



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

A U S Z U G A U S D E R D I S S E R T A T I O N
D U R C H G E F Ü H R T V O N

Bernadette Frühmann (geb. Hochleitner), November 2002

**Identifizierung und Charakterisierung von historischen
Farbpigmenten mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD),
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
und Fouriertransformierter Infrarotspektroskopie (FTIR)**

Kapitel 7: Erstellung der Pigmentdatenbank

Aufbau der Datenbank

Abrufen der Daten

Information über die Spektren-Bibliotheken

Kapitel 7

Erstellung der Pigment – Datenbank

Auf dem Gebiet der Kunst und der Restaurierung wird beständig an der Analyse von Pigmenten zu Zwecken der Altersbestimmung von Kunstobjekten oder zur Pigmentbestimmung für Restaurierungszwecke gearbeitet. Dabei scheitert eine genaue Zuordnung der unbekanntenen Proben vorwiegend an fehlenden Vergleichsaufnahmen. Die vorhandenen Unterlagen und Datenbanken sind meist auf bestimmte Epochen oder Pigmentgruppen spezialisiert [Paradis, 2000] oder beinhalten nur die Daten von einer Untersuchungsmethode [Burgio und Clark, 2001].

Zur schnelleren Identifizierung von Proben ist eine Sammlung von vielen verschiedenen Pigmenten von Vorteil. Eine Datenbank dieser Art soll mit Hilfe der hier zur Verfügung stehenden Pigmentsammlung entstehen. Die große Auswahl und die Artenvielfalt verspricht dadurch eine Sammlung, die in keine Richtung spezialisiert ist.

Um die Aufarbeitung der Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe zu erleichtern, wird die große Datenmenge, die durch die zahlreichen Experimente entstanden sind, in einer Datenbank zusammengefasst.

Zusätzlich wird sowohl mit den Diffraktogrammen als auch mit den FTIR-Spektren eine Spektren-Bibliothek im Format der jeweiligen Software angelegt, um dem Anwender zu ermöglichen auch diese Aufnahmen für seine Analyse zu verwenden.

Im Folgenden wird der Aufbau und die Funktionsweise der Datenbank erklärt und ein kurzer Einblick in die Erstellung und Verwendung der Spektren-Bibliotheken gegeben.

7.1 Aufbau der Datenbank

Für die Archivierung der Messdaten der Pigmente wurde mit der Microsoft Software Access V.97 eine Datenbank erstellt [Microsoft, 1997]. Dafür wurde, wie schon in Kapitel 3 erwähnt, jede Probe der Pigmentsammlung mit einer Inventarnummer versehen, die in dieser Datenbank als Primärschlüssel verwendet wird. Mit Hilfe dieser Nummer werden alle Informationen mit einem Pigment verknüpft und sind so eindeutig zuzuordnen. Die Angaben über die Pigmente, die aus der Literatur übernommen wurden, sind ebenfalls in dieser Datenbank enthalten.

Wie bei Datenbanken üblich, werden alle Informationen in Tabellen abgespeichert. Die maßgebliche Tabelle in dieser Datei ist die Tabelle „Farben und Materialsammlung“. Hier sind in vielen Spalten die Pigmentbezeichnungen, Eigenschaften und Messergebnisse zu jedem einzelnen Pigment abgespeichert. Alle anderen Tabellen sind mit dieser Tabelle „Farben und Materialsammlung“ verknüpft.

In der Tabelle „Farben und Materialsammlung“ sind Spalten zu folgenden Informationen verfügbar:

- **Zur Bezeichnung der Pigmente liegen in der Datenbank folgende Angaben vor:**

Inventarnummer	wird automatisch vergeben
Trivialname	Pigmentbezeichnung laut Etikett, soweit vorhanden
chemischer Name	aus der Literatur bezogen
Summenformel	aus der Literatur bezogen
Hersteller/Datum	Pigmentbezeichnung laut Etikett, soweit vorhanden
Quelle für Literatur	Liste der verwendeten Literatur

- **Zur Beschreibung der Eigenschaften dieser Pigmente stehen in der Datenbank folgende Hinweise zur Verfügung:**

Art des Pigments	Einteilung in anorganische und organische Pigmente
Material Farbe	wird objektiv angegeben
Toxizität	aus der Literatur bezogen
Brennbarkeit	aus der Literatur bezogen
Gefährlichkeit	aus der Literatur bezogen
Lichtempfindlichkeit	aus der Literatur bezogen

- **Zur Auflistung der Daten aus den Experimenten werden in der Datenbank folgende Bezeichnungen verwendet:**

XRD Filename	ist von der Messsoftware abhängig
XRD Phasen	enthält die PDF-Nummern für die enthaltenen Phasen
RFA Filename	ist von der Messsoftware abhängig
RFA Elementliste	werden von der Analyse übernommen
FTIR Filename	ist von der Messsoftware abhängig
FTIR Ergebnisse	werden von der Analyse übernommen

Einige Proben sind nur mit einer Nummer bezeichnet, bei anderen wiederum ist kein Etikett vorhanden. Aus diesem Grund ist in der Datenbank bei diesen Pigmenten kein Trivialname eingetragen. Darüber hinaus können diese Proben erst mit Hilfe der Experimente einer bestimmten Gruppe an Pigmenten zugeordnet werden.

