



Nom : YIN  
Prénom : Huanchu

Rapport de Stage : 3<sup>ème</sup> Année – Cycle Ingénieur

Département : PSO

Tuteur école : Yves BERNARD

## Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France



Société Centre de recherche et de restauration des musées de France

Adresse : 14 Quai François Mitterrand, 75001 Paris

Dates du stage : 07/03/2016-19/08/2016

Responsable : Clotilde BOUST

Note obtenue : 13/20

---

# Identification sans prélèvements des colorants rouges : **Analyse photonique des anthraquinones par imagerie et spectrométries**

---

Auteur :  
Huanchu YIN

Responsable :  
Clotilde BOUST

07/03/2016 – 19/08/2016

## ABSTRACT

To validate my third engineering school year, I completed an internship at ‘Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)’.

The C2RMF is part of the Ministry of Culture and Communication and is a national centre for the preservation and study of the cultural heritage preserved in museums throughout France. It was created in 1998 by the merging of two separate institutions: the Research Laboratory of the Museums of France (LRMF) and Restoration Service of the Museums of France (SRMF).

It has a dual role, the first one is scientific research, especially with regards to knowledge of the materials of the artworks, and another is for the implementation of strategies for conservation and restoration of heritage museums nationwide. And it also generates and publishes documentation about materials, techniques and the restoration of collections.

The C2RMF consists of four departments: ‘research’, ‘restoration’, ‘preventive conservation’ and ‘archives and new information technologies’. I worked in the group ‘Imaging’, which is one of the five groups in department “research”. We want to develop a method of photonic techniques in the identification for a series of red pigments.

In the present document I will present my work on the research of fluorescent effects for red pigments.

## TABLE DES MATIERES

ABSTRACT .....	3
Table des matières .....	4
Introduction .....	6
Remerciements .....	7
1. Présentation du C2RMF .....	8
1.1. Statuts .....	8
1.2. Organisation .....	9
2. Bases de la fluorescence .....	11
3. Échantillons utilisés .....	13
4. Techniques .....	15
4.1. IMAGERIE SPECTRALE .....	15
4.1.1. Introduction .....	15
4.1.2. La source de lumière .....	15
4.1.3. L'appareil photo et le montage d'exposition .....	17
4.1.4. L'exposition et le traitement de photo .....	20
4.2. Spectrophotométrie .....	23
4.2.1. Introduction .....	23
4.2.2. Le montage .....	23
4.2.3. Le logiciel 'Scan Raccourci' .....	26
4.2.4. Les mesures .....	28
4.2.5. Les problèmes de ce système .....	29
4.3. Laser fluorescence .....	31
4.3.1. Introduction .....	31
4.3.2. Le montage .....	32
4.3.3. Les mesures .....	34
4.3.4. Le traitement des données .....	36

---

5. Applications aux pigments .....	39
5.1. Charte UV .....	39
5.2. Pigments ‘KREMER’ .....	42
5.3. Pigment historique .....	45
6. Résultats et discussion.....	49
7. Perspectives.....	52
Annexe 1 : Pigment ‘KREMER’ .....	53
Annexe 2 : Photo des pigments ‘KREMER’ sous UV .....	54
Annexe 3 : Exemple d’un fichier fluorescence .....	55
Annexe 4 : Max fluorescence ‘KREMER’ .....	56
Annexe 5 : Distribution de pigments ‘KREMER’ .....	57

## INTRODUCTION

L'identification matérielle des composés utilisés dans la polychromie depuis l'antiquité jusqu'à nos jours, montre l'existence fréquente de colorants rouges (de la famille des anthraquinones garance, la cochenille ou le kermès) sur lesquels se focalisera cette étude. Les analyses menées sur la collection du musée de la musique sur plusieurs de ses corpus montrent également leur emploi fréquent dans les revêtements des instruments à cordes pincées ou frottées dès le 17<sup>e</sup> siècle.

Ce stage a pour but de développer le potentiel des techniques photoniques dans l'identification en situations non invasives de certaines familles de colorants.

Les études sont traditionnellement faites par les techniques moléculaires séparatives nécessitant des prélèvements (CPG ou HPLC) ou vibrationnelles (Raman traditionnel ou SERS). Les colorants présentent des fluorescences caractéristiques sous rayonnements ultraviolets justifiant les explorations par des techniques photoniques non invasives.

Durant ce stage, on utilise en parallèle trois techniques :

- (1) L'imagerie spectrale (fluorescence et réflexion UV et visible) classiquement réalisée sur les œuvres du Patrimoine.
- (2) Spectrophotométrie (réflexion de la lumière dans l'UV et le visible).
- (3) Laser fluorescence (mesure spectrale de la fluorescence à une longueur d'onde donnée).

L'idée est de caractériser la fluorescence sous UV d'échantillons d'anthraquinone et d'appliquer ces connaissances à la reconnaissance par imagerie faite au C2RMF sur la plupart des objets.

En effet, une nouvelle charte de calibrage de l'imagerie de fluorescence UV favorise les acquisitions en paramètres maîtrisés et la comparaison fiable avec les spectrométries.

On se fixe ainsi comme objectif d'identifier les anthraquinones et de distinguer les colorants des végétaux dans le cas d'une fluorescence observée, sur échantillons d'une part et sur un corpus d'œuvres choisies d'autre part.

## REMERCIEMENTS

D'abord, je tiens tout particulièrement à remercier mon responsable de stage, **Clotilde BOUST**, pour son encadrement et suivi pendant la période de stage, qui a pris soin de me renseigner sur chaque démarche scientifique à poursuivre en développements technologiques et m'assister avec patience dans les recherches théoriques.

Je voudrais aussi remercier mes collègues **Anne MAIGRET**, **Elsa LAMBERT**, **Laurence CLIVET**, **Charlotte HOCHART**, **Anne WOHLGEMUTH**, **Marine PAGE**, **Jean-Louis BELLEC**, **Gérald PARISSÉ** et **Jérôme RUMOLO**. Nous travaillons dans un grand bureau et nous nous entendons très bien. Ils sont gentils et ils n'ont jamais hésité à répondre à mes questions.

Je remercie enfin toutes les personnes aux côtés de qui j'ai travaillé, pour leur accueil chaleureux et leur bonne humeur.

# 1. PRESENTATION DU C2RMF

## 1.1. Statuts

Le Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) est un service à compétence nationale du ministère de la Culture et de la communication une structure unique pour la préservation et l'étude du patrimoine culturel conservé par les musées de France. Il a été créé en 1999, par le rapprochement du Laboratoire de recherche des musées de France et du Service de restauration des musées de France.

Le Centre est constitué de quatre départements : recherche, restauration, conservation préventive et archives et nouvelles technologies de l'information. Il possède une double mission, celle de la recherche scientifique, notamment concernant la connaissance des matériaux constitutifs des oeuvres, et celle de la mise en oeuvre de stratégies en conservation et restauration du patrimoine des musées à l'échelle nationale. L'une et l'autre sont complémentaires.

Il constitue et diffuse une documentation sur les matériaux, les techniques et la restauration des collections. Il participe enfin au contrôle scientifique et technique de l'État en matière de conservation-restauration des collections.

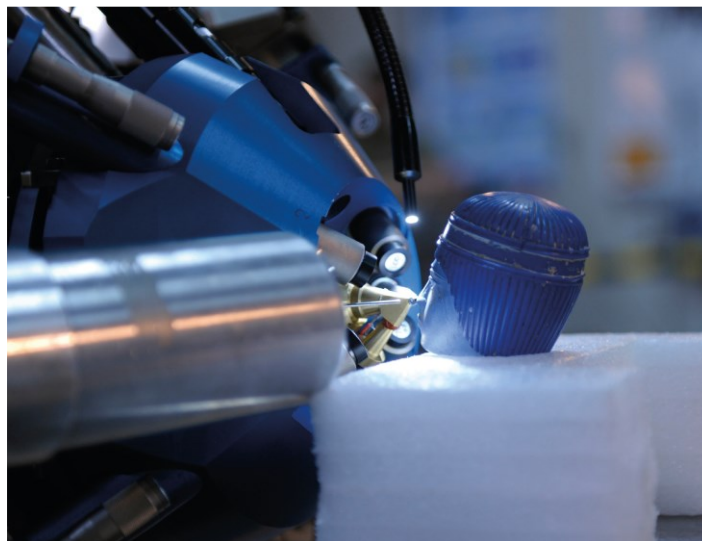


Figure 1.1.1 : Analyses sous le faisceau de particules d'AGLAÉ de la Tête féminine dite tête bleue ©C2RMF/Vanessa Fournier-Jean-Louis Bellec

## 1.2. Organisation

Le C2RMF est installé sur trois sites. Le laboratoire, d'une surface de 6500 m<sup>2</sup> situé sous le jardin des Tuileries, est doté de multiples appareils dédiés à l'examen, l'analyse et la datation du patrimoine, dont le fleuron demeure AGLAÉ, l'unique accélérateur de particules au monde consacré exclusivement au patrimoine. Les ateliers de restauration sont, quant à eux, répartis entre la Petite écurie du roi à Versailles (4500 m<sup>2</sup>) et le pavillon de Flore au Palais du Louvre (2600 m<sup>2</sup>).

Le Centre rassemble environ 150 personnes du ministère de la Culture et de la communication, auxquelles s'ajoutent des doctorants et post-doctorants.

Le Centre est constitué de quatre départements : Recherche, Restauration, Conservation préventive et Archives et nouvelles technologies de l'information. Chaque département est lui-même composé de groupes ou filières.

Le département Recherche compte cinq groupes :

- objets : métal, verre, céramique, pierre,
- peinture : peinture de chevalet, polychromie, arts graphiques,
- datation : carbone 14, thermoluminescence,
- AGLAE+ : AGLAE, microscope électronique à balayage / fluorescence X, diffraction,
- imagerie : photographie, radiographie, apparence, imagerie informatique.

Le département Restauration regroupe six filières :

- archéologie et ethnographie,
- arts décoratifs,
- art contemporain,
- peinture,
- sculpture,
- arts graphiques.

Le département Conservation préventive comprend deux filières :

- expertise en conservation préventive ;
- régie des œuvres.

Le département Archives et nouvelles technologies de l'information est recoupé en deux filières :

- archives, documentation et bibliothèque,
- nouvelles technologies de l'information.

Je travaille dans le groupe 'imagerie', un de cinq groupes du département 'Recherche'. On travaille sur la photographie, le radiographie, l'image 3D etc.



Figure 1.2.1 : Capture de l'image en infrarouge en studio de prise de vue  
©C2RMF/Vanessa Fournier-Jean-Louis Bellec

## 2. BASES DE LA FLUORESCENCE

La fluorescence est un phénomène lumineux à force d'émission spontanée. Une émission lumineuse provoquée par l'excitation d'une molécule après l'absorption d'un photon.

Dans le monde vivant, de nombreux cas de fluorescence s'observent dans la nature. Ils sont généralement visibles sous la lumière ultraviolette (UV). De tels cas sont connus entre autres, chez des champignons, des fruits comme les bananes, des végétaux contenant de la quinine etc.



Figure 2.1 : Fluorescence de la boisson gazeuse 'TONIC' sous UV



Figure 2.2 : Fluorescence de champignons sous UV

Comme le montre de la figure 2.1 et la figure 2.2, la boisson gazeuse 'TONIC' avec de la quinine et le champignon donnent une fluorescence visible sous exposition à la lumière ultraviolette.

Une molécule fluorescente possède la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer rapidement sous forme de lumière fluorescente (lumière d'émission). Une fois l'énergie du photon absorbée, la molécule se trouve alors généralement dans un état électroniquement excité, souvent un état singulet, que l'on note  $S_1$ . Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières : soit par fluorescence, soit par phosphorescence.

