

Ramanova spektrometrie ve zkušebnictví

Moderními postupy při zkoumání pravosti předmětů sběratelského zájmu jsme se ve Znalecké hlídce zabývali už několikrát. O jednom z nich – Ramanově spektrometrii – nedávno referovaly sdělovací prostředky v souvislosti s měřeními prováděnými v oblasti ochrany životního prostředí. Zřejmě si toho povšiml čtenář **Pavel Hrubý**, který napsal: „*Uvítal bych, kdyby pan Beneš mohl na stránkách Filatelie popsat tzv. Ramanovu spektrometrickou metodu identifikace tiskových barev při kontrole např. dodatečných zásahů padělatelů.*“ Možná by toto téma zajímalo více sběratelů, a tak jsme se rozhodli se na něj v naší rubrice znovu podívat.

FRANTIŠEK BENEŠ

Ramanova spektrometrie (někdy se uvádí i *spektroskopie*) je už poměrně starý postup (princip byl popsán před 80 lety), jehož pomocí lze sledovat vibrační frekvence molekul zkoumané látky. Pojmenována je po Č. V. Ramanovi, indickém fyzikovi, nositeli Nobelovy ceny za rok 1930. Metoda má velmi široké využití, pro nás je důležité, že její pomocí lze analyzovat povrchy, a tedy nedestrukčním způsobem porovnat zkoumanou vzorku se zaručeně pravou (a nejen její tiskovou barvu – organickou i anorganickou, pomocí detekce pigmentů, ale i papír, přetisk, razítko či lep). Jde o složitý postup (více si o něm můžete přečíst např. nabebových stránkách www.vscht.cz/ani/lach2/RAMAN.pdf) a je k němu zapotřebí poměrně drahé zařízení – Ramanův spektrometr, pracující na principu rozptylu laserového paprsku. Odezva se měří a analyzuje. Spektrometr může být kombinován s Ramanovým mikroskopem (více viz např. www.renishaw.cz), toto spojení však už přesahuje potřeby zkoumání v našem oboru.

Já jsem Ramanovu spektrometrii při zkoumání poštovních známek v průběhu let vyzkoušel na více místech. Zpočátku na pracovišti v pražské centrále Sazky, které zřejmě mělo sloužit zejména k ověřování pravosti tiketů, ale protože touto činností nebylo plně využito, část kapacity nabídli za poplatek k externímu využívání. Mně tuto možnost zprostředkoval kolega Vladimír Malovík, soudní znalec v oblasti cenných papírů, cenin, dokladů a dokumentů, a nyní i člen Komise znalců SČF v oboru instrumentálních metod analýzy předmětů filatelistického zájmu. Díky tomu jsme mohli podniknout první pokusy s využitím této metody v našem oboru. Je třeba uvést, že jsme nebyli sami – zpřístupnění zařízení v Sazce vzbudilo zájem více znalců v různých oborech, kterým se Ramanova spektrometrie jevila jako nadějný způsob snadnějšího identifikování padělků. Někteří však byli rychle zklamáni. Zřejmě si představovali, že do zařízení vloží zaručeně pravý exemplář a vedle něj exemplář zkoumané, a počítač jim pak bude sdělovat: pravý – padělaný. Tak jednoduše spektrometr ale nepracuje. Ramanova spektra poskytují

informace o vibračních pohybech molekul, které jsou u každé látky unikátní (v literatuře se to někdy přirovnává k otisku prstu). Výstupem ze zařízení je složitý graf s mnoha píky, který je třeba porovnat s grafem získaným ze zaručeně pravé předlohy (známky, přetisku, razítka apod.), a to zdaleka ne jedné, ale z celé řady takových spekter. To není snadné ani levné a vyžaduje to především vytvoření „knihovny“ srovnávacích grafů, a pak samozřejmě schopnost je kvalifikovaně porovnat a vyhodnotit. Vezmeme-li v úvahu čas, který je na to třeba vynaložit, a cenu, kterou je nutné za využívání zařízení zaplatit, není divu, že po počátečním okouzlení prakticky všichni zájemci o tento postup ztratili zájem a odpadli. Navíc obsluha pracoviště v Sazce si ce ochotně pomáhala při vlastním měření, ale s vyhodnocováním výsledků vzhledem k jejich specifčnosti samozřejmě neměla dostatečné zkušenosti.

Z tohoto hlediska se jako výhodnější jevil pracoviště na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, na nějž mi přístup zprostředkoval tamní pedagog a zapalovaný filatelista prof. P. Richter. Tady se nám podařilo napojit na probíhající výzkumný úkol, do nějž bylo okrajově zařazeno i zkoumání klasických poštovních známek (v zahraničí bylo popsáno např. u Havajských misionářských známek – odkaz např. na www.vscht.cz, zadej výraz *Raman*). Získali jsme tak řadu cenných poznatků, zejména v oblasti vyhodnocování a srovnávání naměřených hodnot. Základ jejich „knihovny“ používáme dodnes.

