonate standard, at 1770 and 2495 cm^{-1} , therefore, these two bands cannot be used to perform the elucidation of the spectrum.

To continue, in the analyzed spectrum a shoulder at 2593 and a band at 2873 cm^{-1} can be seen. This shoulder could be very important to discern between both carbonates. In the calcium carbonate standard, this shoulder is at the same wavenumber and in the standard spectrum of sodium carbonate (Figure 5, spectrum c) there is no band in that area. The same fact happens with the band at 2873 cm^{-1} , which can be seen at 2873 cm^{-1} in the sodium carbonate standard, in contrast, there is no band in that area in the calcium carbonate standard. Finally, if we analyze the very broad band that can be seen around 2900-3600 cm^{-1} and we compare it with the sodium carbonate standard spectrum, we could say that sodium carbonate is present in the mixed spectrum.

Finally, we could say that it is possible to discern between calcium carbonate and sodium carbonate using the FTIR handheld device when they are mixed in the same sample. We have to take into account that the elucidation of this spectrum has been performed using the standards in DR mode, where the combination and overtone bands have increased their intensity. If the assignation of the spectrum of the handheld device had been performed using standards in transmittance or ATR mode the task would have been almost impossible, since the key to discern between them would be the bands at 2593, 2873 and the broad band 2900-3600 cm^{-1} .

The third mixed spectrum analyzed was obtained with the handheld device on a sodium nitrate and sodium sulphate sample. In Figure 6, the obtained spectrum (a) shows the following IR bands: 727, 837, 1787, 2100, 2240, 2294, 2436, 2503, 2756 and 2844 cm^{-1} outside the region distorted by the Reststrahlen effect.

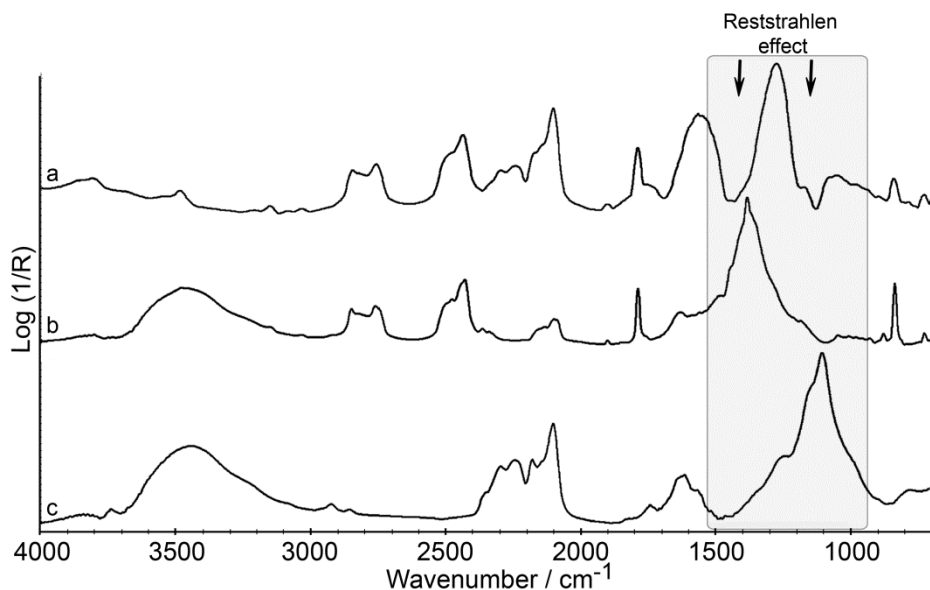


Figure 6. a) Spectrum obtained with the handheld device in the region 4000-700 cm^{-1} on a sodium nitrate and sodium sulphate sample, b) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a sodium nitrate sample and c) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a sodium sulphate sample.

The inverted bands created by the Reststrahlen effect around 1400 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} suggest the presence of a nitrate and sulphate compounds and the use of the overtones and combination bands will be completely necessary to perform the correct assignment. As happened in the previous cases, the spectrum obtained with the handheld device is distorted and the region around 950-1600 cm^{-1} is not useful to perform the resolution of the spectrum. The bands that can be seen at 727, 837, 1787, 2100, 2436, 2503, 2756 and 2844 cm^{-1} belong to sodium nitrate and the bands that can be seen at 2240 and 2294 cm^{-1} to sodium sulphate. As it was mentioned in the first example, it is very likely to have some areas where the bands of the two compounds overlap and at 2100 cm^{-1} we can see such an overlap between the bands of the two compounds. In this example, the band that can be seen at 1600 cm^{-1} could be used to resolve the spectrum, but in our opinion it is too close to the Reststrahlen effect and could let us to make an incorrect assignment when unknown samples were analyzed.

Finally, in the middle of the Reststrahlen area around 1300 cm^{-1} we can see a band that could generate confusion to the non-experimeted spectroscopist. We could think that it is a typical IR spectrum and the analyzed compound has the main band at 1300 cm^{-1} , but as we have seen in the 3.2 section, these bands are usually related to weak bands that can be

seen near the main bands, which have suffered an inversion in the spectra obtained with the handheld device. In this case, the band at 1300 cm^{-1} is related with the shoulder that can be seen at the same wavenumber in the sodium sulphate standard spectrum. Therefore, we have to be very careful when we analyze the region between $900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

The last mixed spectrum analyzed was obtained with the handheld device on a calcium carbonate and sodium nitrate sample. In Figure 7, the obtained spectrum (a) shows the following IR bands: $716, 842, 872, 1791, 2096, 2139, 2437, 2510, 2757, 2855$ and 2976 cm^{-1} outside the region distorted by the Reststrahlen effect.

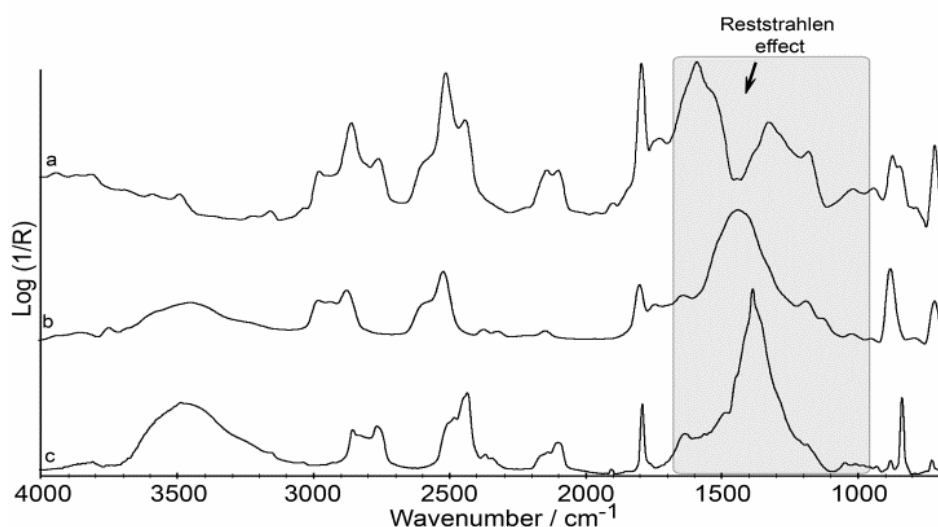


Figure 7. a) Spectrum obtained with the handheld device in the region $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ on a calcium carbonate and sodium nitrate sample, b) DR spectrum obtained in the region $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ on a calcium carbonate sample and c) DR spectrum obtained in the region $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ on a sodium nitrate sample.

In this case again, apart from the distortions shown in the spectrum, we can see some areas where the bands of the two compounds overlap, which makes more difficult the elucidation of the spectrum. The band that can be seen at 716 cm^{-1} is the combination of the band that can be seen at 711 cm^{-1} in the calcium carbonate standard and at 725 cm^{-1} in the sodium nitrate standard. The same happens with the bands at $842, 872, 1791$ and 2855 cm^{-1} , these four bands are the combination of both compounds and there are not useful to discern between both compounds. In contrast, the bands at 2437 and 2757 cm^{-1} belong to the sodium nitrate and the bands 2510 and 2976 cm^{-1} to the calcium carbonate.

In conclusion, we have to be very careful when we analyze samples that can show inverted bands (nitrates, sulphates and carbonates) and to resolve the spectra obtained with the handheld device, we should initially focus on areas between 700-900 cm^{-1} and 1500-4000 cm^{-1} .

7.4. Database in action

Table 1 shows a database of a wide selection of compounds that have been identified in previous works by our research group using Raman spectroscopy and XRF^{8,9,10}. The selected standard have been characterized by diffuse reflectance in order to get a complete database of materials, which are most commonly found in affected Cultural Heritage.

In order to check the applicability of the database, we decided to perform a few preliminary analyses in the Fishermen's association building (San Sebastian, Basque Country, North of Spain) which can be seen in the a photograph of Figure 8. The building was constructed in 1929 and its ground floor is built with sandstone and cement over a limestone base and the façades of the upper floors are mainly constructed with bricks. The building is located in front of an industrial harbour and the back side is adjacent to a hill, which has produced many structural problems. Moreover, when the rains are abundant, the infiltration water gets through the wall causing a high degradation in the constituent materials of the wall, since the water probably contains significant concentrations of soluble salts coming from soil leaching¹¹.

⁸Morillas. H, Maguregui. Maite, Gomez-Laserna. O, Trebolazabala. J, Madariaga. J.M. "Characterisation and diagnosis of the conservation state of cementitious materials exposed to the open air in XIX century lighthouses located on the coast of the Basque Country: The case of Igueldo lighthouse, San Sebastian, North of Spain" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43(11), 1630-1636.

⁹Gomez-Laserna. O, Olazabal, M.A, Morillas. H, Prieto-Taboada. N, Martinez-Arkarazo, I, Arana. G, Madariaga. J. M. "In-situ spectroscopic assessment of the conservation state of building materials from a Palace house affected by infiltration water" *Journal of Raman Spectroscopy* (2013), 44(9), 1277-1284.

¹⁰Irazola. M, Olivares.M, Castro. K, Maguregui. M, Martínez-Arkarazo. I, Madariaga. J.M. "in situ Raman spectroscopy analysis combined with Raman and SEM-EDS imaging to assess the conservation state of 16th century wall paintings" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43, 1676–1684.

¹¹Matović. V, Erić. S, Kremenović. A, Colomban. P, Serćković-Batočanin. D, Matović. N. "The origin of syngenite in black crusts on the limestone monument King's Gate (Belgrade Fortress, Serbia) the role of agriculture fertilizer" *Journal of Cultural Heritage* (2012) 13, 175-186

Nowadays, this building is classified as to be protected due to its heritage value. Therefore, during the process of rehabilitation the façades and balcony must be restored and protected.



Figure 8. a) Fishermen's association building (San Sebastian, Basque Country, North of Spain), b) efflorescence salts found in the adjacent hill wall of the ground floor, c) flaking and alveolization process suffered by the sandstone of the façade and d) fractures created by the salts migration inside the wall.

The visual study allowed the identification of different pathologies as efflorescence, flaking, disgregations and alveolizations as can be seen in the photographs b,c and d of Figure 8. The most affected areas were the central façade and the adjacent hill wall of the ground floor. Hence, in order to test the effectiveness of the presented database to perform the identification of the spectra obtained with the handheld device, some analyses were performed on these areas.

The first series of measurements were made on decayed sandstone and the appearance of the surface of the sample suggested that the spectra obtained would be distorted due to the presence of specular and diffuse components. These analysis suggested the presence of carbonate and sulphate compounds since two inverted bands, created by the Restshtralen effect, can be seen in the range of $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ in Figure 9 spectrum a.

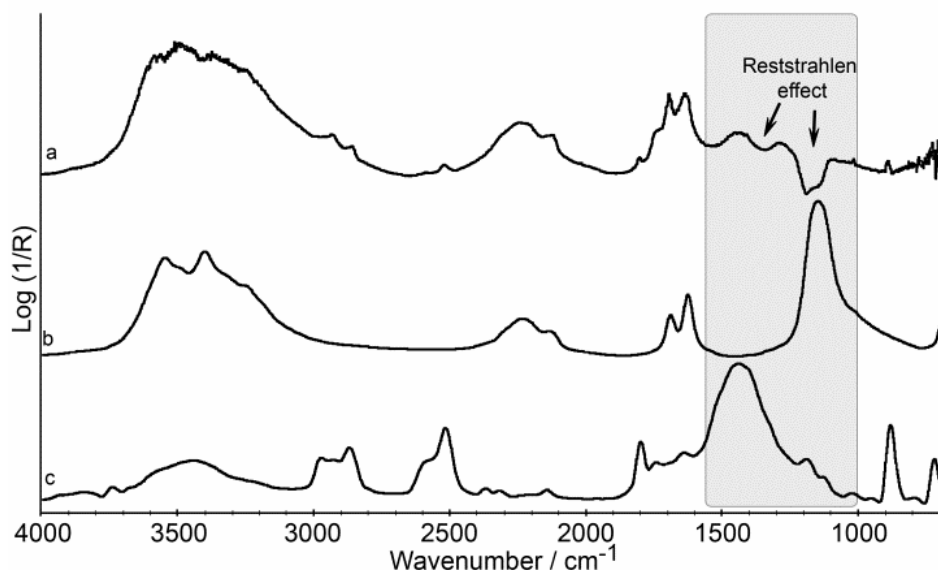


Figure 9. a) Spectrum obtained with the handheld device in the region 4000-700 cm^{-1} taken with the portable device on a white efflorescence of the Fishermen's Association building in San Sebastian, b) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a calcium sulphate dihydrated sample and c) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a calcium carbonate sample.

Owing to the distortions observed in the spectrum, the assignment of calcite, by the main absorption band, was impossible. As was mentioned in the previous section, the elucidation of the spectrum obtained with the handheld device was performed using standards, in DR mode. The assignment of the calcium carbonate was performed with the bands observed at 873, 1794, 2514, 2868 and 2972 cm^{-1} . Apart from that, the second compound detected was calcium sulphate dihydrated, which was elucidated by the bands at 1620, 1683, 2122 and 2231 cm^{-1} . Some analyzed areas gave more complex spectra than that shown in Figure 9. An example is the spectrum of Figure 10, obtained from a decayed sandstone material. In this case, the Reststrahlen effect appeared in two different ranges at 1000-1100 cm^{-1} and at 1400-1500 cm^{-1} .

Table 1 Compounds characterized by diffuse reflectance spectroscopy.

Compound	Formula	Bands (wavenumber/cm-1)
Nonahydrated aluminum nitrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	598 (w), 1383 (s), 1630 (s) and 3412 (vs)
Aluminum sulphate	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	437 (w), 603 (s), 923 (w), 1103 (vs), 1633 (s), 2475 (w), 2996 (s) and 3364 (s)
Ammonium sulphate	$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$	615 (vs), 1116 (vs), 1402 (vs), 1633 (w) and 3143 (vs)
Lead (II) sulphate	PbSO_4	419 (w), 601 (s), 630 (s), 967 (w), 1083 (vs), 1176 (vs), 1417 (w), 1555 (w) and 3465 (w)
Lead (II) nitrate	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	430 (vw), 580 (vw), 723 (s), 806 (w), 1016 (vw), 1075 (vw), 1127 (vw), 1376 (vs), 1631 (w), 1769 (w), 2397 (w) and 3456 (s)
Iron (II) sulphate	FeSO_4	615 (vs), 1096 (vs), 1624 (vs), 2330 (s) and 3321 (vs)
Nonahydrated Iron (II) nitrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	471 (vw), 826 (w), 1382 (vs), 1618 (s), 1761 (w), 2398 (w), 3352 (vs) and 3756 (vw)
Calcium carbonate	CaCO_3	588 (w), 711 (s), 873 (s), 1015 (vw), 1183 (w), 1434 (vs), 1635 (vw), 1794 (s), 2140 (vw), 2314 (vw), 2365 (vw), 2514 (s), 2868 (s), 2972 (s), 3443 (s) and 3741 (w)
Tetrahydrated calcium nitrate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	568 (s), 827 (w), 1046 (w), 1357 (vs), 1418 (s), 1637 (s), 2135 (w), 2385 (w) and 3422 (s)
Dihydrated calcium sulphate	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	440 (w), 601 (s), 669 (s), 1142 (vs), 1620 (s), 1683 (s), 2131 (w), 2231 (w), 3401 (s) and 3548 (s)
Hexahydrated magnesium nitrate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	640 (s), 1383 (s), 1641 (s), 2393 (w) and 3393 (vs)
Magnesium sulphate	MgSO_4	425 (s), 503 (w), 615 (vs), 695 (vw), 1099 (vs), 1178 (w), 1237 (w), 1542 (w), 1650 (s), 2360 (s), 3383 (vs) and 3738 (w)