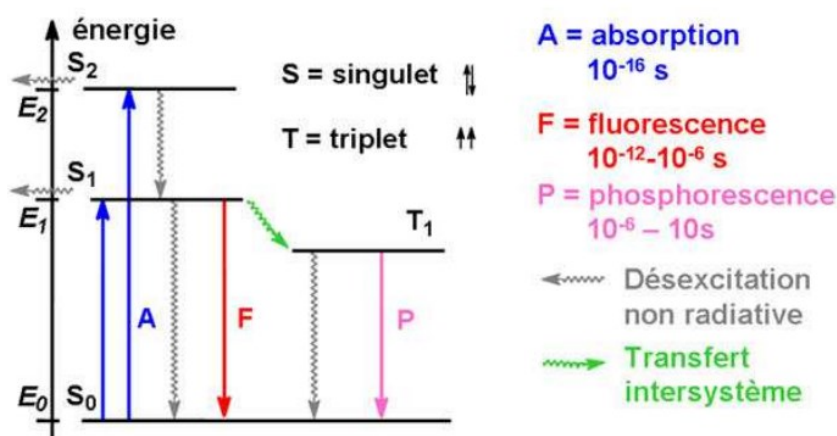


Figure 2.3 : La fluorescence et la phosphorescence

La fluorescence est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide. Cette rapidité s'explique par le fait que l'émission respecte une des règles de sélection de l'émission de photons de la mécanique quantique qui est  $\Delta S=0$ , ce qui signifie que la molécule reste dans un état singulet.

La phosphorescence quant à elle est caractérisée par une transition d'un état  $S_1$  vers un état  $T_1$  (état triplet), qui n'est pas permise par le modèle quantique, mais qui est rendue possible par le couplage spin-orbite. Cependant, la transition est plus lente à s'effectuer. Suit alors une émission de photon pour retourner à l'état fondamental.

On peut exploiter les propriétés de fluorescence d'un matériau pour tenter de l'identifier.

### 3. ÉCHANTILLONS UTILISES

On utilise une charte d'étalonnage (charte de référence) : Target-UV™, produite par UV Innovations™ (US patent : 20100321681) dans le but de confirmer les systèmes.



Figure 3.1 : Charte de référence / Target-UV™

Les échantillons qu'on utilise principalement dans ce projet sont les pigments organiques 'KREMER'. Un exemplaire d'un fichier de pigment est montré dans la figure ci-dessous :



Figure 3.2 : Pigments organiques 'KREMER'

Polytech Paris Sud

Maison de l'Ingénieur - bât 620 - Centre Scientifique d'Orsay - 91405 Orsay - France

tel : +33 (0)1 69 33 86 00 - fax : +33 (0)1 69 41 99 58 - [www.polytech.u-psud.fr](http://www.polytech.u-psud.fr)

La carte de pigment est initialement rédigée en allemand et anglais. Afin d’être plus facile pendant les mesures et l’écriture de rapport, je fais au début la traduction en français pour tous les noms de pigment.

Pigments Organiques Synthétiques /// orange /rouge					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23152	rosé Hostaperm® E	23178	orange d'IRGAZIN® DPP-RA	23179	rouge écarlate d'IRGAZIN® DPP EK
23180	rouge d'IRGAZIN® DPP BO	23181	DPP-rouge	23182	rouge rubis d'IRGAZIN® DPP-TR
23200	rouge écarlate	23202	CPT-rouge écarlate	23230	rouge permanent A
23250	rouge permanent foncée	23290	rouge permanent	23291	rouge permanent FRL.L
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23293	CPT-rouge	23402	rose QUINDO® D	23490	rouge pourpre, brunâtre
23493	rouge gubbio	23540	orange de Palitol®	23560	orange PalioGen®
23570	orange de pyranthrone	23585	or CINQUASIA®, teinte or-rouge	23600	laque de garance-alizarine clair
23610	laque de garance-alizarine foncé	23720	rouge Hostaperm®	23800	orange isoindole
numéro de couleur	nom de couleur				
23950	rouge studio				

Figure 3.3 : Pigments Organiques Synthétiques /// orange /rouge

Pigments Organiques Synthétiques /// jaune					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23300	Jaune permanent clair	23310	Jaune permanent moyen	23330	Jaune d'IRGAZIN®, verdâtre
23340	Jaune d'isoindole	23350	Jaune d'Inde imitation	23370	Jaune de pyramide, moyen
23650	Jaune brillant	23660	Jaune d'isoindole	23670	IRGAZIN® 2 RLT orange clair
23850	Jaune studio	24000	orange jaunâtre Palitol®		

Figure 3.4 : Pigments Organiques Synthétiques /// jaune

Pigments Organiques Synthétiques /// vert			
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23000	vert Heliogen®	23010	vert Heliogen® légèrement jauni

Figure 3.5 : Pigments Organiques Synthétiques /// vert

Pigments Organiques Synthétiques /// bleu / violet					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23050	bleu Heliogen®	23060	bleu Heliogen®, bleu royal	23070	bleu Heliogen®, rougissant
23080	bleu Heliogen®, PB 16	23100	bleu Indanthren®	23451	violet de dioxazine
23700	indigo thio	23710	violet CINQUASIA® RT 201D	23750	violet d'alizarine

Figure 3.6 : Pigments Organiques Synthétiques /// bleu / violet

Pigments Organiques Synthétiques /// brun / noir					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23480	Cinquasia®, châtain	23500	marron PalioGen®	24100	noir d'aniline

Figure 3.7 : Pigments Organiques Synthétiques /// brun / noir

## 4. TECHNIQUES

### 4.1. IMAGERIE SPECTRALE

#### 4.1.1. Introduction

L'imagerie spectrale est une méthode pratique pour étudier les fluorescences des matériaux.

Les matériaux sont exposés à un faisceau ultraviolet (UV), on prend la photo qui présente leurs fluorescences caractéristiques en visible.

Le point important pour cette méthode est d'éviter les lumières environnementales, toutes les mesures sont faites dans une salle noire. En plus, il faut bien choisir le filtre pour la caméra qui peut couper les lumières ultraviolettes et les lumières infrarouges, le but est de prendre la photo des fluorescences qu'en visible (400nm-760nm).

#### 4.1.2. La source de lumière

La source qu'on utilise est constituée de lampes UV du studio philipps TLD 36W / osram 36w/73. Comme montré ci-dessous, on a 6 lampes installées en parallèle dans une boîte :



Figure 4.1.2.1 : Lampes UV du studio philipps TLD 36W / osram 36w/73

Deux boîtes de lampe sont utilisées pour l'exposition. Afin de réaliser une exposition uniforme, les deux boîtes sont placées à égale distance des deux côtés de l'objet et de la caméra.

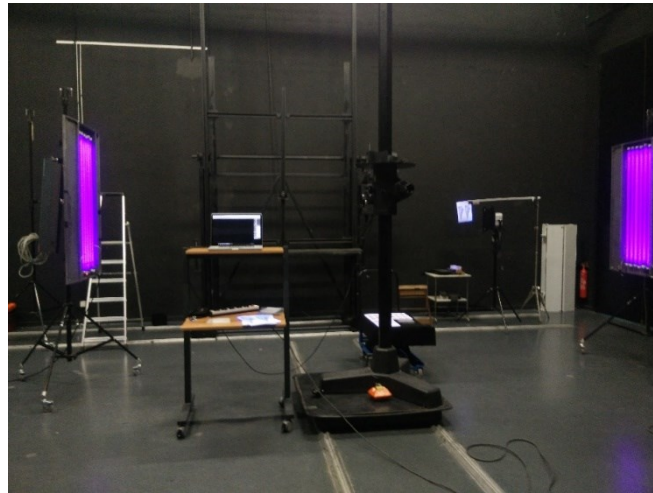


Figure 4.1.2.2 : Placement des boîtes de lampe

La courbe de spectre mesuré par le spectromètre 'Ocean Optics QE4000' est présentée par la figure 4.1.2.3, on observe que la longueur d'onde de cette source UV est 350nm-380nm avec un pic à 365nm.

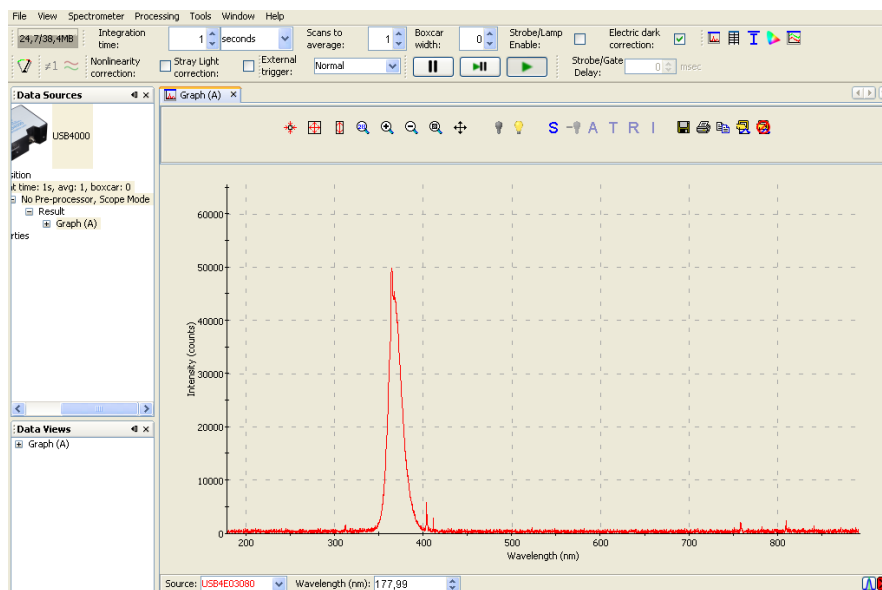


Figure 4.1.2.3 : Spectre de la source UV

### 4.1.3. L'appareil photo et le montage d'exposition

L'appareil photo qu'on utilise est un Hasselblad H4D-60, l'image et les caractéristiques principales sont présentées ci-dessous :



Figure 4.1.3.1 : Hasselblad H4D-60

Dimensions du capteur : 60.1 mégapixels  
(6708\*8956 pixels)  
Dimensions du capteur : 40.2\*53.7 mm  
Taille des pixels : 6.0  $\mu\text{m}$   
Taille d'image : Prise de vue RAW 3FR,  
compression moyenne de  
80M  
TIFF 8 bits : 180M  
Définition de couleurs : 16 bits

Figure 4.1.3.2 : Caractéristiques principales de Hasselblad H4D-60

Le Hasselblad utilisé est défiltré, le filtre anti IR devant le capteur CCD est retiré par le constructeur.

Pendant l'exposition, on installe deux filtres devant la lentille (figure 4.1.3.3). Un filtre UV est placé pour couper les lumières ultraviolettes, et un filtre IR est placé pour couper les lumières infrarouges. Ça nous permet d'obtenir une image qui n'est exposée que par la lumière visible.



Figure 4.1.3.3 : Deux filtres devant la lentille

Le montage d'exposition est présenté dans la figure 4.1.3.4. L'appareil photo est supporté par un bras métallique. Il est situé juste au-dessus de l'objet afin d'obtenir une image de la plus haute qualité.



Figure 4.1.3.4 : Montage de prise de vue

Comme le montre la figure 4.1.3.5, les 3 cartes de pigment rouge et de pigment orange sont posées sur un fond noir, et la charte de référence 'Target-UV™' est placée dans le coin inférieur droit.



Figure 4.1.3.5 : Pigments organiques 'KREMER' /// orange / rouge

#### 4.1.4. L'exposition et le traitement de photo

Pour chaque exposition, on fait les étapes ci-dessous :

- (1) Assurer que toutes les lumières d'environnement dans la salle sont éteintes et aucune lumière visible ne peut pénétrer dans la zone de travail.
- (2) Régler l'exposition manuellement. Typiquement, 30 secondes pour le temps d'exposition à f/11.
- (3) Cliquer sur la souris pour prendre la photo.
- (4) Vérifier l'admissibilité de la photo.
- (5) Allumer les lumières et ranger les objets.

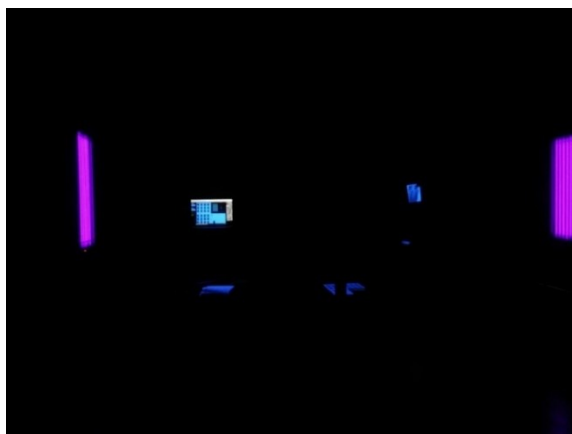


Figure 4.1.4.1 : Prise de vue sous UV dans la chambre noire



Figure 4.1.4.2 : Photo de la fluorescence des pigments orange / rouge

Le protocole de calibrage des photos de fluorescence UV est celui fournit par la charte UV innovation (site web : <http://www.uvinnovations.com/resources.html>).

