

# **Importanza delle indagini chimico-fisiche nella prevenzione: tipi di indagini con esempi di analisi sulle pellicole fotografiche**

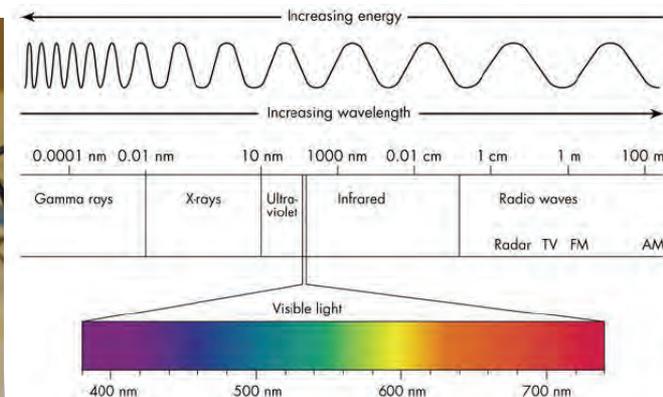
**Claudia Pelosi**

**Corso di formazione: La conservazione preventiva negli archivi fotografici  
Roma – sede ICCD, 30 Novembre 2017**

## **Indagini chimico-fisiche**

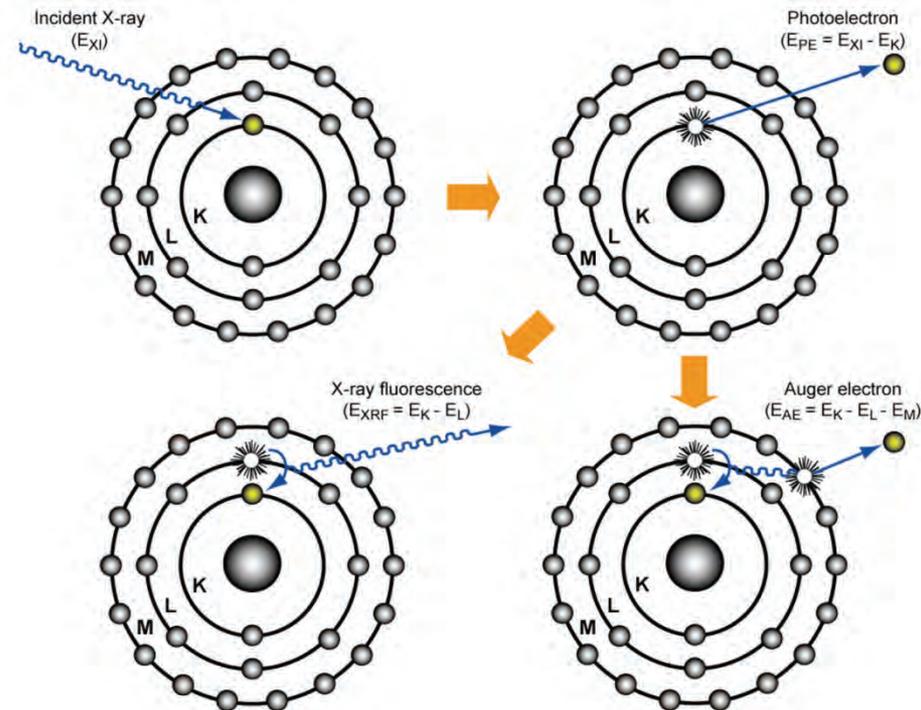
- **Spettroscopie elementari (XRF, XPS, EDS)**
- **Spettroscopie molecolari (FT-IR e Raman)**
- **Tecniche cromatografiche (GC-MS, Py-GC-MS, IC)**
- **Analisi termogravimetrica (TGA)**

# La spettroscopia XRF (X-ray fluorescence spectroscopy)



## La spettroscopia XRF

- ✓ **Tecnica non invasiva e non distruttiva**
- ✓ **Interazione tra raggi X ed elementi chimici (effetto fotoelettrico)**
- ✓ **Determinazione di elementi chimici oltre un certo valore di numero atomico (15-19), a seconda dello strumento**



## La spettroscopia XRF

✓ Strumenti di ultima generazione operanti in mapping



## La spettroscopia XRF

✓ **Strumenti di ultima generazione operanti in mapping on site**

**XRF mapping**



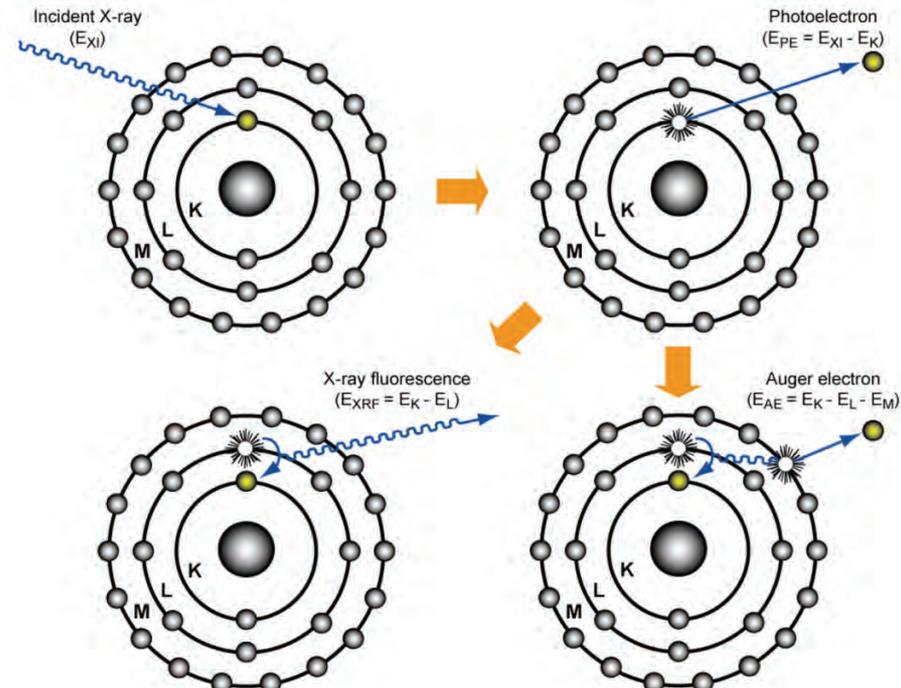
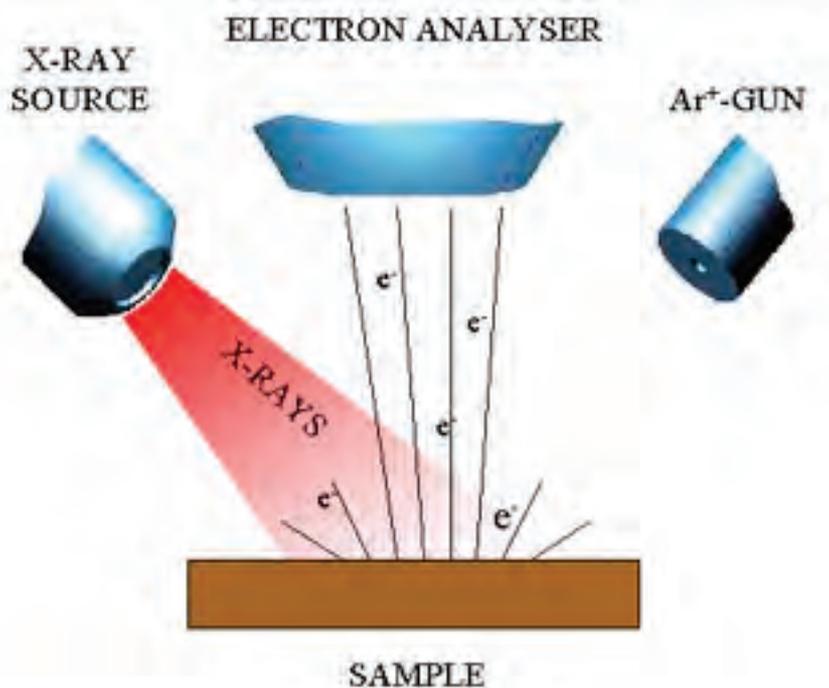
**XRF scanning**

**XRF-Raman**



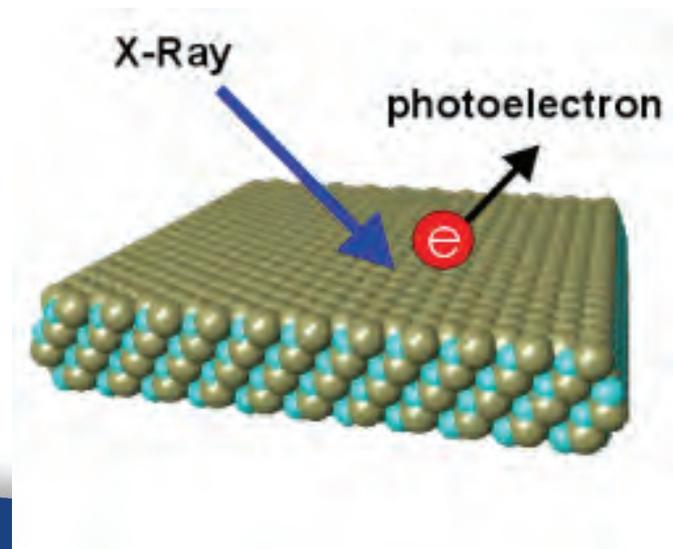
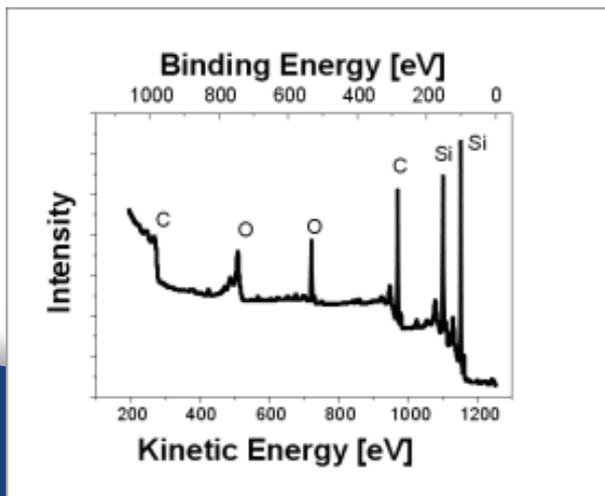
## Le spettroscopie elettroniche: XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) e Auger (AES)

Sono tecniche nelle quali si irraggia il campione con un fascio di elettroni o con raggi X e si raccolgono gli elettroni emessi dal campione a seguito di fenomeni vari, diversi da tecnica a tecnica.



## La spettroscopia XPS

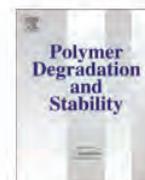
La tecnica è denominata X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) o Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA). In questa tecnica si ha l'emissione di un elettrone per interazione con un fotone X. L'energia cinetica del fotoelettrone dipende da alcuni parametri tra cui, in particolare, dall'energia di legame dell'elettrone espulso. Si hanno così informazioni non solo sugli elementi presenti ma anche sul loro stato di valenza e sull'ambiente elettronico circostante, caratteristica quasi unica tra le tecniche analitiche superficiali. La profondità di analisi è 2-5 nm. Le applicazioni più importanti sono perciò quelle in cui si ha interesse a caratterizzare lo stato di valenza di un elemento in un campione, impiegando una tecnica non distruttiva.





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Polymer Degradation and Stability

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/polydegstab](http://www.elsevier.com/locate/polydegstab)

## Investigation of the degradation of cellulose acetate museum artefacts

David Littlejohn<sup>a,1</sup>, Richard A. Pethrick<sup>a,1</sup>, Anita Quye<sup>b,\*</sup>, Jane M. Ballany<sup>a,1</sup><sup>a</sup>WestCHEM, Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Thomas Graham Building, 295 Cathedral Street, Glasgow G1 1XL, Scotland, UK<sup>b</sup>Department of Conservation and Analytical Research, National Museums Scotland, Chambers Street, Edinburgh EH1 1JF, Scotland, UK**Table 7**

Metals present in naturally aged artefacts – identified by XRF analysis.

Sample	Degradation	Elements present
1996 cellulose acetate	None	None
1967 tortoiseshell hairslide	None	Zn, Cu, Fe
1967 tortoiseshell comb	None	Zn, Cu, Fe
1946 tortoiseshell comb	None	Zn, Cu, Pb
1940's doll's belly	None	Ti, Zn, Se
1940's doll's chest	None	Ti, Fe, Zn, Se
1940's doll's left leg	Minor	Ti, Fe, Zn
1940's doll's right leg	None	Ti, Fe, Se
1940's doll's left arm	Severe	Ti, Fe, Zn
1940's doll's right arm	Severe	Ti, Fe, Zn
1940's doll's head	Minor	Ti, Se

It was shown that zinc oxide filler was able to scavenge acid and slow down or prevent degradation of cellulose nitrate. Selenium is present in the undegraded areas, but is not present in degraded areas. Selenium has been used as a heat resistant red pigment in plastics and is applied in combination with white pigments such as titanium dioxide to produce a fleshy pink colour.

It would suggest that the different parts of the doll were made from different batches of cellulose acetate, possibly even from different manufacturers. As with zinc in the case of cellulose nitrate, the selenium appears to be able to inhibit the degradation process in CA. Seleninic acid has the ability to react with carboxylic acids to form salts of the form  $\text{CH}_3\text{OSeO.ONa } 4\text{H}_2\text{O}$  and hence can effectively reduce the levels of both acids and the moisture available for catalysis of the degradation process. The other metals present are titanium and/or zinc; their oxides are fillers used to make the cellulose acetate opaque.

Youth in the Conservation of Cultural Heritage, YOCOCU 2012

## Characterization and weathering of motion-picture films with support of cellulose nitrate, cellulose acetate and polyester

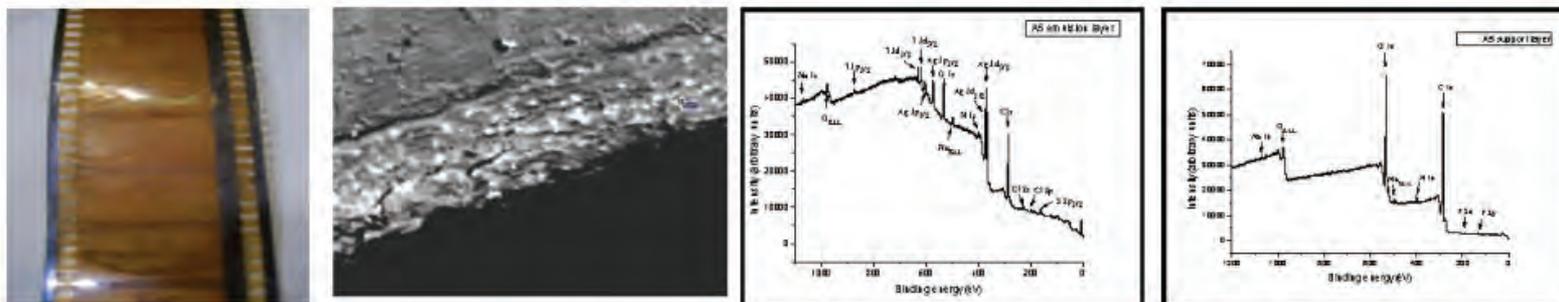
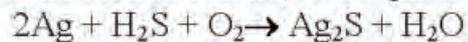
 Enrico Ciliberto<sup>a</sup>, Pietro Gemmellaro<sup>a</sup>, Veronica Iannuso<sup>a</sup>, Salvatore La Delfa<sup>a\*</sup>,  
 Riccardo Giovanni Urso<sup>a</sup>, Ezio Viscuso<sup>a</sup>
*a. Department of Chemistry, Catania University, Italy  
 Viale Andrea Doria, 6 - 95100 Catania.*


Fig. 6. (a) A5 sample photo; (b) SEM image of the emulsion layer of A5 sample; (c) XPS spectrum of emulsion layer; (d) XPS spectrum of support layer

By regarding the emulsion layer, the deconvolution of silver peak showed the presence of  $\text{Ag}^+$  and the deconvolution of sulphur peak showed the presence of  $\text{S}^{2-}$ , indicating that  $\text{Ag}_2\text{S}$  is present, coming the following reaction that occurs, in the presence of humidity, between silver metal and  $\text{H}_2\text{S}$  in the atmosphere:



The presence of iodine and chlorine was also observed while the bromine was absent. Low intensity peak relative to phosphorus was also present in the support layer: it probably is relative to triphenyl phosphate compound, plasticizer added during the manufacturing phase for improving the resistance to moisture and decrease the risk and speed of combustion.

## **La spettroscopia FT-IR (Fourier transform infrared)**

**La regione dello spettro elettromagnetico che maggiormente interessa il campo dei beni culturali è quella che va da 2.5 a 25  $\mu\text{m}$  (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).**

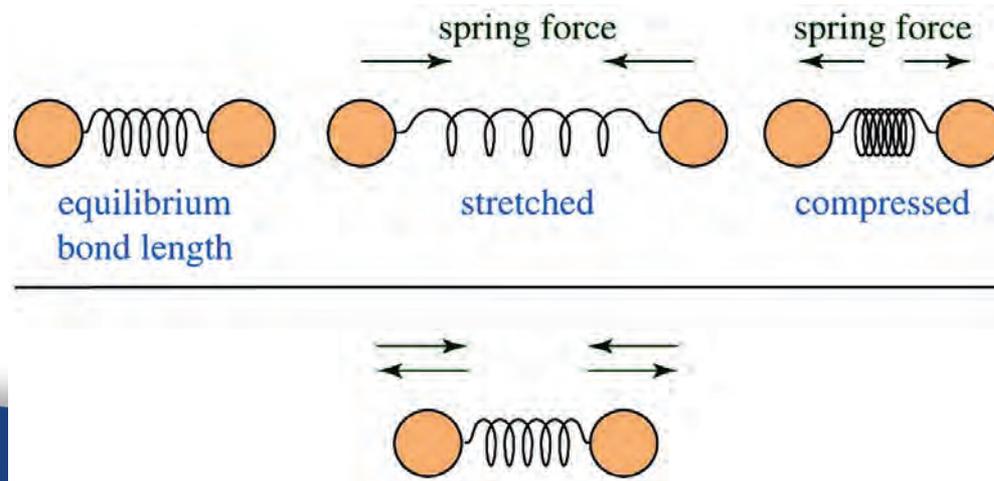
**In questa regione si possono individuare due zone principali:**

**La cosiddetta «Fingerprint region», tra 600 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  circa e la regione dei gruppi funzionali oltre i 1400  $\text{cm}^{-1}$**

## La spettroscopia FT-IR

La spettroscopia infrarossa si basa sulla misura da parte delle molecole della radiazione elettromagnetica che ricade appunto nella zona dell'IR. Quando le molecole assorbono tale radiazione possono dare luogo a transizioni vibrazionali e rotazionali che si traducono in vibrazioni dei legami molecolari:

- **Stretching**
- **Bending**
- **Torsion**

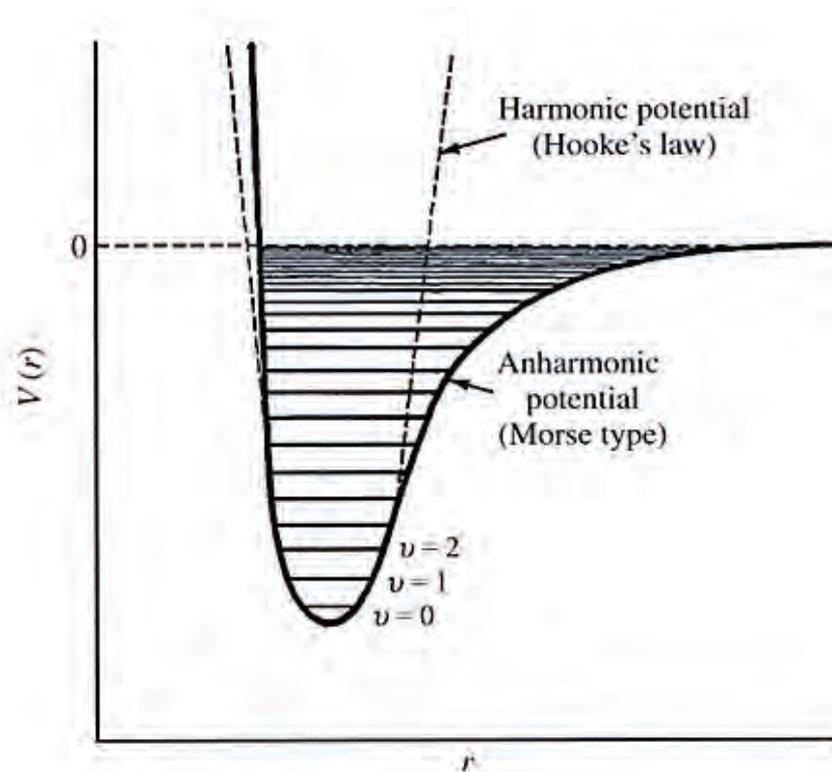


## La spettroscopia FT-IR

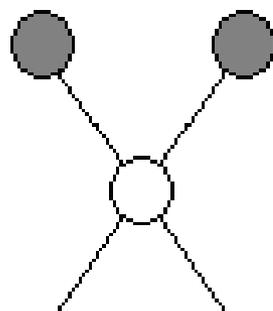
La curva di energia potenziale relativa ad un legame molecolare spiega le transizioni associate a livelli di energia vibrazionale.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

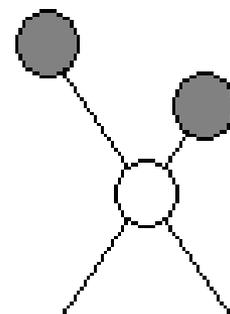
$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



## Stretching vibrations

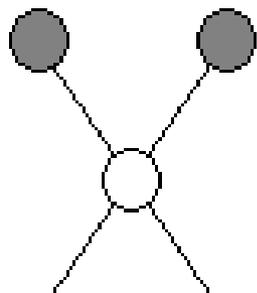


Symmetric

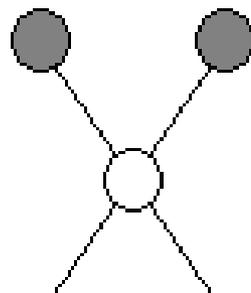


Asymmetric

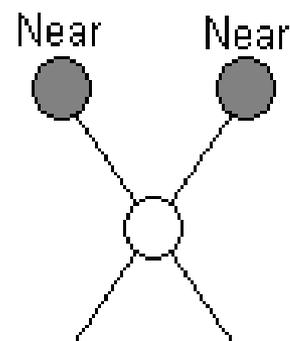
## Bending vibrations



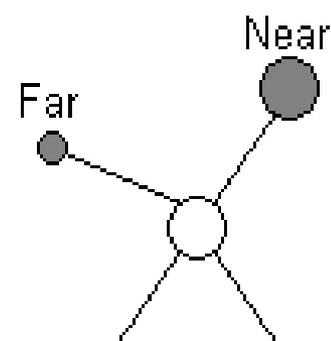
In-plane rocking



In-plane scissoring



Out-of-plane wagging



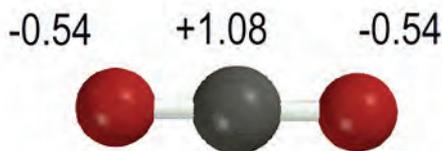
Out-of-plane twisting

## La spettroscopia FT-IR

Una delle condizioni fondamentali per cui una transizione vibrazionale sia attiva nell'IR è che questa comporti una variazione del momento di dipolo del legame.

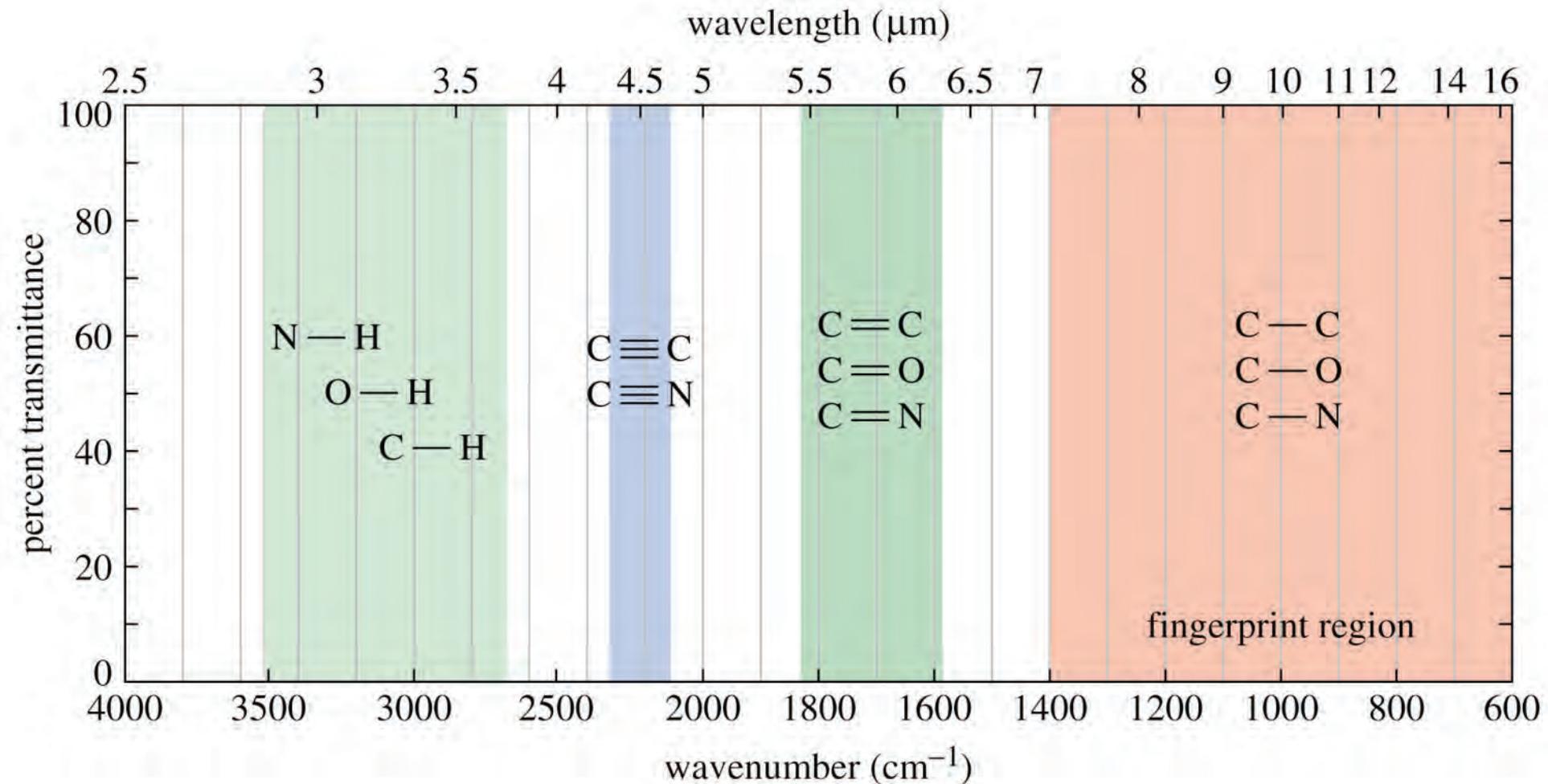
$$\mu = q \cdot r$$

$q$  è il valore della carica parziale sugli atomi, espressa in Coulomb e  $r$  è la distanza tra gli atomi. In questo modo il momento di dipolo è espresso in Coulombxmetro o in Debye ( $1D = 3,338 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ )



Es: molecola della  $\text{CO}_2$

# La spettroscopia FT-IR: range di assorbimento dei principali gruppi funzionali



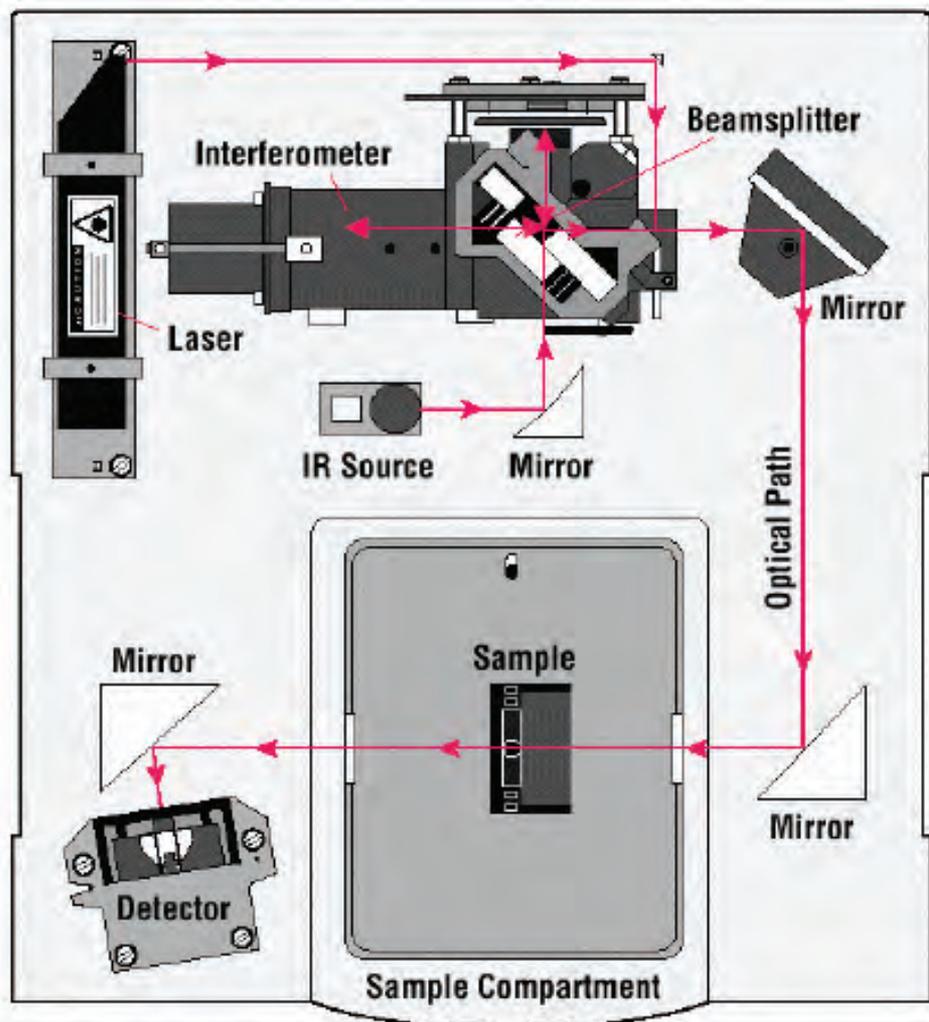
**Table 13.4 Important IR Stretching Frequencies**

Type of bond	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Intensity
C≡N	2260–2220	medium
C≡C	2260–2100	medium to weak
C=C	1680–1600	medium
C=N	1650–1550	medium
	~1600 and ~1500–1430	strong to weak
C=O	1780–1650	strong
C—O	1250–1050	strong
C—N	1230–1020	medium
O—H (alcohol)	3650–3200	strong, broad
O—H (carboxylic acid)	3300–2500	strong, very broad
N—H	3500–3300	medium, broad
C—H	3300–2700	medium

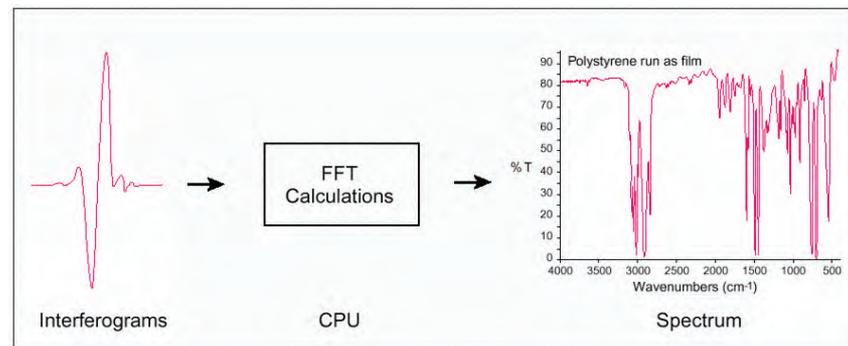
## Vantaggi della spettroscopia FT-IR

- **Tecnica di analisi non distruttiva e potenzialmente non invasiva**
- **Rapidità di analisi senza necessità di particolari preparazioni dei campioni o delle superfici da esaminare**
- **Applicabile a diversi tipi di materiali e campioni (solidi, liquidi, gas, soluzioni, solidi irregolari)**
- **Utilizzabile per caratterizzare composti organici e inorganici**

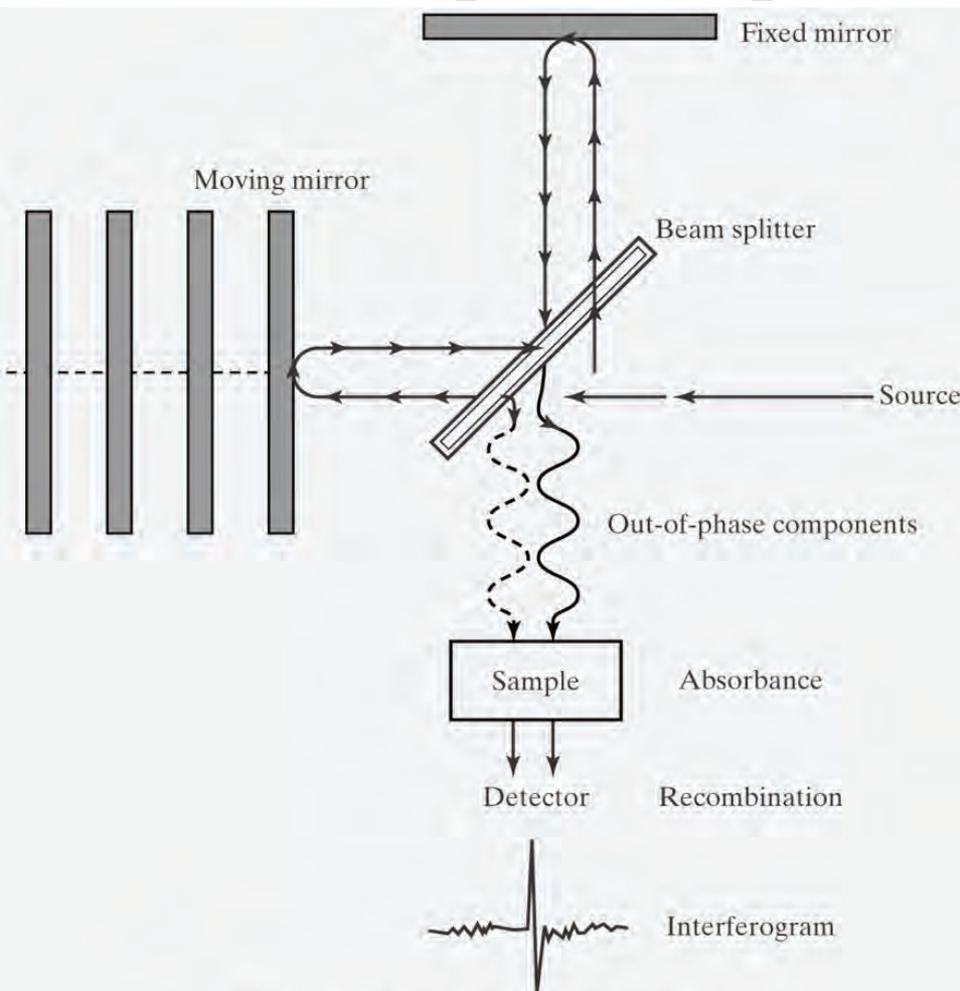
## La spettroscopia FT-IR: gli strumenti



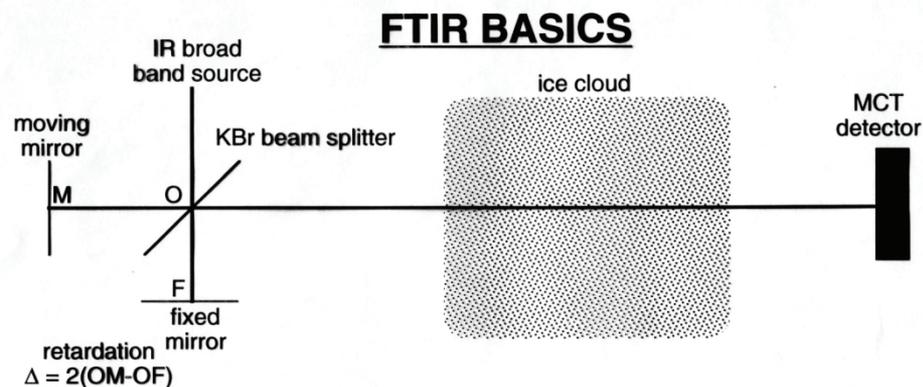
**Gli strumenti più diffusi sul mercato e utilizzati nei beni culturali sono quelli a trasformata di Fourier.**