Compound	Formula	Bands (wavenumber/cm-1)
Potassium nitrate	KNO_3	824 (vs), 985 (w), 1116 (w), 1364 (vs), 1490 (s), 1760 (s), 1881 (w), 2066 (s), 2145 (w), 2396 (s), 2477 (w), 2736 (s), 2776 (s), 3101 (w), 3426 (w) and 3742 (w)
Potassium sulphate	K_2SO_4	451 (w), 616 (vs), 730 (w), 987 (w), 1117 (vs), 1227 (w), 1555 (w), 1605 (w), 2083 (s), 2138 (w), 2210 (w), 2266 (w) and 3434 (w)
Sodium carbonate	Na_2CO_3	556 (w), 623 (w), 690 (vw), 870 (s), 1458 (vs), 1652 (w), 1765 (w), 2361 (w), 2495 (w), 3975 (s) and 3741 (w)
Sodium nitrate	NaNO_3	725 (w), 835 (s), 876(w), 1382 (vs), 1787 (s), 2098 (w), 2429 (s), 2761 (w), 2849 (w) and 3480 (s)
Sodium sulphate (thenardite)	Na_2SO_4	414 (s), 617 (vs), 1104 (vs), 1614 (s), 1740 (w), 210 (s), 2179 (w), 2243 (w), 2296 (w), 2858 (vw), 2925 (vw), 3449 (s) and 3740 (w)
Silicium oxide (quartz)	SiO_2	466 (vs), 518 (w), 791(vs), 1055 (s), 1105 (vs), 1520 (w), 1606 (w), 1684 (w), 1793(w), 1874(s) and 1990 (w)
Titanium oxide (rutile)	TiO_2	428 (s), 674 (vs), 1073 (s), 1232 (s), 1633 (w) and 3335 (s)
Calcium oxalate monohydrate (whewellite)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	421 (w), 517 (s), 669 (s), 784 (vs), 884 (w), 949 (w), 1321 (vs), 1386 (w), 1460 (w), 1488 (w), 1627 (vs), 1906 (w), 2303 (w), 3061 (w), 3256 (w), 3336 (w), 3429 (w) and 3487 (w)

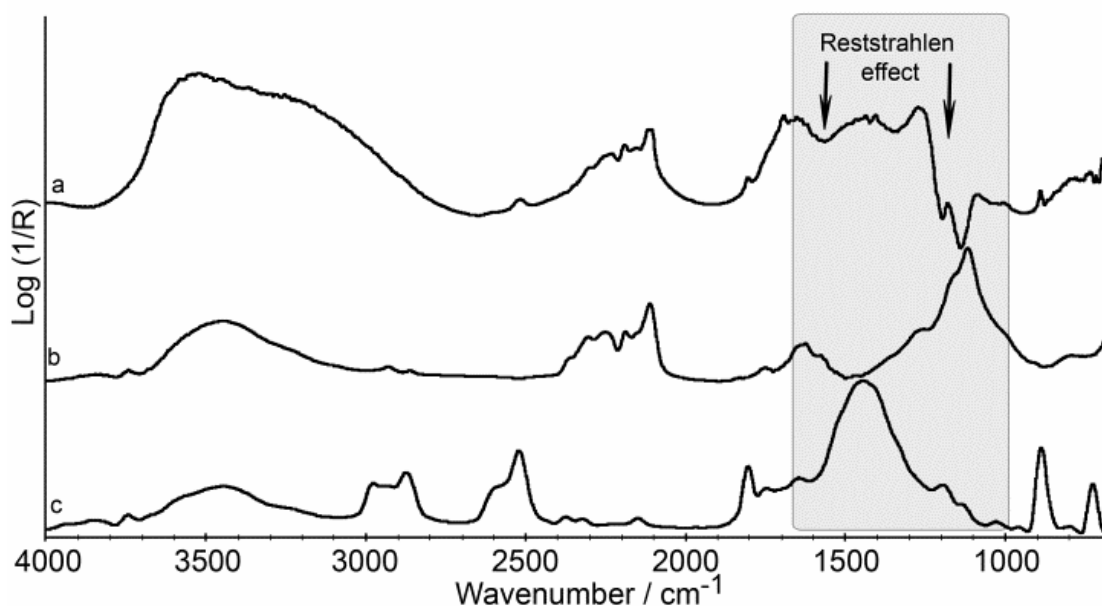


Figure 10 a) Spectrum obtained with the handheld device in the region 4000-700 cm^{-1} taken with the portable device on a white efflorescence of the Fishermen's Association building in San Sebastian, b) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a potassium sulphate sample and c) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a calcium carbonate sample.

These two inverted bands at those wavenumbers suggested that sulphates and carbonates could be present due to their main stretching vibrations are observed at those spectral regions. However, it was impossible to perform a clear elucidation based on such bands due to the distortion of the spectrum. Thus, the identification of these compounds required once more the use of the secondary bands (combination and/or overtones). In this way, the assignment of the calcium carbonate was performed by the bands at 873, 1794 and 2514 cm^{-1} . In this sample, the signal of the calcium carbonate was much lower than the signals that we have obtained in the laboratory examples. The second compound characterized was the sodium sulphate and the identification was carried out by the bands observed at 2101, 2179 and 2243 cm^{-1} .

Finally, in a white efflorescence found in the adjacent wall of the hill, some measurements were performed obtaining the response that can be seen in Figure 11, spectrum a. The comparison with the DR spectra of pure standards lead to the identification of two compounds: (I) potassium nitrate due to the match of eight bands at 842, 1761, 2394, 2735, 2779, 3103, 3426 and 3745 cm^{-1} (see Figure 10, spectrum b) and (II) calcium sulphate (as gypsum form, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) using the bands at 1620, 1683 and 2231 cm^{-1} (see Figure 10, spectrum c).

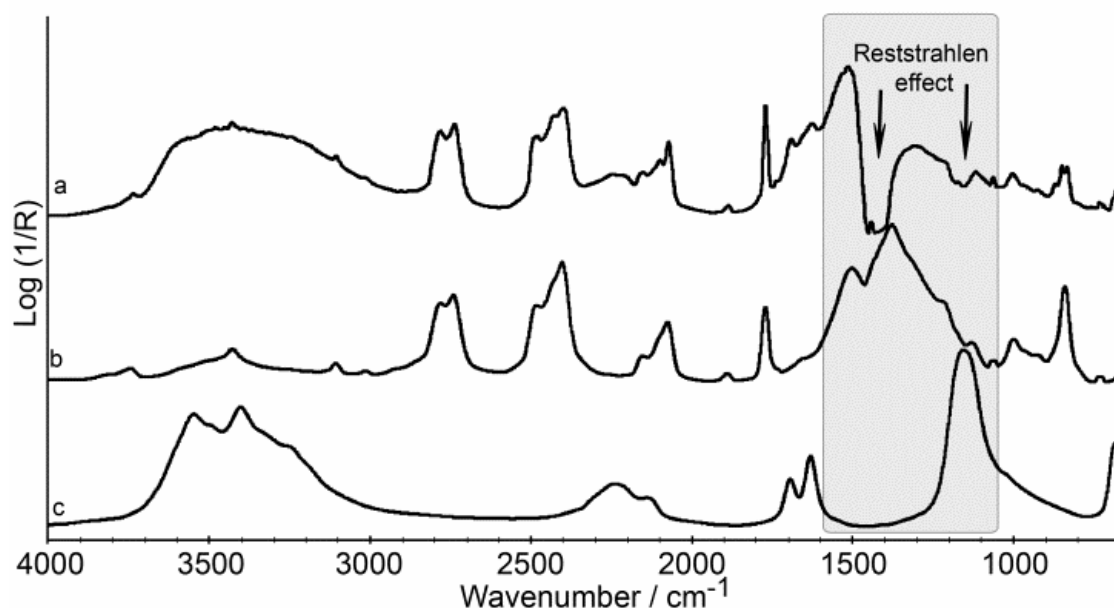


Fig. 11 a) Spectrum obtained with the handheld device in the region 4000-700 cm^{-1} taken with the portable device on a white efflorescence of the Fishermen's Association building in San Sebastian, b) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a potassium nitrate sample and c) DR spectrum obtained in the region 4000-700 cm^{-1} on a calcium sulphate dihydrated sample.

Analyzing the results from the conservation state point of view, it is obvious that the Fishermen's association building ground floor is clearly impacted by soluble salts. The crystallization of soluble salts into the building materials is considered one of the most destructive processes of deterioration as they can cause different pathologies when they crystallize/dissolve within the pores and capillaries networks^{12,13,14}. For this reasons, the characterization of salts found in the materials is crucial to diagnose the chemical process of the deterioration. Currently, this type of study is increasingly required prior to any conservation interventions.

¹²Dei. L, Mauro. M, Bitossi. G. "Characterisation of salt efflorescences in cultural heritage conservation by thermal analysis" *Thermochimica Acta* (1998), 317, 133-140.

¹³Thaulow. N, Sahu. S. "Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization" *Materials Characterization* (2004) 53, 123-127.

¹⁴Espinosa-Marzal. R. M, Scherer. G.W. "Mechanisms of damage by salt" *Geological Society Special Publication*(2010), 331,61-77

Therefore, this work shows a useful applicability that this technique could have in the diagnosis of pathologies that elements of the Built Heritage can suffer. Thus, the main aim of the work is achieved, i.e. to show the application of the presented database in DR mode and to demonstrate that with the standards in DR mode the spectra obtained with the handheld device on Building materials could be elucidated in a straightforward manner.

7.5. Conclusions

In-situ analyses are conditioned by external factors that are difficult to control and very often the spectra obtained are of poorer quality, which makes their resolution more difficult. To the problems that could be found in the measurement process, we have to add the distortions present in the spectra when samples that contain oxyanions such as nitrates, carbonates and sulphates are analyzed. These distortions make even more difficult the resolution of the in-situ spectra obtained, but as we have seen in this chapter, the distorted spectra by the Reststrahlen effect could be resolved in a straightforward way using standards in DR mode obtained in the laboratory. As we have seen in the study of the spectra obtained by Transmittance, ATR, DR and with the FTIR handheld device in the laboratory section, the diffuse reflectance spectra are quite different to those obtained in transmittance or ATR mode. These differences are due to the reflections that take place in the sample which are the key to perform the elucidation of the spectra obtained in situ.

Therefore, in our opinion, the preliminary DR database presented in this work is the best tool to perform the elucidation of the spectra obtained with the handheld device on building materials, showing the powerful usefulness that this technique can bring to the field of the study of pathologies suffered by Cultural Heritage.

Chapter 8

In situ classification and identification of inorganic efflorescence salts by means of Fourier transform infrared spectroscopy and chemometric tools

This chapter studies the capabilities of a diffuse reflectance handheld DRIFT spectrometer, working in the mid-infrared (MIR) region, combined with multivariate analysis to classify and identify inorganic efflorescence salts. As we have seen along this thesis, when in situ analyses are performed with a handheld device, distortions in the spectra can be observed due to the specular interference on the diffuse reflectance signal. If the analyzed sample contains a compound with a $k \gg 1$ the obtained spectra is distorted by the Reststrahlen effect and as a consequence, the interpretation of these spectra becomes more difficult.

To perform the elucidation of the distorted spectra obtained in situ by the one-by-one and peak-by-peak methodology of comparing the sample spectra with those of standard materials is a tedious methodology that not always gives good results. For this reason, this work studies the applicability of PCA and SIMCA chemometric models for the classification and identification of the spectra obtained in situ with a DRIFT handheld device.

The PCA and SIMCA models used for the interpretation of the spectra obtained in situ were built using spectra obtained in the laboratory using the DRIFT handheld device. The usefulness of these models has been tested with spectra obtained in situ in the Assumptions' Church in Alaiza (Araba) on areas showing several decaying processes. As we will see in this chapter, the successful results obtained in this work, open a new path for the interpretation of the spectra obtained in situ with a DRIFT handheld device by means of these chemometric tools.

8.1. Introduction

Cultural Heritage materials are subjected to the action of external factors. The interaction between the original materials and the external agents will determine their evolution over time. In order to understand what is going on with a historical monument and study the conservation state, we have to characterize and analyze the constituent material and the degradation products that could be found. First of all, it is essential to determine the mineralogical composition and petrographic characteristics of the original materials. After that, it would be necessary to study the environmental factors and evaluate the effect of isolated or combined variables such as temperature, water and/or components of air. As can be read in the literature, the presence of pollutants such as sulfur oxides, nitrogen oxides, carbon dioxide and particulate matter could generate dissolution processes in the original materials^{1,2,3}.

Another main agent that should be taken into account is the environmental water, as it could generate a synergistic action together with other physical and chemical processes. The water, could reach the surface of the material by penetration or capillary action. In the first case, we could think that the water could generate a beneficial effect washing the surface of the material but, sometimes, this external entrance of water could cause loss of material. In the second case, the input of water is ascendant from the underground and it could reach different heights depending on the porosity of the material and the analyzed salt^{4,5}.

¹Sarmiento. A, Maguregui. M, Martinez-Arkarazo. I. Angulo. M, Castro. K, Olazabal. M. A, Fernandez. L. A, Rodriguez-Laso. M. D, Mujika. A. M, Gomez. J, Madariaga. J. M. "Raman spectroscopy as a tool to diagnose the impacts of combustion and greenhouse acid gases on properties of Built Heritage" *Journal of Raman Spectroscopy* (2008), 39(8),1042-1049.

²Zappia, G.; Sabbioni, C.; Riontino, C.; Gobbi, G.; Favoni, O." *Exposure tests of building materials in urban atmosphere*" *Science of the Total Environment* (1998) 224, 235-244.

³Del Monte, M.; Ausset, P.; Lefevre, R. A.; Thiebault, S. "Evidence of pre-industrial air pollution from the heads of the Kings of Juda statues from Notre Dame Cathedral in Paris" *Science of the Total Environment* (2001) 273, 101-109.

⁴Gomez-Laserna. Olivia, Olazabal. Maria Angeles, Morillas. Hector, Prieto-Taboada. Nagore, Martinez-Arkarazo. Irantzu, Arana. Gorka, Madariaga. Juan Manuel. *In-situ spectroscopic assessment of the conservation state of building materials from a Palace house affected by infiltration water*" *Journal of Raman Spectroscopy* (2013), 44(9), 1277-1284.

⁵Morillas. Hector, Maguregui. Maite, Gomez-Laserna. Olivia, Trebolazabala. Josu, Madariaga. Juan Manuel. "Characterisation and diagnosis of the conservation state of cementitious materials exposed to the open air in XIX century lighthouses located on the coast of the Basque Country" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012), 43(11), 1630-1636.

The crystallization of soluble salts in the building materials is considered one of the most destructive damages to the Cultural Heritage^{6,7,8,9,10}. The formation of these inorganic salts, produces a considerable decay when inside the material precipitation process has occurred. When this happens, the salt molecules, which are inside the pores of a stone, could create stress in the material. These salts could be resolubilized and recrystallized as another salt or as the same compound but with different number of hydration waters, producing internal fractures, surface detachment and they might even turn the stone into powder¹¹. The severity of the damage depends on numerous factors as the type and amount of salt, the drying rate, the pore structure, the surface tension and the viscosity of the solution^{12,13}. The characterization of original materials and the degradation salts of the stone could be the first step to understand the chemical mechanism responsible for the material deterioration. In recent years, Raman portable equipments have experienced a great development and the first research works based on Raman micro-spectroscopy outside laboratory were performed after the year 2000. Laboratory equipment has been considered better than mobile one, although nowadays, the quality of the portable Raman systems is comparable with that of laboratory devices. Raman spectroscopy has become a very effective tool to analyze Cultural Heritage materials and it is widely used to study different materials such as glass,

⁶Doehne. E, Price. C. A. "Stone conservation: An overview of current research" Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2010.

⁷Matovic. V, Eric. S, Sreckovic-Batocanin. D, Colombar. P, Kremenovic. A. "The influence of building materials on salt formation in rural environments" *Environmental Earth Science* (2014) 72, 1939–1951.

⁸Cardell. C, Delalieux. F, Roumpopoulos. K, Moropoulou. A, Auger. F, Van Grieken R. "Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France". *Construction Building Materials* (2003) 17, 165–179.

⁹Cardell. C, Benavente. D, Rodriguez-Gordillo. J. "Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms". *Materials Characterization* (2008) 59, 1371–1385

¹⁰Chabas. A, Jeannette. D, Lefevre. R.A. "Crystallisation and dissolution of airborne sea-salts on weathered marble in a coastal environment at Delos, Cyclades, Greece". *Atmospheric Environment* (2000) 34, 219–224.

¹¹Charola. A.E. "Salts in the deterioration of porous materials: an overview". *Journal of the American Institute of Conservation* (2000) 39, 327–343.

¹²Benavente. D, Garcia del Cura. M.A, Garcia-Guinea. J, Sanchez-Moral. J, Ordonez. S. "Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone". *Journal of Crystal Growth* (2004) 260, 532–544.

¹³Camuffo. D, del Monte. M, Sabbioni. C. "Origin and growth mechanism of the sulphated crusts on urban limestone". *Water, Air and Soil Pollution* (1983) 19, 351–359

stones, wall painting and/or metallic surfaces^{14,15}. However, as we have seen in previous chapters, many of the stony materials analyzed in the Cultural Heritage could contain chromophore compounds or organic matter, which could produce a high fluorescence making the analysis by Raman spectroscopy very difficult. Therefore, when the analyzed matrices show fluorescence with Raman spectroscopy, FTIR handheld devices become very useful equipments to identify the compounds present in the analyzed surfaces.