En raison de la qualité des lumières et des paramètres de l'appareil photo, l'exposition et le 'white-balance' d'image d'origine ne sont peut-être pas tout à fait exacts.

Avant qu'on fasse l'analyse de la photo de fluorescence, il faut recaler le gris de la photo par Photoshop et Camera RAW.

On ouvre la photo dans Photoshop Camera raw. Ensuite on choisit 'ProPhoto RGB' comme espace de couleur, et on met 16 bits pour la définition de couleurs.

Les étapes pour recaler l'exposition et le gris (white-balance) de la photo sont présentées au-dessous :

(1) Choisir l'outil 'échantillonneur de couleur' en haut à gauche dans la fenêtre de Photoshop Camera Raw.

(2) Cliquer sur le patch gris à gauche de la charte, qui est le patch gris le plus brillant sur la charte de 'Target-UV'. On obtient les valeurs RGB et on les ajoute à la fenêtre de Photoshop Camera Raw.

(3) Régler le curseur d'exposition à gauche de la fenêtre jusqu'à ce que les valeurs RGB soient égales à 130 (50%RGB) +/- 3 unités.

(4) Bouger le curseur de température pour régler le 'white-balance' de la photo, afin de faire en sorte que toutes les valeurs RGB soient identiques et égales à 130 au maximum.

(5) Essayer de monter ou de baisser la courbe de certains couleurs, lorsque la valeur d'une couleur n'est toujours pas identique avec autres. Par exemple, si les valeurs de rouge (R) et de vert (G) sont déjà bien égales 130, mais que la valeur de bleu (B) est 100, on peut monter la courbe de bleu jusqu'à une valeur égale à 130.

La fenêtre de Photoshop Camera Raw pour caler l'exposition et le gris de la photo est présentée sur la figure 4.1.4.3.

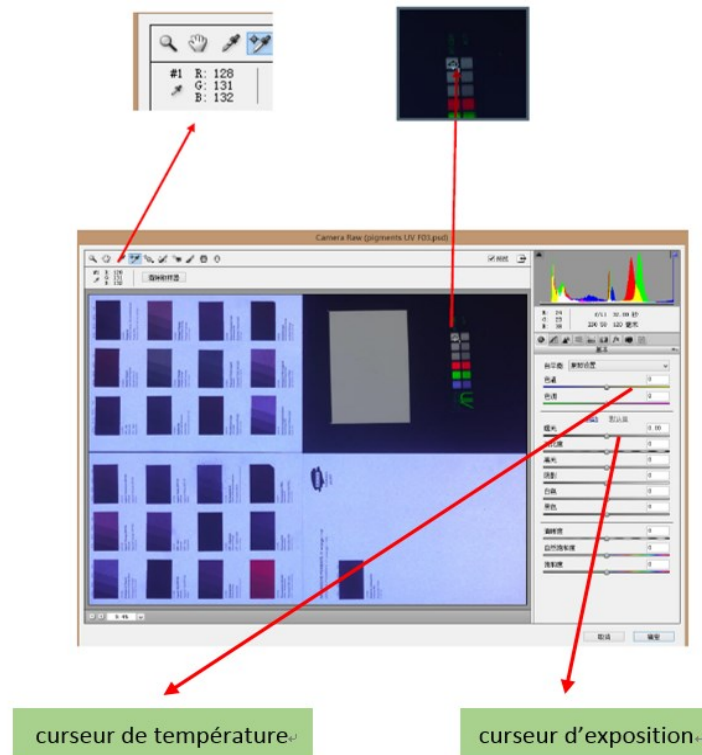


Figure 4.1.4.3 : Calibration l'exposition et le gris de la photo

Environ 25 pigments organiques 'KREMER' ont été photographiés pour enregistrer la fluorescence sous UV (annexe 2).

## 4.2. Spectrophotométrie

### 4.2.1. Introduction

En plus de la méthode de l'imagerie spectrale, la spectrophotométrie est aussi une méthode importante pour étudier les fluorescences caractéristiques des pigments.

Un faisceau de lumière ultraviolette est émis à une certaine longueur d'onde, le pigment est éclairé et il peut produire des lumières fluorescences en visible. On capture le faisceau de fluorescence et on fait l'analyse du spectre. Par caractérisation des fluorescences pour les différents pigments, on peut réaliser l'identification sans prélèvement des pigments.

En comparaison avec la méthode de l'imagerie spectrale, la spectrophotométrie est plus précise, en plus elle est moins affectée par l'environnement.

### 4.2.2. Le montage

Les mesures de spectrophotométrie sont réalisées dans les locaux de Chimie ParisTech, notre collaborateur pour ce projet. On utilise la machine de fluorescence spectrophotométrie 'Cray Eclipse<sup>TM</sup>' pour les mesures.



Figure 4.2.2.1 : Montage expérimental pour la spectrophotométrie ‘Cray Eclipse™’

La photo de la machine est présentée dans la figure 4.2.2.1. La machine permet d’émettre le faisceau UV et de capturer le faisceau de fluorescence en visible. Le logiciel relatif nous aide à tracer la courbe de spectre sur l’écran. On remarque la partie ronde verte à gauche, c’est le boîtier optique pour mettre l’échantillon à mesurer.

Avant les mesures, on fait la préparation d’échantillon. Comme montré au-dessous, la taille de tous les échantillons doit correspondre à la fixation. Par exemple, on coupe l’exemplaire de pigment en petites cartes carrées. L’échantillon est bien placé dans la fente de fixation, il faut serrer le bouton d’argent dans le coin inférieur gauche.

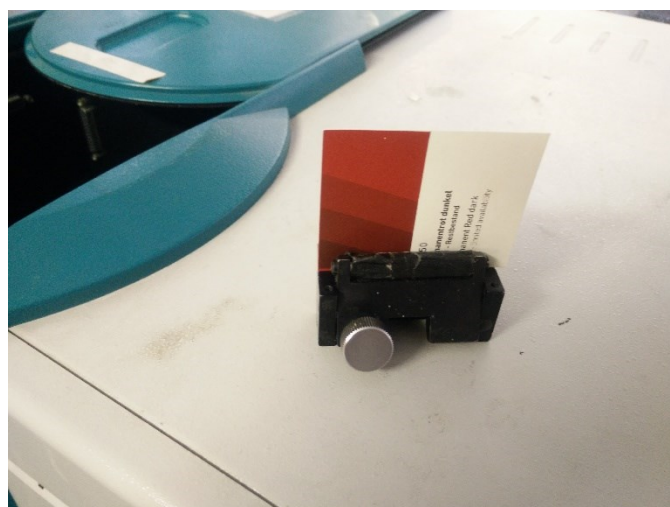


Figure 4.2.2.2 : Préparation d’échantillon

Après préparation d'échantillon, on installe l'échantillon au centre du boîtier optique. Sur la figure 4.2.2.3, on peut observer deux fenêtres optiques dans la paroi du boîtier. La fenêtre à droite de l'échantillon est pour émettre le faisceau UV, et la fenêtre devant l'échantillon est pour capturer le faisceau de fluorescence. C'est important d'ajuster la position de l'échantillon afin d'obtenir un bon chemin optique, autrement dit, l'échantillon est bien éclairé et la fenêtre peut bien capturer le faisceau de fluorescence.



Figure 4.2.2.3 : Installation de l'échantillon

### 4.2.3. Le logiciel 'Scan Raccourci'

Toutes les mesures sont réalisées par la machine de fluorescence spectrophotométrie 'Cray Eclipse™'.

Cette machine est contrôlée par un logiciel dédié qui s'appelle 'Scan Raccourci'. En plus, tous les résultats sont affichés à l'écran du logiciel. La fenêtre du logiciel est présentée dans la figure au-dessous :

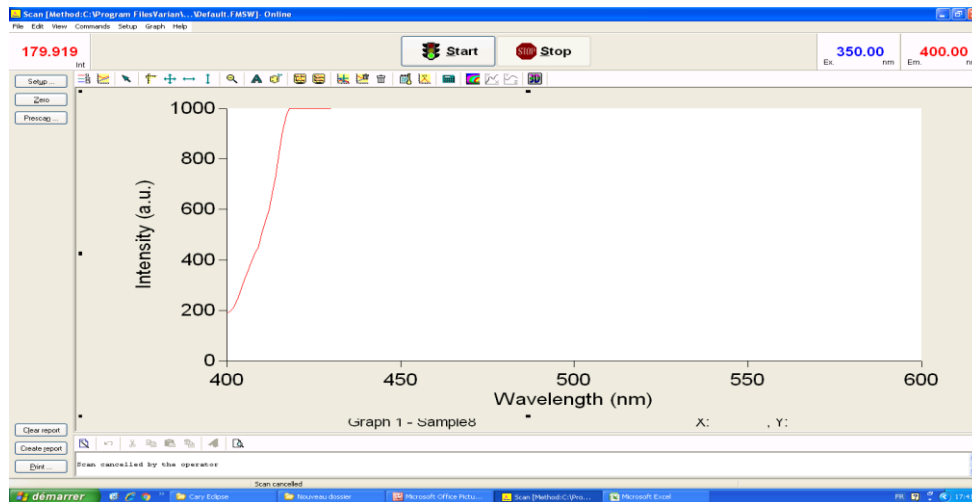


Figure 4.2.3.1 : fenêtre de travail du logiciel 'Scan Raccourci'

L'axe horizontal représente la longueur d'onde de la lumière, l'axe vertical représente l'intensité de la lumière. La fenêtre flottante en haut à gauche avec un nombre rouge dedans représente la valeur d'intensité pour une certaine longueur d'onde.

Les deux boutons 'start' et 'stop' se trouvent en haut de la fenêtre, on clique 'start' pour commencer à tracer une courbe de spectre, et on peut l'arrêter en cliquant 'stop'. Après chaque mesure, le schéma de courbe peut être enregistré avec un clic droit de la souris.

C'est important de régler les paramètres de mesure. Pour la série des mesures de spectrophotométrie ci-après, on choisit le mode de mesure 'Emission'. L'échantillon est éclairé par un faisceau UV à une certaine longueur d'onde, et on scanne le faisceau de fluorescence dans la bande visible.

La fenêtre 'setup' est présentée dans la figure 4.2.3.2 et la figure 4.2.3.3.

Dans le premier onglet 'Cary', on clique 'Emission' comme le mode de scanner. Le 'X Mode' présente l'unité de longueur d'onde. Le 'Excitation' présente la longueur d'onde du faisceau émis. Le 'start' et le 'stop' présentent la bande à capturer pour analyser.

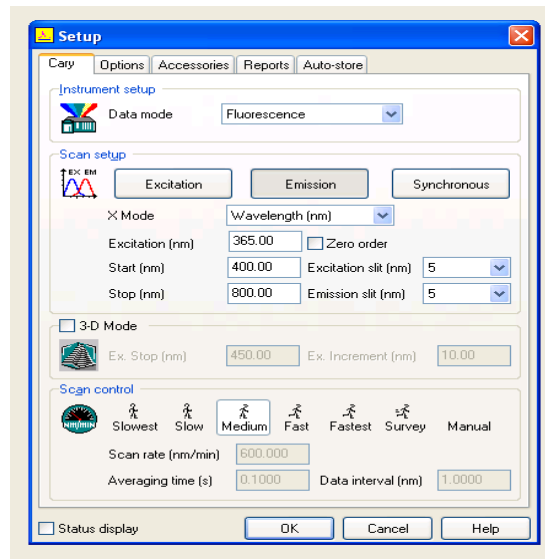


Figure 4.2.3.2 : Fenêtre de 'setup' / 'Cary'

Dans le deuxième onglet 'Options', on remarque les petites fenêtres 'Excitation Filter' et 'Emission Filter'. Le filtre 'Excitation Filter' est entre la source et l'échantillon, le but est d'éviter les bruits dans la source. Le filtre 'Emission Filter' est entre l'échantillon et le capteur, il coupe les lumières qui sont hors de la bande à analyser.