# La spettroscopia FT-IR: gli strumenti



## L'interferometro di Michelson e la trasformata di Fourier



**MEASURED INTERFEROGRAM**

$$I(\Delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\Delta) d\nu$$

**COMPUTED SPECTRUM**

$$B(\nu) = 2 \int_0^{\infty} I(\Delta) \cos(2\pi\nu\Delta) d\Delta$$

**EFFECT OF ICE CLOUD**

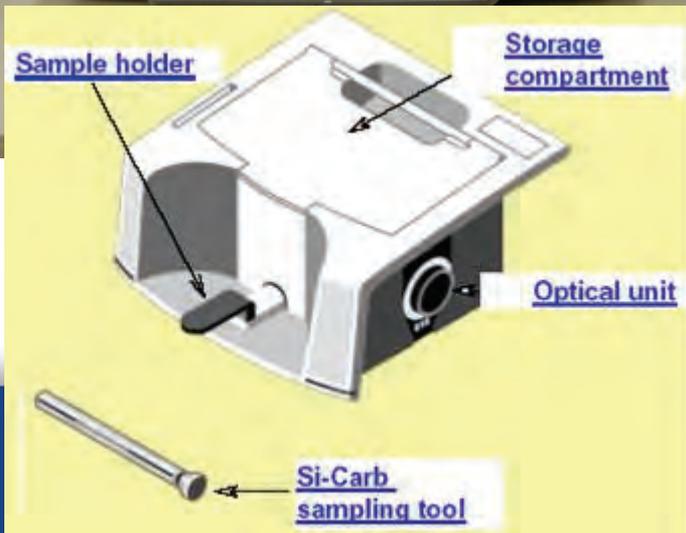
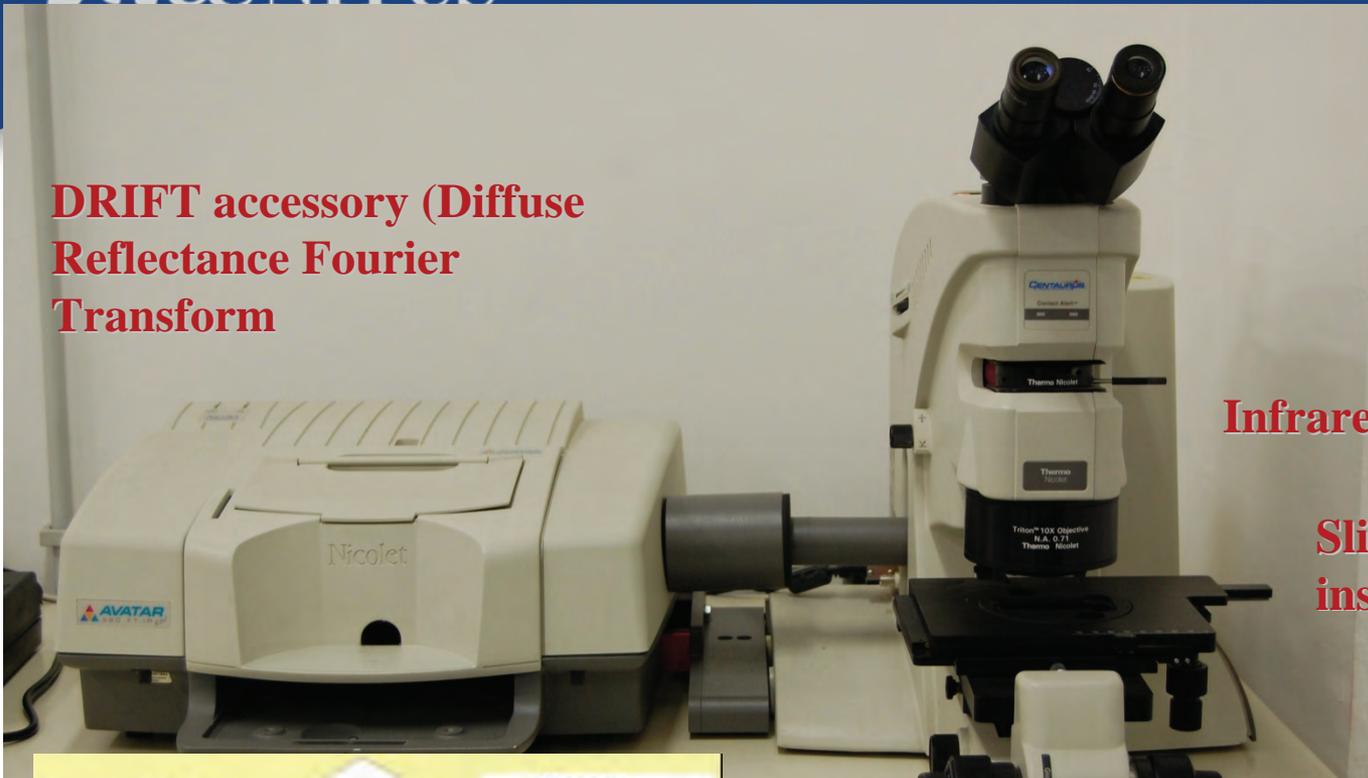
$$T(\nu) = \frac{B_{\text{cloud}}(\nu)}{B_{\text{no cloud}}(\nu)}$$

**DRIFT accessory (Diffuse Reflectance Fourier Transform**

**Micro-FTIR e ATR**

**Infrared microscope**

**Slide for inserting ATR**



## Spettroscopia IR e strumenti portatili





Article: Identification of Cellulose Nitrate and Acetate Negatives by FTIR Spectroscopy

Author(s): Betty Walsh

*Topics in Photographic Preservation, Volume 6.*

Pages: 80-97

Compiler: Robin E. Siegel

© 1995, Photographic Materials Group of the American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works. 1156 15<sup>th</sup> St. NW, Suite 320, Washington, DC 20005. (202) 452-9545, [www.aic-faic.org](http://www.aic-faic.org). Under a licensing agreement, individual authors retain copyright to their work and extend publication rights to the American Institute for Conservation.

Photographic film bases have been tested by the following sampling techniques: potassium bromide pellets,<sup>3,4</sup> cast films for transmission,<sup>5</sup> analysis of microtomed samples by a microscopic attachment to a FTIR spectrometer<sup>6,7</sup> and attenuated total reflectance (ATR) of 35 mm films.<sup>8,9</sup> I used both the ATR and the cast film methods.

The university chemists recommended attenuated total reflectance. With ATR, a sample is placed in direct contact with a crystal prism (Fig. 1). The infrared beam reflects inside the crystal; the beam penetrates into the samples before returning back into the crystal.

The university provided a Bruker Fourier Transform Infrared Spectrometer, Model IFS25 with potassium bromide windows. The ATR samples were placed in a Spectra Tech attenuated total reflectance attachment with a 45° zinc selenide crystal prism. Cast film samples were tested both by ATR and by mounting directly in the IR beam. For both sampling methods, spectra were obtained over the region of 4000-700 cm<sup>-1</sup>. The total number of scans was 32 and the resolution was 8 cm<sup>-1</sup>.

## Identification of Cellulose Nitrate and Acetate Negatives by FTIR Spectroscopy

Betty Walsh\*

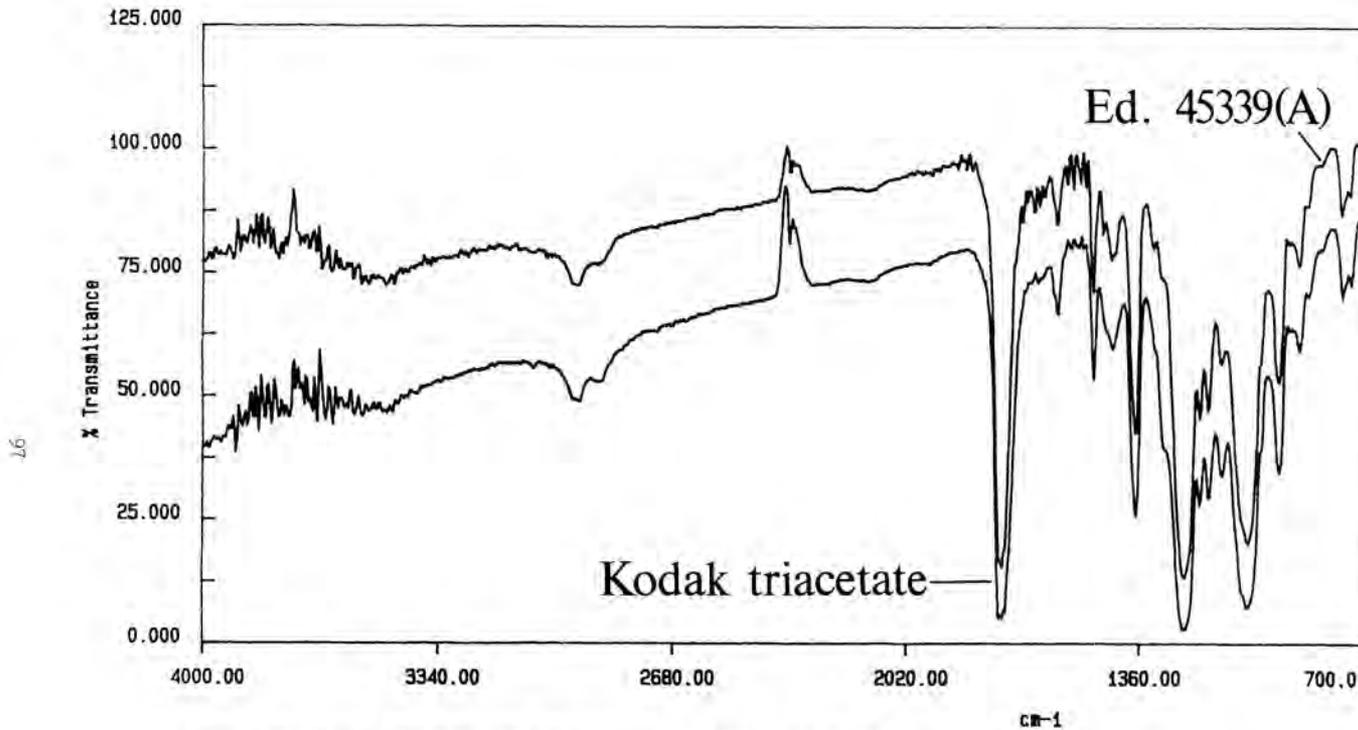


Figure 13. Kodak triacetate and unknown negative (Education 45339A)

Youth in the Conservation of Cultural Heritage, YOCOCU 2012

## Characterization and weathering of motion-picture films with support of cellulose nitrate, cellulose acetate and polyester

Enrico Ciliberto<sup>a</sup>, Pietro Gemmellaro<sup>a</sup>, Veronica Iannuso<sup>a</sup>, Salvatore La Delfa<sup>a\*</sup>,  
 Riccardo Giovanni Urso<sup>a</sup>, Ezio Viscuso<sup>a</sup>

*a. Department of Chemistry, Catania University, Italy  
 Viale Andrea Doria, 6 - 95100 Catania.*

### Abstract

The microanalytical characterization of several motion-picture film samples of different support layers (cellulose nitrate, cellulose acetate and polyester) is presented. The goal of the work is to provide, by performing analyses and collecting data, a clear picture in order to better define the nature of the samples, their morphology, and any forms of degradation, by focusing on the causes and the mechanisms of weathering. To achieve these purposes several microanalytical techniques were used.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Selection and peer-review under responsibility of the IA-CS (Italian Association of Conservation Scientists) and University of Antwerp

*Keywords:* characterization; motion-picture film; weathering; XPS; SEM

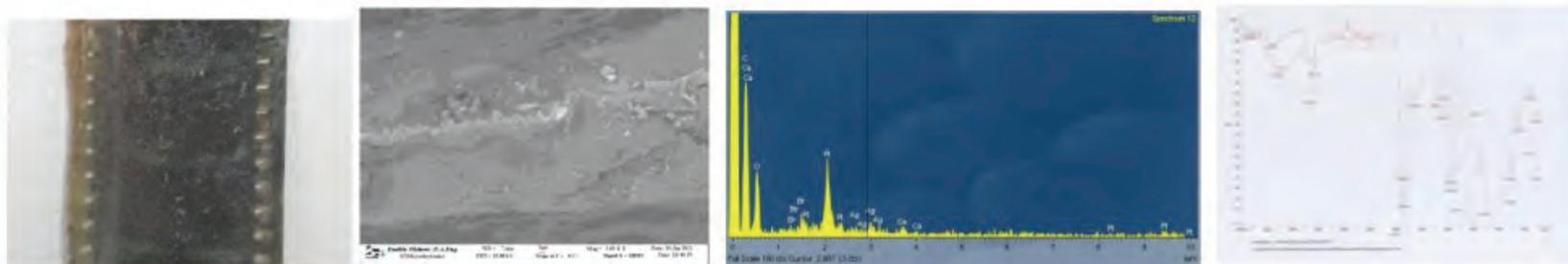


Fig. 5. (a) A12 sample photo; (b) SEM image of the emulsion layer of A12 sample; (c) EDX spectrum of silver grains; (d) FTIR spectra overlapping

The A12 sample was collected from a colored, degraded and fragile motion-picture film (fig.5a). The surface of A12 sample is sticky (the reel is glued on itself) and many bubbles are visible between the emulsion and support (it is not possible to distinguish the boundary of separation between this two layers). A persistent smell of vinegar is felt and, moreover, the surface and the edges of the film are extremely curled. The deterioration caused the total loss of the images and the film is extremely fragile. The reasons of the alterations are to be searched in the process of weathering due to the time and to the not properly controlled storage conditions [13-15]. SEM image shows that the thick of the film is about 166 microns and the presence in the emulsion layer of some grains of silver, generally of small size and irregular shapes and scattered throughout the layer (fig.5b).

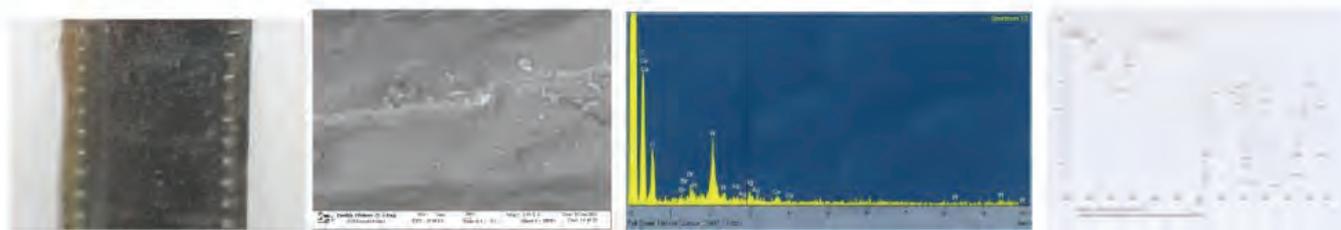
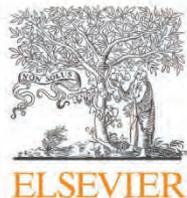


Fig. 5. (a) A12 sample photo; (b) SEM image of the emulsion layer of A12 sample; (c) EDX spectrum of silver grains; (d) FTIR spectra overlapping

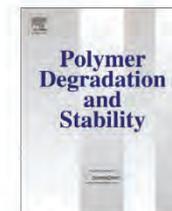
EDX analyses were performed onto the grains of silver and the spectrum (fig. 5c) reports the presence of the peaks relative to silver and bromine. The bromine is used in the preparation phase in order to make possible the formation of the image and, usually, it is taken off with the fixing process. Its presence in the sample A12 is probably due to a not perfectly execution of the fixing treatment. FT-IR analyses were accomplished in an area where the emulsion was present. Figure shows the overlapping of the spectrum relating to the analyzed sample and the spectrum of the standard cellulose triacetate. By comparing the standard spectrum of cellulose triacetate with the emulsion layer spectrum (fig.5d), it can be observed that there is overlapping of the peaks at 3428, 2921, 1738, 1435, 1367, 1212, 1165, 1050, 900, 832, 690  $\text{cm}^{-1}$ , confirming that the support of the film A12 is constituted of cellulose triacetate. The most characteristic feature is the absorption band falling at around 1735  $\text{cm}^{-1}$  which can be attributed to the stretching vibrations of the carbonyl group. The bands at 1212 and 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the stretching vibrations of C-O bonds. The band at 2921  $\text{cm}^{-1}$  is attributable to the CH bonds and broadband centred at 3428  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the stretching vibrations of O-H bonds[14]. The peaks 1646, 1540, 1488, 755  $\text{cm}^{-1}$  are not belong to the standard spectrum of triacetate and are related to the amino group of amino acids present in the gelatine. In fact, the large band centred at 3428  $\text{cm}^{-1}$  may be due to stretching -NH of the secondary amide while the peak at 1646  $\text{cm}^{-1}$  refers to the stretching of C = O group and the peaks at 1540 and 1488  $\text{cm}^{-1}$  refer to the bending NH [15].



Contents lists available at ScienceDirect

# Polymer Degradation and Stability

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/polydegstab](http://www.elsevier.com/locate/polydegstab)



## Photodegradation of celluloid used in museum artifacts



Pierre-Olivier Bussiere<sup>a,b</sup>, Jean-Luc Gardette<sup>a,c</sup>, Sandrine Therias<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>b</sup> Clermont Université, ENSCCF, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>c</sup> CNRS, UMR 6296, ICCF, BP 80026, F-63171 Aubière, France

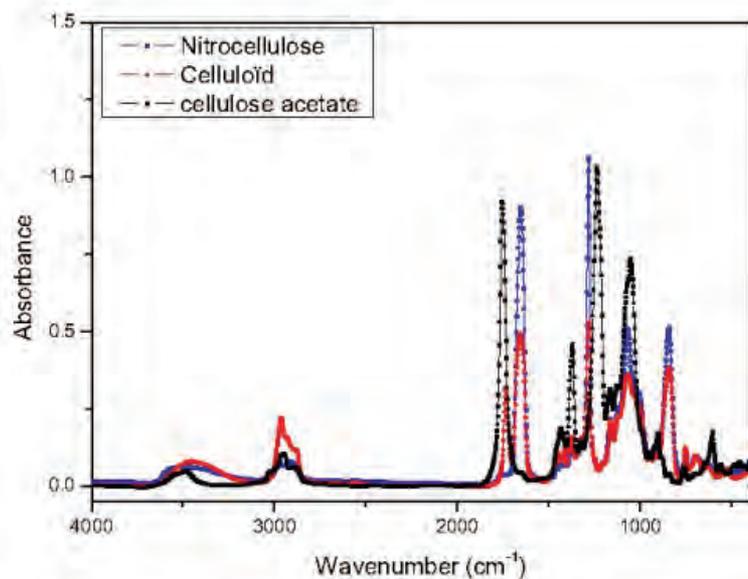
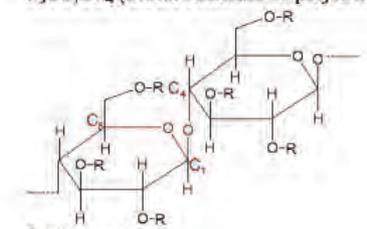


Fig. 3. IR spectra of celluloid (C), cellulose nitrate (NC) and cellulose acetate (CA) films ( $e \sim 15 \mu\text{m}$ ).

Table 1

Assignments of main infrared absorption bands of Celluloid [24,29–31].

NC $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Camphor $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3500		$\nu$ OH
2965		$\nu_a$ CH in $-\text{CH}_2-$ in cellulosic backbone
2905		$\nu_s$ CH in $-\text{CH}_2-$ in cellulosic backbone
	1730	$\nu_s$ C=O of ketone
1650		$\nu_a$ NO <sub>2</sub>
1460		$\delta$ CH <sub>2</sub> in cellulosic backbone
1375		$\delta$ CH in cellulosic backbone
1280		$\nu_s$ NO <sub>2</sub>
1160		C <sub>5</sub> OC <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> (acetal structure of polysaccharides)
1120		
1060		
		
920		$\delta$ pyranose ring
840		$\nu$ NO
750		$\delta$ NO <sub>2</sub>
690		$\delta$ NO <sub>2</sub>

$\nu$ : stretching,  $\delta$ : deformation, subscript a: antisymmetric, subscript s: symmetric).