The difficulties that can be found in the elucidation of the in situ spectra have been analyzed in the previous chapter and the utility of a DR database of inorganic salts have been highlighted. As it has been mentioned previously, several databases can be found in the literature, which can be very useful to perform the elucidation of the spectra obtained in situ. However, despite having a good database in DR mode obtained in the laboratory, the in situ elucidation could still be very difficult. The application of chemometrics tools for the characterisation and conservation of Cultural Heritage materials is a well known procedure. In the literature, several works have recently demonstrated the usefulness of these approaches with classification and discrimination purposes^{16,17,18,19}. In the work presented by Navas et al²⁰ it was the first time that the combination of principal component analysis (PCA) and DRIFT spectra obtained in the laboratory to study historical pigments and binders was applied with successful results. With the aim of going a step further, this chapter proposes the use of chemometric tools (PCA and SIMCA) to classify and identify inorganic

¹⁴Aramendia, J, Gomez-Nubla, L, Arrizabalaga, I, Prieto-Taboada, N, Castro, K, Madariaga, J. M. "Multianalytical approach to study the dissolution process of weathering steel: The role of urban pollution" *Corrosion Science* (2013)76, 154-162.

¹⁵Irazola, M, Olivares, M, Castro, K, Maguregui, M, Martínez-Arkarazo, I, Madariaga, J.M. "in situ Raman spectroscopy analysis combined with Raman and SEM-EDS imaging to assess the conservation state of 16th century wall paintings" *J. Raman Spectrosc.* (2012) 43, 1676–1684

¹⁶ Li, B, Wang, H, Zhao, Q, Ouyang, Jie, W. "Rapid detection of authenticity and adulteration of walnut oil by FTIR and fluorescence spectroscopy: A comparative study" *Food Chemistry* (2015)181,25-30

¹⁷Laroussi-Mezghani, S, Vanloot, P, Molinet, J, Dupuy, N, Hammami, M, Grati-Kamoun, N, Artaud, J. "Authentication of Tunisian virgin olive oils by chemometric analysis of fatty acid compositions and NIR spectra. Comparison with Maghrebian and French virgin olive oils" *Food Chemistry* (2015) 173, 122-132.

¹⁸Muehlethaler, C, Massonnet, G, Esseiva, P. "Discrimination and classification of FTIR spectra of red, blue and green spray paints using a multivariate statistical approach". *Forensic Science International* (2014) 244, 170-178.

¹⁹Mellado-Mojica, E, Lopez, M.G, "Identification, classification, and discrimination of agave syrups from natural sweeteners by infrared spectroscopy and HPAEC-PAD" *Food Chemistry* (2015)167, 349-357.

²⁰Navas, N, Romero-Pastor, J, Manzano, E, Cardell, C. "Benefits of applying combined diffuse reflectance FTIR spectroscopy and principal component analysis for the study of blue tempera historical painting" *Analytica Chimica Acta* (2008), 630(2), 141-149.

efflorescence salts which show Reststrahlen effect when they are measured in situ with the mentioned DRIFT handheld device.

The usefulness of the presented models has been tested with spectra obtained in situ in the Assumptions' Church in Alaiza (Araba). The Assumptions' Church was constructed in the 14th century and it is well known for the Romanic mural paintings that can be found inside. When the rain is abundant, the infiltration water gets through the wall causing a high degradation in the constituent materials of the wall, as the water probably contains significant concentrations of soluble salts and the characterization of these compounds is crucial to understand the degradation pathways.

8.2. Material and methods

8.2.1. DRIFT spectra collection

In-situ and laboratory non invasive diffuse reflectance spectra were acquired with a 4100 Exoscan handheld FTIR spectrometer (Agilent) with a diffuse reflectance sampling interface recording short acquisition times and 32 accumulations. Spectra were obtained on areas presenting several decaying processes as can be seen in the photographs d and e of Figure 1. In the photographs a and b an outside view of the Assumptions' Church and the well known Romanic mural paintings can be seen.



Figure 1. a) External view of the Assumptions' Church, b) Romanic mural paintings found inside, d) and e) Efflorescence salts analyzed with the handheld device.

8.2.2. Multivariate analysis

The spectra taken in the laboratory with the DRIFT handheld device were analyzed using the chemometric's software called The Unscrambler® (v.9.2). Classification of the inorganic salts was carried out using principal components analysis (PCA) and soft independent modelling of class analogy (SIMCA) algorithm.

Principal components analysis allows reduction of the dimensionality of a series of data by transforming the set of original variables into another group of variables named principal components (PC). The number of principal components used to create the PCA model will be chosen by the researcher trying to obtain the best and simplest model. PCA analysis helps in the interpretation of the data showing features that remain hidden in the visual examination of the spectra and in this way the model create clusters with similar samples. SIMCA is a classification procedure based on principal component analysis (PCA) that groups samples into classes based on differences in their characteristics (in our case the infrared spectra).

In this chapter, we have created two different PCA and SIMCA models to classify and identify 9 inorganic salts (Calcium carbonate, calcium sulphate dihydrate, calcium nitrate tetrahydrate, sodium carbonate, sodium sulphate, sodium nitrate, potassium carbonate, potassium sulphate and potassium nitrate), which can be found commonly as efflorescence in Built Heritage. The selected nine salts were measured with the handheld device twelve times, the first ten measurements were used to create the models (PCA and SIMCA) and the last two to validate the model. For the PCA and SIMCA models the variables were scaled and centered so that they had the same variance. . With the obtained spectra, a number of analyses/transformations (first derivative, second derivative, SNV...) were tried and the best results were obtained normalizing the spectra values.

8.3. Results and discussion

8.3.1. Classification of the in situ analyses by PCA

Although there are many statistical techniques available for pattern recognition in a sample, the most common technique used in chemometric analysis of analytical data is by far the principal components analysis (PCA). The selection of spectral regions that will be used to create the model is not a simple task since it is necessary to find the areas where the analyzed compounds have different characteristic absorptions features.

As it has been mentioned in previous chapters, when inorganic salts containing oxyanions, such as, nitrates, carbonates and sulphates are measured with the handheld device, the obtained spectra are distorted by the Reststrahlen effect and the region between 1000-1600 cm^{-1} should not be taken into account to create the PCA and SIMCA models. After having tested different spectral regions to create the PCA model, the best results were obtained with the full spectra without the ranges between 1000-1600 cm^{-1} and 3000-4000 cm^{-1} . As shown in Figure 2, four groups can be distinguished. In the first group (blue), calcium, sodium and potassium carbonates can be seen. In the second group (green), sodium and potassium nitrate. In the third group (red), calcium sulphate dihydrate and calcium nitrate tetrahydrate and, finally, in the fourth group (yellow), sodium and potassium sulphate.

Once we have created the model using the 90 spectra obtained in the laboratory with the handheld device, we tried to validate the model using the two spectra of each inorganic salt mentioned in the multivariate analysis section. Finally, the fifteen unknown in situ spectra obtained the Assumptions' Church in Alaiza on areas presenting several decaying processes were introduced in the model with the aim of being classified and identified.

In contrast, A7, A12, A13 and A15 samples were located between groups and it was very difficult to relate these samples with the previously defined groups but the position of these samples can be used to reduce the possible components present in the sample. For example, the sample A13 was located on the top of the scores plot and we can conclude that this sample does not have any compound of the three and four groups. The same happened with the samples A7 and A12 and it was quite probable that this sample were a mixture of compounds of groups 1 and 3. Finally, the classification of sample A 15 was difficult since it was located in the middle of the scores plot.

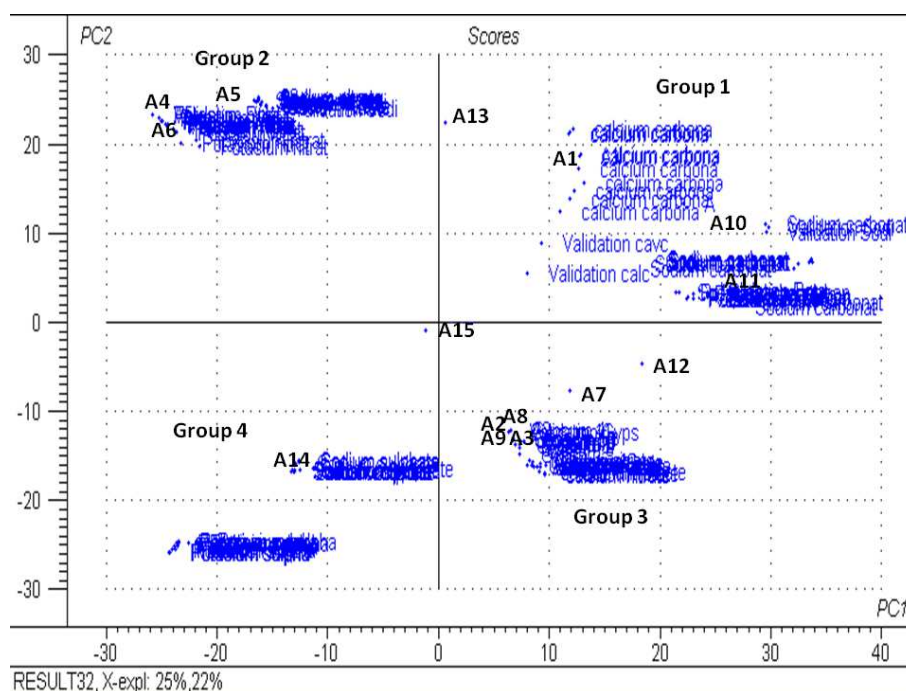


Figure 3. Scores plot of PCA model built with 128 spectra obtained with the DRIFT handheld

After having analyzed the results as a whole, we went a step further and with the aim to classify the spectra obtained in situ, we did a PCA model for the samples that could belong to each group. For example, in the case of carbonate compounds, we did a PCA analysis with the 36 pure carbonate compounds and with the A1, A10 and A11 samples obtained in situ in Alaiza.

As can be seen in Figure 4, after having reduced the number of standard compounds and in situ samples, the obtained scores plot was easier to interpret. Sample A1 was so close to the calcium carbonate standard spectra and it was very probable that this sample was composed solely of calcium carbonate. The same happened with the sample A11 and it was located in the middle of the sodium carbonate compounds. However, the sample A10 was located in

the middle of the sodium carbonate and calcium carbonate standards and it was difficult to classify it but it could be that this sample contained a mixture of those carbonate compounds. In the validation section, the hypotheses proposed after the PCA and SIMCA models will be discussed.

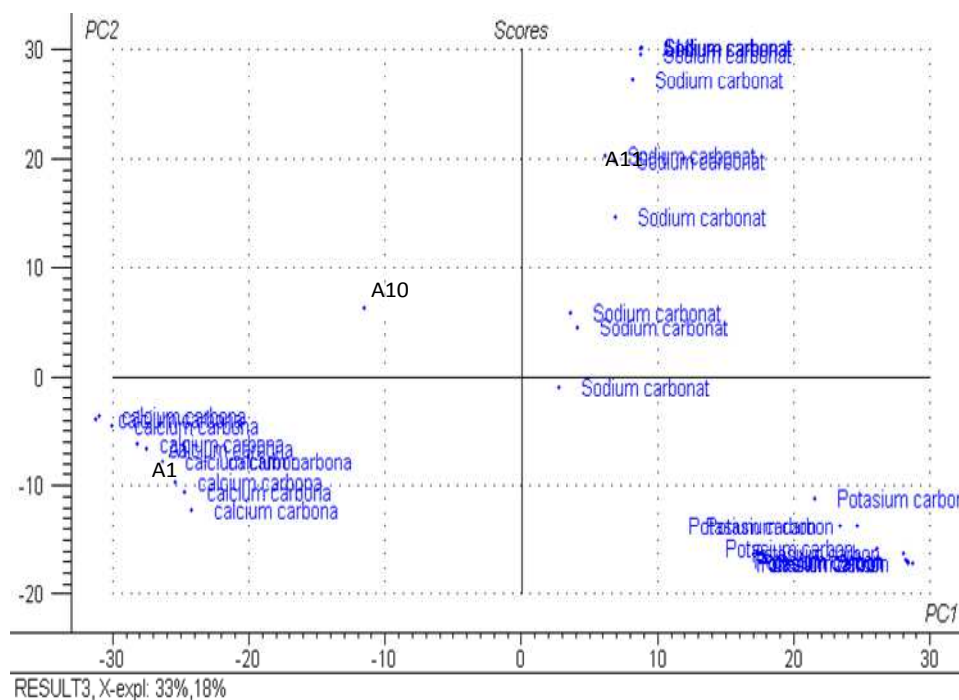


Figure 4. Scores plot of PCA model built with the 36 spectra obtained with the pure carbonate compounds and with samples A1, A10 and A11

For the remaining samples that were located close to the standards compounds, the same procedure was carried out. Samples A4, A5 and A6 were classified as potassium nitrate, A2, A3, A8 and A9 were classified as calcium sulphate dihydrate and, finally, sample A14 as sodium sulphate.

Finally, we have to mention that it was impossible to classify samples A7, A12, A13 and A15 and, therefore, these spectra will be analyzed in the validation section to know the composition of these samples.

8.3.2. Classification of the in situ analyses by SIMCA

The collected spectra of 108 inorganic pure salts were analyzed by SIMCA, a pattern recognition analysis based on principal component analysis (PCA). Therefore, this chemometric tool would be the next step in order to carry out the unambiguous identification of the spectra taken in situ in Alaiza.

The SIMCA technique reduces the dimensionality of multivariate data sets and the training sets (in our case 108 samples) were assigned to specific classes and a principal component (PC) model was generated for each class with distinct confidence regions within them. In this section, we proposed a two sequential SIMCA models to analyze de spectra obtained in situ in Alaiza. Using the first one we were able to classify the samples in four groups and subsequently, with the second SIMCA the identification of the individual samples was carried out.

To create the first SIMCA model, the four groups that can be seen in Figure 2 were used. Hence four PCA were done, one for each group and then, as in the previous case, the mixed samples and the samples of Alaiza were classified. The obtained results are shown in Table 1. In the classification results that can be seen in Table 1, a star is shown in the column belonging to a model whenever the object in question belongs to the highlighted model with the current significance, in our case, %95. When it simultaneously satisfies both S_i and H_i limits set for two classes, the marked object belongs to both. Finally, non marked objects do not belong to any of the tested classes.

As can be seen in Table 1, the SIMCA model was able to classify correctly the validation standard spectra obtained in the laboratory, but in the results obtained with the Alaiza`s samples, there were some classifications that should be studied. To begin, we can say that the SIMCA model was able to classify Alaiza`s samples that could be constituted by only one compound after the results obtained with the first PCA model. Samples A1, A10 and A11 were classified in the first group, samples A4, A5 and A6 in the second group, samples A2, A3, A8 and A9 in the third group and, finally, sample A14 in the forth group. However, as we have seen after the PCA model, there were some samples that could be difficult to classify since they were between groups. However, according to the SIMCA model, samples A12 and A13 belong to the first group, the sample A7 belongs to the first and the third group and the sample A15 did not belong to any group.

Table 1. Classification table proposed by the SIMCA model

Sample	PCA group 1	PCA group 2	PCA group 3	PCA group 4
A1	*			
A2			*	
A3			*	
A4		*		
A5		*		
A6		*		
A7	*		*	
A8			*	
A9			*	
A10	*			
A11	*			
A12	*			
A13	*			
A14				*
A15				
Validation calcium carbonate 2	*			
Validation calcium carbonate	*			
Validation calcium nitrate 2			*	
Validation calcium nitrate 1			*	
Validation Gypsum 2			*	
Validation Gypsum			*	
Validation Potassium carbonate 2	*			
Validation Potassium carbonate	*			
Validation Potassium nitrate 2		*		
Validation Potassium nitrate		*		
Validation Potassium sulphate 2				*
Validation Potassium sulphate				*
Validation Sodium carbonate 2	*			
Validation Sodium carbonate	*			
Validation Sodium nitrate 2		*		
Validation Sodium nitrate		*		
Validation Sodium sulphate 2				*
Validation Sodium sulphate				*

As can be seen in Table 1, sample A7 belongs to two groups and this ambiguity can be for two reasons. The given data are insufficient to distinguish between the different classes or the object contains compounds that actually belong to both groups. If our sample is classified in two classes, we have to study both the object distance (S_i) and the leverage (H_i) to determine the best fit. Apart from the S_i vs H_i plot, we can use the Coomans plot, which shows the orthogonal distance of a new object to two selected models. If a sample belongs to one model or class it should fall within the membership limit, which is to the left of the vertical line or below the horizontal line in this plot.

The mentioned two plots were applied to the A7 sample and these graphics were not able to classify the sample in a single group. As an example in Figure 4 the obtained Coomans plot can be seen.

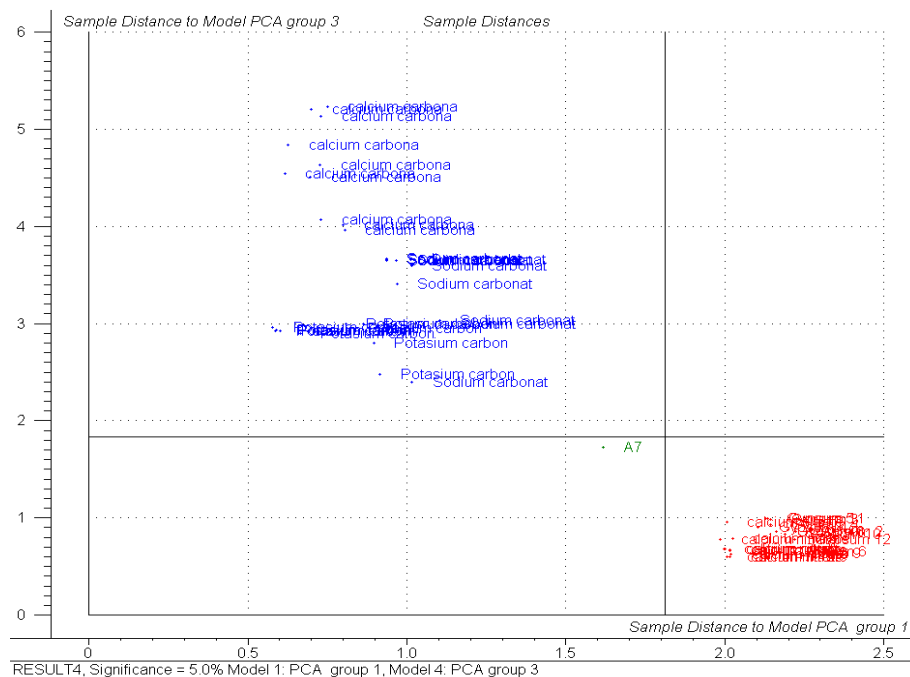


Figure 5. Cooman`s plot built with sample A7 and the first and the third group.