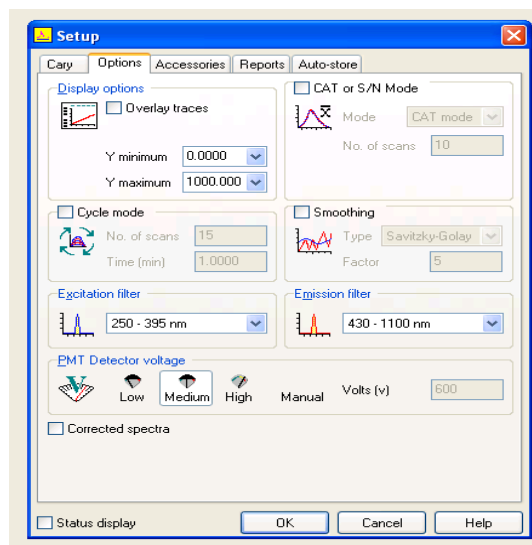


Figure 4.2.3.3 : Fenêtre de 'setup' / 'Options'

#### 4.2.4. Les mesures

La série des mesures de spectrophotométrie est réalisée dans le mode 'Emission'. La longueur d'onde de la source UV est 365nm, et la bande à capturer est entre 400nm et 800nm. Autrement dit, l'échantillon est éclairé par les lumières UV, et la fluorescence produite est analysée en spectre visible.

Le filtre 'Excitation Filter' est réglé entre 250nm-395nm, il permet d'éviter les lumières visibles dans la source. Le filtre 'Emission Filter' est réglé entre 430nm-1100nm, il ne laisse passer que les lumières visibles, et il coupe le faisceau UV réfléchi sur le capteur.

Au début, on fait les mesures avec la charte de référence 'Target-UV™'. Le but est de vérifier les fonctionnalités de la machine et du logiciel.



Figure 4.2.4.1 : Charte de référence / Target-UV™

Les spectres des fluorescences sont présentés ci-dessous :

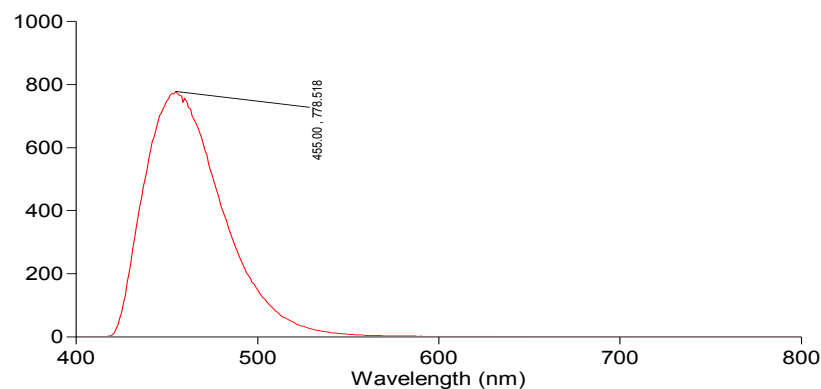


Figure 4.2.4.2 : Spectre de bleu

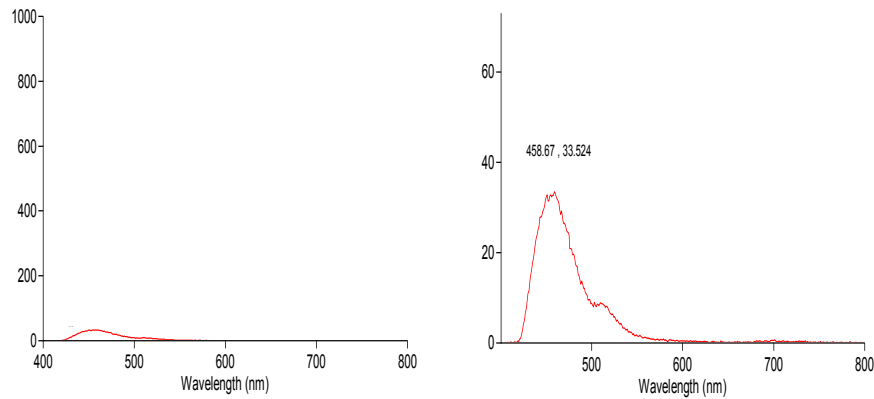


Figure 4.2.4.3 : Spectre de vert

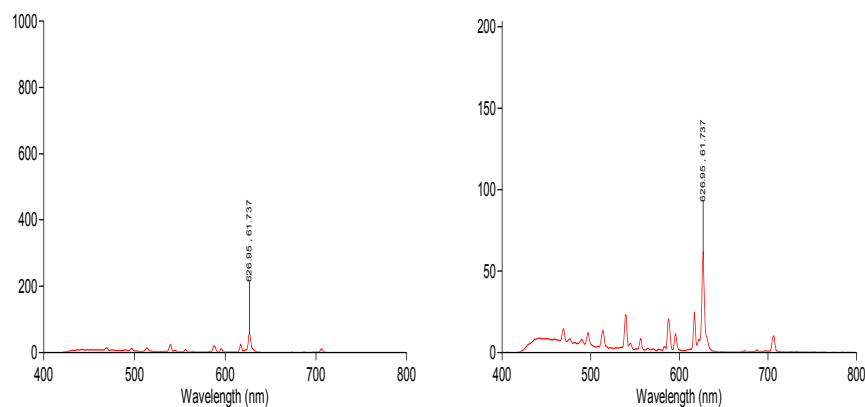


Figure 4.2.4.4 : Spectre de rouge

#### 4.2.5. Les problèmes de ce système

L'intensité de la source dans la machine de fluorescence spectrophotométrie 'Cray Eclipse™' ne peut pas changer. Ça pose un problème sur l'intensité du signal de fluorescence reçu.

Si l'échantillon est très enclin à fluorescer, par exemple, le pigment 'Laque de garance-alizarine foncé (23610)', la valeur d'intensité maximum de fluorescence dépasse la plage de mesure du capteur du système. Comme le montre la figure ci-dessous, la courbe de spectre est coupée à une valeur maximum.

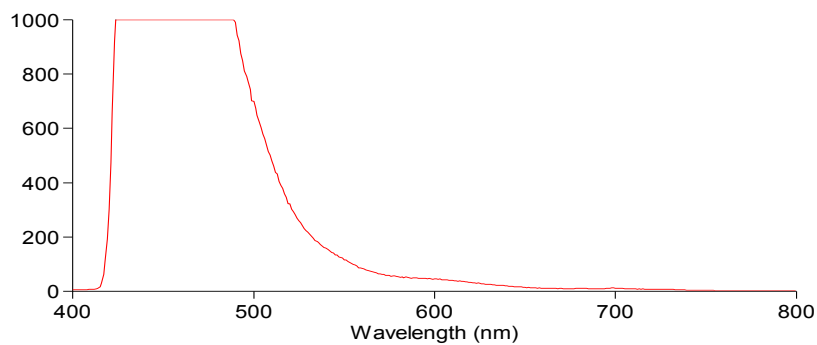


Figure 4.2.5.1 : Spectre de fluorescence du pigment 'Laque de garance-alizarine foncé (23610)'

Et si l'échantillon est peu sensible, la valeur d'intensité de fluorescence est petite et bruitée.

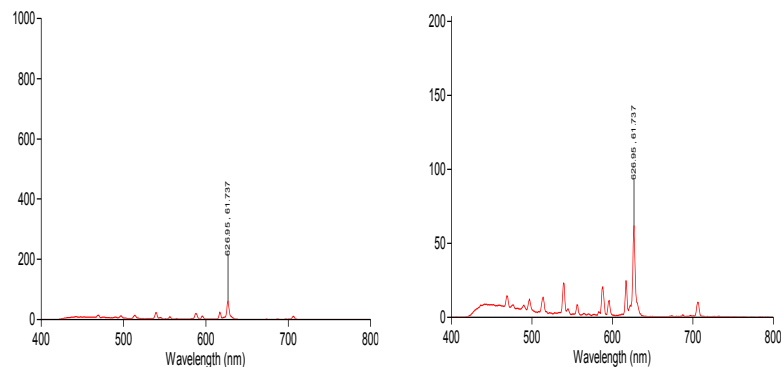


Figure 4.2.5.2 : Spectre de rouge

En conclusion, ce n'est pas un système correct pour nos mesures dans le but d'étudier les fluorescences caractéristiques pour une série de pigments rouges.

On va chercher un système qui permette de régler l'intensité de la source UV, afin d'obtenir un résultat exploitable pour chaque échantillon.

## 4.3. Laser fluorescence

*Cette partie de travail est effectuée avec l'aide et l'orientation de Monsieur Didier Gourier, qui est responsable de l'équipe «Physicochimie des Matériaux Témoins de l'Histoire» de l'Institut de Recherche de Chimie-Paris, en partenariat avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF).*

*Les mesures sont réalisées dans les locaux de Chimie ParisTech, avec la formation de Monsieur Aschehoug Patrick, qui est l'ingénieur d'étude en l'Équipe MPOE «Matériaux pour la Photonique et l'Opto-Électronique» de l'Institut de Recherche de Chimie-Paris.*

### 4.3.1. Introduction

Le 'laser fluorescence' est un système d'optique expérimental développé par le groupe optique de l'école Chimie Paris. Il est composé de plusieurs parties : le laser YAG, le chemin optique, le capteur et la partie informatique. Toutes les mesures sont faites sur cette plate-forme, avec la source de laser UV.

Le faisceau d'excitation est du laser UV monofréquence, la longueur d'onde est de 225nm à 395nm, par intervalle de 10nm. L'échantillon de pigment est posé dans le chemin d'optique et il est éclairé par le laser UV, son émission de fluorescence est capturée chaque fois par le système.

Chaque pigment subit 18 mesures avec excitations différentes (225nm, 235nm, 245nm...). Toutes les données de mesure sont posées ensemble, 'Matlab' est utilisé afin d'aider à traiter les données. A la fin, on peut obtenir les courbes de spectre de fluorescence en excitation et en émission, ainsi que les images de spectre (2D et 3D). cela nous aide à étudier les fluorescences caractéristiques et à identifier les pigments.

### 4.3.2. Le montage

Le système 'laser fluorescence' est dans les locaux de Chimie ParisTech. La source est un laser YAG, qui est un des lasers solides typiques. On peut changer la longueur d'onde de laser émise par le contrôleur. Cela permet d'obtenir un faisceau du laser avec la longueur d'onde de 225nm à 395nm, par intervalles de 10nm, pour l'excitation de fluorescence d'échantillon pigment.



Figure 4.3.2.1 : Laser YAG

La plate-forme d'optique est un chemin optique servant à relier la source laser UV et le capteur du signal.

Sur la figure au-dessous, l'exemplaire de pigment coupé en petit carré est posé dans le chemin d'optique. Pendant chaque mesure, on peut tourner les 3 vis du banc optique pour bien régler la place et la hauteur l'échantillon pigment.

Deux lentilles connexes sont installées après le pigment pour focaliser le faisceau d'émission jusqu'au capteur. Un filtre passe-haut (395nm) est placé devant la fenêtre du capteur, il peut éviter la lumière UV d'entrer dans le capteur. La vis sur la fenêtre du capteur permet d'adapter la taille pour la fente de la fenêtre, le but est de contrôler l'intensité de lumière détectée par le capteur.

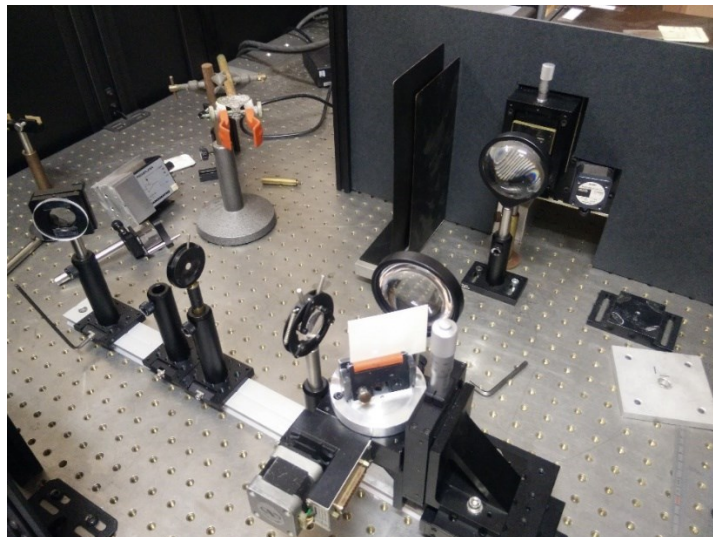


Figure 4.3.2.2 : Chemin optique

Le capteur envoie les informations à l'ordinateur, et puis on peut observer la courbe du spectre de fluorescence sur l'écran.