Ein Großteil der Informationen über die Bezeichnung und die Eigenschaften der Pigmente wird über die Literatur ausfindig gemacht. Daher sind in einigen Tabellen, wie jener der Quelle für Literatur, alle Informationen zu den Literaturstellen abgespeichert. Über eine Verknüpfung können diese Daten mit den einzelnen Proben verbunden werden.

Für die Speicherung der experimentellen Daten wurden ebenfalls spezielle Tabellen eingerichtet. Deren Verwendung wird in nachfolgendem Abschnitt genauer behandelt.

7.1.1 Ergebnisse der XRD–Untersuchungen

Von den Experimenten mit Hilfe der Röntgendiffraktion sind in der Datenbank drei unterschiedliche Informationen gespeichert, die alle Ergebnisse zu dem analysierten Pigment enthalten. Da auf dem Gebiet der XRD kein einheitliches Fileformat existiert, wird diesen Spektren das Programm CONVERT [Convert, 2000] beigelegt, mit dem das hier verwendete Siemens Format *.raw in die Philips Spektren Formate für XRD–Messungen umgewandelt werden kann.

Bei der Auswertung dieser Spektren, die in Kapitel 5 behandelt wird, erhält man folgende Informationen:

- **XRD–Filename:**
Dieser Name ist der Spektrenname, der bei den Messungen dem Pigment zugeordnet wurde. Er setzt sich immer aus sechs Zeichen zusammen, drei Buchstaben und drei Ziffern.

Spektrename: bhf* * *.raw (* steht für eine Zahl)

Die drei Buchstaben sind immer gleich, die drei Zahlen jedoch stehen für die Inventarnummer des Pigments aus der Sammlung. Durch diese Nummer kann deshalb das Spektrum schon der richtigen Probe zugeordnet werden.

- **XRD Phasen:**

In dieser Spalte sind die PDF-Nummern [PDF, 1989] der identifizierten Phasen angegeben. Diese PDF-Nummern sind eindeutig, und mit Hilfe einer PDF-Datei können dadurch alle Informationen zu dieser Phase abgerufen werden.

7.1.2 Ergebnisse der RFA–Untersuchungen

Von den Messungen mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse werden zwei unterschiedliche Angaben gespeichert. Zum einen werden die Spektrennamen angegeben, zum anderen sind die identifizierten Elemente abgespeichert.

Da auch hier das Spektriformat nicht einheitlich ist, wird das Programm RFAASCI [Spectrace, 1992] beigelegt, das die Konvertierung dieser Spektren in ein ASCII-Format durchführt. Die für diese Messungen gespeicherten Informationen sind:

- **RFA Filename:**

Diese Spalte enthält die Spektrennamen der Messungen mit allen drei Anregungsspannungen. Bei der hier verwendeten Software war es nicht möglich, den Spektrennamen individuell zu bezeichnen, er ist von der Software vorgegeben. Für die Endung des Dateinamens werden drei Ziffern verwendet. Durch die große Anzahl an Messungen konnten hier die Inventarnummern nicht zur Bezeichnung der Spektrennamen verwendet werden.

Spektrename: spectrum.* * * (* steht für eine Zahl)

Da bei dieser Messmethode drei Aufnahmen mit unterschiedlichen Bedingungen gemacht wurden, wurden die Zahlenbereiche für die Endungen der Spektren folgendermaßen eingeteilt:

für 8 kV Anregungsspannung: 700 – 999

für 30 kV Anregungsspannung: 400 – 699

für 50 kV Anregungsspannung: 100 – 399

Da es sich bei den Proben allerdings um etwa 400 Pigmente handelt, mussten manche Nummern doppelt bzw. dreifach vergeben werden. Deshalb wurden diese RFA-Spektren in drei unterschiedlichen Verzeichnissen abgespeichert.

- **RFA Elementliste:**

Hier sind die Elemente zusammengefasst, die mit Hilfe aller drei Aufnahmen identifiziert werden konnten. Sie sind nach dem Periodensystem gereiht und nicht nach deren Häufigkeit. Da nur eine qualitative Analyse durchgeführt wurde, kann über die Menge keine Aussage gemacht werden.