As can be seen in Figure 5, sample A7 falls in the lower left side and therefore, does not belong to a single group and this sample could contain a mixture of compounds. In the validation section, the classification of the sample A7 peak-by-peak comparing the sample spectra with those of standard materials will be shown.

To finish with the ambiguous results, when our sample or object, does not fit in any one of the proposed classes, as it has happened with sample A15, the obtained result must be analyzed carefully. In spite of being an apparent negative result, this may mean that this object could be a new object that has not been used in classification model. But, in our case, knowing the difficulties that we had to get good spectra in situ, this “no classification” could be related with the distortions present in the spectrum.

Continuing with the samples classified by the first SIMCA, we did a second SIMCA model with individual samples belonging to each group and their corresponding standards. In the case of the carbonate compounds (A1, A10, A11, A12 and A13), the second SIMCA model classified the sample A1, as calcium carbonate and the sample A11 as sodium carbonate. As we can see in Figure 6 and 7, samples A10, A12 and A13 were not classified as a single group and, therefore, these samples seemed to be a mixture of carbonate samples or samples of a new compound that has not been used in the classification model.

Looking to the Coomas plot, which represents the sample distance to the model of sodium and calcium carbonate, we can see that samples A10, A12 and A13 do not belong to any of these groups.

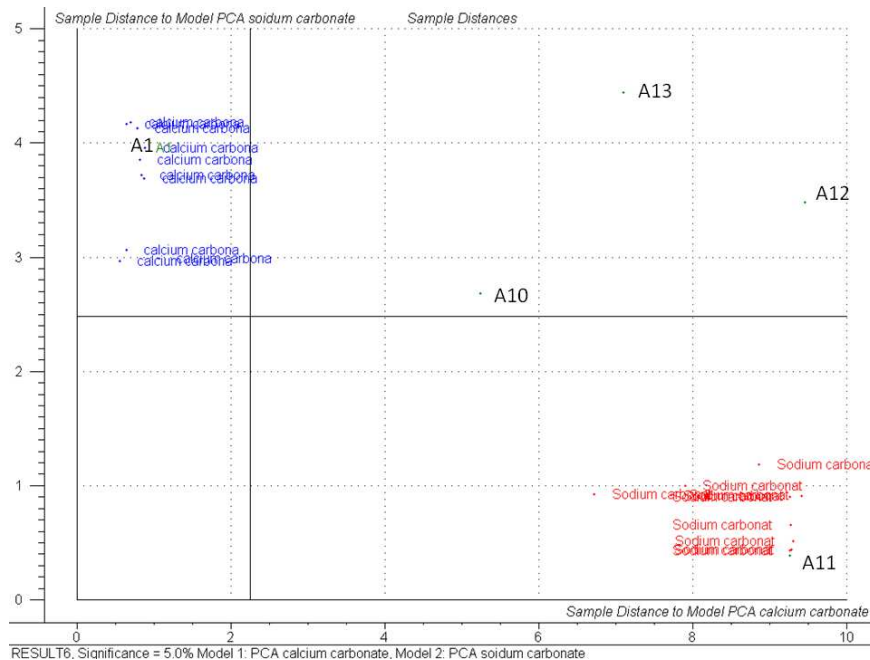


Figure 6. Cooman`s plot (Calcium carbonate vs sodium carbonate) built with samples A1, A10, A11, A12 and A13.

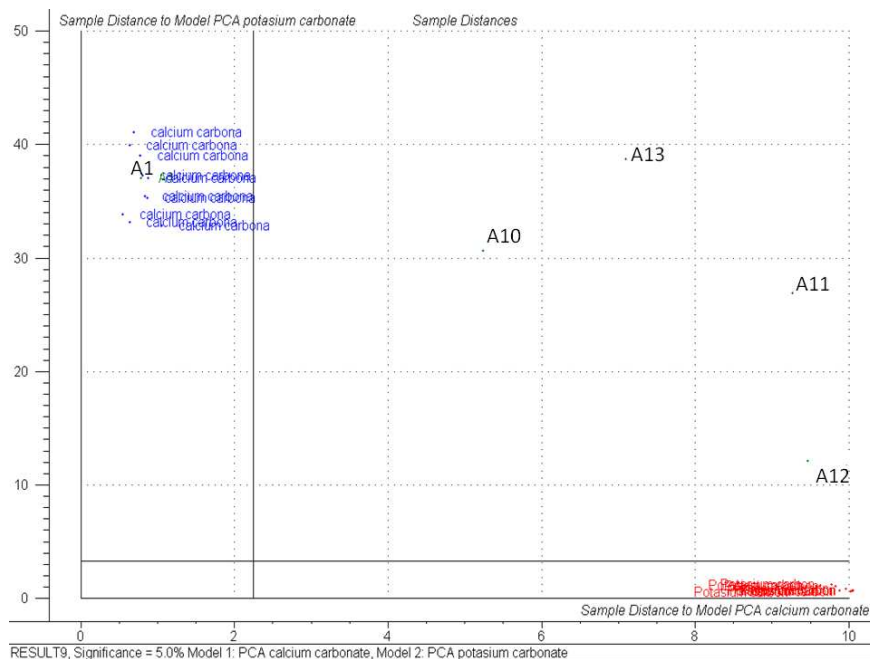


Figure 7. Cooman`s plot (Calcium carbonate vs potassium carbonate) built with samples A1, A10, A11, A12 and A13.

In Figure 7, calcium carbonate model vs potassium carbonate model is plotted and we can conclude that these samples do not belong to those groups.

We followed this procedure with the remaining samples and samples A4, A5 and A6 were classified as potassium nitrate, the samples A2, A3, A7, A8 and A9 as calcium sulphate dihydrated and, finally, A14 as sodium sulphate.

8.4. Validation of the results obtained from the PCA and SIMCA models

In a recent work published by our research group²¹, the study of the degradation of a middle age mural paintings of Alaiza have been carried out. The determination of the degradation products was carried out by Portable Raman spectroscopy assisted with energy dispersive X-ray fluorescence.

In the analyses performed by Raman spectroscopy, the following compounds were detected: CaCO₃ (by Raman peaks at 281, 713, and 1085 cm⁻¹), anhydrous sodium sulfate (thenardite, Na₂SO₄, by Raman bands at 451, 465, 621, 639, 992, 1101, 1131, and 1152 cm⁻¹), potassium nitrate (niter, KNO₃, Raman bands at 714 and 1050 cm⁻¹), and sodium carbonate (natron, Na₂CO₃, main Raman band at 1069 cm⁻¹). Initially, these results are consistent with those obtained applying the PCA and SIMCA models. In the following lines, the assignation of the distorted spectra obtained in situ one-by-one and peak-by-peak will be discussed.

Applying the PCA classification to the 15 in situ measurements, samples A1, A11 were unambiguously classified as calcium carbonate and sodium carbonate. Then, the same results were obtained using the SIMCA model and, finally, comparing the spectra obtained in situ with the standard compounds measured in the laboratory, we came to the same conclusion. In contrast, using the PCA model, we conclude that samples A10, A12 and A13 could be a mixture of compounds belonging to different groups, since they were between groups. After that, using the SIMCA model, samples A10, A12 and A13 were classified as carbonate compounds, but it was impossible to identify the exact composition. In this case, after having analyzed these spectra one by one, we can conclude that the SIMCA model

²¹Veneranda, M, Irazola, M, Pitrach, A, Olivares, M, Iturregui, A, Castro, K, Madariaga, J. M. "In-situ and laboratory Raman analysis in the field of cultural heritage: the case of a mural painting" *Journal of Raman Spectroscopy* (2014), 45, 228–237.

assignment was not completely correct for mixtures. In sample A10, calcium carbonate and sodium carbonate were identified, in sample A12, potassium carbonate and calcium sulphate dihydrate and, finally, in sample A13, calcium carbonate and potassium nitrate were identified as can be seen in Figure 8.

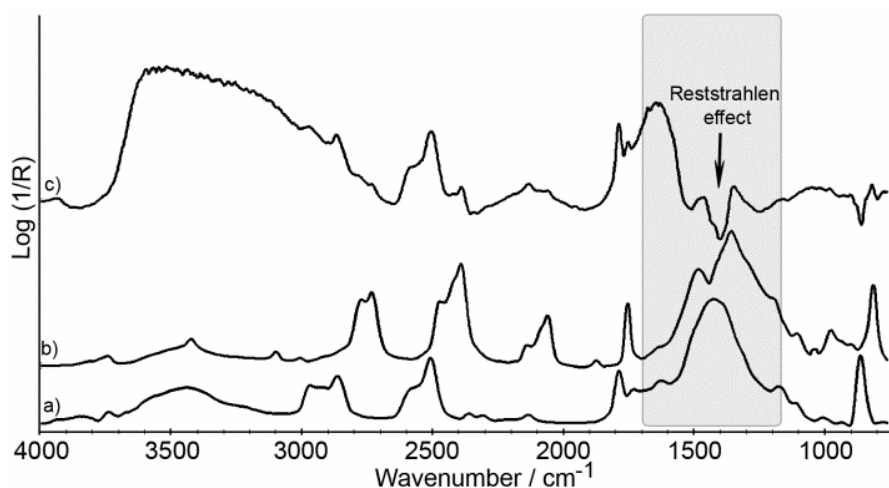


Figure 8. a) Diffuse reflectance spectra in the region 4000-700 cm^{-1} taken with the portable device on a white efflorescence in the Assumptions' Church of Alaiza b) Potassium nitrate standard in DR mode and c) Calcium carbonate standard in DR mode

Analyzing sample A13 we can see that the Reststrahlen effect appeared in the region around 1200-1550 cm^{-1} and suggested that carbonates and/or nitrates could be present as their main stretching vibrations are observed at those spectral regions. The molecular analysis distinguishes the composition based on two compounds, calcium carbonate by the bands at 1794, 2514, 2868 and 2972 cm^{-1} and potassium nitrate by the bands at 1760, 2066 and 2396 cm^{-1} . Once we identified the compounds present in the spectrum, we have to analyze a distortion that we had never seen before throughout this thesis work. Looking to spectra obtained in situ, we can see that there is an inversion in the band that can be seen at 873 cm^{-1} . If we look at spectrum a in Figure 8, it is clear that there is an inversion in that band which match perfectly with the band present in the standard spectrum of calcium carbonate (spectrum c). In this thesis work, we have avoided making assignments in the region distorted by the Reststrahlen effect, but these inverted bands that could be seen outside the main stretching vibrations region (1000-1500 cm^{-1}) could be used for the elucidation of the spectrum obtained in situ. In order to demonstrate this hypothesis, we would have to perform a deeper study to know what is happening with the inversion of the secondary bands and in which cases this type of inversion could be seen. This is a route that should be studied in the

future in order to understand what is happening in the measurements performed in situ and how to extract as much information as possible from a spectrum.

Continuing with the validation it only remained to analyze samples A7 and A15. According to the PCA model, sample A7 could be composed of calcium sulphate and calcium nitrate tetrahydrate and, probably, another compound since it was between 1 and 3 groups, but it was not as close as the standard measurements. The SIMCA model classified the sample in the same way and it was impossible to identify unambiguously the components of the sample. After having, analyzed the sample peak by peak, we have seen that this sample was composed of calcium sulphate dihydrate and calcium carbonate. Therefore, the results obtained with both models are partially in concordance with the results obtained comparing with the standard spectra visually.

Finally, sample A15 was impossible to classify using the PCA and SIMCA model and as it has been mentioned previously. It could be that this sample was composed with some compounds that had not been included in the model. However, analyzing the obtained spectra, calcium carbonate and potassium sulphate were identified, as can be seen in Figure 9. Therefore, the PCA and SIMCA models were not able to classify and identify this sample, in spite of being composed with compounds used to create the models.

Analyzing the spectrum of sample A15, as in the previous case, the Reststrahlen effect appeared in two regions, the first one around $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ and the second one around $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. In the spectrum a of Figure 9 calcium carbonate can be identified by the bands at 1794 , 2514 , 2868 and 2972 cm^{-1} . The Reststrahlen band that can be seen at $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ suggests the presence of a sulphate compound but is very difficult to know the exact composition. In the spectrum taken in situ two bands at 2072 and 2136 cm^{-1} can be seen. Potassium sulphate shows two bands at 2083 and 2138 cm^{-1} in that region. The band at 2138 cm^{-1} matches quite well with that of the spectrum taken in situ. On the contrary, in the first band there is a shift of 11 cm^{-1} , which may suggest that the sample could contain more sulphates. To confirm the presence of other sulphates, measurements with another technique would be required.

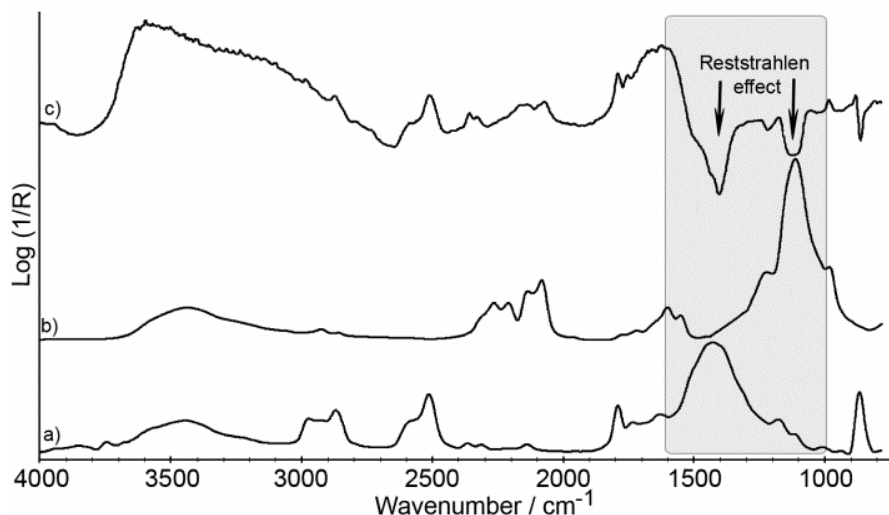


Figure 9. a) Diffuse reflectance spectra in the region 4000-700 cm^{-1} taken with the portable device on a white efflorescence in the Assumptions' Church of Alaiza b) Potassium sulphate standard in DR mode and c) Calcium carbonate standard in DR mode

After having identified the compounds present in the doubtful samples, we focused in the inversion that can be seen in the spectrum taken in situ around 800-1000 cm^{-1} . If we look at the band at 873 cm^{-1} in the calcium carbonate standard, we can see that this band is inverted again in the spectrum taken in situ. This inverted band matches perfectly with the band present in the standard spectrum and, in our opinion, it could be used for the resolution of the spectrum taken in situ. However, to demonstrate the usefulness of these inverted bands to perform the elucidation of the spectra taken in situ, we would have to perform a deeper study on different samples and study what happens with the secondary bands and in which cases there is an inversion. This is a route that should be studied in the future with compounds of different nature and taking measurements in different conditions to understand what is happening.

8.5. Conclusions

For the conservator the identification of materials and the degradation compounds is crucial to carry out the necessary actions. In this work, the capabilities of a diffuse reflectance handheld mid-infrared (MIR) spectrometer combined with multivariate analysis to classify and identify inorganic efflorescence salts has been tested and having analyzed the obtained

results, this new methodology could open a new path for the interpretation of the spectra obtained in situ with a DRIFT handheld device. However, as we have seen, we have to be very careful with results obtained from the multivariate analysis as in some cases the spectra should be examined manually using standard spectra taken in the laboratory in DR mode.

Analyzing the results obtained from the PCA and SIMCA models, we can conclude that these chemometric tools are very useful to perform a first screening, knowing quickly which could be the composition of the analyzed salts. But, as we have seen, when a mixture samples are analyzed the classification becomes very complicated, as they are classified in more than one group or in no group at all. However, when mixtures were classified in one of the groups, one of the components of the mixture belonged to that group. Therefore, we propose that these chemometric tools could be very useful for a first screening, but if we want exactly the composition of the analyzed samples, the spectra should be examined manually.

Finally, analyzing the obtained in situ spectra, we have to study a distortion that we had never seen before throughout this thesis work. In the spectra shown, the band that can be seen at 873 cm^{-1} was inverted and this situation was not expected. Throughout this thesis, we have said that the distorted region should not be used to perform the assignation of the in situ spectra, but as we have seen in the previous spectra, the inversion of the secondary band of the calcium carbonate matches perfectly with the standard spectra. These inverted bands that could be seen outside the main stretching vibrations region ($1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) could be used for the elucidation of the spectrum obtained in situ but, in order to demonstrate this hypothesis, we would have to perform a deeper study to know what is happening with the inversion of the secondary bands.