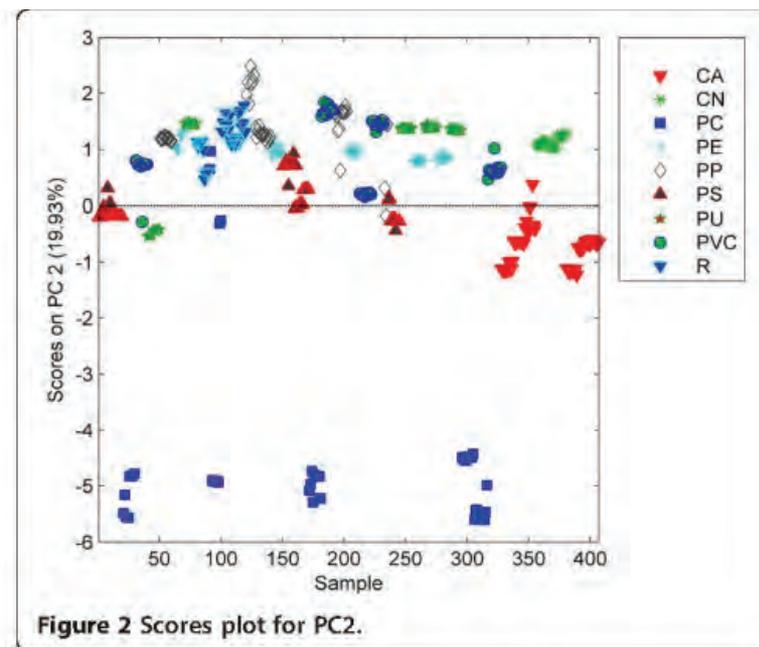
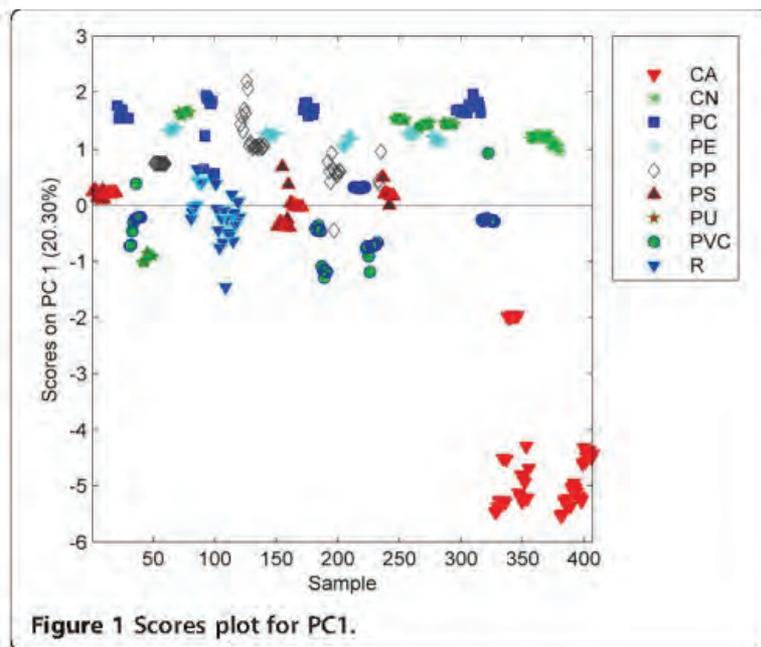


RESEARCH ARTICLE

Open Access

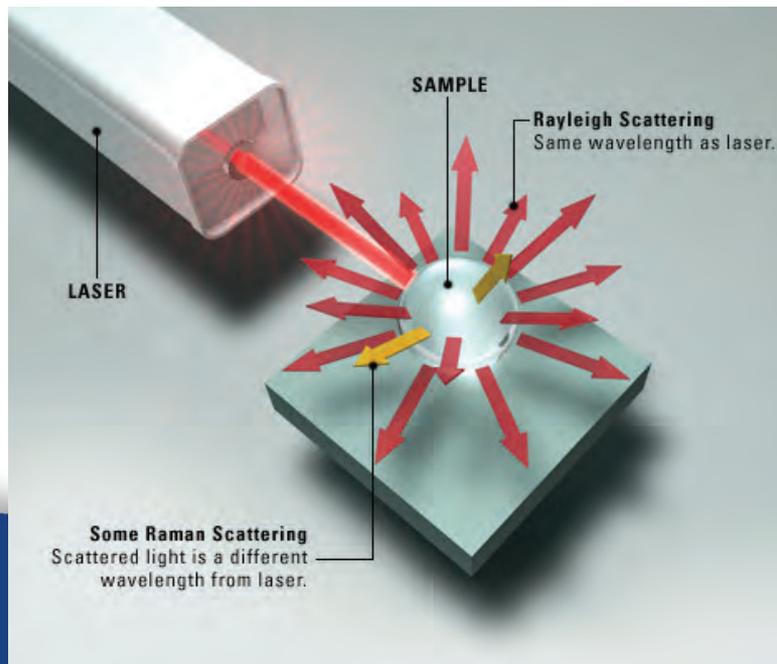
# Assessment of historical polymers using attenuated total reflectance-Fourier transform infra-red spectroscopy with principal component analysis

Gemma Mitchell<sup>1</sup>, Fenella France<sup>2</sup>, Alison Nordon<sup>1</sup>, Pik Leung Tang<sup>3</sup> and Lorraine T Gibson<sup>1\*</sup>



## La spettroscopia Raman

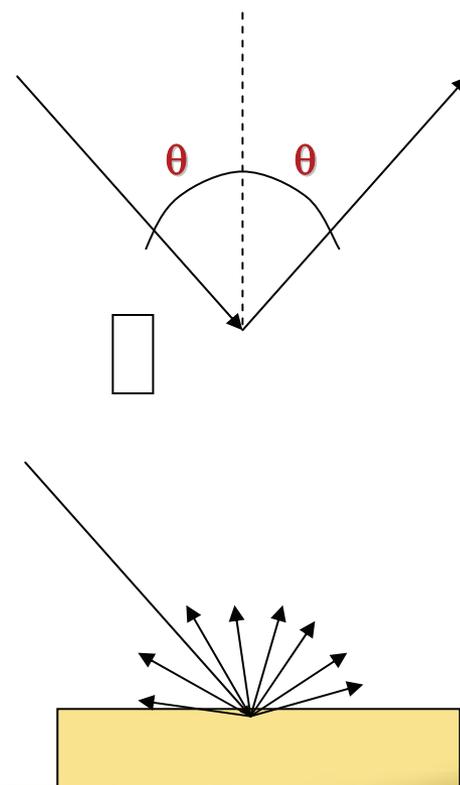
- Nel 1928, Chandrasekhara Venkata Raman scoprì un fenomeno fisico per cui una piccola frazione della radiazione diffusa dalle molecole aveva energia diversa da quella della radiazione incidente ed era legata alla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione.
- Grazie a questa scoperta, Raman vinse il premio Nobel per la fisica nel 1930.

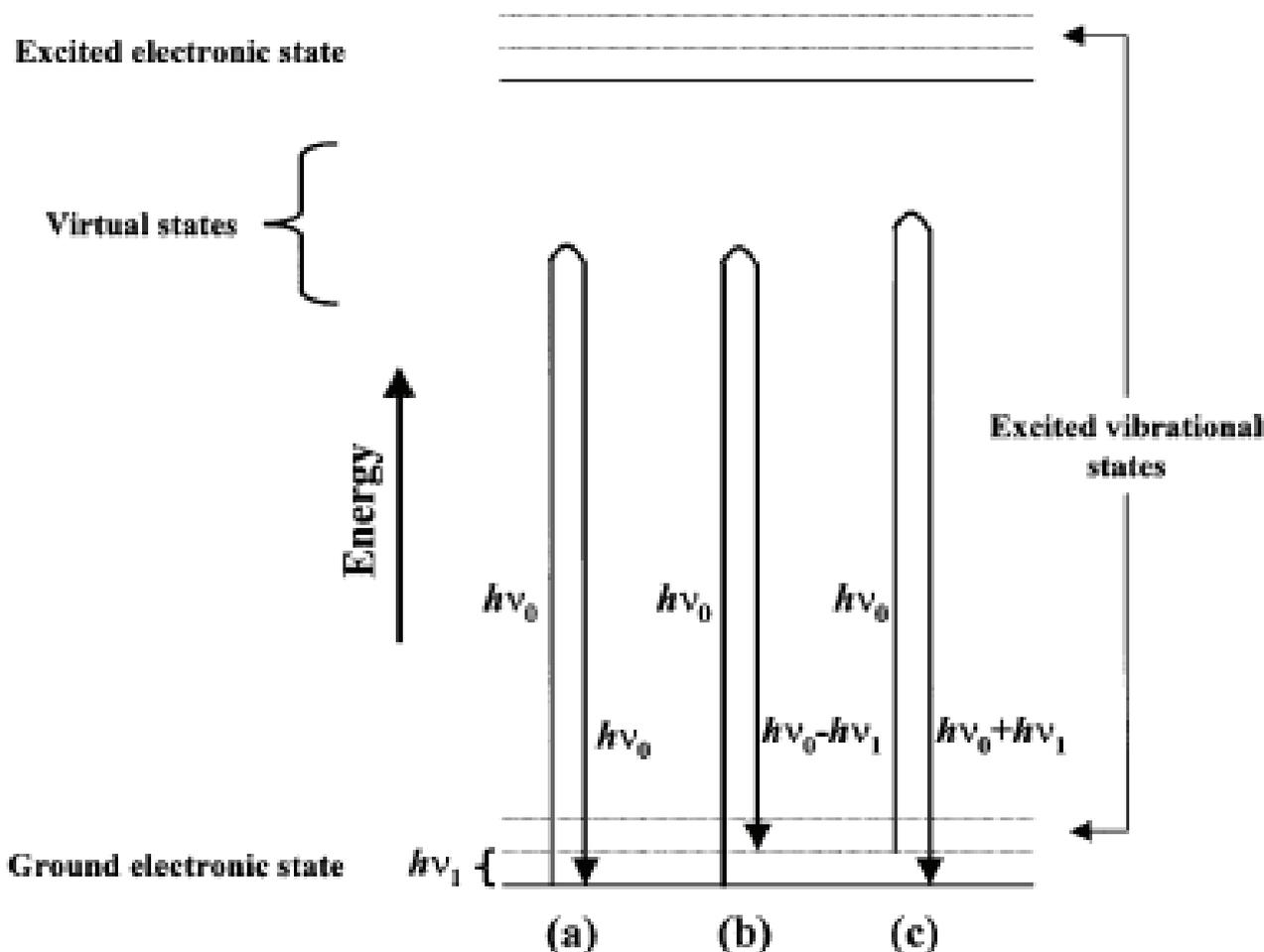


Il principio su cui si basa la tecnica Raman è la diffusione di una radiazione monocromatica incidente sul campione. Le informazioni ottenibili derivano dal modo con cui questo fenomeno avviene

Quando una radiazione monocromatica incide sulla superficie di un oggetto, la radiazione può essere:

- *assorbita* se ha energia pari ad una possibile transizione ad un livello energetico superiore (es. Uv-vis, IR);
- *riflessa* se non interagisce con la materia;
- *diffusa* se interagisce senza causare transizioni energetiche



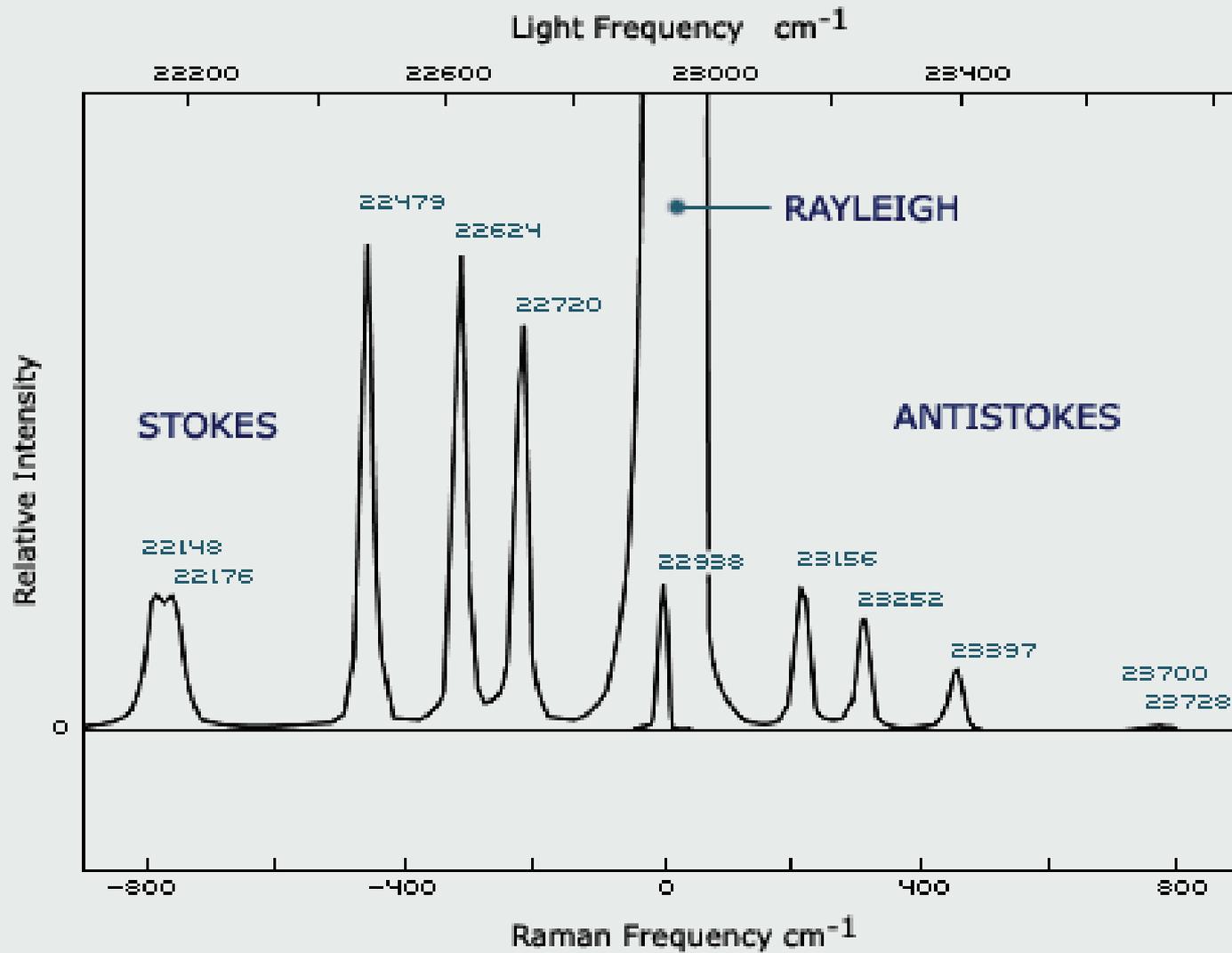


**L'interazione anelastica ha due possibilità:**

- la molecola decade ad uno stato vibrazionale eccitato  $h\nu_0 - h\nu_1$ , emettendo un fotone ad energia minore di quello incidente (b)

- la molecola già presente in uno stato vibrazionale eccitato  $h\nu_1$  decade dallo stato virtuale allo stato fondamentale emettendo un fotone ad energia  $h\nu_0 + h\nu_1$ , maggiore di quella incidente (c)

Fig. 1. Energy level diagram showing the concerted excitation-relaxation phenomena responsible for (a) Rayleigh, (b) Stokes, and (c) anti-Stokes Raman scattering.



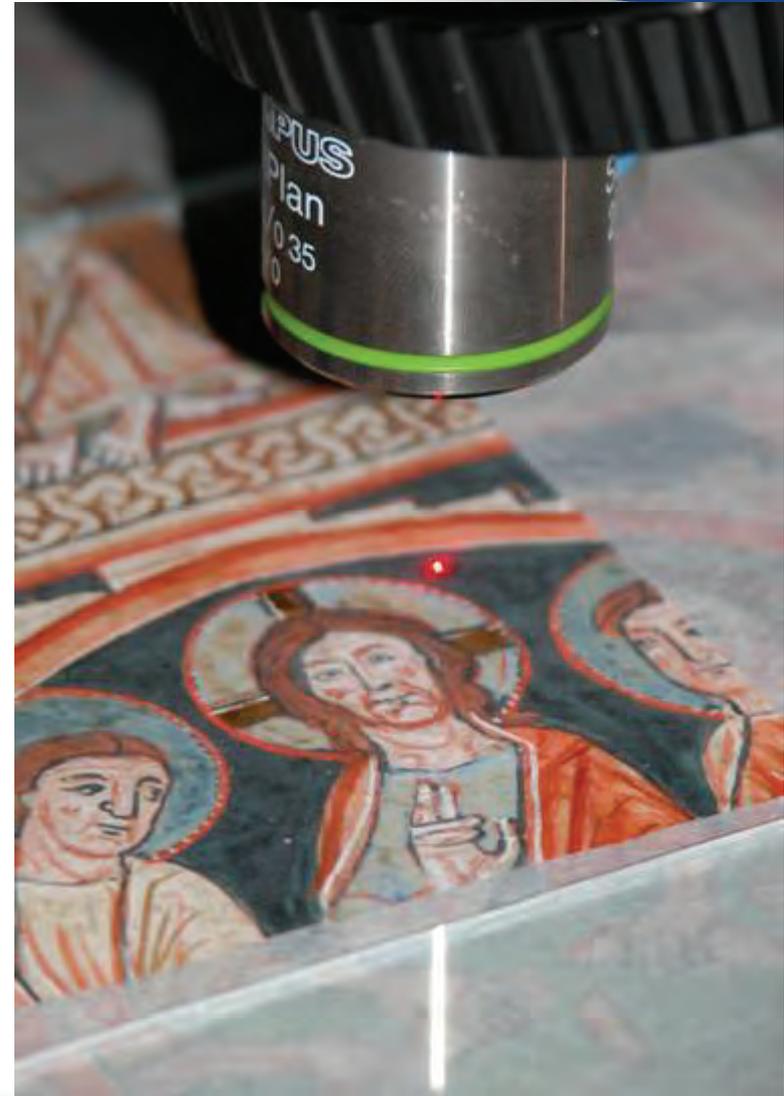
Per ottenere lo spettro Raman di un campione si utilizza una sorgente monocromatica con lunghezza d'onda nel vicino UV, nel visibile o nel vicino infrarosso (NIR). Attualmente sono impiegate sorgenti LASER; alcuni esempi sono i seguenti:

- Ultravioletto: 244 nm, 257 nm, 325 nm, 364 nm
- Visibile: 457 nm, 473 nm, 488 nm, 514 nm, 532 nm, 633 nm, 660 nm
- Vicino infrarosso: 785 nm, 830 nm, 980 nm, 1064 nm

La radiazione laser è focalizzata sul campione; le radiazioni diffuse dalla superficie sono raccolte, rivelate dal detector e mostrate sotto forma di spettro

**Negli spettrometri Raman dotati di microscopio l'area interessata dall'analisi può essere limitata a poche unità fino ad alcune centinaia di  $\mu\text{m}^2$ , a seconda del laser e dell'obiettivo utilizzati. Gli obiettivi normalmente impiegati sono 10x, 20x, 50x, 80x e 100x**

**A fronte di questa capacità di risoluzione spaziale risulta obbligatorio sapere esattamente dove si sta effettuando la misura per evitare errori macroscopici; per questo motivo i microscopi Raman sono dotati di una telecamera coassiale con il laser, che permette di visualizzare l'area su cui si sta puntando**



## Spettrometri Raman portatili



## Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage

Volume 2, 2007, Pages 155-198

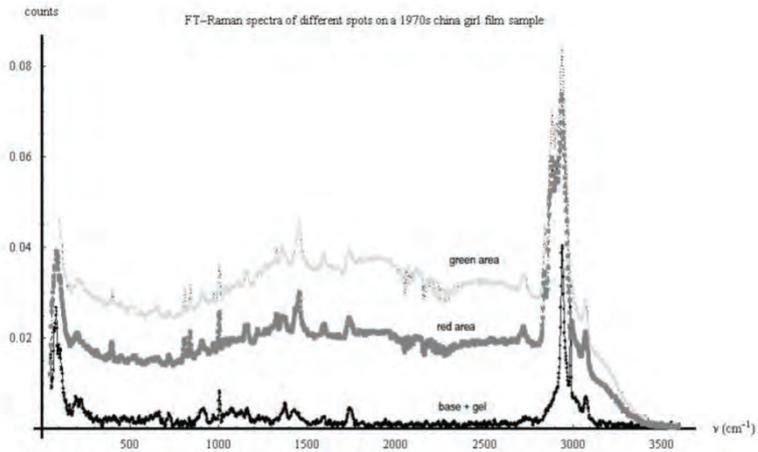
Chapter 4 Examples of Using Advanced Analytical Techniques to Investigate the Degradation of Photographic Materials. Author links open overlay panel: [Giovanna DiPietro](#)

Show more: [https://doi.org/10.1016/S1871-1731\(07\)80006-6](https://doi.org/10.1016/S1871-1731(07)80006-6) [Get rights and content](#)

### Abstract

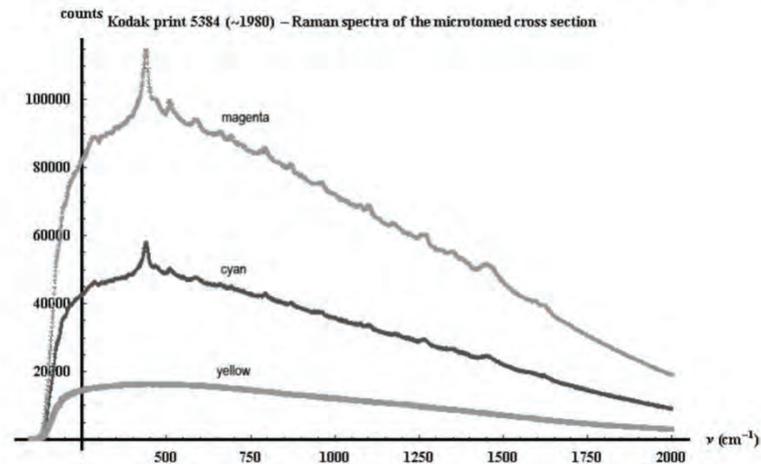
This chapter reviews advanced analytical techniques developed and adapted for the study of photographic materials. Two examples of investigations into the degradation of photographic materials are given. Both make use of a wide range of spectroscopic techniques. Both investigations were aimed at understanding the fundamental mechanisms of degradation of photographic materials and were performed in different time periods and in different locations. The first is a study of the phenomenon called silver mirroring, a common degradation of black-and-white photographs. The second is a study of the fading of motion picture films in the collection of the National Film and Sound Archive of Australia.