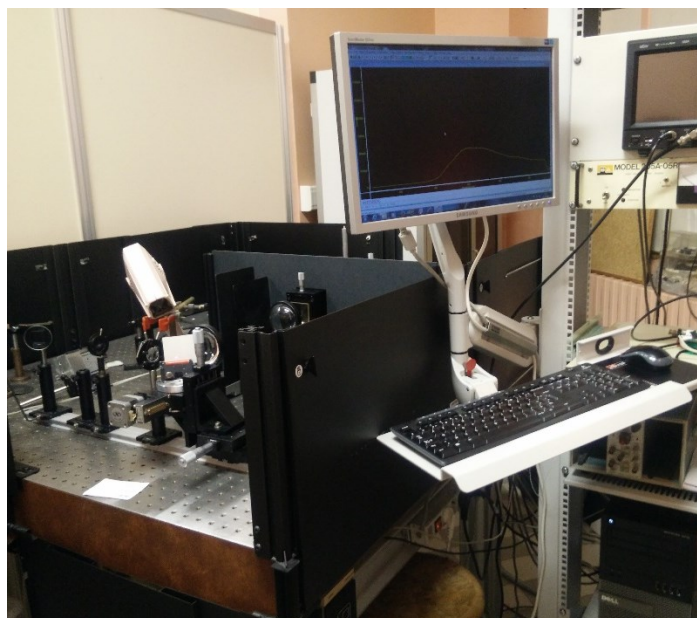


Figure 4.3.2.3 : Système d'informatique

Avant les mesures des échantillons pigments, il faut détecter les lumières des bruits environnants. Les données des bruits sont gardées et elles sont déduites pendant chaque mesure automatiquement.

Après chaque mesure, on transforme les données au format 'ASCII' par le logiciel dédié. Ça nous permet de mélanger, comparer et traiter les spectres de fluorescence pour distinguer les pigments plus facilement.

### 4.3.3. Les mesures

Chaque mesure donne l'information du spectre de fluorescence pour un certain pigment à une certaine longueur d'onde d'excitation. On met les données dans un tableau 'Excel', et la courbe de spectre est comme le montre ci-dessous :

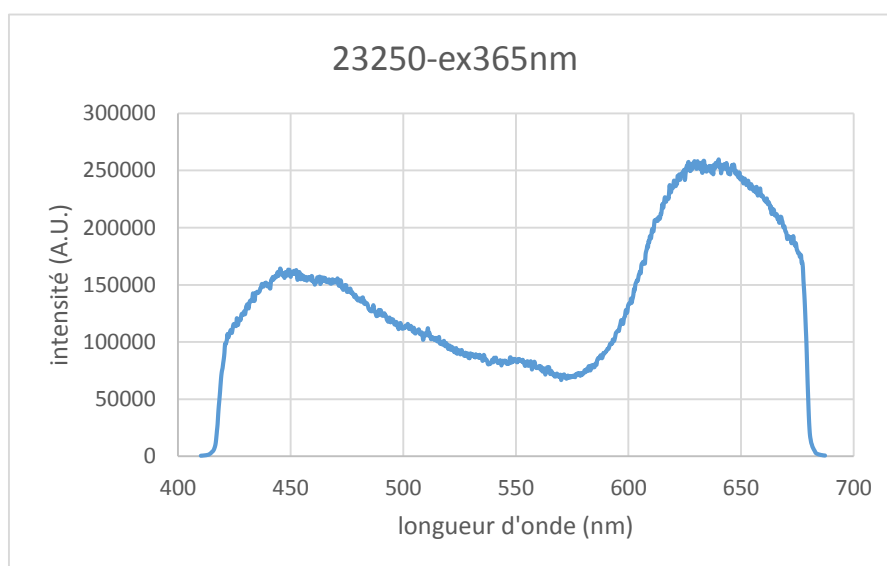


Figure 4.3.3.1 : Spectre de fluorescence du pigment 'rouge permanent foncé' (23250) en excitation UV 365nm

On fait 18 mesures pour chaque pigment avec une série d'excitations avec les longueurs de 225nm à 395nm, par intervalle de 10nm. La mesure pour l'émission de fluorescence est entre 400nm et 700nm, qui correspond l'intervalle visible.

Afin de trouver la zone de fluorescence qui est la plus intense et puis étudier les fluorescences caractéristiques, on assemble toutes les données des 18 mesures (225nm, 235nm, 245nm...395nm) dans un tableau 'Excel'. Tous les traitements des données sont en base de ce tableau.

Par exemple, le tableau pour le pigment 'rouge permanent foncée' (23250) est présenté dans la figure. La première ligne du tableau présente les longueurs d'onde d'excitation, et la première colonne présente les longueurs d'onde d'émission. Toutes les autres valeurs au centre du tableau sont les intensités de lumière fluorescence.

	A	B	C	D	E	F	G	H	
1		225	235	245	255	265	275	285	
2	410.097	236.7	265.7	316.7	295.7	280.7	298.7	236.7	
3	410.373	251.4	262.4	346.4	317.4	298.4	328.4	256.4	•••••
4	410.649	238.8	286.8	358.8	339.8	295.8	353.8	285.8	
5	410.925	302.45	327.45	389.45	368.45	319.45	353.45	266.45	
6	411.201	292.6	344.6	458.6	381.6	365.6	383.6	333.6	•••••
7	411.477	270.25	342.25	461.25	411.25	344.25	392.25	312.25	
8	411.753	291.75	388.75	452.75	434.75	377.75	391.75	351.75	•••••
9	412.029	293.95	366.95	486.95	445.95	385.95	405.95	315.95	
10	412.305	322.75	378.75	517.75	487.75	449.75	477.75	322.75	
11	412.581	326.45	420.45	572.45	478.45	473.45	486.45	375.45	
12	412.856	395.9	461.9	912.9	536.9	508.9	591.9	407.9	
13	413.132	403.7	505.7	861.7	580.7	540.7	589.7	448.7	
14	413.408	441.9	550.9	798.9	659.9	582.9	645.9	487.9	
15	413.684	474.7	587.7	805.7	748.7	619.7	719.7	538.7	
16	413.96	573.7	729.7	1046.7	865.7	788.7	879.7	615.7	
17	414.236	641.2	833.2	1174.2	1030.2	1007.2	1012.2	677.2	
18	414.512	721.6	948.6	1348.6	1133.6	1040.6	1190.6	822.6	
19	414.787	860.75	1152.8	1665.7	1419.8	1213.8	1351.8	898.75	
20	415.063	1027	1414	1906	1607	1415	1603	1062	
21	415.339	1182.8	1474.8	2211.8	1904.8	1689.8	1871.8	1195.8	
22	415.615	1301.3	1655.3	2338.3	2187.3	1778.3	2110.3	1453.3	

Figure 4.3.3.2 : Tableau des données de spectre de fluorescence pour pigment 'rouge permanent foncée' (23250)

Il n'y a pas de grandeur en l'intensité, tous les résultats des mesures ne sont pas quantitatifs.

#### 4.3.4. Le traitement des données

Afin de mieux présenter les fluorescences caractéristiques pour chaque pigment, j'écris un code sur 'Matlab' pour obtenir les images de spectre.

```
close all
clear all

data_in = xlsread('vert 3D.xlsx');
x = data_in(2:end,1);
y = data_in(1,2:end)';

data = data_in(2:end,2:end);
figure;
% surf(y,x,data);

pcolor(y,x,data)
shading interp
xlabel('excitation (nm)', 'rotation', 0);
ylabel('emission (nm)', 'rotation', 90);

% can use functions as: title, xlabel, ylabel
```

Figure 4.3.4.1 : Code de programme sur 'Matlab'

Dans la troisième ligne de code, '23250 3D.xlsx' est le nom du tableau ce qu'on veut ouvrir. La phase 'surf (y,x,data)' est pour obtenir l'image de spectre en 3D, et la phase 'pcolor(y,x,data)' est pour obtenir une image de spectre en 2D. On peut ajouter le titre du tableau ou le nom d'axe par les fonctions 'title', 'xlabel' et 'ylabel'.

Le point très important, c'est qu'on doit toujours mettre le tableau 'Excel' utilisé par le code dans le même dossier avec le programme en format '.m'. Sinon le programme ne peut pas trouver les données de spectre fluorescence.

Par exemple, pour obtenir l'image 3D pour le pigment 'rouge permanent foncé' (23250), il faut poser le tableau '23250 3D.xlsx' dans le même dossier que le programme 'plot.m' et remplir dans la parenthèse comme 'data\_in = xlsread('23250 3D.xlsx')'. Ensuite on clique 'run' dans la fenêtre de 'Matlab', on obtient l'image 3D de spectre fluorescence.

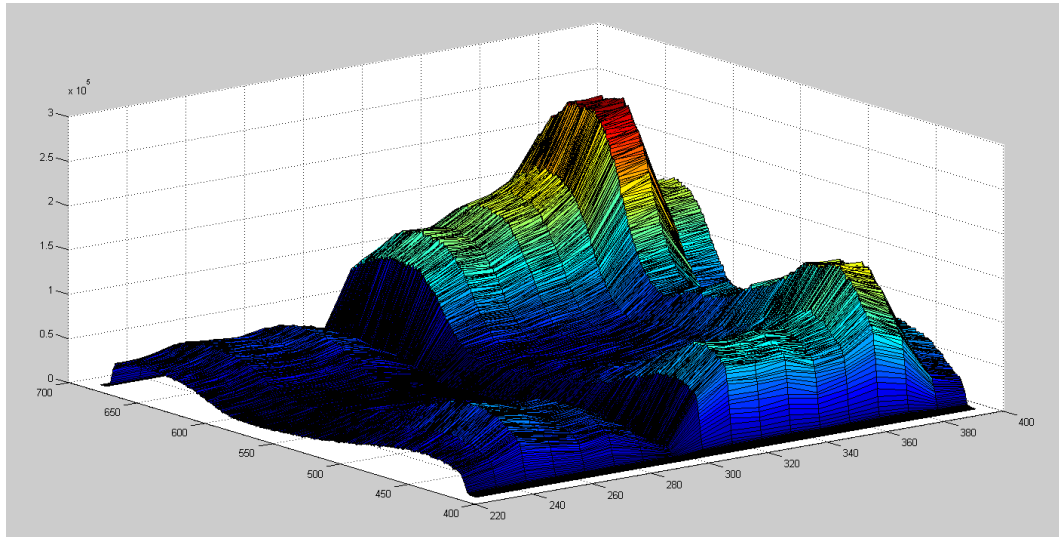


Figure 4.3.4.2 : Image 3D du spectre de fluorescence pour pigment 'rouge permanent foncé' (23250)

Comme le montre la figure 4.3.4.2, l'axe en bas à droite (200nm-400nm) présente les longueurs d'onde d'excitation laser UV, l'axe en bas à gauche (400nm-700nm) présente les longueurs d'onde d'émission fluorescence en visible. La surface de la figure est comme une montagne, la couleur plus rouge présente l'intensité plus haute et la couleur plus bleu présente l'intensité plus faible.

Pour obtenir l'image 2D de ce pigment, on fait 'comment' sur la phase 'surf (y,x,data)', et on fait 'uncomment' sur les phases 'pcolor(y,x,data)' et 'shading interp'.