9. Kapituluua

Ametller etxeko paperaren analisia infragorri espektroskopia erabiliz.

Tesiko kapitulu honek, Ametller etxetik hartutako paper margotu batean aurkitzen ziren pigmentuen identifikazioa nola burutu zen azalduko du. Tesi honetan zehar, paper margotuetan aurkitzen ziren pigmentuen determinazio egiteko bide desberdinak aztertu ditugu. Bosgarren kapituluuan, T-FIR eta DR-MIR laborategi teknikak erabili genituen eta hurrengo kapituluetan, eskuko infragorri ekipoa erabili dugu. Tesian ikusi dugun bezala, in situ lortutako espektroen eluzidazioa egiteko jarraitutako prozedura ez da beti berdina izan. Hasiera batean, in situ lortutako espektroen ebazpena, banan-banan laborategian DR moduan lortutako espektroekin egin genuen, hurrengo pauso batean, bandak banaka aztertuta beharrean, kimiometria erabiltzea erabaki genuen.

Kapitulu honetan, Omnic programak espektroen ebazpenerako duen aplikazioaren erabilera aztertuko dugu. Baina programa erabili baino lehenago, pigmentuentzako eta aglutinatzaileentzako data-baseak eratu behar izan genituen. Hurrengo lerroetan Ametller paperean lortutako espektroen ebazpena nola egin genuen eta sortutako arazoak aztertuko ditugu.

9.1. Sarrera

Ikertzaileek, ondare kulturalaren ikerketarako, teknika espektroskopiko ugari ditugu gure eskura. Teknika espektroskopikoak bi talde nagusitan bana ditzakegu, alde batetik teknika elementalak, non materiala osatzen duten elementuen determinazioa egiten den, aipagarrienak eta erabilienak, X-izpien fluoreszentsia espektroskopia (XRF) eta laserrak eragindako deskonposizio espektroskopia (LIBS) izango lirateke¹. Bigarren talde batean, teknika molekularrak izango genituzke, non materiala edo lagina osatzen duten konposatuen estruktura determinatzen den. Teknika hauen artean aipagarrienak, Raman espektroskopia eta infragorri espektroskopia izango lirateke².

Azken urteetan, Raman espektroskopia, jatorri eta konposizio desberdineko laginak in situ aztertze erabili da eta bibliografia aztertuta, paper margotuak³, eraikinak⁴, horma margoak⁵, eskultura metalikoak⁶ etab aztertze erabili dela ikusi dezakegu. Aurreko kapituluetan, in situ, infragorri neurketak egiteko, FORS ekipoen erabilera aztertu dugu eta teknika honek aurkezten dituen desabantailak aztertu ditugu. Berriz, tesian zehar ikusi dugun moduan, aztergai izan den eskuko infragorri ekipoak, laginaren gainazalean islatutako erradiazioaren detekzioa, angelu zabalago batean egiten dute eta beraz, detektoreak jasotako seinalean, islapen lausoaren osagaia faboratua egongo da.

¹Giannoni, M, Calzolari, G, Chiari, M, Lucarelli, F, Mazzinghi, A, Nava, S, Ruberto, C. "Energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence portable system for cultural heritage applications" *X-Ray Spectrometry* (2015), 44 (3), 105-115.

²Charola, A. Elena; Koestler, Robert J. "Methods in conservation" *Conservative Science* (2006), 13-21

³Castro, K.; Rodriguez-Laso, M. D.; Fernandez, L. A.; Madariaga, J. M. "Fourier transform Raman spectroscopic study of pigments present in decorative wallpapers of the middle nineteenth century from the Santa Isabel factory (Vitoria, Basque Country, Spain)" *Journal of Raman Spectroscopy* (2002), 33 (1), 17-25.

⁴Gomez-Laserna, Olivia, Olazabal, Maria Angeles, Morillas, Hector, Prieto-Taboada, Nagore, Martinez-Arkarazo, Irantzu, Arana, Gorka, Madariaga, Juan Manuel. In-situ spectroscopic assessment of the conservation state of building materials from a Palace house affected by infiltration water" *Journal of Raman Spectroscopy* (2013), 44(9), 1277-1284.

⁵Amadori, M. L.; Barcelli, S.; Poldi, G.; Ferrucci, F.; Andreotti, A.; Baraldi, P.; Colombini, M. P. "Invasive and non-invasive analyses for knowledge and conservation of Roman wall paintings of the Villa of the Papyri in Herculaneum" *Microchemical Journal* (2015), 118, 183-192.

⁶Aramendia, J, Gomez-Nubla, L, Arrizabalaga, I, Prieto-Taboada, N, Castro, K, Madariaga, J. M. "Multianalytical approach to study the dissolution process of weathering steel: The role of urban pollution" *Corrosion Science* (2013), 76, 154-162.

Bibliografia aztertuz, eskuko infragorri ekipoen erabilera ez da hain zabala izan baina lagin mota oso desberdinak aztertzeko erabili dira. Olioetan aurkitzen diren trans-gantzak⁷ eta oxidazioa maila aztertzeko erabili dira⁸. Farmakologia arloan, faltsututako produktuak determinatzeko⁹ eta baita ere, narkotikoen eta lehegarrien analisiak egiteko erabili dira^{10,11}. Amaitzeko, Rein-ek et al¹², 2013 urtean ingeniarietza munduan ekipo hauen erabileraren laburpen lana argitaratu zuen.

Ondare kulturalaren ikerketarako, tesi lan honetan aztertu den eskuko infragorri ekipoa erabili duten ikertzaileak tesiaren laugarren atalean azaldu dira. Bestalde, seigarren kapitulan, ondare kulturalerako laginetan, in situ DRIFT analisiak egiteko eskuko ekipoaren erabilgarritasunaren aztertu genuen eta sortu zitezkeen arazoei aurre egiteko metodologiak garatu genituen. Zazpigarren kapitulan, transmitantzia, ATR eta DR moduetan lortutako espektroak konparatu genituen eta in situ lortutako espektroen eluzidazioa egiteko, laborategian DR moduan lortutako espektroen erabilera proposatu genuen. Azkenik, zortzigarren kapitulan, in situ lortutako espektroen eluzidaziorako PCA eta SIMCA eredu kimimetrokoen erabilera aztertu genuen.

Kapitulu honen hasieran esan dugun bezala, Ametller etxetik hartutako paper margotu batean aurkitzen ziren pigmentuen determinazioa nola egi genuen azalduko dugu. Ametller Etxea Bartzelonako Gracia pasealekuan aurkitzen da eta Josep Puig i Cadafalch arkitektoak proiektatu zuen 1989 eta 1900 urteen buruan. Etxe honen alboan oso ezagunak diren Lleo Morera eta Batlló etxeak aurkitzen dira eta hiru hauen multzoa, liskarraren multzoa bezala ezagutzen da. Ametller etxearen argazkia, 1 Irudian ikusi dezakegu.

⁷Birkel. E, Rodriguez-Saona. L. "Application of a Portable Handheld Infrared Spectrometer for Quantitation of trans Fat in Edible Oils" *Journal of the American Oil Chemists Society* (2011), 88(10), 1477-1483.

⁸Allendorf. M, Subramanian. A, Rodriguez-Saona. Luis. "Application of a Handheld Portable Mid-Infrared Sensor for Monitoring Oil Oxidative Stability" *Journal of the American Oil Chemists' Society* (2012), 89(1), 79-88

⁹Wen. Z, Chen. G, Luo. Y, Li. G, Masatani. P, Cao. X, Bondarenko. P, Phillips. J. "Assessment of spectroscopic techniques for adulteration detection of raw materials used in biopharmaceutical manufacturing" *American Pharmaceutical Review* (2012), 15(1), 26, 28, 30-35.

¹⁰Hargreaves. M. D. "Drugs of abuse-application of handheld FT-IR and Raman spectrometers" *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* (2012), 339-349

¹¹Hargreaves. M. D, Green. R. L, Jalenak. W, Brown. C. D, Gardner. C. "Handheld Raman and FT-IR spectrometers" *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science* (2012), 275-287

¹²Rein. A. J, Seelenbinder. J. "Handheld and portable FTIR spectrometers for the analysis of materials: taking the lab to the simple" *American Laboratory* (2013), 45(6), 16-19.



1.Irudia. Ametller etxearen argazkia.

Eraikina, gotiko katalan eta flamenko estiloen nahaste moduan definitzen da eta 1960 urtetik aurrera monumentu historiko artistiko izendatu zuten.

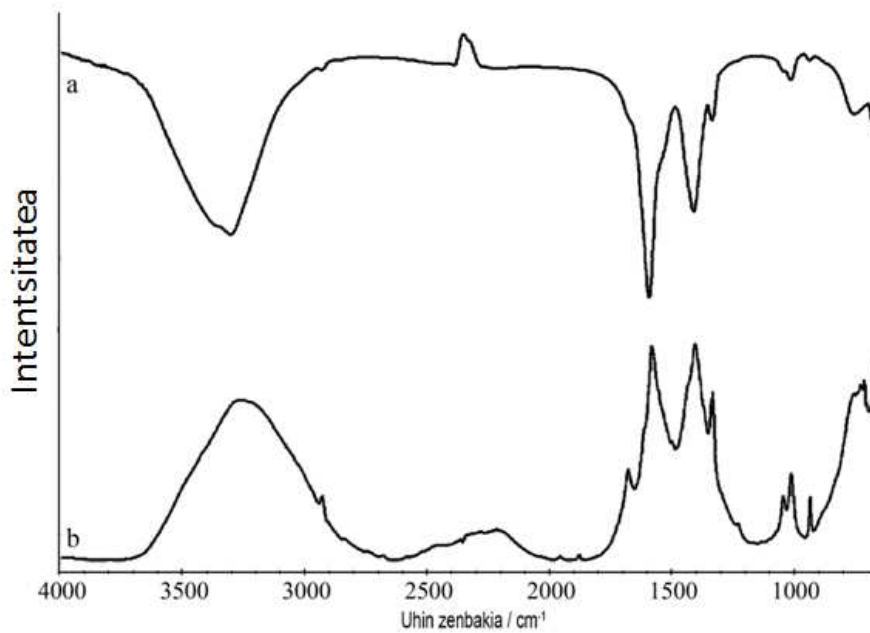
9.2. Lortutako emaitzak

Atal honetan, eskuko infragorri ekipoarekin Ametller etxetik hartutako paper margotuan lortutako emaitzak aztertuko ditugu, baina lortutako espektroen ebazpenarekin hasi baino lehenago, pigmentuen analisirako beharrezkoa izango zen data-basea nola eratu eta Omnic programan nola aplikatu genuen azalduko dugu.

Zazpigarren kapitulan, transmitantzia, ATR eta DR espektroen arteko desberdintasunak ikusi ditugu. Erakinetan degradazio produktu moduan aurkitu daitezkeen gatz disolbagarrien espektroak aztertu ondoren, in situ eskuko ekipoarekin lortutako espektroen ebazpena egiteko, laborategian DR moduan lortutako estandarrak erabiltzea proposatu genuen. Paper margotuetan aurkitu daitezkeen pigmentuen determinazioa egin nahi dugunean, aurreko kapituluetan aztertu ditugun arazo berdinak izan ditzakegu eta hauei aurre egiteko, laborategian DR moduan lortutako pigmentuen data-basea prestatu genuen. Espektro guztiak Omnic programan sartu genituen eta identifikazio aplikazio batekin, Ametller etxeo paperean zeuden pigmentuen identifikazioa egin genuen. Data basearekin hasi baino lehenago, Transmitantzia eta DR moduetan neurtutako zenbait pigmentu aztertuko ditugu.

Transmitantzia moduan aztertuko diren espektroak, e-visart data-basetik hartu ziren¹³ eta DR moduan lortutakoak guk egin genituen laborategiko ekipoa erabiliz.

Aztertutako pigmentuak, karbonatorik, sulfatorik, nitratorik, fosfatorik edo silikatorik ez duenean, ATR eta DR moduetan lortutako espektroak ez dira oso desberdinak izango beraien artean. Adibide moduan, 2. Irudian Ploss urdinaren transmitantzia (a) eta DR (b) espektroak ikusi ditzakegu.

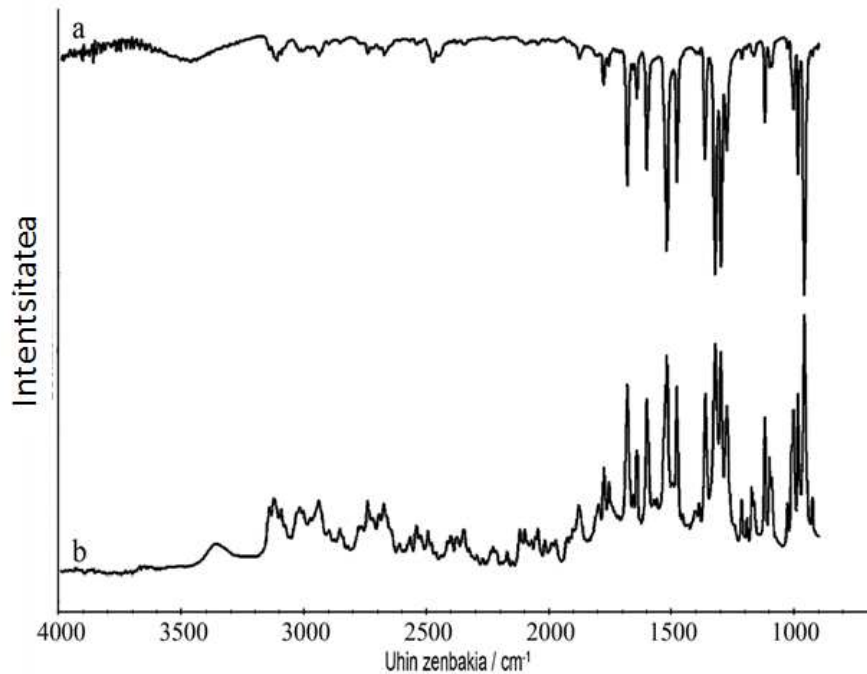


2.Irudia.Ploss urdina estandararekin lortutako espektroak, a)Transmitantzia moduan eta b) DR moduan.

Kasu honetan, aztertutako pigmentu urdina, kaltzio eta kobre azetato bat da eta nahiz eta DR moduan, teorian, absortzio prozesu kantitatea handiagoa den, transmitantzia eta DR espektroak oso antzekoak dira. Baliteke, 1000 cm^{-1} inguruko bi banden intentsitatea handiagoa izatea DR moduan, baina orokorrean bi espektroak oso antzekoak dira.

¹³Castro. K, Perez. M, Rodriguez-Laso. M. D, Madariaga, J. M. "FTIR Spectra Database of Inorganic Art Materials" *Analytical Chemistry* (2003), 75(9), 214A-221A.

Pigmentu organikoak azertzen ditugunean, gauza bera gertatzen da. Konposatu hauek ez dute in situ neurketetan Reststrahlen efekturik erakusten eta beraz, transmitantzia eta DR moduan lortutako espektroak oso antzekoak izango dira.



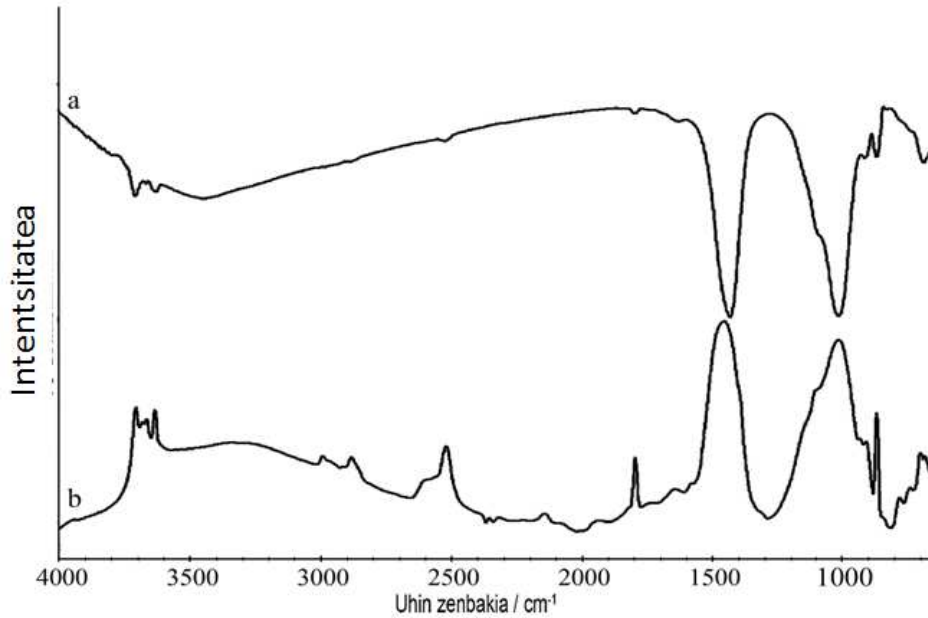
3. Irudia. Phtalozianina urdina estandararekin lortutako espektroak, a) Transmitantzia moduan eta b) DR moduan .

3. Irudiko transmitantzia eta DR espektroak oso antzekoak dira baina aurreko kasuan ikusi dugun moduan, intentsitate baxuko bandak, DR moduan lortutako espektroan transmitantzia espektroan baino intentsuagoak dira.