**Keywords:** Photographic emulsions; photographic dyes; Raman microscopy; FTIR; XPS; XRD; XRF; TEM

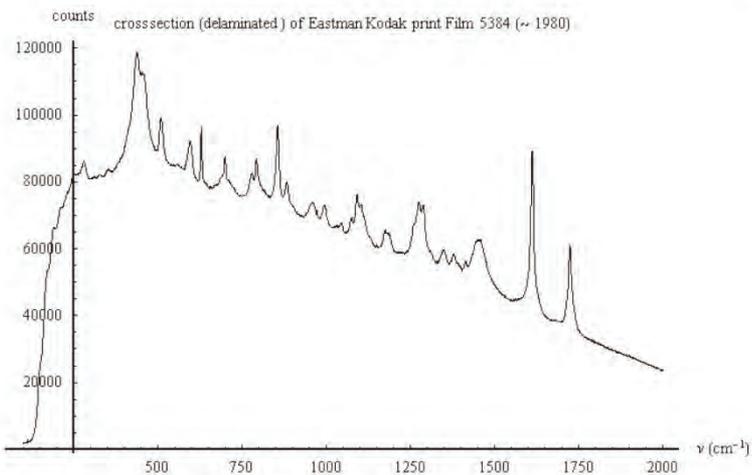


**Fig. 22.** FT Raman spectra of different spots on a 1970s China girl film sample. The spectra from the red and green spots have the same peaks as the spectra from the cellulose acetate base and gelatin spot.

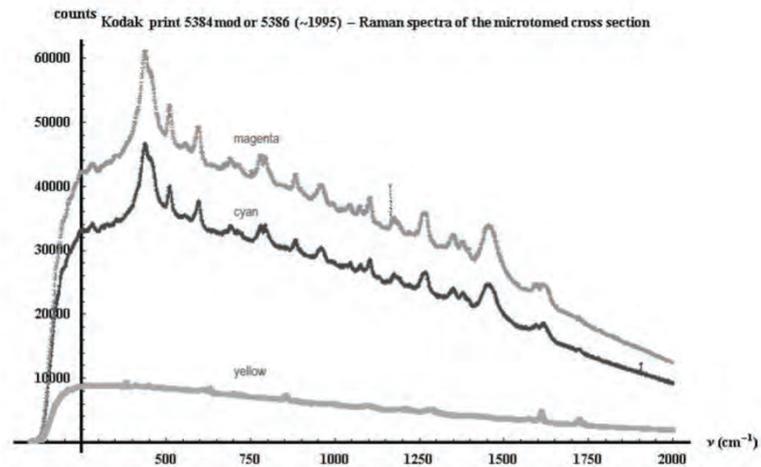
**Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage, Volume 2, 2007, Pages 155-198**



**Fig. 24.** Raman spectra of each layer of the Kodak print film 5384.



**Fig. 23.** Raman spectra of the cross section (delaminated) of Eastman Kodak print film 5384 (~1980).

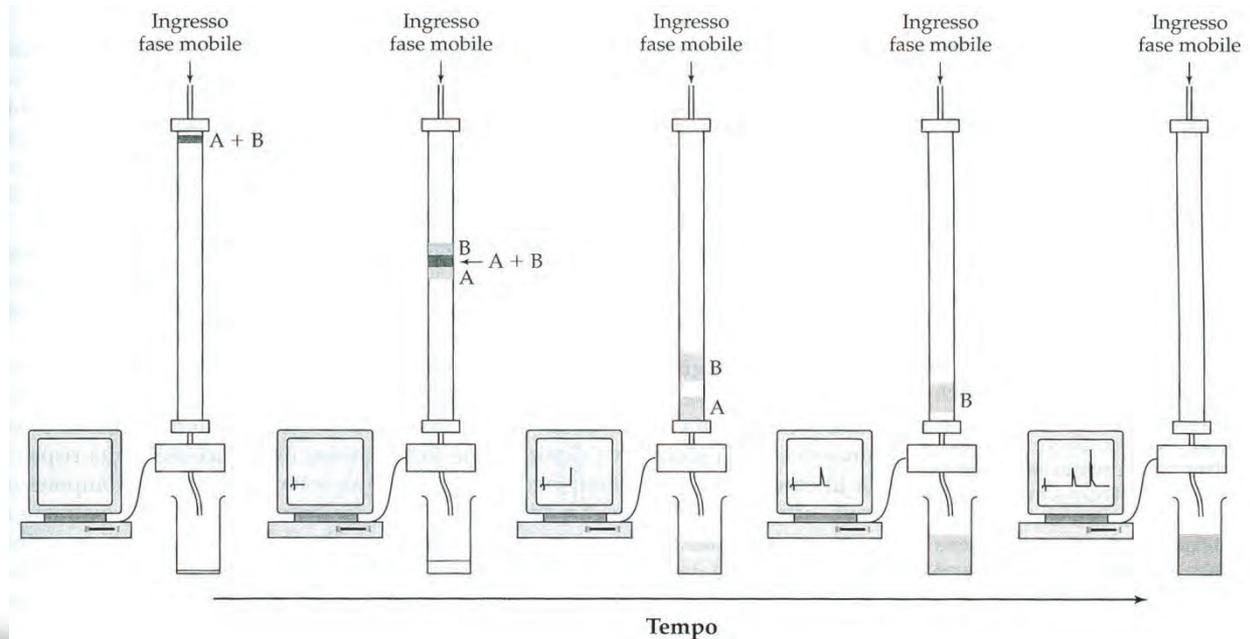


**Fig. 25.** Raman spectra of each layer of the Kodak print film 5384mod.

## TECNICHE CROMATOGRAFICHE

*“Se una soluzione di clorofilla in etere di petrolio è filtrata attraverso una colonna di adsorbente (io utilizzo soprattutto carbonato di calcio, accuratamente pressato, all’interno di uno stretto tubo di vetro), allora i pigmenti, si separano, secondo la sequenza di adsorbimento, dall’alto in basso, in molte zone colorate [...]. Proprio come i raggi di luce nello spettro, i diversi componenti della miscela di pigmenti appaiono separati, sulla colonna di carbonato di calcio, secondo una legge e possono essere misurati in modo sia qualitativo che quantitativo.*

*Io chiamo questa preparazione cromatogramma ed il metodo corrispondente lo chiamo metodo cromatografico. Ovviamente i fenomeni di adsorbimento fin qui descritti, non sono ristretti ai soli pigmenti della clorofilla, ed è lecito presumere che tutti i composti chimici sia colorati che incolori siano soggetti alle stesse leggi.” [Da TSWETT MICHAEL, 1906, in J. Chem. Ed. 1959]*



## TECNICHE CROMATOGRAFICHE

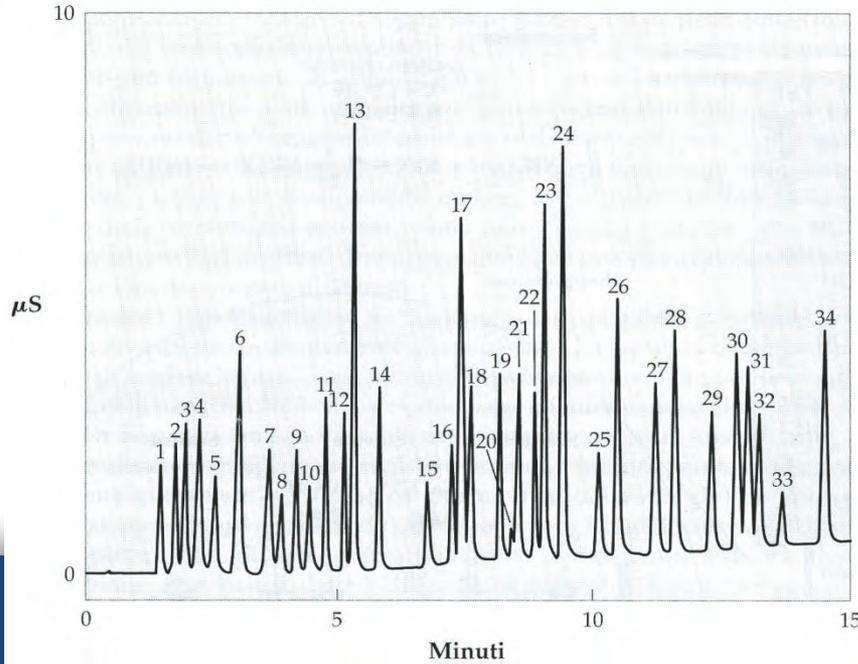
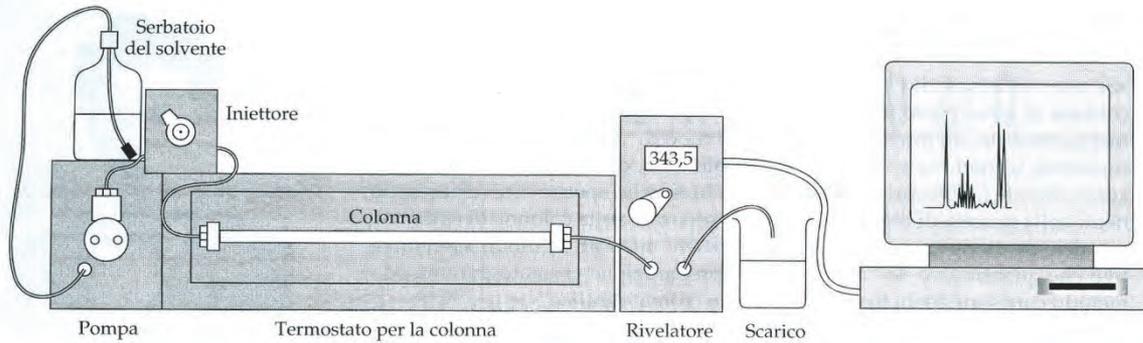
**Le tecniche cromatografiche basano la separazione dei componenti in una miscela sulla diversa affinità che essi hanno nei confronti di una fase mobile e di una fase stazionaria.**

**A seconda della fase mobile e della fase stazionaria si hanno diversi tipi di tecniche cromatografiche:**

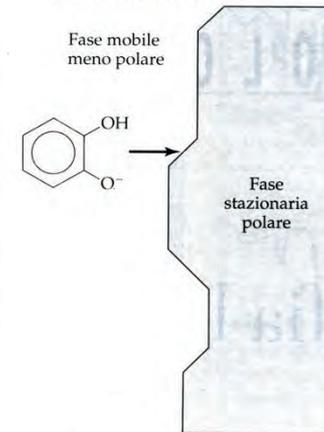
- ◆ **gascromatografia**
- ◆ **cromatografia in fase supercritica**
- ◆ **cromatografia liquida**
- ◆ **cromatografia ionica**
- ◆ **cromatografia su strato sottile**

**Quando una miscela di più componenti eluisce lungo una colonna cromatografica trasportata da un gas (gascromatografia) o da un liquido (cromatografia liquida, cromatografia ionica, cromatografia in fase supercritica), o lungo una lastra di silice, allumina o altro materiale (cromatografia su strato sottile, TLC) trasportata da un solvente o da una miscela di solventi, i vari componenti interagiscono in maniera diversa con la fase stazionaria in funzione delle loro caratteristiche chimiche e fisiche. Pertanto i vari componenti impiegheranno tempi diversi per percorrere la colonna o la lastra e quindi all'uscita da queste, impiegando un opportuno rivelatore e un sistema di raccolta delle frazioni eluite otterrò informazioni sulla composizione della miscela e una separazione dei vari composti che la costituiscono.**

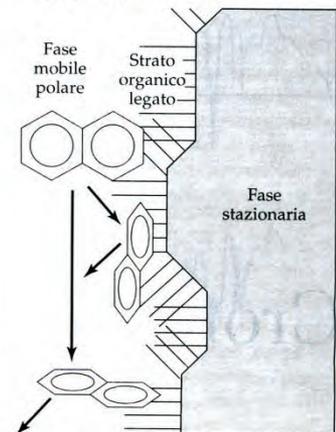
# CROMATOGRAFIA LIQUIDA (LC)



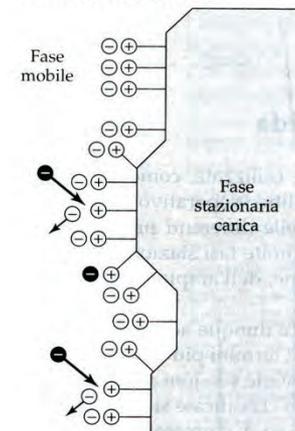
(a) Adsorbimento



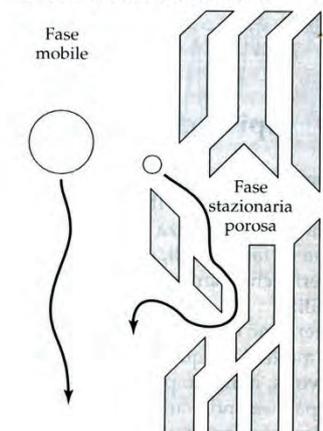
(b) Fase inversa



(c) Scambio ionico



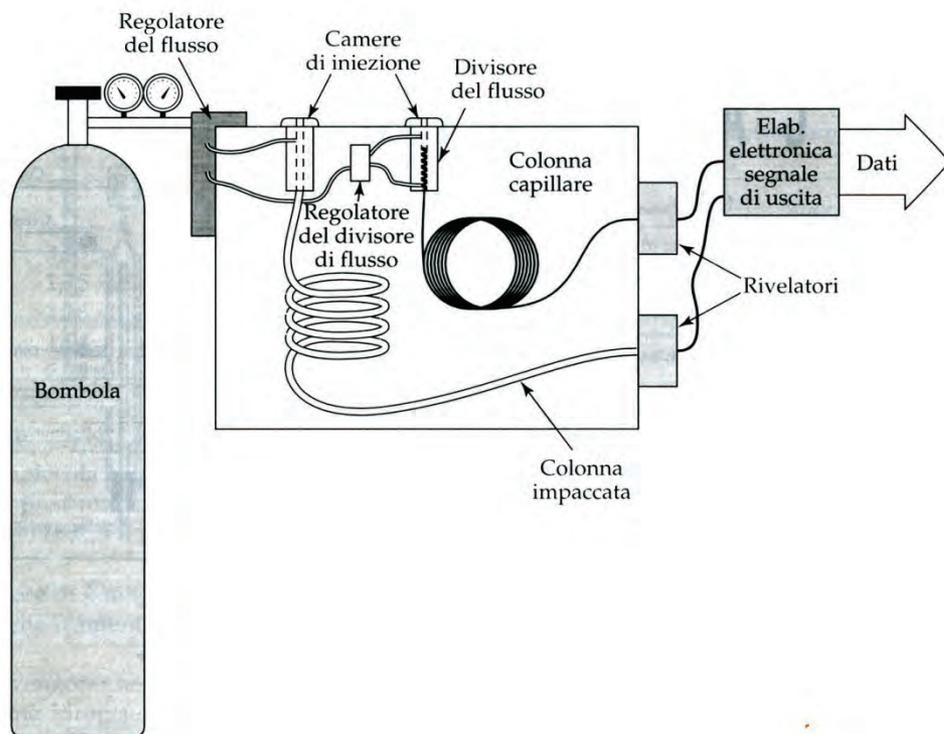
(d) Esclusione dimensionale



## GAS-CROMATOGRAFIA (GC)

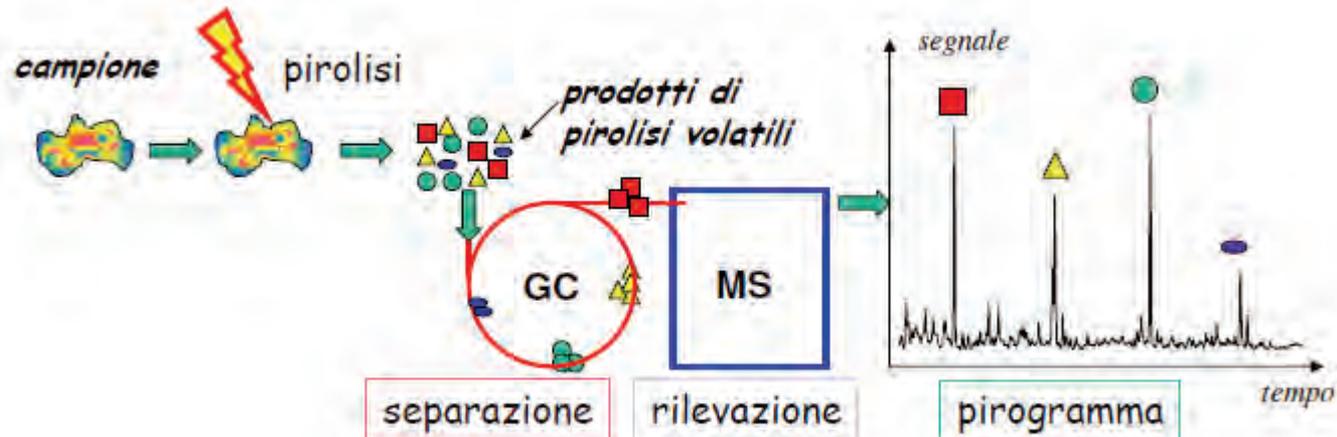
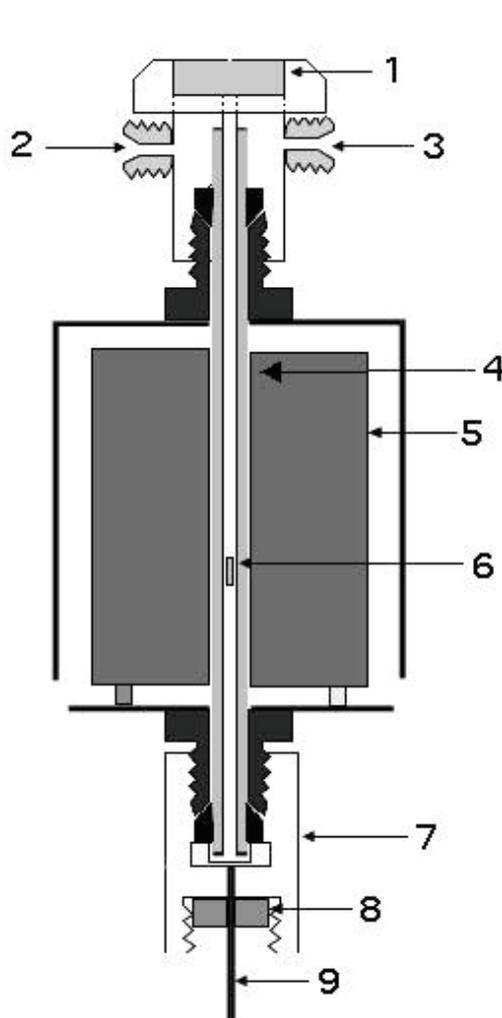
La gascromatografia è il metodo separativo principale per l'analisi sia di composti organici con punto di ebollizione inferiore a 250 °C che di gas permanenti.

Nella pirolisi GC, l'analita viene volutamente decomposto ad alta temperatura; si procede poi alla cromatografia dei prodotti di decomposizione, ed i picchi che compaiono in un cromatogramma di pirolisi forniscono un'"impronta digitale" analitica dell'analita stesso.