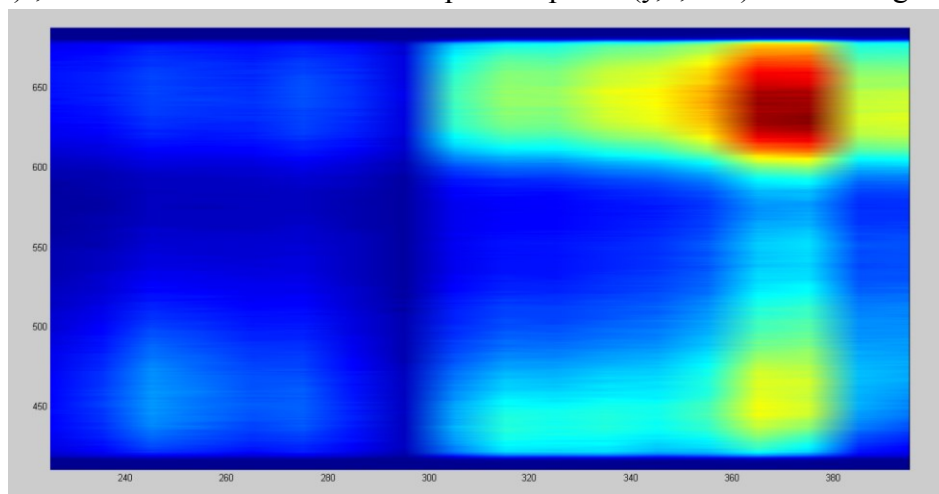


Figure 4.3.4.3 : Image 2D de spectre fluorescence pour pigment 'rouge permanent foncé' (23250)

Dans la figure 2D, l'axe horizontal (200nm-400nm) présente les longueurs d'onde d'excitation laser UV, et l'axe vertical (400nm-700nm) présente les longueurs d'onde d'émission fluorescence en visible. Pour l'image 3D, le changement de couleur présente le haut et le bas d'intensité. Le rouge signifie l'intensité plus haute et le bleu signifie l'intensité plus faible.

En comparaison avec l'image 3D, l'image 2D est plus exacte pour trouver la zone de fluorescence plus intensive. C'est parce qu'on a souvent une erreur visuelle quand une figure est présentée en 3D.

On peut voir sur l'image 4.3.4.3 que le pigment '23250' émet le plus de fluorescence pour des émissions entre 360nm et 380nm et crée de la lumière visible dont le pic maximal est vers 630nm.

On a ainsi une image caractéristique de la fluorescence de l'UV vers le visible de chacun des 25 pigments.

## 5. APPLICATIONS AUX PIGMENTS

### 5.1. Charte UV

La photo de la charte de référence 'Target-UV™' en faisceau ultraviolet est présentée dans la figure 5.1.1. La longueur d'onde de lumière ultraviolette est autour 365nm (350nm-380nm), le spectre de la source est comme montré la figure 4.1.2.3.

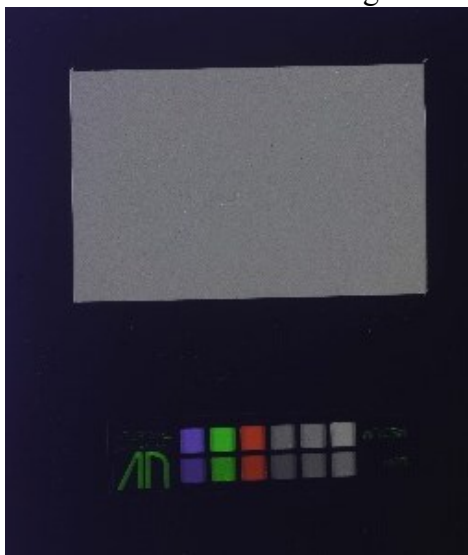


Figure 5.1.1 : Charte de référence / Target-UV™ en UV

Par la méthode 'Laser Fluorescence', on obtient les courbes de spectre pour cette charte UV.

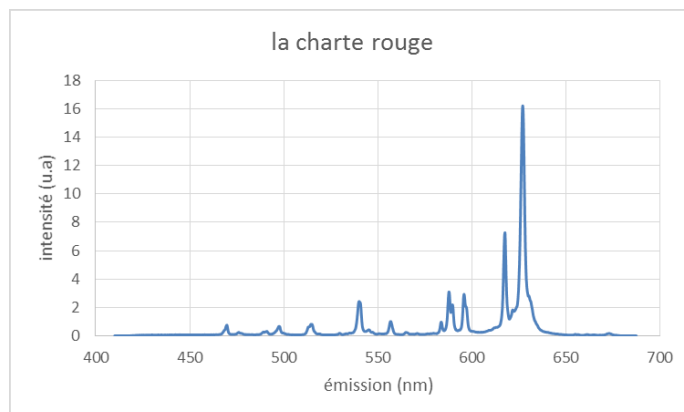


Figure 5.1.2 : Spectre d'émission pour la charte rouge en l'excitation 365nm

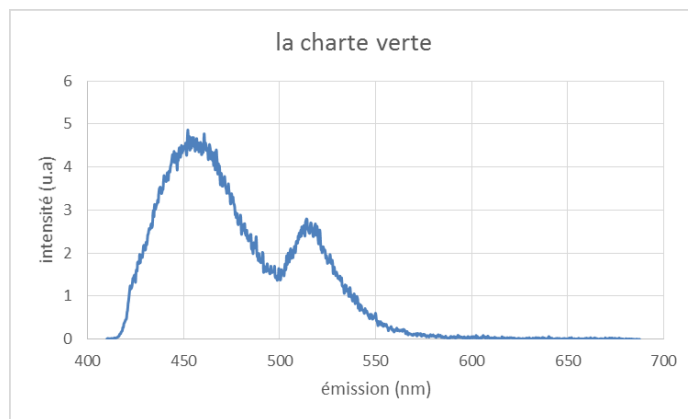


Figure 5.1.3 : Spectre d'émission pour la charte verte en l'excitation 365nm

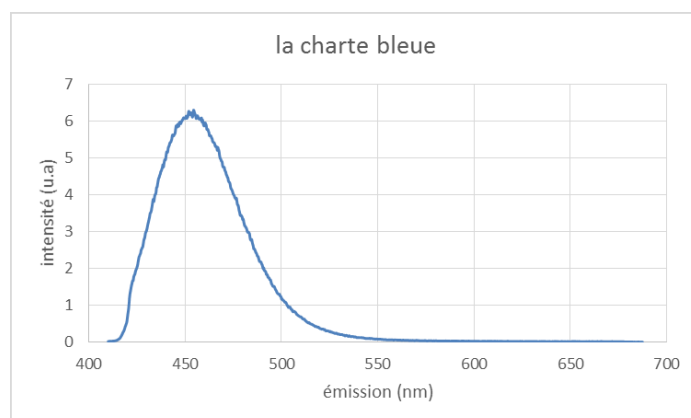


Figure 5.1.4 : Spectre d'émission pour la charte bleue en l'excitation 365nm

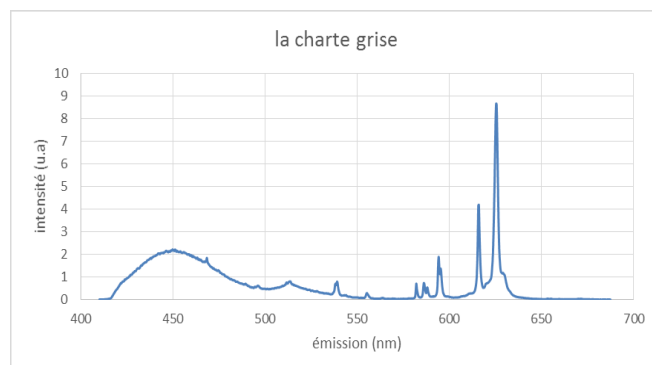


Figure 5.1.5 : Spectre d'émission pour la charte grise en l'excitation 365nm

On peut aussi traiter les images de spectre de fluorescence par le programme (figure 4.3.4.1) dans 'Matlab'.

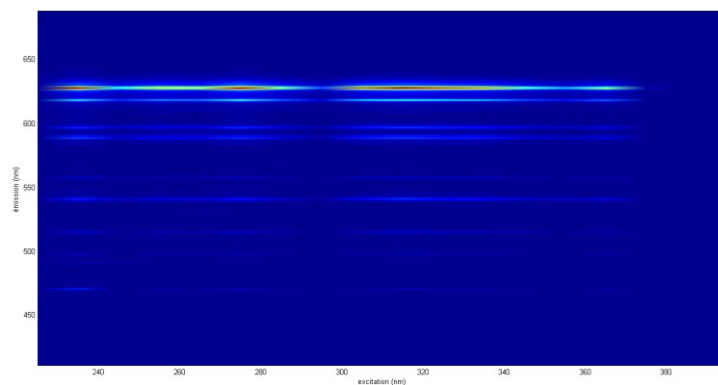


Figure 5.1.6 : Image de spectre de fluorescence pour la charte rouge

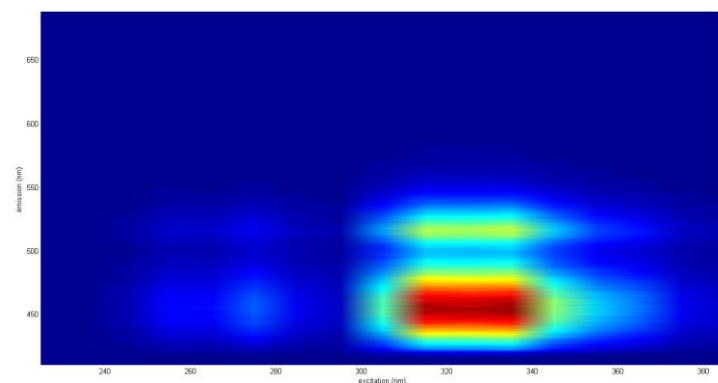


Figure 5.1.7 : Image de spectre de fluorescence pour la charte verte

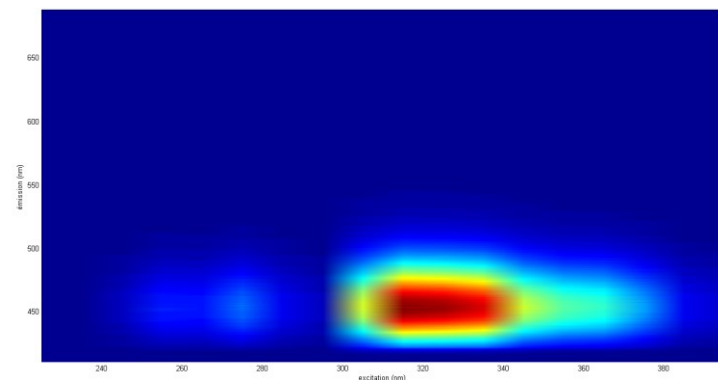


Figure 5.1.8 : Image de spectre de fluorescence pour la charte bleue

## 5.2. Pigments 'KREMER'

Pendant ce stage, les applications principales de la méthode imagerie et de la méthode 'laser fluorescence' sont les mesures de fluorescence en UV pour les pigments organiques 'KREMER'.

La photo de fluorescence pour les pigments 'Organiques Synthétiques /// orange /rouge' est montré dans la figure 5.2.1.

Afin d'indiquer chaque pigment, on lui donne une coordonnée par rapport à la ligne, la colonne et la page. Par exemple, le pigment (1, 1, 1) représente le pigment au coin supérieur gauche, qui est dans la première ligne, la première colonne et la première page.