Karbonato edo/eta silikato konposatuak dituzten pigmentuak erakusten zuten jokaera aztertzeke asmoarekin, Kremer etxeko Ultramarine blue light (Kremer 45080) pigmentua DR moduan neurtu genuen. Pigmentu urdin argi hau, sulfuroa duen sodio silikato batez eta kaltzio karbonatoz osatuta dago eta aipatutako bi konposatu hauek, in situ espektroetan Reststrahlen efektua eragingo dute. 4. Irudian, transmitantzian (a) eta DR moduan (b) lortutako espektroak ikusi ditzakegu.

Espero genuen bezala, kaltzio karbonatoaren konbinazio banden eta gaintonoen intentsitatea gora egin zuten DR moduan eta 1500-3500 cm^{-1} tarteko bandak hobeto

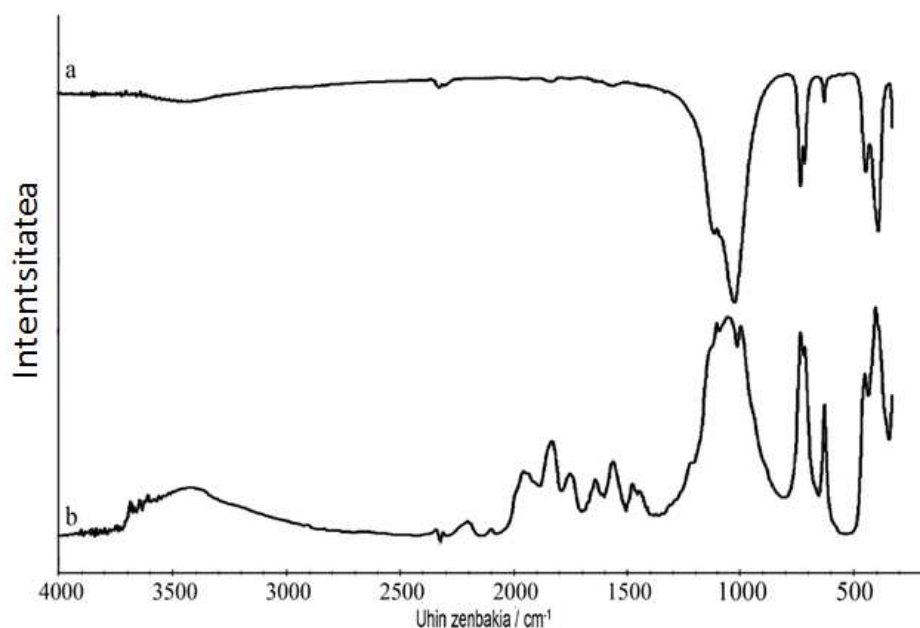
definitzen dira. Kasu honetan, $1500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ tartean, sodio silikatoak ez zituen bandarik erakusten eta tarte horretan ez ziren intentsitate aldaketarik nabaritu.



4. Irudia. Ultramarine urdina estandararekin lortutako espektroak, a) Transmittantzia moduan eta b) DR moduan.

Silikato konposatu puru baten portaera aztertzeko, kuartzo puruaren (Kremer 58600) DR espektroa lortu genuen eta transmitantziakoarekin konparatu genuen 5. Irudian ikusi dezakegun moduan.

Kasu honetan, aurreko kasuetan bezala, $400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ tarteko banden intentsitatea antzekoa izan da, baina $1500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ tartean, DR moduan lortutako espektroan, intentsitate askoz altuagoak lortu ziren. Konbinazio banden eta gaintonoen intentsitate handitze hau, funtsezkoa izango da, Reststrahlen efektuak distorsionatutako espektroak ebatzi behar ditugunean.



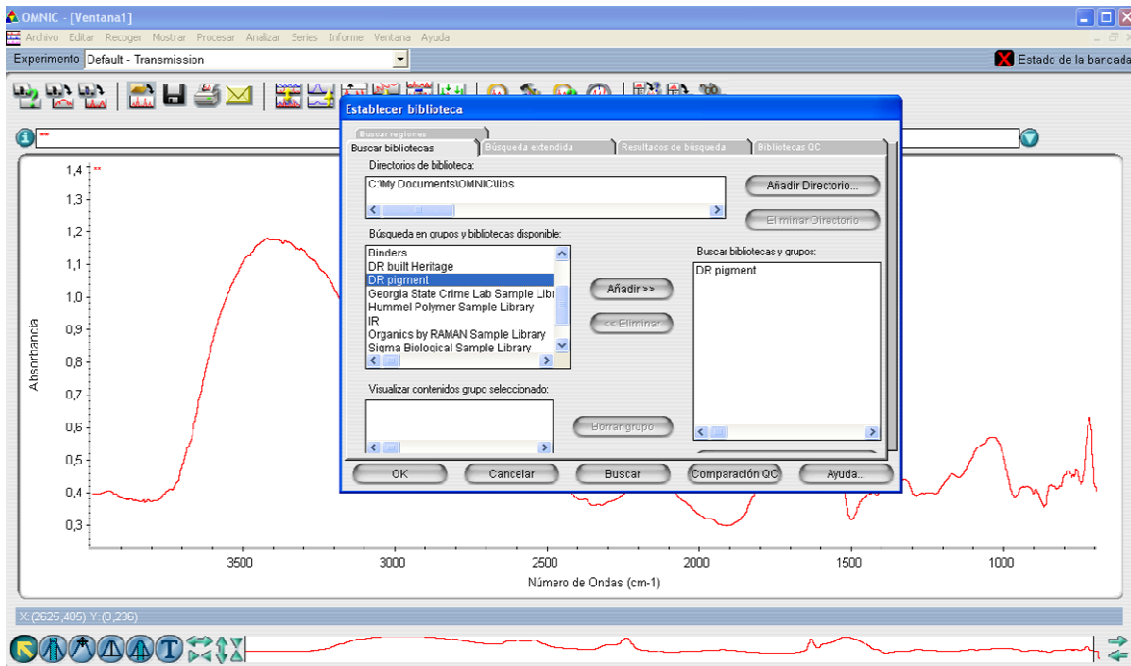
5. Irudia. Kuartzoa estandarrekin lortutako espektroak, a) Transmittantzia moduan eta b) DR moduan.

Laborategian, DR moduan 100 pigmentu neurtu eta lortutako espektroak Omnic programan sartu genituen. Eratutako data-baseari "DR pigment" data basea izena eman genion. Behin Omnic programan estandarren espektroak sartuta, Ametller etxeko paperean lortutako espektroak aztertu genituen. Aztertutako paper margotua 6. Irudian ikusi dezakegu eta begi-bistakoa zen, paper margotuaren kontserbazio egoera ez zela oso ona. Paperak, erdialdean zulo bat zuen eta pigmentuei dagokienez, erabilitako koloreak nahiko ilunak ziren eta gehienbat hori kolorea erabili zen, baina arrosa koloreko zonalde batzuk ikusten ziren. Ondorengo lerroetan, paper margotuan lortutako lehen espektroaren ebazpena, Omnic programan nola egin genuen azalduko dugu.



6.Irudia. Ametller etxeko barnealdeko bi laginak.

DR moduan eskuko ekipoarekin lortutako espektroa Onmic programan zabaldu eta “analizar” botoia sakatu genuen. Data-baseak kudeatzeko sisteman sartzean, Omnic programan berez sartuta dauden eta guk eraturako data-baseen artean aukeratu genuen. 7. Irudian data-baseen kudeaketarako aplikazioa ikusi dezakegu.



7.Irudia. Omnic programa erabiltzean “DR pigment” data-basea aukeratzean gure ordenagailuan ikusten den irudia.

7. Irudiko erdialdeko leihoan ikusten den moduan, Omnic programak bere data-base propioak ditu. Infragorrian lortutako espektroen ebazpenerako, “Sigma biological library” edo “Hummel Polymer sample library” eskuragarri ditugu eta Raman analisietarako “Organics by Raman sample library”.

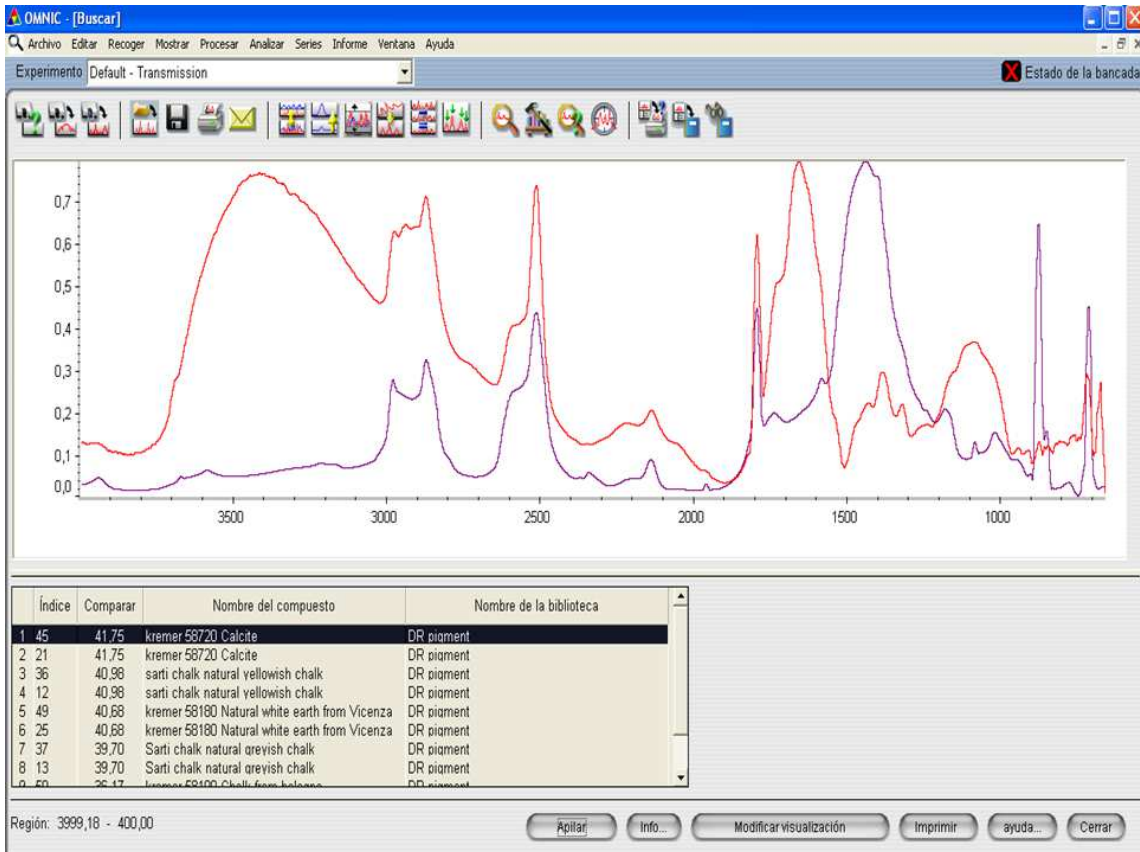
Tesi honetan egin den lan guztia Omnic programan sartzen joan gara eta adibidez, 7. kapitulan eraturako gatz inorganikoen data-basea, “DR Built Heritage” moduan ikusi dezakegu erdiko leiho horretan. Leku berean IR data-basean, Castro-k et al¹⁴, e-visart data-basean transmitantzia moduan neurtutako espektroak sartu genituen. “Binder” data-basean, e-visart databaseko eta guk DR moduan neurtutako aglutinatzaileak sartu genituen eta azkenik, “DR pigment” data-basean, kapitulu honetan aipaturako 100 pigmentuak. Beraz, Omnic programa erabiliz, paper margotuen analisirako beharrezkoak ziren data-baseak prest genituen.

Amatiller paperean eskuko ekipoarekin lortutako lehen espektroaren ebazpena egiteko, aipaturako DR data-base egokiena aukeratu eta bertan sartuta zeuden estandarren espektroekin alderatu besterik ez zen gelditzen.

Lehenik eta behin, eskuko ekipoarekin lortutako espektroa “DR pigment” data-basearekin alderatu genuen eta 8. Irudian ikusi dezakegun emaitza lortu genuen. Omnic programaren arabera, aztertutako espektroaren eta DR pigment data-basean aurkitzen zen Kremer 48720 kaltzio karbonatoaren arteko antzekotasuna, %43 ekoa zen. Beraz, bazirudien, in situ lortutako espektroa kaltzio karbonatoa zuela gehienbat.

Antzekotasun maila baxua lortzea normala zen, eskuko ekipoarekin lortutako espektroan, 1700-1400 cm⁻¹ tartea, Reststrahlen efektuaren eraginez distortsionatua baitzegoen. Berriz, “DR pigment” data basean zeuden espektroak, laborategian lortu genituen eta beraz, ez zuten distortsiorik erakusten.

¹⁴Castro, K, Perez, M, Rodriguez-Laso, M. D, Madariaga, J. M. “FTIR Spectra Database of Inorganic Art Materials” *Analytical Chemistry* (2003), 75(9), 214A-221A.



8. Irudia. Ametller etxeako paperean lortutako lehen espektroaren ebazpena Omnic programa erabiliz.

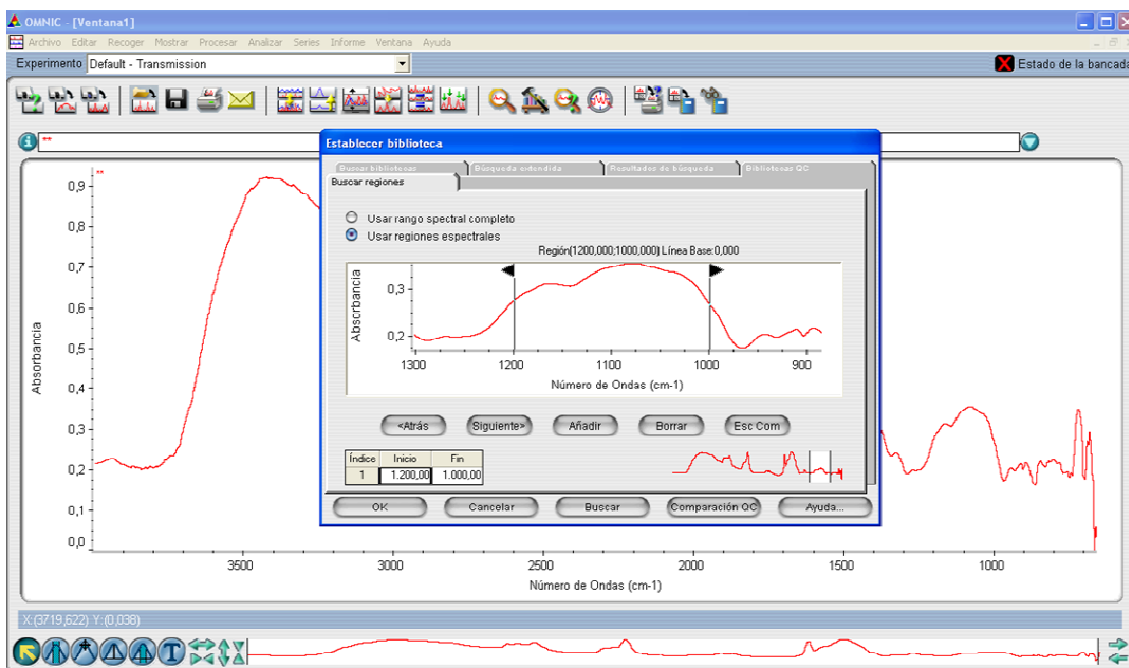
Omnic programak, proposatutako ebazpena egokia zirudien eta bi espektroen arteko antzekotasuna oso handia zen. Baina, kaltzio karbonatoak eragindako bandez gain, 1000-1200 cm^{-1} tartean ikusten zen banda zabala eta 680 cm^{-1} -eko bandak ebatzi gabe gelditu ziren. Baita ere, aipagarria da, aurreko kapituluan ikusi dugun bezala, kaltzio karbonatoren 873 cm^{-1} -eko bandan Reststrahlen efektua ikustea. Kasu honetan, banda sekundarioa, inbertitu beharrean, desagertu egin da.

Seigarren kapituluan aztertutako Santa Isabel paper margotuan, espektroaren zonalde horretan, Arabiako goma determinatu genuen eta erabilitako aglutinatzailearen bandaren bat izan zitekeela pentsatu genuen.

Hipotesi hau frogatzeko, Omnic programak aurkezten dituen aukera guztiak erabili genituen.