In una GC a colonna impaccata la colonna di vetro o di acciaio è riempita con particelle solide che possono fungere sia da fase stazionaria che da semplice supporto per quest'ultima. I diametri delle particelle di riempimento sono espressi in termini di mesh. Queste definiscono il numero e quindi le dimensioni dei fori (maglie) nei setacci standard per vagliare le polveri: più alto è il numero di maglie per unità di superficie più piccole sono le particelle nell'impaccamento.

# PIROLISI-GAS-CROMATOGRAFIA (Py-GC)



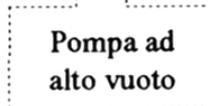
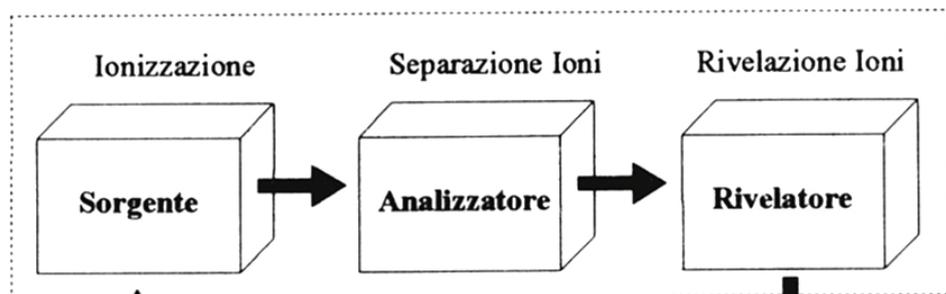
1. Setto del pirolizzatore
2. Gas di trasporto
3. Spurgo del setto
4. Fornace in quarzo
5. Blocchetto di riscaldamento
6. Campione
7. Adattatore
8. Setto dell'iniettore GC
9. Ago del pirolizzatore



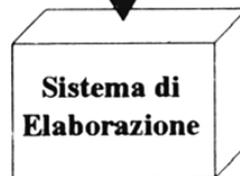
# SPETTROMETRIA DI MASSA

Le tre sezioni fondamentali di uno spettrometro di massa sono:

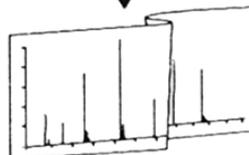
- 1 - la sorgente ionica, dove le molecole sono introdotte, vaporizzate, ionizzate ed accelerate;
- 2 - l'analizzatore di massa dove gli ioni accelerati vengono separati, generalmente nello spazio, in base alla loro massa o meglio in base al rapporto massa/carica ( $m/z$ );
- 3 - il rivelatore costituito da un elettromoltiplicatore che amplifica la corrente ionica e produce il segnale in uscita.



Elaborazione dei dati



Dati in uscita



**Spettro di massa**

## TECNICHE DI IONIZZAZIONE

**Nelle sorgenti ioniche a ionizzazione per mezzo di elettroni (EI, ionizzazione elettronica), le più comunemente utilizzate, gli ioni vengono prodotti mediante bombardamento di molecole gassose con un fascio di elettroni ad alta energia che provocano, oltre alla ionizzazione, la frammentazione delle molecole.**

**La ionizzazione elettronica è una tecnica definita *hard* che può portare anche alla totale frammentazione della molecola con perdita dello ione molecolare.**

**Esistono perciò anche tecniche di ionizzazione definite *soft*:**

- Ionizzazione chimica**
- Tecniche di ionizzazione per desorbimento (FAB, SIMS, PD, MALDI, FD, ESI)**

## **TECNICHE DI IONIZZAZIONE**

**La ionizzazione chimica (CI) produce ioni attraverso un processo di trasferimento di un protone. Le molecole di campione vengono esposte a un forte eccesso di gas reagente ionizzato che trasferisce un protone alle molecole del campione producendo ioni positivi.**

**Si possono produrre anche ioni negativi.**

**Le tecniche di ionizzazione per desorbimento sono particolarmente adatte ed importanti per l'analisi di superficie e di molecole grandi non volatili e termicamente poco stabili e che altrimenti erano difficilmente studiabili tramite spettrometria di massa.**

**FAB (Fast Atom Bombardment, bombardamento con atomi veloci)  
In questa tecnica di ionizzazione si sfrutta l'impatto di atomi a velocità elevata su un campione disciolto in matrice liquida.**

**FD (Field Desorption, desorbimento di campo)**

Imposizione di un forte campo elettrico su un campione depositato su una speciale sonda metallica.

**ESI (Electrospray Ionization, ionizzazione per elettro-nebulizzazione).**

Formazione di particelle liquide cariche dalle quali gli ioni vengono emessi per desorbimento e/o desolvatazione.

**SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, spettrometria di massa di ioni secondari).**

Impatto di ioni a velocità elevata su un film sottile di campione depositato su un substrato metallico (o disciolto in una matrice liquida, Liquid SIMS)

**PD (Plasm Desorption, Desorbimento in Plasma)**

Impatto di frammenti di fissione nucleare, ad esempio dal  $^{252}\text{Cf}$ , su un campione solido depositato su una lamina metallica.

**MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, ionizzazione laser assistita da matrice).** Impatto di fotoni ad alta energia su un campione inglobato in una matrice organica solida.

## ANALIZZATORE DI MASSA

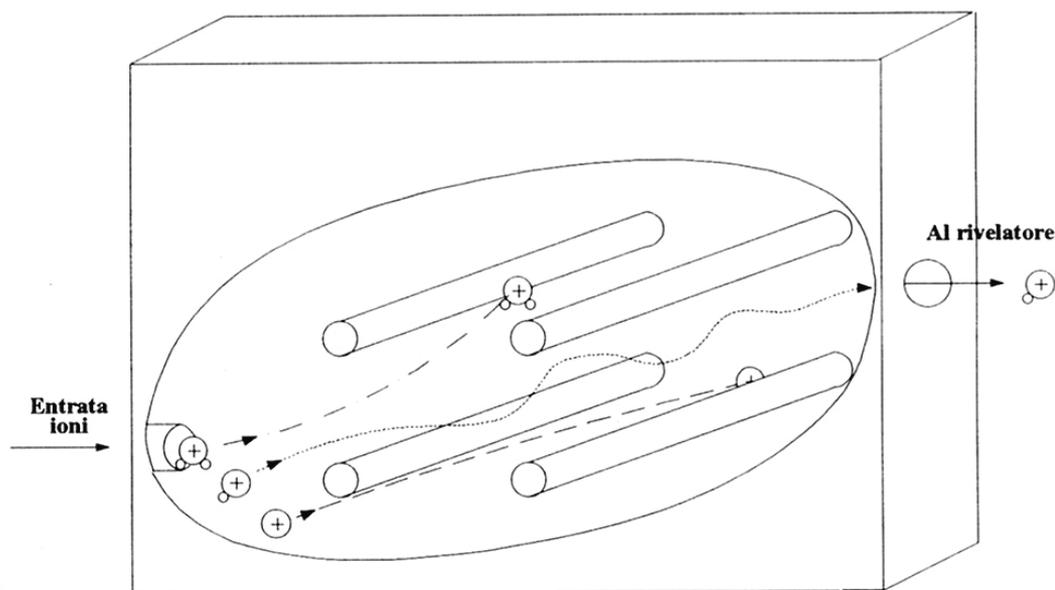
**L'analizzatore utilizza metodi di dispersione o di filtro per separare gli ioni sulla base del rapporto massa/carica o di una proprietà ad esso correlata.**

**Gli analizzatori più utilizzati sono:**

- settori magnetici ed elettrici;**
- quadrupoli magnetici;**
- trappole ioniche (*ion traps*);**
- risonanza ionica ciclotronica in trasformata di Fourier (FT-ICR)**
- analizzatori a tempo di volo (*Time of Flight, TOF*)**

## ANALIZZATORE DI MASSA

**Schema di un analizzatore a quadrupolo. Gli ioni con il rapporto  $m/z$  selezionato passano attraverso l'analizzatore per essere rivelati, mentre gli ioni con un diverso valore  $m/z$  sfuggono passando tra di esse.**

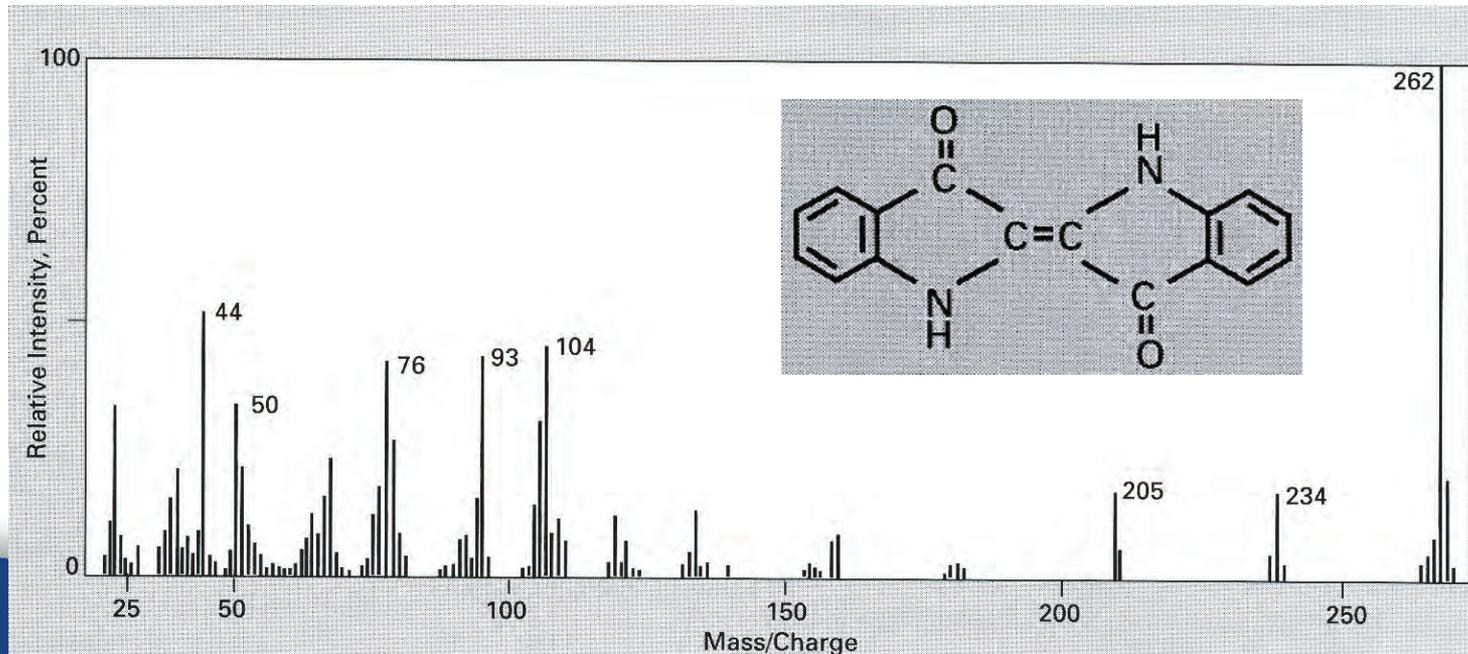


**Negli analizzatori a quadrupolo l'analisi di massa dipende dal moto degli ioni risultante dall'applicazione di una combinazione di campi elettrici continui (DC) e alternati a radiofrequenza (RF).**

## ESEMPIO DI SPETTRO DI MASSA

### INDACO: Identificazione e caratterizzazione

La spettrometria di massa, attraverso lo studio di tutti i frammenti che si ottengono dalla scissione della molecola, permette di identificare il composto originario. La molecola dell'indaco è molto stabile e subisce poca frammentazione, il picco principale a 262 m/e corrisponde infatti al peso molecolare dell'indaco.





en from Construction in Space: Two Cones.

	Colour	Condition	Year sampled
ement	Transparent	Darkened/shattered	2010
	Transparent	Darkened/shattered	2002,2010
	Transparent	Intact but darkened	2002,2010
side cone	Red	Relatively good condition; some distortion	2010
	Black	Relatively good condition; some distortion	2002,2010
olygon	White	Discoloured to brown	2010

## The application of pyrolysis gas chromatography mass spectrometry for the identification of degraded early plastics in a sculpture by Naum Gabo

Ken Sutherland<sup>a,\*</sup>, Clemens Schwarzingler<sup>b</sup>, Beth A. Price<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Philadelphia Museum of Art, Box 7646, Philadelphia, PA 19101, USA

<sup>b</sup> Institute for Chemical Technology of Organic Materials, Johannes Kepler University Linz, Altenbergerstrasse 69, 4040 Linz, Austria

K. Sutherland et al. / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 94 (2012) 202–208

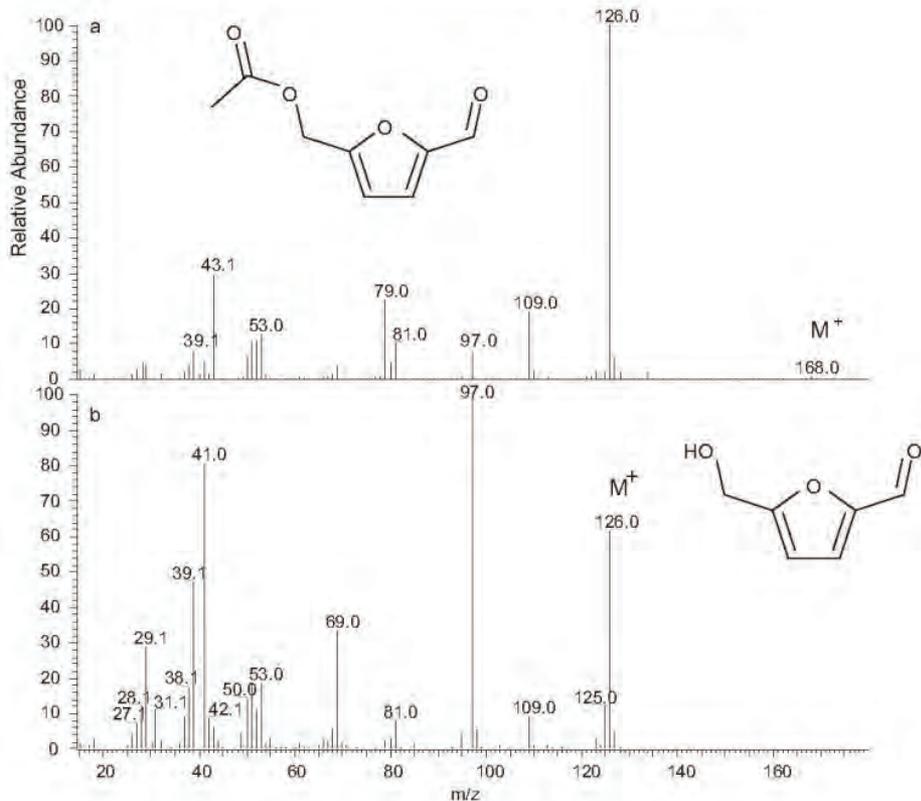


Fig. 5. EI mass spectra for acetoxymethylfurfural (a) and hydroxymethylfurfural (b).

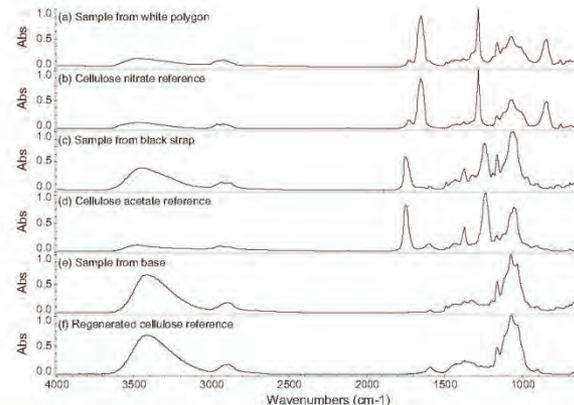


Fig. 3. Infrared spectra of samples from the sculpture's white polygon (a), black strap (c) and base (e), with reference spectra for cellulose nitrate (b), cellulose acetate (d) and regenerated cellulose (f). Reference spectra are from: (b) Gettens Materials Collection, panel #71.80, 64 years old; (d) Gettens Materials Collection, panel #71.93, 64 years old; (f) Cargille fibre reference #8-E.

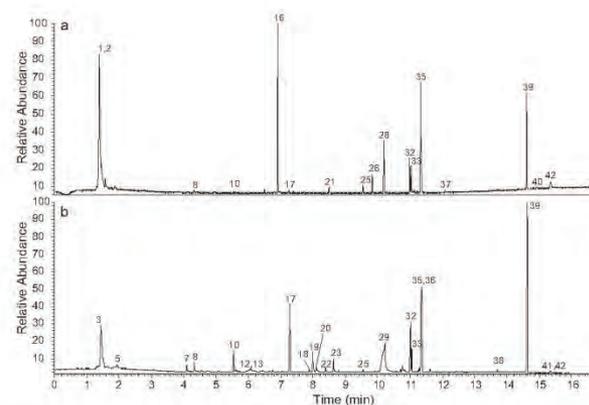


Fig. 4. Pyrograms (total ion chromatograms) for samples from the white polygon (a) and cone (b); for peak identification see Table 2.

## **ANALISI TERMOGRAVIMETRICA**

**TGA, Analisi Termogravimetrica, indica una tecnica termoanalitica che misura variazioni di peso in un materiale quando esso è sottoposto ad un graduale (e controllato) aumento di temperatura.**

**La descrizione di tale tecnica è data dalla norma ASTM E914: “Il peso del campione viene monitorato in funzione della temperatura o del tempo, mentre il campione è sottoposto ad un programma controllato di temperatura in un’opportuna atmosfera”.**

**Pertanto, la TGA consente un’analisi quantitativa della composizione di un campione, senza però identificare direttamente la natura dei componenti.**

**Al tempo stesso, però, informazioni preliminari sulla natura del campione, e dati di letteratura o derivanti da esperienze pregresse, possono consentire di identificare anche la natura chimica dei componenti.**

## ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

**La strumentazione è concettualmente semplice, ma praticamente molto delicata e precisa, e necessita di controllo e calibrazione periodica. Essa è costituita da una bilancia analitica posta in una fornace (25-1500°C), connessa ad un sistema di gas di spurgo, che assicura un'atmosfera controllata e la diffusione del calore in ogni punto.**

**Il controllo dello strumento, l'acquisizione e visualizzazione dei dati sono effettuati mediante l'utilizzo di un computer.**

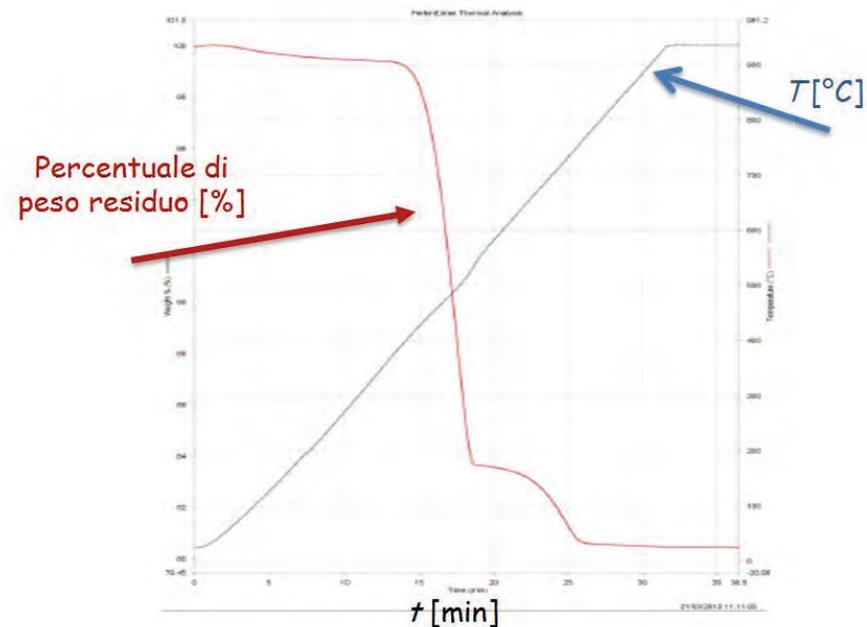
**A volte la TGA può essere accoppiata con uno spettrofotometro IR o MS, o un sistema GC/MS, per l'analisi dei fumi che si liberano a seguito di riscaldamento.**

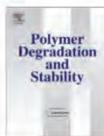


## ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

I risultati di un analisi TGA sono normalmente descritti e rappresentati in termini di peso residuo (mg), o percentuale di peso residuo, in funzione del tempo e della temperatura.