7.1.3 Ergebnisse der FTIR–Untersuchungen

Für die Experimente mit FTIR–Spektroskopie werden ebenfalls ergänzende Angaben gespeichert. Wie bei den Messungen mit XRD ist im Dateinamen die Inventarnummer enthalten, die die Zuordnung der Messdaten zu den Proben erleichtert. Da diese Spektren zur Erstellung einer Bibliothek verwendet werden sollen, sind diese Daten zuvor bearbeitet worden. Dabei wurde für jedes Spektrum die Basislinie korrigiert und der Verlauf der Datenpunkte geglättet [Gottwald und Wachter, 1997].

Seit 1999 existiert auf diesem Arbeitsgebiet ein Standarddatenformat. Aus diesem Grund sind die Spektren zusätzlich zu dem Dateiformat *.sp von PERKIN ELMER in dieses neue Format *.dx konvertiert worden. Dieses JCAMP–DX Format ist ein ASCII Format, dass vom Joint Committee on Atomic and Molecular Physical Data speziell für die Daten von IR–Spektren entwickelt wurde [Pretzel et al., 2000].

Von den Experimenten dieser Untersuchungsmethode sind folgende Daten gespeichert:

- **FTIR Filename:**

In dieser Spalte sind die Dateinamen der FTIR–Spektren abgespeichert. Der Spektrenname setzt sich aus sechs Zeichen zusammen, wobei an erster Stelle ein Buchstabe steht. Diese Daten sind von der Software vorgegeben.

Spektrenname: p*****.sp (★ steht für eine Zahl)
nach Konvertierung: p*****.dx

Die Zahlen wurden ähnlich wie bei der XRD so gewählt, dass sie mit der Inventarnummer übereinstimmen.

- **FTIR Ergebnisse:**

Für die Auswertung der Spektren existiert auf diesem Gebiet nur die Datenbank der Infrared and Raman Users Group [Price und Pretzel, 2000], die erst über 330 Einträge für anorganische Pigmente enthält. Aus diesem Grund werden die Suchergebnisse hier nicht zusätzlich angegeben. Nur Informationen, die mit Hilfe der Röntgendiffraktion nicht identifiziert werden konnten, werden getrennt angeführt.

7.2 Abrufen der Daten

Um mit der Fülle an Daten leichter arbeiten zu können, wurde ein Formular erstellt, das in Abbildung 7.1 dargestellt ist. Hier sind alle Informationen zu einem Pigment übersichtlich angeordnet. Für die drei verwendeten Untersuchungsmethoden gibt es eigene Datenblätter. Die Erklärungen und Ergebnisse zu den einzelnen Messungen sind dort aufgeführt.

The screenshot shows a software window titled "Farben und Materialsammlung". It features a form with the following fields and values:

- Inventurnummer: 1
- Material Art: künstlich anorganisches Material
- Trivialname: Kasseler Gelb, Veroneser Gelb
- Chemischer Name: Bleioxidchlorid

Below the main form, there are tabs for "Material und Behälter", "Eigenschaften", "XRD Phasen", "RFA Files", and "FTIR Files". The "Eigenschaften" tab is selected, displaying:

- Summenformel: PbCl₂.5-7PbO
- Literatur Ch. N.: Römpp
- Literatur Summenf.: Römpp
- Quelle Datum: (empty)
- Quelle Firmenname: Südbahn

At the bottom of the window, a status bar indicates "Datensatz: 1 von 1304".

Abbildung 7.1: Abfrageformular der Pigment–Datenbank

Für eine Suche in dieser Datenbank können alle Felder verwendet werden. Dies bedeutet, dass sowohl nach der Inventarnummer, dem Trivialnamen, dem chemischen Namen oder der Formel oder aber auch einfach nur nach einem bestimmten Farbton gesucht werden kann. Auch können diese Daten nach allen vorhandenen Spalten sortiert werden, was eine Suche nach einem Trivialnamen oder einem bestimmten Farbton beschleunigt.

7.3 Erstellen der Spektren–Bibliotheken

Speziell auf dem Gebiet der Röntgendiffraktion wie auch im Bereich der FTIR–Spektroskopie erfolgt die Analyse der Experimente über den Vergleich der Messung mit einer Sammlung von Vergleichsdaten. Aus diesem Grund werden die bei dieser Arbeit aufgenommenen Daten sowohl auf dem Gebiet der XRD als auch der FTIR–Spektroskopie dazu verwendet, eine Bibliothek dieser anorganischen Pigmente zu erstellen.

7.3.1 Die Pigmentdatenbank für XRD–Spektren

Diese Spektren–Bibliothek wurde mit Hilfe des Softwarepaketes DIFFRAC-AT von Bruker AXS erstellt [Bruker. 1997]. Dabei wurden von jedem Pigment die Peak Listen eingelesen und zusammen mit dem dazugehörigen Trivialnamen und der Inventarnummer abgespeichert.