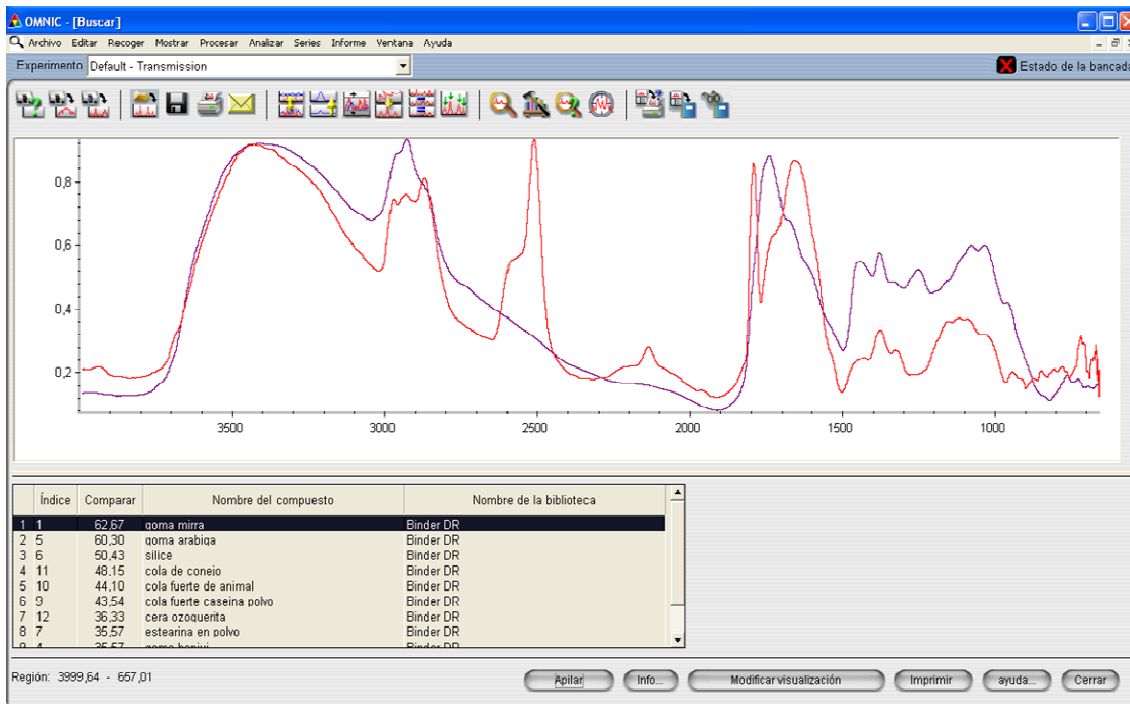
9. Irudian ikusi dezakegun bezala, bilaketak egiten direnean, espektro osoa edo espektroaren tarte zehatz bat aztertu daiteke. Aurreko kasuan, eskuko ekipoarekin lortutako espektro osoa, "DR pigment" data-basearekin alderatu zen, berriz, bigarren ebazpen finago honetan, 1000-1200 cm^{-1} tartean dagoen ebatzi gabeko zonaldea erabili genuen.

9. Kapitula



9.Irudia. Ametller etxeko paperean lortutako lehen espektroaren eluzidazioa Omnic programa erabiliz eta espektroen tarteak aukeratuz.

Beraz, kasu honetan gure espektroaren zonalde zehatz hori, aukeratutako data-basean zeuden espektroen zonalde horrekin alderatu genuen eta 10. Irudian, Omnic kalkulaturako antzekotasun mailak ikusi ditzakegu. Proposatutako ebazpenaren arabera, erabilitako aglutinatzailea goma bat izan zitekeen. 10. Irudian, ikusi dezakegunez, eskuko ekipoarekin lortutako espektroaren (gorria) eta mirra goma estandarren espektroaren (morea) arteko antzekotasuna %63-koa zen. Omnic programak proposaturiko bigarren aukera, Arabiako goma zen eta eskuko ekipoarekin eta data-baseko espektroaren arteko antzekotasuna %62-koa zen. Beraz, bazirudien erabilitako aglutinatzailea gomen familiakoa izan zitekeela.



10. Irudia. Ametller etxeko paperean lortutako lehen espektroaren ebazpena $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ tartean Omnic programa erabiliz.

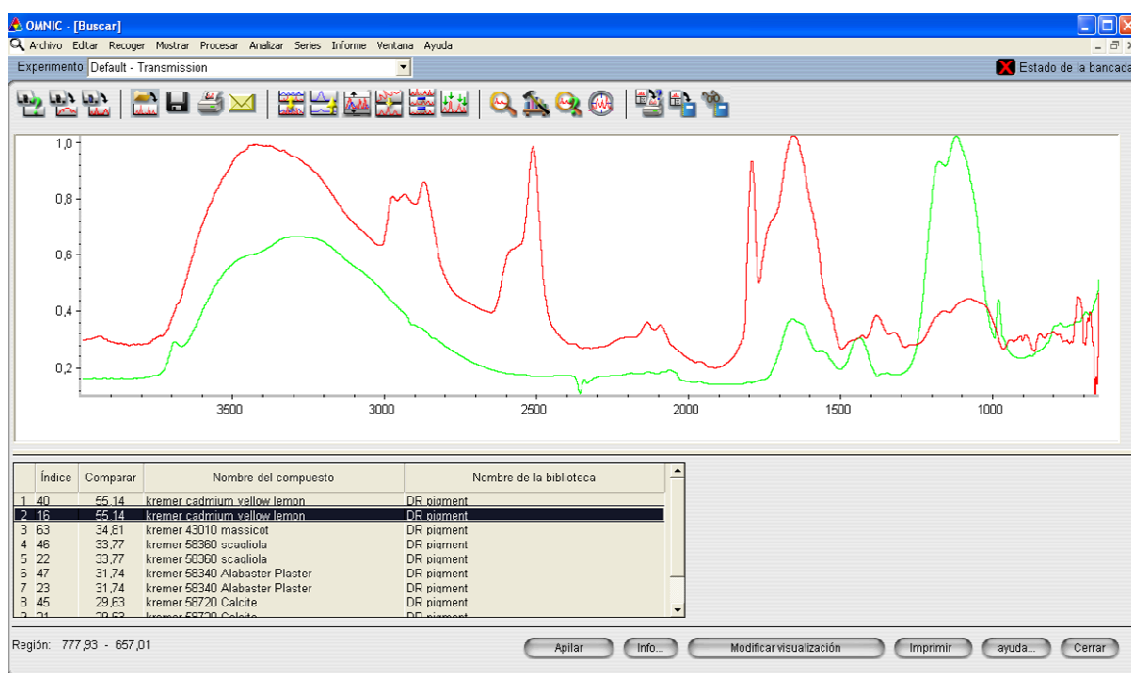
Aglutinatzailearen identifikazio zehatza egiteko, Sarmiento-k et al¹⁵, erauzketan oinarrituta garatutako metodologia edo beste teknika batzuk erabili beharko genituzke. Ordea, bi pauso hauekin, kaltzio karbonatoa eta goma baten presentzia konfirmatzeko gai izan ginen, baina oraindik paperari kolore horia ematen zion pigmentua ez genuen identifikatu.

Aztertutako papera oso homogeen zenez eta kolore horia ia zonalde guztietan ikusten zenez, lortutako espektro guztiak oso antzekoak ziren. Horretaz gain, bazirudien kaltzio karbonatoa betegarri bezala erabili zutela eta lortutako espektro guztiak Reststrahlen efektuaren eragindako distortsioak ikusi genituen. Kaltzio karbonatoaren kontzentrazioa oso altua zenez, paperean egon zitezkeen beste konposatuen determinazioa egitea oso zaila zen, baina oraindik, 680 cm^{-1} inguruan zegoen bandaren identifikazioa egitea falta zitzaigun. Banda hau identifikatzeko, aglutinatzailearen determinazioan erabilitako bilaketa fina erabili genuen eta lortutako espektroaren $650-700\text{ cm}^{-1}$ tartea, "DR pigment" data-basearekin alderatu genuen. Kasu honetan, Omnic programak zioenez, banda hori kadmio horiarekin

¹⁵Sarmiento. A, Perez-Alonso. M, Olivares. M, Castro. K, Martinez-Arkarazo. I, Fernandez. L. A, Madariaga. J. M. "Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011), 399 (10), 3601-3611.

9. Kapitularia

edo Massicot (PbO) pigmentuarekin erlazionatua egon zitekeen. 11. Irudian ikusi dezakegun bezala. Kadmio horiaren eta Ametller paperean lortutako espektroen arteko antzekotasuna %55koa zen, baina bi espektroak begiz aztertzean, 680 cm^{-1} -eko banda ebazten ez zela ikusi genuen. Beraz, proposatutako bigarren aukera aztertu genuen. Massicot edo berun oxidoaren eta lortutako espektroaren arteko antzekotasuna maila 12.irudian ikusi dezakegu.



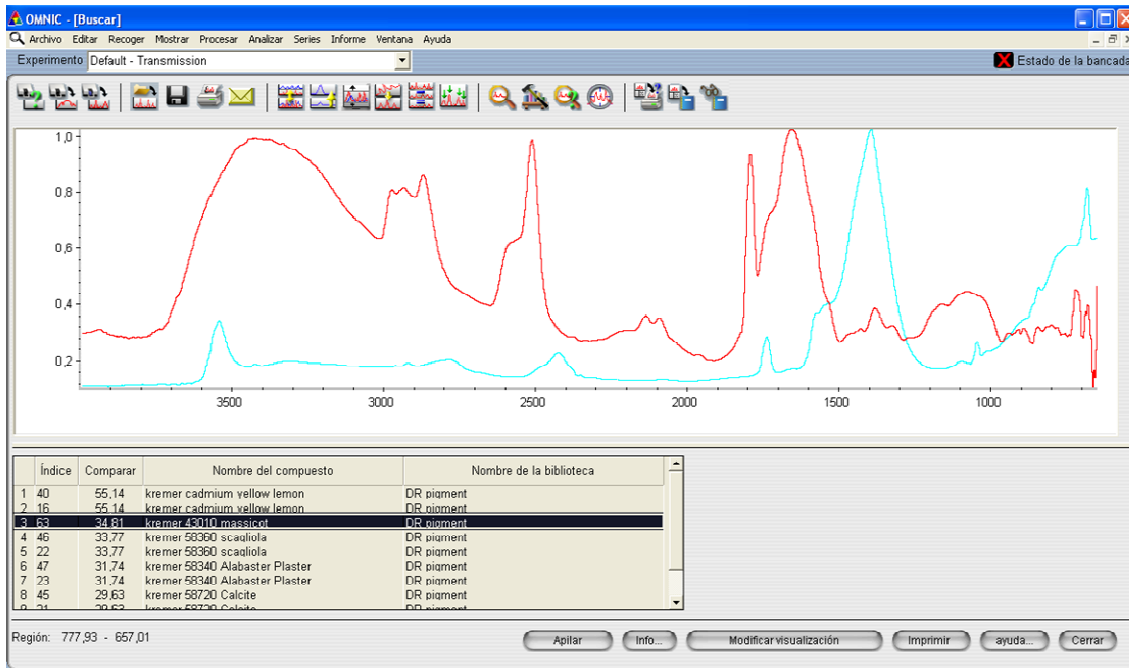
11.irudia. Ametller etxeko paperean lortutako lehen espektroaren eluzidazioa 650-1200 cm^{-1} tartean Omnic programa erabiliz.

Kasu honetan, 680 cm^{-1} -eko banda ebazten zen, baina bi espektroena arteko antzekotasuna %34-ra jaitsi zen. Kremes etxeko 43010 pigmentua, berun oxidoa bezala saldu ziguten, baina espektroa ikusita, argi zegoen berun oxidoaz gain beste kargaren bat gehitu ziotela. 1400-1500 cm^{-1} inguruan ikusten zen banda karbonatoekin erlazionatua egon zitekeen eta 3500 cm^{-1} -ko banda silikatoekin. Lortutako antzekotasun mailak nahiko baxuak zirenez, eskuz espektroa aztertzea erabaki genuen.

13. Irudian ikusten den espektroa aztertzean, Omnic programa erabiliz lortutako emaitza berdinetara heldu ginen. Kaltzio karbonatoaren determinazioa banda bat baino gehiagorekin egin genuen eta honen presentzia konfirmatu genuen. Erabilitako aglutinatzailea, gomaren bat izan zitekeela ikusi genuen, baina honen izaera zehatza konfirmatzeko froga gehiago beharko ziren. Azkenik, pigmentu horia berun oxidoa izan zitekeela ondorioztatu genuen,

baina kasu honetan ere egindako ebazpena balioztatzeko beste teknika batzuk erabili beharko genituen.

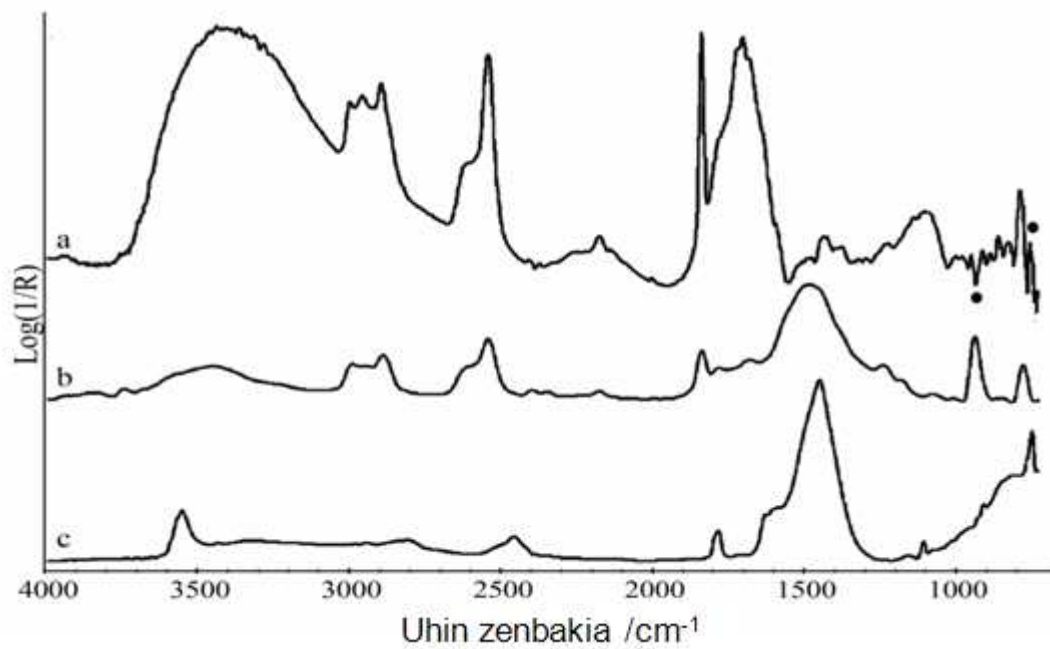
Zonalde beltzetan, arrosatan eta horietan egindako neurketen artean ez genituen desberdintasunik nabaritu eta ezinezkoa izan zen pigmentu beltzaren eta arrosaren determinazioa eskuko infragorri ekipoarekin egitea.



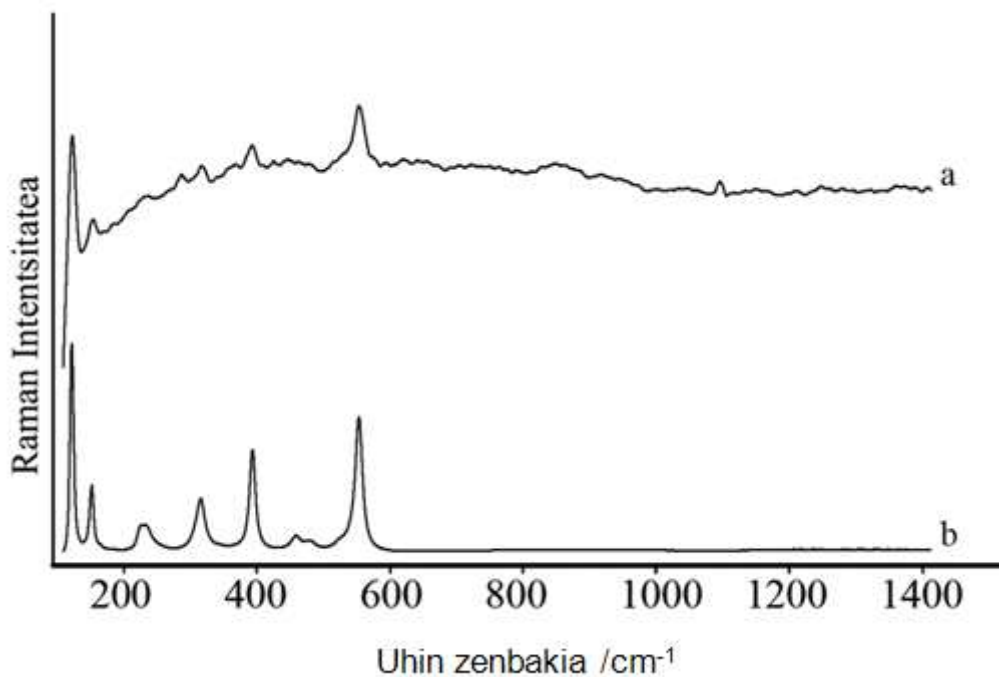
12.Irudia. Ametller etxeko paperean lortutako lehen espektroaren ebazpena $650\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ tartean Omnic programa erabiliz.

Beraz, eskuko infragorri ekipoarekin kaltzio karbonatoa eta segur aski aglutinatzailea determinatzeko gai izan ginen, baina pigmentuen determinazio zehatza egiteko Raman espektroskopia erabili behar izan genuen.

Kolore arrosaren gainean Raman analisiak egin genituen eta lortutako espektro bat 14. Irudian ikus dezakegu. Raman espektroa aztertzean, kaltzio karbonatoa (1083 cm^{-1}) eta minioa ($547, 389, 151$ eta 121 cm^{-1}) determinatu genituen.



13. Irudia. a) Ametller paper margotuan eskuko infragorri ekipoarekin lortutako espektroa, b) Kaltzio karbonato DR espektroa eta c) Massicot estandarraren DR espektroa (Kremer 43010).