Un esempio di termogramma è mostrato in figura, dove sull'asse delle ascisse è riportato il tempo, mentre sull'asse delle ordinate di destra (curva in blu) è riportato il valore di  $T$  corrispondente ad ogni istante  $t$ , e sull'asse delle ordinate di sinistra (curva in rosso) è riportato il valore di percentuale di peso residuo corrispondente ad ogni istante  $t$ .





## Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss

Emma Richardson<sup>a,\*</sup>, Miriam Truffa Giachet<sup>b</sup>, Michael Schilling<sup>b</sup>, Tom Learner<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of History of Art, University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, UK

<sup>b</sup> Science Section, Getty Conservation Institute, 1200 Getty Centre Drive, Los Angeles, CA 90049, USA



### ARTICLE INFO

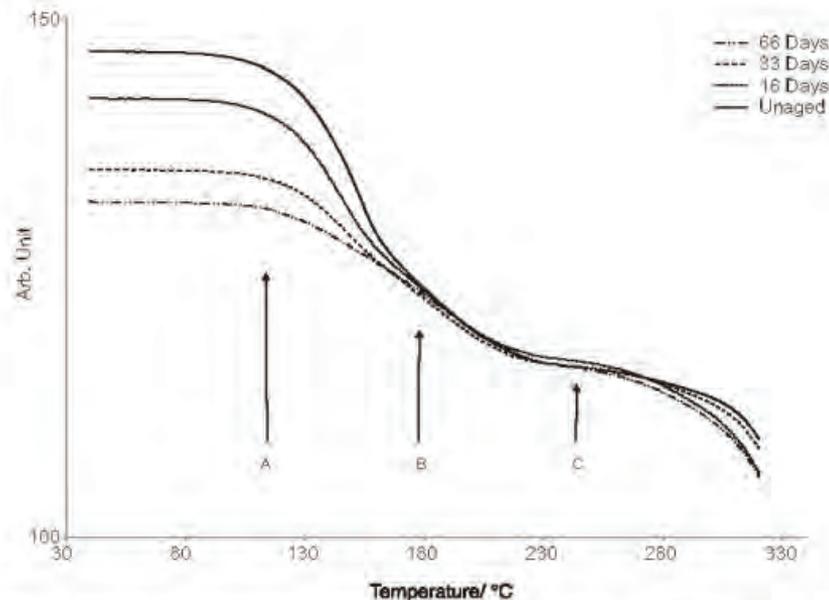
**Article history:**  
Received 1 September 2013  
Received in revised form  
22 November 2013  
Accepted 2 December 2013  
Available online 12 December 2013

**Keywords:**  
Cellulose acetate  
Plasticizers  
Mechanical analysis  
Strain hardening  
Animation cels  
Archival collections

### ABSTRACT

Cellulose acetate film plasticized with diethyl phthalate was subjected to artificial aging regimes and the loss of plasticizer determined by means of Thermogravimetric Analysis and Fourier-transform Infrared Spectroscopy. Alterations in the strain hardening capability of the films was monitored by Dynamic Mechanical Analysis, and the connection between flexibility, strain hardening and the degree of plasticization investigated as a means of monitoring the physical condition of archival cellulose acetate film. It was found that the higher the plasticizer content the greater the ability to strain harden, and therefore the least vulnerable to mechanical damage from archival handling. The correlation between the critical plasticizer content and the working properties of cellulose acetate film provides a means of assessing stability, and highlights artifacts at risk from physical damage.

© 2013 The J. Paul Getty Trust. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).



**Fig. 2.** Weight loss curves normalized to residual cellulose acetate weight after 240 °C for the samples aged at 70 °C and 70% RH, for 16, 33 and 66 days. Arrows indicate the two-step weight loss between 85 °C and 165 °C (A) and 165 °C – 200 °C (B), and thermal decomposition at 240 °C (C).

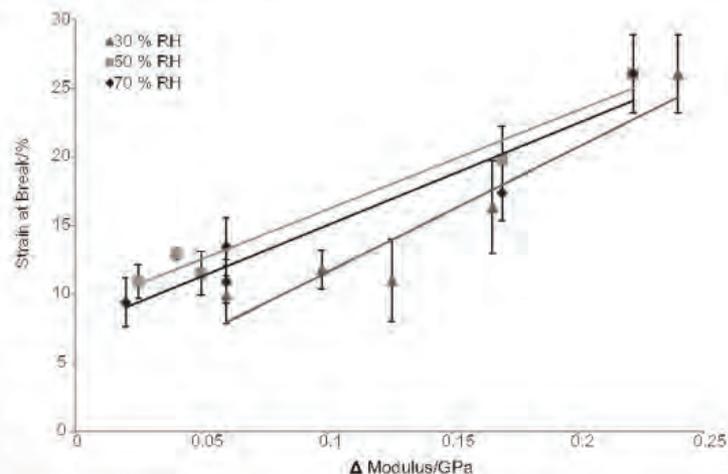
eventual deacetylation of cellulose acetate will affect plasticizer migration.

### 3.3. Flexibility, strain hardening and brittleness

The 3-point bending tests were aimed at determining the time dependent working properties of the cellulose acetate at ambient conditions with a view to investigating stability during handling of film after loss of plasticizers. It is the mechanical properties of archival films that determine their use, so the flexural tests aim to mimic the effects of prolonged handling, in a similar manner to the double fold tests often employed to monitor the condition of archival paper [33].

As might be expected, the initial flexural modulus exhibited an increase with the aging of the samples (data not shown). This is in agreement with a decrease in plasticizer content as the ability of the specimen to deform is restricted.

Additionally, it is shown (Fig. 6) that the samples with greater plasticizer content exhibit an increase in flexural modulus over the



**Fig. 7.** Tensile strain at break versus difference in flexural modulus between 5 min and 120 min for the unaged samples and those aged at 70 °C and 30%, 50% and 70% RH, for 16, 33, 49 and 66 days.

# CAMPIONI AEROFOTOTECA ANALIZZATI NELL'AMBITO DELLA TESI DI MARIA LETIZIA FABRIZI

**Campione n. 1** – negativo singolo formato 24X24 cm, Fondo EIRA, Foglio 38 (Conegliano) strisciata 11.

Cattivo stato di conservazione, rilascia forte odore presumibilmente di acido butirrico; è arrotolato e di colore ingiallito. Sul bordo della pellicola è indicata la scritta del produttore (Kodak Safety Film)

**Campione n. 2** – negativo singolo formato 24X24, Fondo EIRA, Foglio 51, (zona delle campagne di Venezia), strisciata 9.

Cattivo stato di conservazione, rilascia forte odore presumibilmente di acido butirrico; è strettamente arrotolato su se stesso e di colore ingiallito. Sul bordo della pellicola è indicata la scritta del produttore (Kodak Aero-graphic Safety Film 1A-A)

**Campione n.3** – da rullo non tagliato, fotogrammi di formato 24X24, Fondo AM, zona di Pozzuoli, data 16.06.1973.

Stato di conservazione buono. Misurazione acidità con AD Strip valore 0.

**Campione n.4** - da rullo non tagliato, fotogrammi di formato 24X48, Fondo AM, Foglio 22, zona di ripresa da Camerano a Poggio (AN), data

30.09.1959. Stato di conservazione cattivo, la pellicola si presenta rigida, ondulata ed inizia ad incollarsi tra gli avvolgimenti. Misurazione acidità con AD Strip valore 3.

**Campione n.5** - da rullo non tagliato, fotogrammi di formato 24X48, Fondo AM, Foglio 122, zona di ripresa Tuoro sul Trasimeno, data 12.09.1959.

Stato di conservazione ottimo. Misurazione acidità con AD Strip valore 0.

**Campione n.6** - da rullo non tagliato, fotogrammi di formato 24X48, Fondo AM, Foglio 133/134, zona di ripresa da Martinsicuro a Porto d'Ascoli, data 26.08.1959.

Stato di conservazione ottimo. Misurazione acidità con AD Strip valore 1.

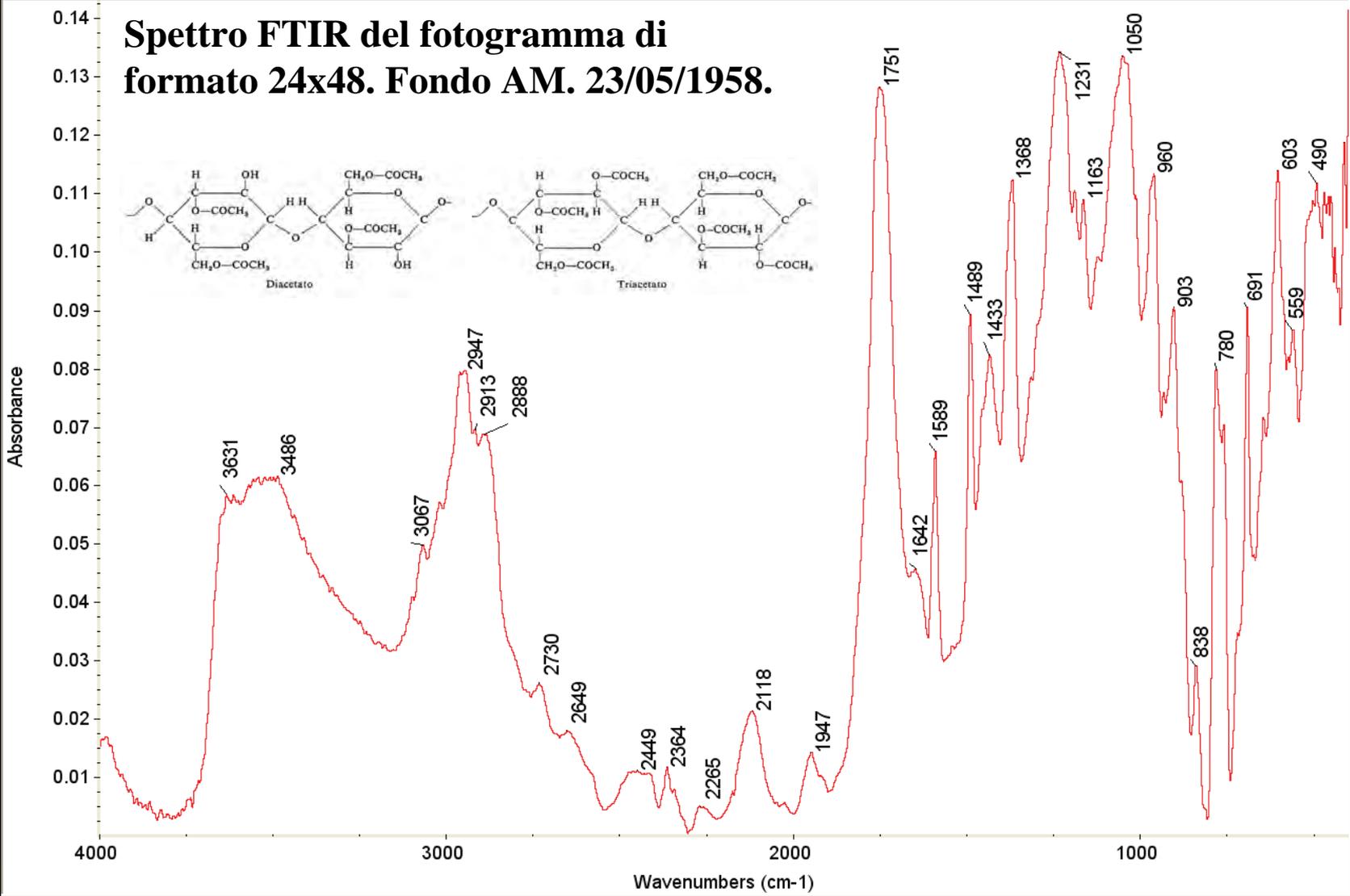
**Campione n.7** - da rullo non tagliato, fotogrammi di formato 24X48, Fondo AM, Foglio 139, zona di ripresa L'Aquila, data 23.05.1958. Stato di conservazione buono. Misurazione acidità con AD Strip valore 2.

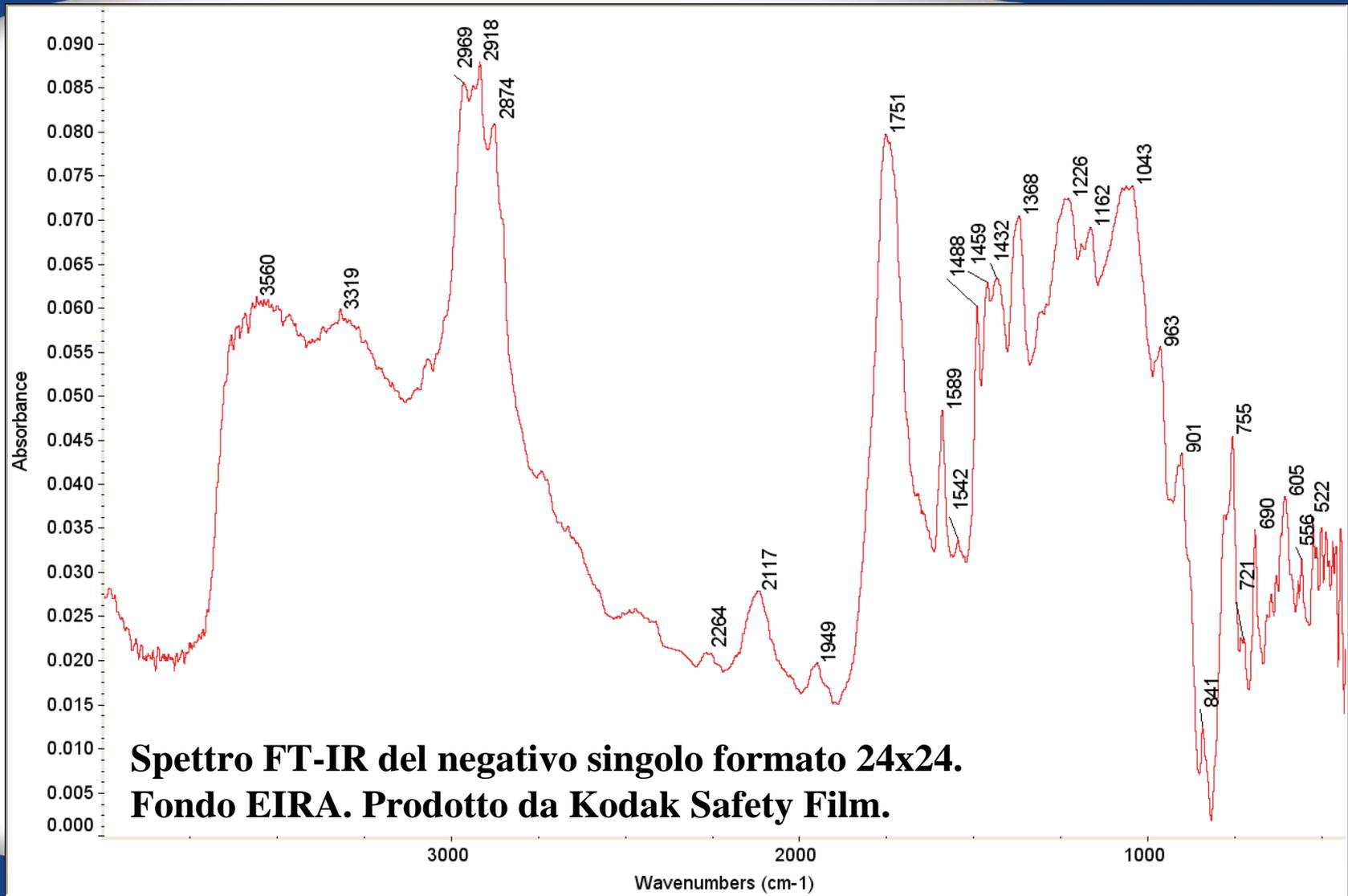
**Campione n.8** - da rullo non tagliato, fotogrammi di formato 24X48, Fondo AM, zona di ripresa da Dobbiaco a San Candido, data 02.03.1958. Stato di conservazione ottimo, leggera colorazione rosata. Misurazione acidità con AD Strip valore 3.

**Campione n.9** - da rullo non tagliato, fotogrammi di formato 24X48, Fondo AM, zona di ripresa Vesuvio e paesi limitrofi, data 27.08.1958.

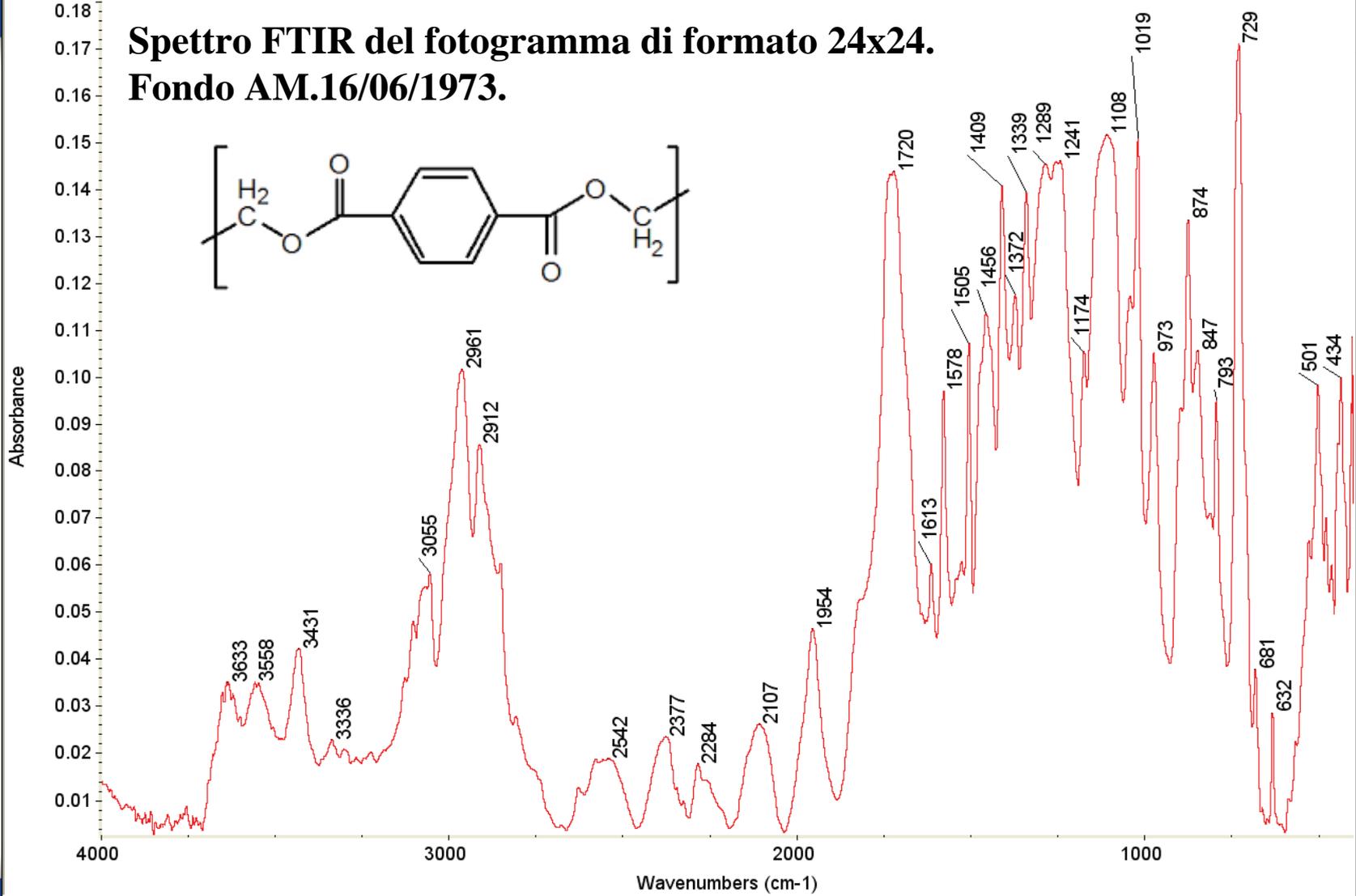
Stato di conservazione ottimo. Misurazione acidità con AD Strip valore 1.