Die so entstandene Spektren–Bibliothek *pigments.dat*, dargestellt in Abbildung 7.2, kann jetzt von jedem Search/Match–Programm als Datenbank verwendet werden. Alle weiteren Informationen zu den einzelnen Proben können über die Inventarnummer aus der Access–Datenbank übernommen werden.

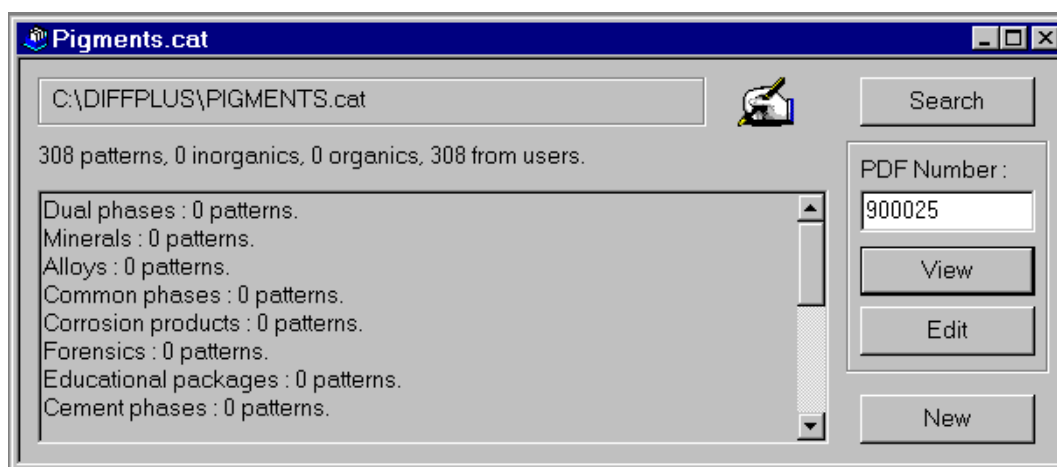


Abbildung 7.2: Ausschnitt aus der XRD–Datenbank

7.3.2 Die Pigmentdatenbank für FTIR–Spektren

Die Spektren–Bibliothek auf dem Gebiet der FTIR–Spektroskopie wurde unter Zuhilfenahme der Software Spectrum Search Plus von Perkin–Elmer erstellt [Perkin–Elmer, 2000]. Dazu wurden ähnlich wie bei der XRD–Bibliothek die gemessenen Spektren alle eingelesen. Auch hier konnte der Trivialname mit der dazugehörigen Inventarnummer mitabgespeichert werden.

Diese Bibliothek *pigmente.slb*, abgebildet in Abbildung 7.3, kann jetzt für eine Identifizierung von unbekanntem Pigmenten verwendet werden.

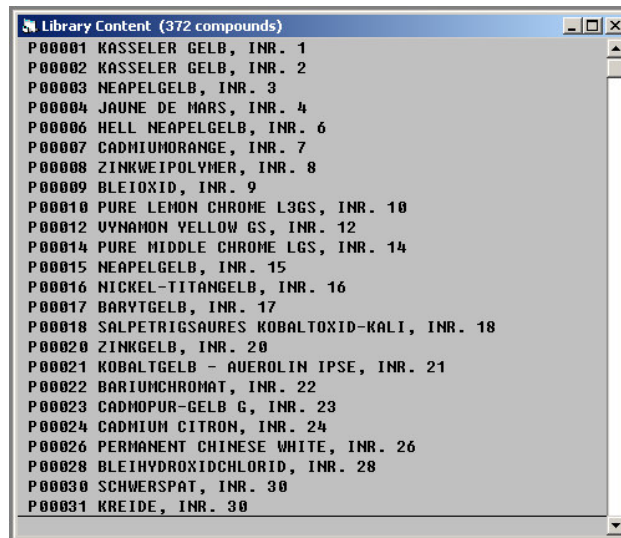


Abbildung 7.3: Ausschnitt aus der FTIR-Bibliothek

7.4 Messdaten auf CD–Rom

Alle diese Messdaten sind auf der im Anhang befindlichen CD–Rom abgespeichert. Die Verzeichnisse und Dateinamen wurden wie folgt vergeben:

Verzeichnis:	Inhalt:
Datenbank	enthält die Pigment–Datenbank
XRDSpektren	rawfiles *.raw peaklist *.dif
RFASpektren	SpektrenA spectrum.*.*.* SpektrenB spectrum.*.*.* SpektrenC spectrum.*.*.*
FTIRSpektren	spFormat *.sp dxFormat *.dx
Konvertierung	enthält Programme zur Spektren Konvertierung
Bibliotheken	enthält die Spektren–Bibliotheken