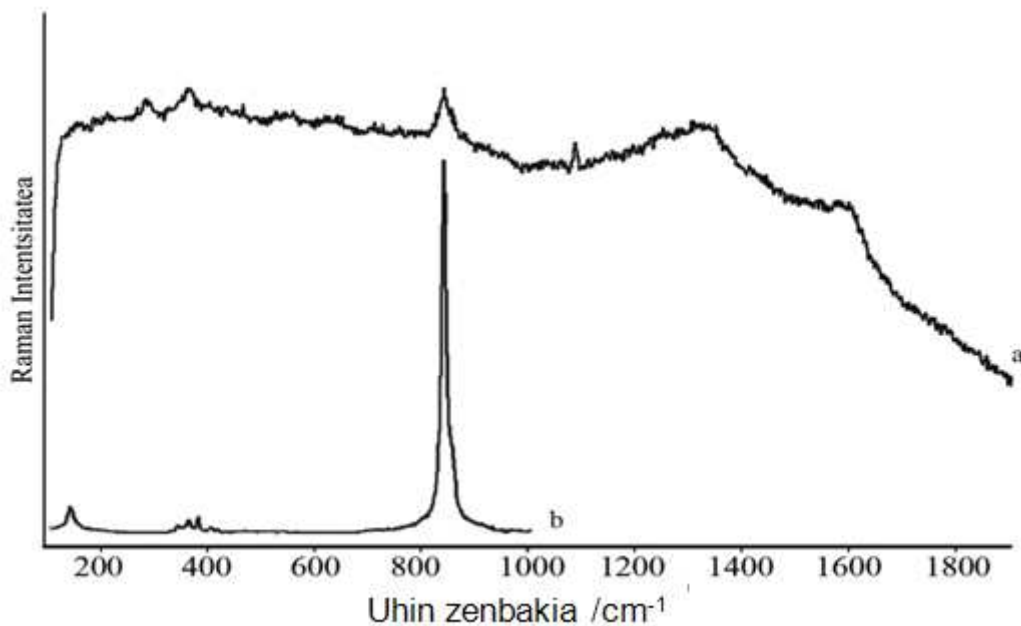


14. Irudia. a) Ametller paper margotuaren zonalde arrosan lortutako Raman espektroa eta b) minio estandarraren Raman espektroa.

Beraz, arrosa kolorea, minio eta kaltzio karbonatoa nahasten prestatu zela pentsa genezake. Kolore horian egindako analisietan "crocoite" edo berun (II) kromatoa (PbCrO_4) eta ikatza (1300 eta 1600 cm^{-1}) determinatu genituen 15. Irudian ikusi daitekeen bezala.

Laburtuz, kaltzio karbonatoa Omnic programa erabiliz determinatu genuen eta Raman bidez balioztatu zen. Aglutinatzailearen izaera, Omnic programak zehaztu zuen baina pigmentu horiaren identifikazioan, Omnic eta Raman bidez lortutako emaitzak ez ziren konparagarriak izan. Raman analisiak egin ondoren eta lortutako emaitzak aztertuta, argi zegoen Omnic programak proposatutako ebazpena ez zela guztiz egokia izan, baina hau logiko zen crocoite konposatua data basean aurkitzen ez baitzen.

Amaitzeko, Raman espektroskopiaren laguntzaz pigmentu arrosa, beltza eta benetako pigmentu horia determinatu ziren.



15. Irudia. a) Ametller paper margotuaren zonalde horian lortutako Raman espektroa eta b) berun (II) kromatoaren espektroa.

9.3. Ondorioak

Hasiera batean, paper margotuan aurkitzen ziren pigmentuen determinazioa eskuko ekipoarekin egitea pentsatu genuen. Tesian zehar ikusi dugun moduan, eskuko ekipoarekin, karbonatoak, sulfatoak, nitratoak edo silikatoak aztertzean arazoak izan ditugu eta lortutako espektroak, Reststrahlen efektuaren eraginez distortsionatuak egongo dira. Beraz, kasu honetan ere, pigmentuen DR data base on bat izatea guztiz beharrezkoa da.

Kapitulu honetan, eskuko ekipoarekin lortutako espektroen ebazpenerako, Ommic programaren erabilgarritasuna aztertu dugu. Lortutako emaitzak nahiko onak izan dira. Betegarri bezala erabili zen kaltzio karbonatoa eta aglutinatzailea determinatzeko gai izan ginen, baina pigmentuen determinazioak egiterako garaian arazoak izan genituen. Ametller paperean erabilitako crocoite pigmentua, ez zegoen gure “DR pigment” data basean eta, beraz, logikoa zen egindako identifikazioa egokia ez izatea. Paperean aurkitzen zen kaltzio karbonato kantitate handiak, lana zaildu zuen eta ezinezkoa izan zen eskuko ekipoarekin pigmentu beltza eta arrosa identifikatzea. Hau ikusita Raman bidez papera aztertzea erabaki genuen eta ikatza eta minioa determinatu ziren.

Lortutako emaitzak orokorrean aztertzean zenbait ondorio atera ditzakegu:

- Ommic programak aurkezten dituen aukerak aztertu genituen eta in situ eskuko ekipoarekin lortutako espektroen ebazpenerako erabili daitezkeela ikusi genuen.
- Pigmentuen DR data base egoki bat izatea guztiz beharrezkoa dela.
- Eskuko infragorri espektroskopiaren eta Raman espektroskopiaren konbinazioarekin emaitza oso onak lortu daitezkeela.

10. Kapituluia

Ondorioak

Tesi lan honekin hasi ginenean, zenbait helburu planteatu genituen eta ondorio kapitulu honetan, banan-banan lortutako emaitzak aztertuko ditugu.

Planteatutako lehen helburua, laborategian genuen infragorri espektrofotometroak ahalbidetzen zituen neurketa moduak aztertzea eta beharrezkoak izan zitezkeen metodologiak garatzea izan zen. Atal esperimentalean, transmitantzia, ATR eta DR analisiak egiteko beharrezkoak diren prozedurak ezarri ditugu eta infragorri erdian zein urrunean analisiak egiteko beharrezkoa diren leihoak, izpi banatzaileak eta detektoreak aztertu ditugu. Hirugarren kapituluan garatutako informazioarekin, Santa Isabel paper margotuan zeuden pigmentuen determinazioa egin genuen eta bosgarren kapituluan, lortutako emaitzak ikusi ditugu. Kapitulu horretan, pigmentuen determinazioa, MIR zonaldean DR moduan egitea erabaki genuen baina kapituluan zehar ikusi dugun bezala, konposatu metaliko astunak edo organometalikoekin seinaleak 400 cm^{-1} azpitik aurkitzen dira eta MIR-DR teknika, T-FIR teknikarekin konbinatu behar izan genuen. Infragorri urrunean analisiak egitean, edozein IR modu erabiltzen dugunean aurkitzen ditugun arazo berdinak izan ditugu. Orokorrean, infragorri bandak zabalak izaten dira eta laginean aurkitu daitezkeen beste konposatuen bandekin konbinatu daitezke, espektroen eluzidazioak benetan zailduz. Aztertutako Santa Isabel paper margotuan, kaltzio karbonatoa betegarri bezala erabili zuten eta ikusi dugunez, pigmentuen identifikazioak egitea ez da erraza izan. Amaitzeko, FIR analisiak transmitantzia moduan egiteko, jarraitu beharreko prozedura azaldu eta aplikatu egin dugu, beraz, hirugarren eta bosgarren kapituluetan azaldutako lanarekin lehen helburua betetzea lortu genuen.

Planteatutako bigarren helburua, eskuko infragorri ekipoaren erabilera menperatzeko beharrezkoak izango ziren kontzeptuak finkatzea eta erabilpen gida bat egitea izan zen. Tesi honen seigarren kapitulan, eskuko ekipoaren erabilgarritasuna aztertu dugu eta beharrezkoak diren kontzeptuak finkatu ditugu. Islapen lausoa eta ispilu islapena azaltzen duten, Kubelka-Munk eta Fresnel ekuazioak aztertu ditugu eta Reststrahlen efektuak eragiten dituen distortsioak ikusi diugu. Azkenik, distortsio hauei aurre egiteko erabili daitezkeen algoritmo matematikoak ikusi ditugu eta hauen aplikazioan sortu daitezkeen arazoak aztertu ditugu. Algoritmo matematikoen erabilera, analizatutako laginaren gainazalaren propietateen menpekota izango da. Aztertu dugun kasuan, ispilu islapenaren eta islapen lausoaren arteko interakzioa genuen eta Kramer-Kronig algoritmoak ez zituen distortsioak zuzendu. Beraz, kontu handiarekin aplikatu behar ditugu algoritmo matematiko hauek eta lortutako emaitzak sakontasunez analizatu behar dira espektroen eluzidazioan arazoak ez edukitzeko.

Behin kontzeptuak finkatuta genituenean, Santa Isabel eta Dufour eta Leroy paper margotuen eta Segurako jauregian in situ neurketak egin genituen. Alde batetik, pigmentuen eta aglutinatzaileen determinazioa egiteko eta bestetik, jauregiaren kontserbazioa egoera aztertzeke. Lortutako emaitzak ikusita, eskuko infragorri ekipoa Raman espektroskopiarentzako alternatiba egokia izan daitekeela pentsa genezake, baina bi teknika hauen konbinazioarekin emaitza ezin hobekak lortu daitezke in situ. Alde batetik, infragorri teknikan ez da fluoreszentzia arazorik behatzen, neurketak oso erraz egin daitezke eta minutu gutxitan aztertutako laginaren espektroa izango dugu aztertu ahal izateko. Beste alde batetik, Raman espektroskopiak, polimorfoen arteko desberdintasunak ikusteko aukera ematen digu eta behin espektroak lortuta, hauen eluzidazioa ez da hain zaila. Beraz, bi teknika hauekin laginaren analisisa bi pausotan planteatu dezakegu, lehenengo pausotan, eskuko infragorri ekipoa lehen "screening" baterako erabili dezakegu eta bigarren pauso batean, Raman espektroskopia erabiliz, laginean dauden konposatuen identifikazioa zehatza egin.

Planteatutako hirugarren helburua, gure eskura genituen infragorri moduekin (transmitantzia, ATR eta DR) lortutako espektroak aztertzea eta in situ lortutako espektroen eluzidazioa egiteko, data-base egokienak eratzea izan zen. Zazpigarren kapitulan, Donostiako Arrantzaleen Kofradian in situ lortutako espektroetan oinarrituz, gatz ezorganiko disolbagarrientzako data-basea eraiki eta aplikatu genuen. Aztertutako hiru moduak konparatzean, argi ikusi genituen DR moduak aurkezten zituen abantailak. Islapen lauso

moduan lortutako espektroetan banda sekundarioen eta gaintonoen intentsitateak gora egiten zuten eta banda hauen erabilera guztiz beharrezkoa zen eskuko infragorri ekipoarekin lortutako espektroen eluzidazioa egiteko.

DR moduan lortutako data baseetan oinarrituz, hurrengo pausoa, in situ lortutako espektroak banan-banan eta bandak begiz aztertzea eskatzen zuen denbora ikusita, erreminta kimimetrokoen erabilera aztertzea erabaki genuen eta egindako lana zortzigarren kapituluan ikusi dugu. Alaizako elizan in situ lortutako espektroak, PCA eta SIMCA eredu kimimetrokoak erabiliz ebatzi genituen. Teknika kimimetroko hauen erabilera aztertu dugunean, sortu daitezkeen arazoak ikusi ditugu eta ereduetatik lortu daitezkeen emaitza desegokiak aztertu ditugu. Beraz, teknika hauek, lehen “screening” bat egiteko oso erabilgarriak izan daitezkeela ikusi dugu konposatu puruak ondo identifikatu baititu eta nahasturak kasu batzuetan ez, baina gehienetan osagai bat ondo identifikatu du.

Azkeneko kasu praktikoan, Ametller etxeko paper margotu batean egindako neurketa batzuetan oinarrituz eta pigmentuentzako DR data-baseak behar zirela ikusita, Omnic programak duen ebazpen aplikazioa erabiltzea pentsatu genuen. Gure eskura genituen, ehun pigmentu eta zenbait aglutinatzaile DR moduan neurtu ziren eta “DR pigment” eta “Binder” data-baseak eraiki ziren. Azkenik, paperean lortutako espektroen ebazpena egiteko jarraitu beharreko prozedura finkatu genuen. Azken kapituluan ikusi dugunez, Omnic programak, pigmentu horiarentzako egindako ebazpena ez zen egokia izan, baina DR pigment data-basean estandarra aurkitzen ezenez, lortutako emaitzak onak direla esan dezakegu.

Amaitzeko, tesian zehar eskuko ekipoarekin lortutako emaitzak orokorrean aztertuta eta espektroen eluzidaziorako izan ditugun zailtasunak ikusita, eskuko ekipo honen erabileran, trebezia sakona lortu dugula esan daiteke.

Eskuko ekipoaren funtzionamendu orokorra aztertzen badugu eta lau urte hauetan izandako esperientzian oinarrituz, ondorio positibo hauetara iritsi gara:

- Ekipoak erabiltzen duen software-a oso erraz erabiltzen da eta neurketak oso azkar egiten dira.
- Ez dira fluoreszentzia arazorik ikusten eta argiak ez du neurketetan interferentziarik eragiten.
- Ekipo hau benetan eramangarria da eta ez da tripodetik, ordenagailurik edo zundarik eraman behar.
- Ekipoaren autonomia 5-6 ordukoa da eta bi bateria eramanda egun oso neurketak egiten pasa ditzakezu.

Berriz, ekipo honek erakutsi dituen mugak ondorengoak izango lirateke:

- Neurketak gainazal irregularretan egitea oso zaila izaten da. Ekipoaren neurketa buruaren eta laginaren arteko kontaktua totala ez denean, ez da espektrorik lortzen.
- Islapen lausorako neurketa burua erabiltzean, aztertutako gainazala oso leuna bada, ispilu islapena faboratua egongo da eta ez dugu espektrorik lortuko.
- Analizatutako laginetan, karbonato, sulfato, nitrato edo silikato konposatuak aurkitzen ditugunean, Reststrahlen efektua izango dugu eta honen ondorioz, espektroaren zati handi bat baliogabetua geldituko da. Beraz, DR moduan lortutako data-baseen erabilera derrigorrezkoa izango da.
- Data-base gutxi daude eta batzuetan espektroen eluzidazioa ezinezkoa izaten da. Ekipo honekin lan egiteko, beharrezkoak izan daitezkeen data-baseak prest eduki behar dira.
- Ekipoak 3 kg baino gehiago pisatzen ditu eta hau arazo bat izan daiteke esku bakar batekin heltzen baita.

Amaitzeko, nahiz eta ekipo honek zenbait muga erakutsi dituen, oso ekipo moldagarria da eta, orokorrean, lortutako emaitza oso onak izan dira. Tesi honetan, islapen lauso neurketa buruaren erabilera aztertu dugu, baina atal esperimentalean ikusi dugun moduan, ispilu islapena, grazing angle eta ATR neurketa buruak ditugu merkatuan. ATR neurketa buruarekin ez dugu distortsio arazorik izango eta eraikin edo harri materialak aztertzeko oso erabilgarria izan daiteke. Grazing angle neurketa burua berriz, material leunen gainean, olio/koipe edo substantzia organikoek eratutako geruza oso finak analizatzeko erabilgarria izan daiteke. Eta amaitzeko, analizatu beharreko gainazala leuna denean, ispilu islapen neurketa burua erabili beharko genuke.

11. Kapituluia

Doktorego-tesiaren harian argitaratutako lan zientifikoak

11.1. Doktorego-tesiaren harian argitaratutako artikulu zientifikoak

- Arrizabalaga, I; Gomez-Laserna, O; Aramendia, J; Arana, G; Madariaga, J.M. *“Determination of the pigments present in a wallpaper of the middle nineteenth century: The combination of mid-diffuse reflectance and far infrared spectroscopies”* Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2014), 124, 308-314.
- Arrizabalaga, I; Gomez-Laserna, O; Aramendia, J; Arana, G; Madariaga, J.M. *“Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in situ analyses on Cultural Heritage materials”* Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2014), 129, 259-267.
- Arrizabalaga, I; Gomez-Laserna, O; Carrero, J.A; Bustamante, J; Rodriguez, A; Arana, G; Madariaga, J.M. *“Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on built heritage materials”* Analytical Methods (2015), 7(3), 1061-1070.
- Gomez-Laserna, O; Arrizabalaga, I; Prieto-Taboada, N; Olazabal, M.A; Arana, G; Madariaga, J.M. *“In situ DRIFT, Raman, and XRF implementation in a multianalytical methodology to diagnose the impact suffered by built heritage in urban atmospheres”* Analytical and Bioanalytical Chemistry (2015), Ahead of Print.
- Aramendia, J; Gomez-Nubla, L; Arrizabalaga, I; Prieto-Taboada, N; Castro, K; Madariaga, J. M. *“Multianalytical approach to study the dissolution process of weathering steel: The role of urban pollution”* Corrosion Science (2013), 76, 154-162.

11.2. Doktorego-tesiaren harian kongresuetan aurkeztutako lanak

- Arrizabalaga, I; Costantini, I; Arana, G; Madariaga.J.M. "In situ classification and identification of inorganic efflorescence salts by means of Fourier transform infrared spectroscopy and chemometric tools" Non-destructive and micro analytical techniques in art and cultural heritage" Technart 2015, Catania. (ahozko komunikazioa)