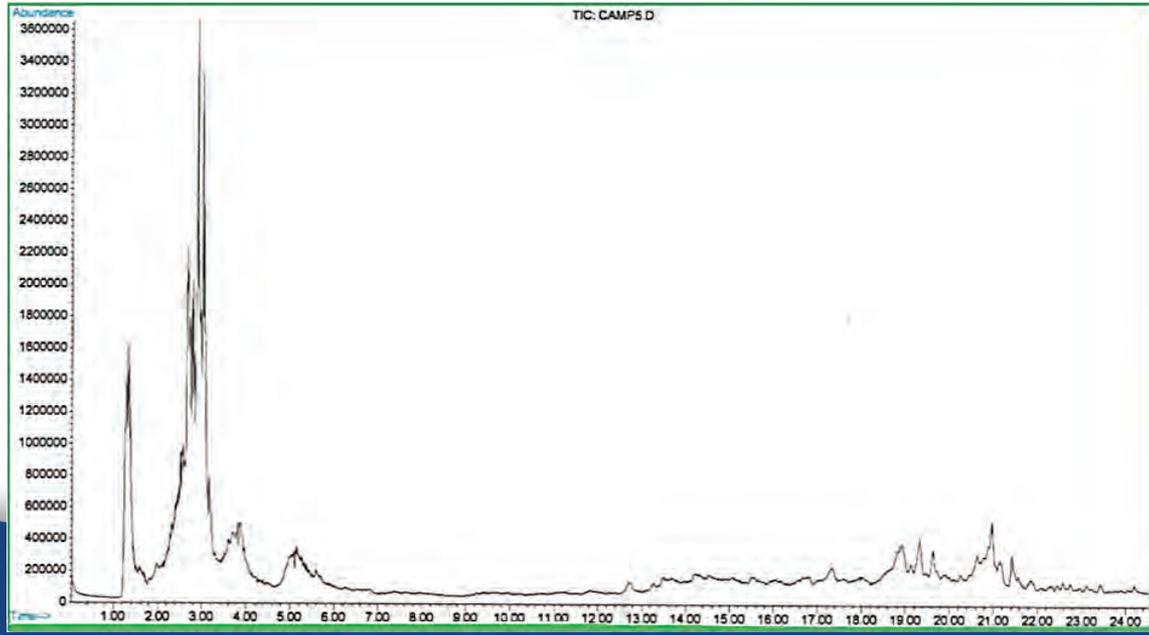
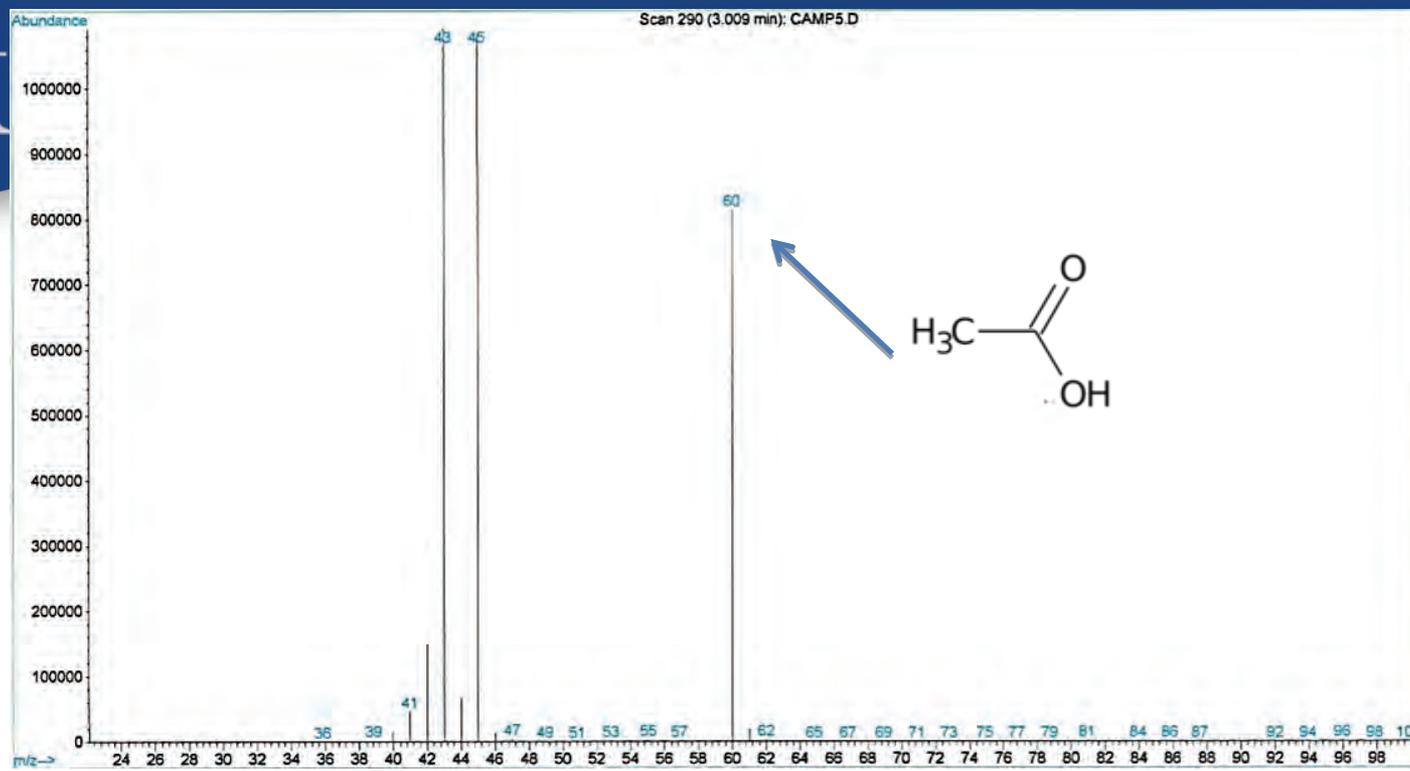
### Spettro FTIR del fotogramma di formato 24x48. Fondo AM. 23/05/1958.

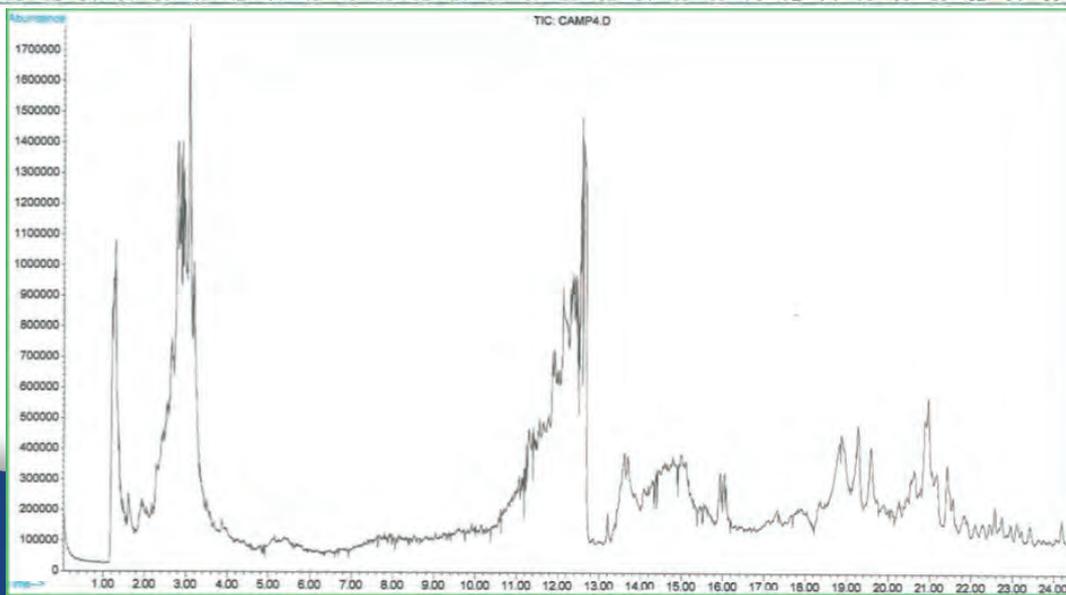
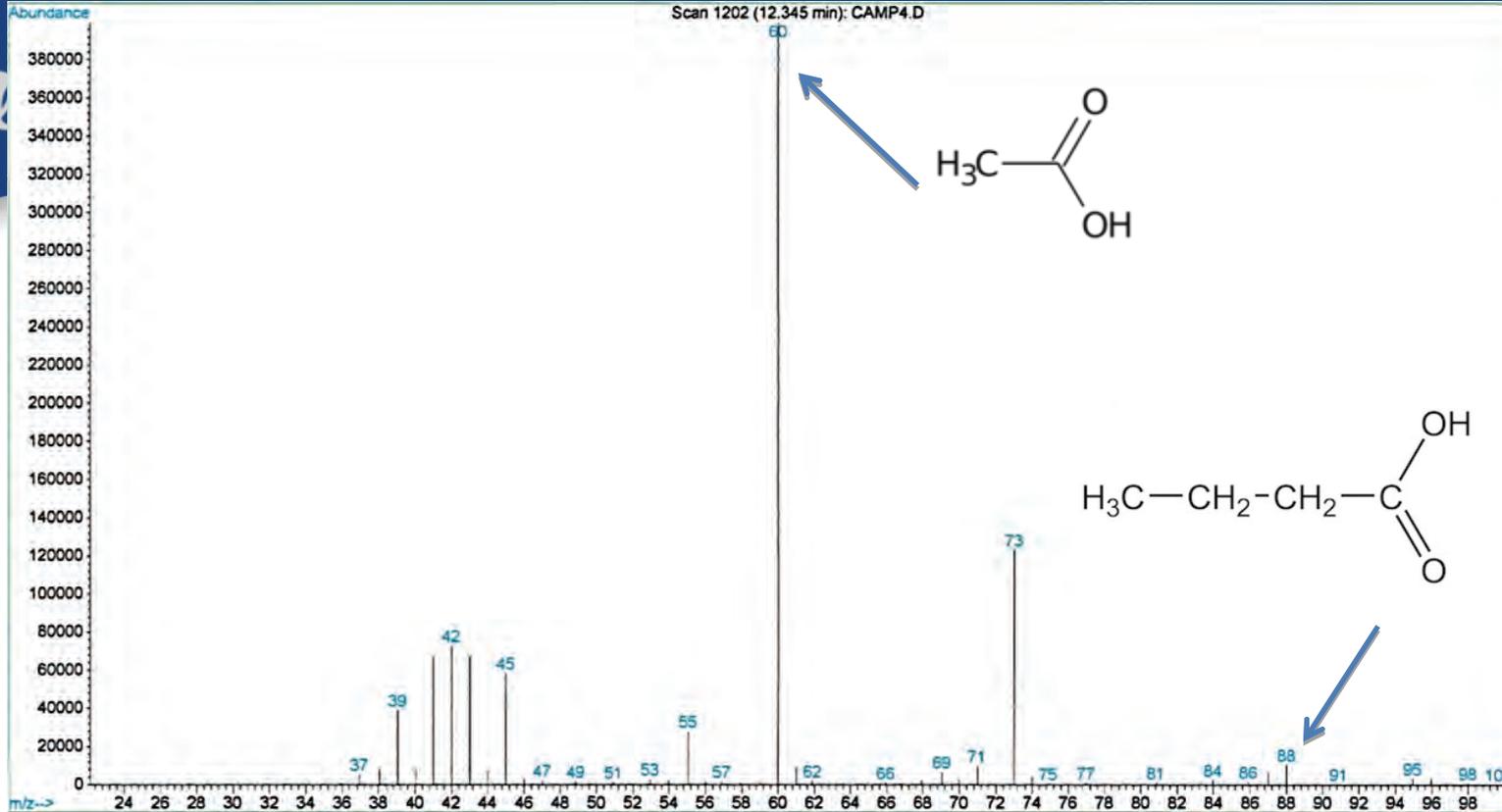


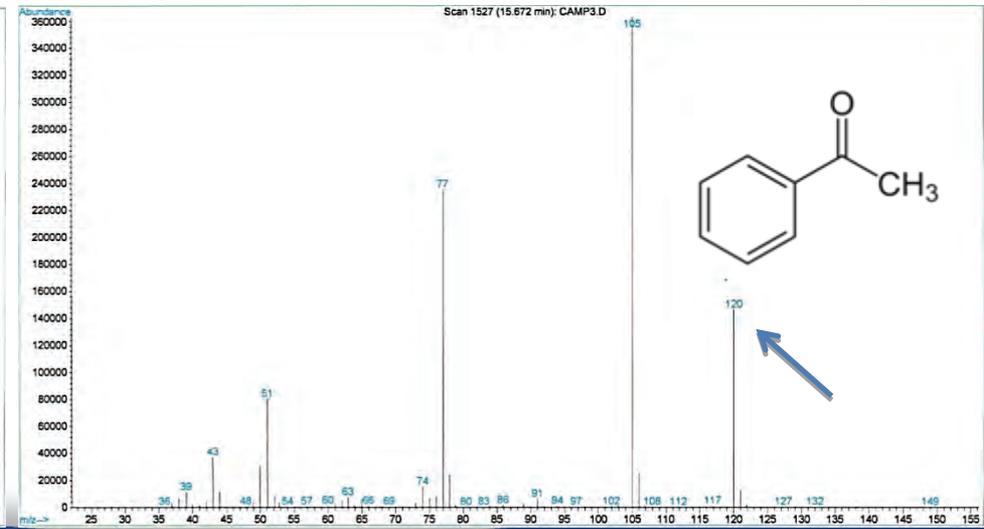
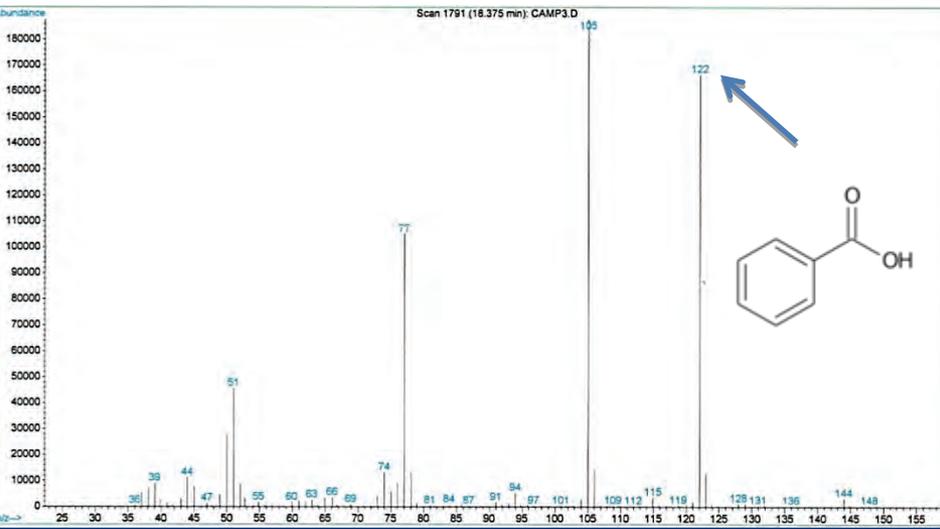
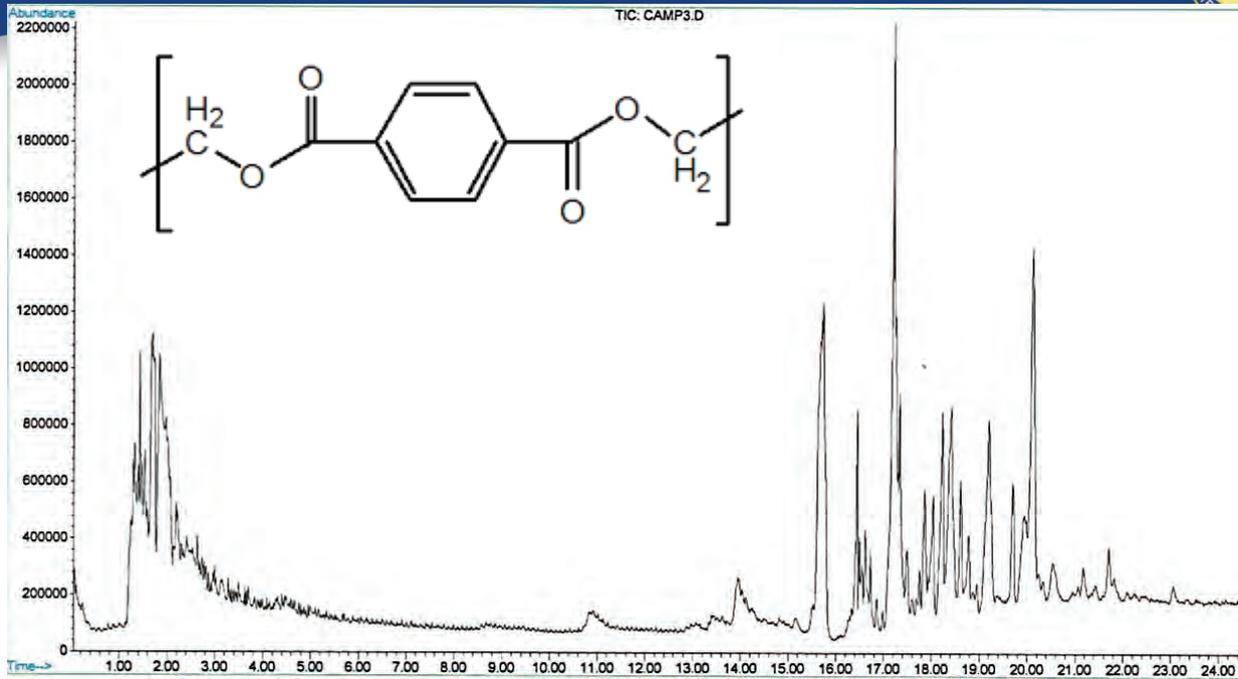


**Spettro FTIR del fotogramma di formato 24x24.  
Fondo AM.16/06/1973.**









## Considerazioni conclusive

- ❖ **Lo studio delle pellicole attraverso due diverse tecniche (FT-IR e Py-GC-MS) ha permesso di differenziare i diversi composti costitutivi (PET, CA e CAB).**
- ❖ **Le ricerche in letteratura hanno messo in evidenza che ci sono pochi studi su questi materiali e sarebbe pertanto opportuno continuare la ricerca**
- ❖ **Le tecniche su indicate sono comunque quelle più utilizzate e consolidate per lo studio dei materiali polimerici**
- ❖ **Resta sempre aperto il problema della caratterizzazione degli additivi, dei plasticizzanti e di tutte quelle sostanze non specificate dai produttori ma la cui alterazione o modificazione è molto importanti ai fini conservativi**

## **Acknowledgements**

- ❖ **Dott. Vittorio Vinciguerra per le analisi Py-GC-MS e per la disponibilità ad interpretare I risultati**
- ❖ **Dott.ssa Giorgia Agresti per il supporto alla studentessa durante il lavoro di tesi**

**A tutti voi:**

***GRAZIE PER L'ATTENZIONE!***