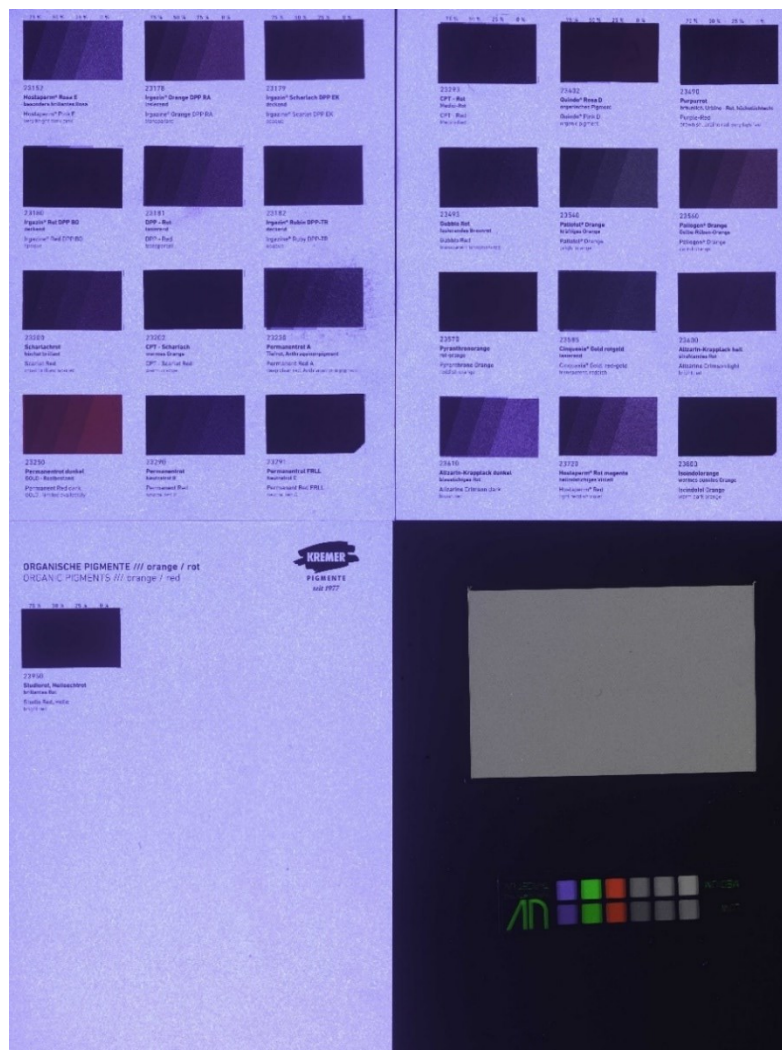


Figure 5.2.1 : Résultat de photo fluorescence

Polytech Paris Sud

Maison de l'Ingénieur - bât 620 - Centre Scientifique d'Orsay - 91405 Orsay - France

tel : +33 (0)1 69 33 86 00 - fax : +33 (0)1 69 41 99 58 - [www.polytech.u-psud.fr](http://www.polytech.u-psud.fr)

Les pigments (1, 1, 1), (4, 1, 1), (4, 1, 2), (4, 2, 2) ont une fluorescence forte.  
Les pigments (1, 2, 1), (2, 2, 1), (3, 1, 1), (3, 3, 1), (4, 2, 1), (2, 2, 2), (2, 3, 2) ont une fluorescence faible.

Pour chaque pigment, on fait l'image du spectre de fluorescence. L'image de spectre du pigment '23152' est montrée dans la figure 5.2.2. L'axe horizontal présente la longueur d'onde d'excitation UV et l'axe vertical présente la longueur d'onde d'émission en visible. Le rouge signifie l'intensité plus haute et le bleu signifie l'intensité plus faible.

On peut observer que le point maximum dans l'image est en l'excitation 375nm et l'émission 437nm. Les courbes de spectre à ce point sont montées dans la figure.

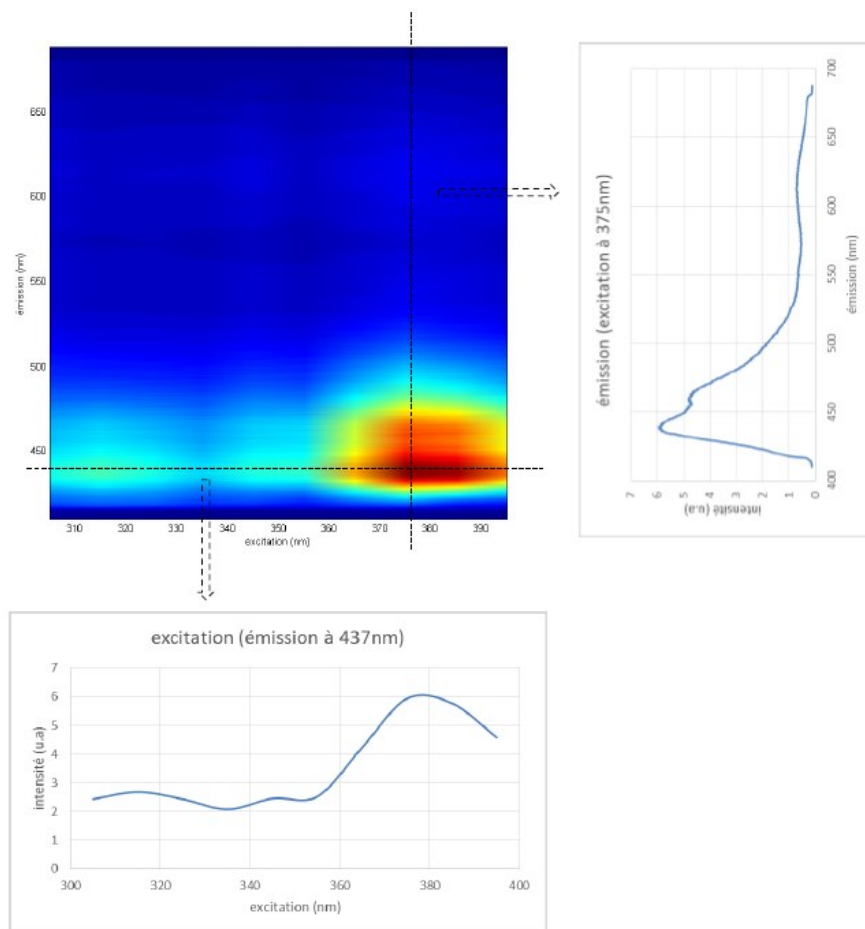


Figure 5.2.2 : image de spectre de fluorescence pour le pigment '23152'

La longueur d'onde de la lampe UV au C2RMF est autour du 365nm. Afin de mieux comparer avec la fluorescence dans la photo, on trace aussi la courbe de spectre en l'excitation 365nm.

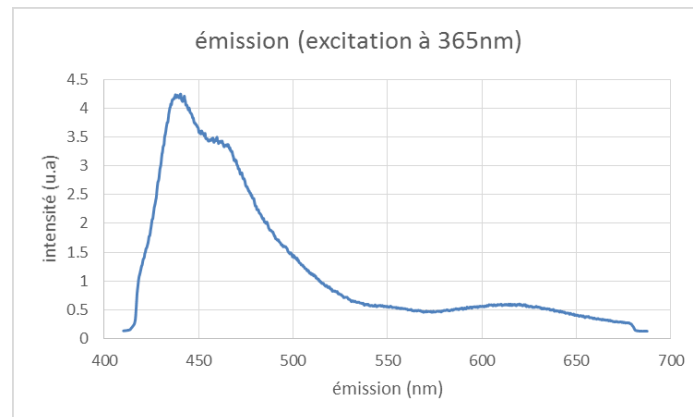


Figure 5.2.3 : Spectre en l'excitation 365nm pour le pigment '23152'

Comme montré la figure 5.2.3, le spectre de fluorescence en l'excitation 365nm est dans la bande bleue. Ce résultat est conforme à la photo de fluorescence.

Après les mesures de 'laser fluorescence', on fait un fichier de fluorescence pour chaque pigment. Le fichier est montré dans l'annexe 2.

### 5.3. Pigment historique

Après les mesures pour la série de pigment 'KREMER', on fait une mesure pour un pigment rouge historique. Il existe depuis longtemps, il est utilisé dans les peintures anciennes. Pour exprimer et écrire clairement, on l'appelle 'pigment H' dans le texte suivant. Comme le montre la figure 5.3.1, le pigment H est en poudre rouge dans la boîte.



Figure 5.3.1 : Pigment rouge historique

Pour étudier les caractéristiques de fluorescence du pigment H, on fait une photo en faisceau ultraviolette. La montagne et la source de lumière sont identiques aux mesures des pigments 'KREMER'.

On place les poudres du pigment H dans un petit plateau métallique (figure 5.3.2). La charte de référence 'Target-UV™' est posée à côté, c'est dans le but de recalibrer le gris de la photo UV.



Figure 5.3.2 : Montage pour l'imagerie

L'exposition est aussi comme les mesures avant, on met 30 seconds pour le temps d'exposition à f/11. Après avoir recalé le gris (white-balance), l'image est présentée ci-dessous :

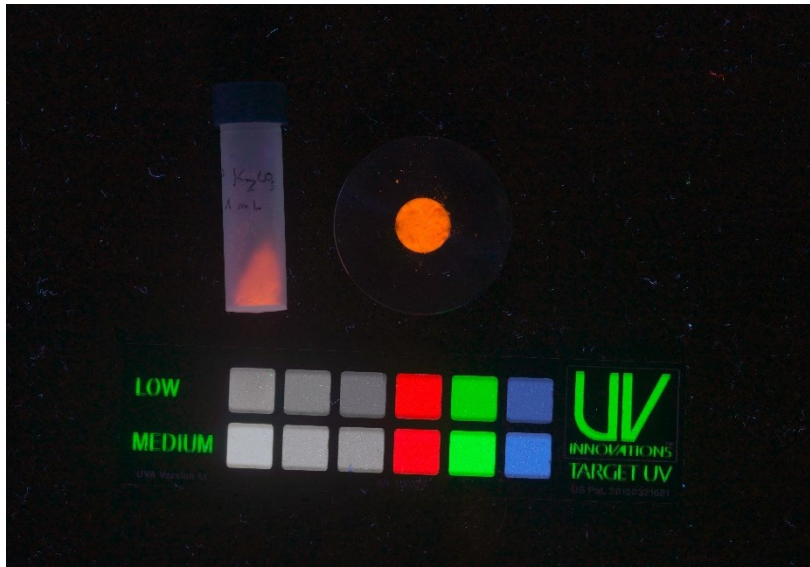


Figure 5.3.3 : Photo de fluorescence du pigment H

On peut observer que le pigment H émet un faisceau de fluorescence clair. La couleur de fluorescence est orange.

Afin d'obtenir la courbe et l'image de spectre du pigment H, on fait les mesures avec le laser UV à Chimie Paris. On utilise une fixation métallique pour tenir les poudres du pigment H.



Figure 5.3.4 : Fixation métallique

On met les poudres du pigment H en dessus de fixation, on lisse la surface des poudres pour réfléchir mieux le faisceau d'optique.



Figure 5.3.5 : Préparation d'échantillon

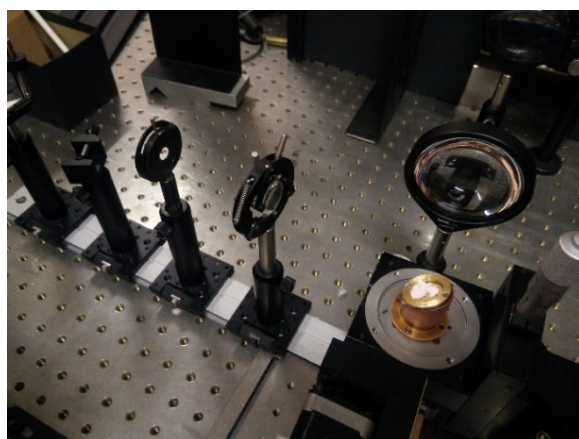


Figure 5.3.6 : Chemin optique

Comme les mesures des pigments 'KREMER', on fait 18 mesures pour le pigment H avec une série d'excitations avec les longueurs de 225nm à 395nm, par intervalle de 10nm. Le domaine spectre à mesurer pour l'émission de fluorescence est entre 400nm et 700nm.

L'image du spectre pour le pigment H est comme montré dans la figure 5.3.7. On peut trouver que la bande de spectre de fluorescence est 550nm-600nm, qui est la bande d'orange. Il est conforme à la couleur présentée dans la photo de fluorescence (figure 5.3.3).