Poté, co prof. Richter zemřel, se nám podařilo navázat kontakt s jiným pracovištěm na další vysoké škole, a to opět díky pomoci sběratele, který se zajímá o využití těchto metod ve znalecké praxi. Prozatím se nám však nepodařilo napojit na některý probíhající výzkumný úkol, takže vzhledem k vysoké ceně „pracovní hodiny“ zařízení nezbyvá než využívat poskytované výsledky, čas od času získané na příbuzném materiálu, a čekat na další vhodnou příležitost.

To ovšem není velký problém, protože to hlavní – vyzkoušení vhodnosti metody pro naši oblast a ověření výsledků získaných pomocí optických postupů – se podařilo. Potvrdili jsme tak, že zjištěné padětky z nově objevených skupin (K a P) se od známek pravých liší nejen svou podobou, ale i použitými barvami (u K), popř. že jejich barvy byly změněny (u P). Na zá-





kladě toho můžeme pokračovat dostupnějšími metodami, především zkoumáním v UV záření různých vlnových délek a za pomoci nových, kvalitnějších optických zařízení.

Dosavadní zkušenosti s Ramanovou spektrometrií nám však přinesly i další zajímavý poznatek. Zatímco dostupná odborná literatura ji uvádí jako vhodnou pro úspěšné charakterizování např. uhlíkových materiálů (grafitické vrstvy, saze) – což je mimořádně důležité při zkoumání starých tiskových barev, zejména černé (její pigment často pochází ze sazí získaných spalováním acetyleny), my jsme v tomto směru získali spíše opačnou zkušenost: u černé bylo vyhodnocování údajů zjištěných z pravých (starých) známek (PČ 1919, letecké 1922, SO 1920 aj.) a z novodobějších padělků mnohem složitější, než u barev jiných (např. modré).

Velkou výhodou metody je rychlost měření, které trvá řádově jednu až několik minut. Nevýhodou je potřeba poměrně složité kalibrace zařízení (pokud není používáno pouze pro tento účel – což, bohužel, dosud není) a pracnost a časová náročnost zpracování a vyhodnocení naměřených dat. Nezanedbatelná je stránka finanční, významně omezující její využívání ve znalecké praxi: vedle vysoké pořizovací ceny zařízení a z ní plynoucích nemalých poplatků za jeho využití je nákladný i přístup do komerčně dostupných databází srovnávacích spekter. Tyto databáze navíc neobsahují nejdůležitější údaje potřebné pro naši specifickou oblast. Proto by bylo nutné vytvořit vlastní jednoúčelovou knihovnu spekter zpracování vlastních naměřených dat – což je za současných podmínek úkol přinejmenším značně dlouhodobý.

Co říci závěrem? Ramanova spektrometrie je určitě perspektivní pomocnou metodou pro zkoumání pravosti filatelistického materiálu. Její širší využití ve znalecké praxi však bude záviset na (doufejme) klesající ceně a snazší dostupnosti komerčních spektrometrů, a rovněž na jejich miniaturizaci. Ta se v současné době jeví jako nejslibnější a představit si ji můžeme analogicky s počítači. Když jsme se o metodu před lety začali zajímat, bylo zařízení velké řekněme jako šatní skříň; později měly modernější spektrometry rozměry mikrovlnné trouby a dnes jsou na trhu přenosná zařízení velikosti notebooku (a existují i ještě menší provedení). Nejsou však samozřejmě specificky určena pro zkoumání známek, ale spíše chemikálií, plynů (obecně nebezpečných látek) apod. Vycházejí z modelů určených pro vojenské využití, které jsou nyní dostupné i pro civilní oblast (více podrobností např. na www.dekonta.com, kde však uživatel takového zařízení, prvního v ČR, uvádí prozatím jen 70% úspěšnost identifikace). Na trhu je ale více modelů několika výrobců, jejich výsledky jsme však prozatím nesledovali.

Ale abychom nezbudili klamně naděje, že se v dohledné době setkáme s jednoduchými, přenosnými a levnými přístroji, které bude možné použít pro analýzu známek. Dosavadní zkušenosti ukazují, že pro expertní účely jsou zatím vhodné jen složitější a dokonalé přístroje, a ne jednoduché a v podstatě jednoúčelové „hračky“ pro vojáky, hasiče a policisty. Pro dokonalý výsledek zkoumání v našem oboru zkrátka musíme využívat zařízení s vysokou přesností a poměrně širokou účinností, obsluhované samozřejmě vysoce kvalifikovaným odborníkem. Tyto nároky prozatím splňují pouze specializovaná pracoviště. ■