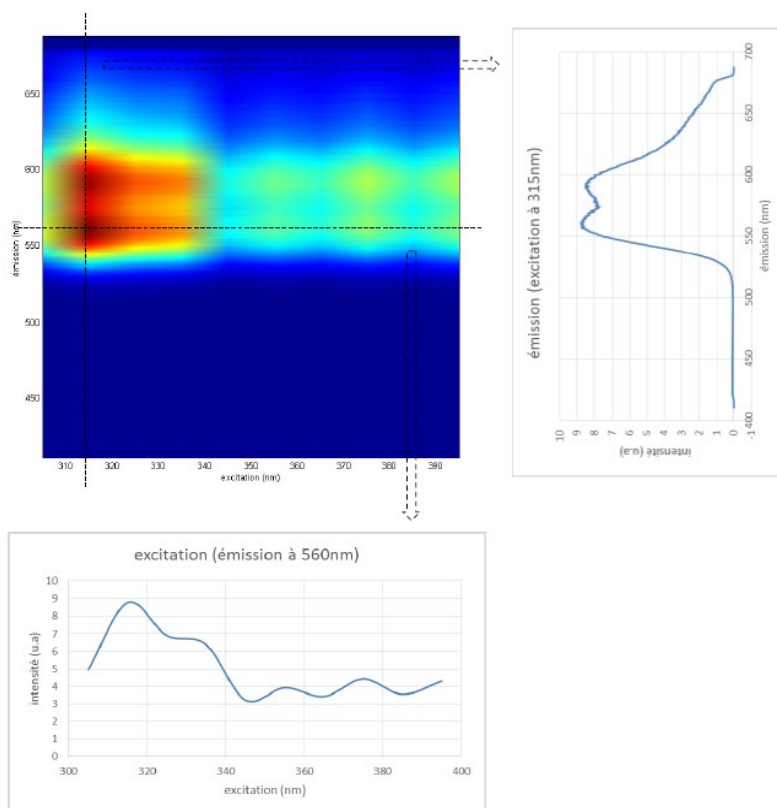


Figure 5.3.7 : Image de spectre de fluorescence pour pigment H

La longueur d'onde de la lampe UV au C2RMF est autour 365nm. Afin de comparer mieux avec la fluorescence dans la photo, on trace la courbe de spectre pour l'excitation 365nm. La bande de fluorescence est 550nm-600nm.

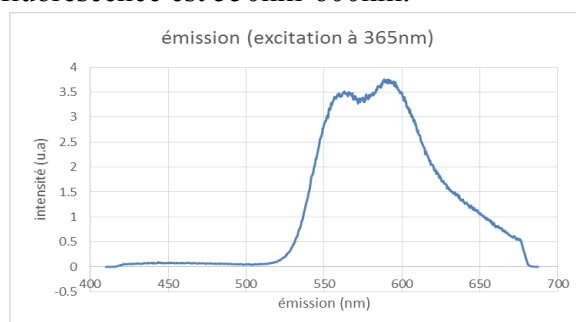


Figure 5.3.8 : Spectre de fluorescence du pigment H dans l'excitation à 365nm

Il est à noter que nous n'avons pas de correspondance de couleur de fluorescence entre ce pigment historique et notre base de données de pigment rouge commercial Kremer. Il faudrait faire des analyses chimiques sur ce pigment pour faire une correspondance et élargir la base de données.

## 6. RESULTATS ET DISCUSSION

Le but de stage est de développer des technologies optiques pour conduire à réduire les prélèvements et permettre l'identification non invasive pour certaines familles de pigments rouges anthraquinones.

Afin d'étudier les caractéristiques de fluorescence des pigments rouge, trois méthodes ont été appliquées sur la charte UV, les pigments 'KREMER' et le pigment historique :

- (1) Imagerie spectrale (fluorescence et réflexion UV et visible) classiquement réalisée sur les œuvres du Patrimoine.
- (2) Spectrophotométrie (réflexion de la lumière dans l'UV et le visible).
- (3) Laser fluorescence (mesure spectrale de la fluorescence à une longueur d'onde donnée).

Dans la méthode 'Imagerie spectrale', on prend la photo de la fluorescence dans le visible des échantillons de pigment qui sont exposés à un faisceau ultraviolet (UV). Ensuite, la photo est traitée dans 'Photoshop' afin de caler le gris (white-balance). La photo nous permet d'observer la couleur de fluorescence des pigments.

La spectrophotométrie ne fonctionne pas très bien pendant les mesures. L'intensité de la source de la machine de fluorescence spectrophotométrie 'Cray Eclipse™' ne peut pas être changée. Cela pose un problème sur l'intensité du signal de fluorescence reçu. Si l'échantillon est très enclin à fluorescer, par exemple, le pigment 'Laque de garance-alizarine foncé (23610)', la valeur d'intensité maximum de fluorescence dépasse la plage de mesure du capteur du système. Et si l'échantillon est peu sensible, la valeur d'intensité de fluorescence est trop petite.

Les mesures au laser fluorescence ont occupé une grande partie de ce projet. Les mesures sont réalisées à Chimie Paris. 18 mesures sont faites pour chaque pigment avec une série d'excitations entre les longueurs 225nm et 395nm, par intervalle de 10nm. L'intervalle à mesurer pour l'émission de fluorescence est en visible (400nm-700nm). On traite ensuite les données dans 'Matlab' pour obtenir les images 2D et 3D de fluorescence. Enfin, on compare les résultats avec la photo de fluorescence.

Les technologies ‘Imagerie spectrale’ et ‘Laser fluorescence’ fonctionnent bien dans ce projet. On obtient un tableau des fluorescences maximales pour les pigments rouges ‘KREMER’. Il est présenté dans l’annexe 4.

max fluorescence			
numéro de pigment	nom de pigment	excitation $\lambda$ (nm)	émission $\lambda$ (nm)
23152	rosé Hostaperm® E	375	437
23178	orange d'IRGAZIN® DPP-RA	375	435
23179	rouge écarlate d'IRGAZIN® DPP EK	365	604
23180	rouge d'IRGAZIN® DPP BO	375	612
23181	DPP-rouge	365	442
23182	rouge rubis d'IRGAZIN® DPP-TR	315	435
23200	rouge écarlate	315	446
23202	CPT-rouge écarlate	365	541
23230	rouge permanent A	375	421
23250	rouge permanent foncée	375	626
23290	rouge permanent	365	421
23291	rouge permanent FRLL	315	421
23293	CPT-rouge	375	421
23402	rose QUINDO® D	375	542
23490	rouge pourpre, brunâtre	315	420
23493	rouge gubbio	315	434
23540	orange de Paliotol®	375	557
23560	orange Paliogen®	315	435
23570	orange de pyranthrone	315	603
23585	or CINQUASIA®, teinte or-rouge	365	488
23600	laque de garance-alizarine clair	315	471
23610	laque de garance-alizarine foncé	315	437

Figure 6.1 : Tableau de fluorescence max pour les pigments rouges ‘KREMER’

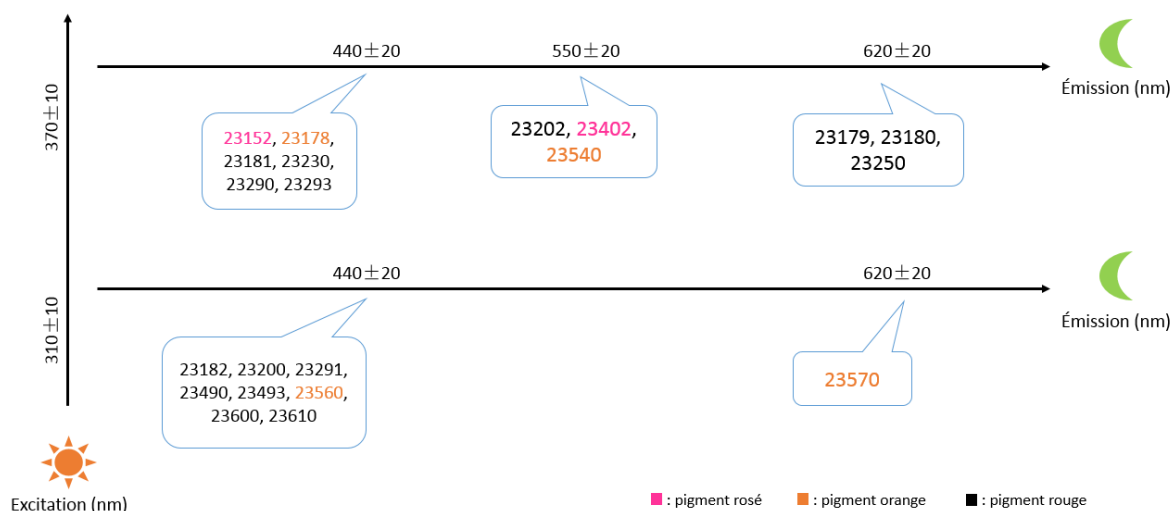


Figure 6.2 : Distribution de fluorescence max pour les pigments rouges ‘KREMER’

Comme le montre la figure 6.2,  $310 \pm 10\text{nm}$  et  $370 \pm 10\text{nm}$  sont les deux bandes de faisceau ultraviolet (UV) qui provoquent l'émission maximale de fluorescence des pigments rouge/orange 'KREMER'.

Pour l'excitation  $310 \pm 10\text{nm}$ , l'émission maximale de fluorescence est distribuée sur deux bandes :  $440 \pm 20\text{nm}$  et  $620 \pm 20\text{nm}$ . Et pour l'excitation  $370 \pm 10\text{nm}$ , l'émission maximum de fluorescence est distribuée dans trois bandes :  $440 \pm 20\text{nm}$ ,  $550 \pm 20\text{nm}$  et  $620 \pm 20\text{nm}$ .

Ces résultats peuvent aider à identifier la famille de pigment rouge/orange 'KREMER'. Par exemple, si un pigment émet une fluorescence maximum  $620 \pm 20\text{nm}$  dans l'excitation  $310 \pm 10\text{nm}$ , il est peut-être le pigment 'orange de pyranthrone (23570)'.

Un autre exemple, on a trois pigments qui émettent une fluorescence maximum  $550 \pm 20\text{nm}$  pour l'excitation  $370 \pm 10\text{nm}$ . Ces sont 'CPT-rouge écarlate (23202)', 'rose QUINDO® D (23402)' et 'orange de Paliotol® (23540)'. Les couleurs de ces trois pigments sont présentées dans la figure 6.3. Le '23402' est rosé, le '23540' est orange et le '23202' est rouge. On peut aussi les identifier facilement.

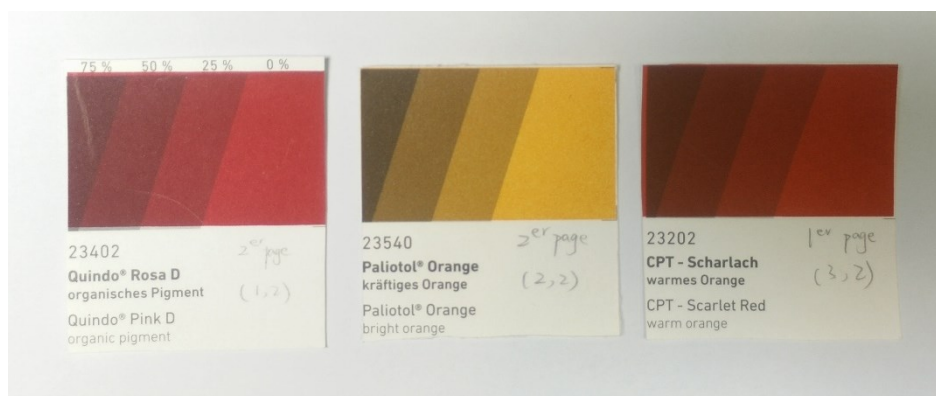


Figure 6.3 : Pigments 'CPT-rouge écarlate (23202)', 'rose QUINDO® D (23402)' et 'orange de Paliotol® (23540)'

Pour les autres pigments, la couleur relevée sur la photographie de fluorescence UV nous donnera une indication sur les pigments possibles. La réduction du nombre d'inconnu se fera en ajoutant des discriminants historiques (par exemple : pigment de synthèse).

## 7. PERSPECTIVES

Durant mon stage de 24 semaines, j'ai développé trois méthodes pour étudier les caractéristiques de fluorescence de pigments rouges organiques anthraquinones. Mais cette étude est limitée, je n'ai pas testé tous les pigments rouges et je ne considère pas l'effet de vieillissement.

On pourrait continuer le travail pour améliorer les technologies :

- (1) Agrandir la base de données des pigments anthraquinones.
- (2) Analyser la caractéristique chimique des matériaux colorants. En effet, les pigments du commerce nécessitent d'être correctement identifiés pour en comprendre la fluorescence.
- (3) Considérer l'effet de vieillissement pour les mesures des pigments historiques. En effet, le vieillissement des colorants peut entraîner une modification des fluorescences.
- (4) Tester la reconnaissance d'autres matériaux organiques (colorants, vernis...) par les méthodes optiques de fluorescence.

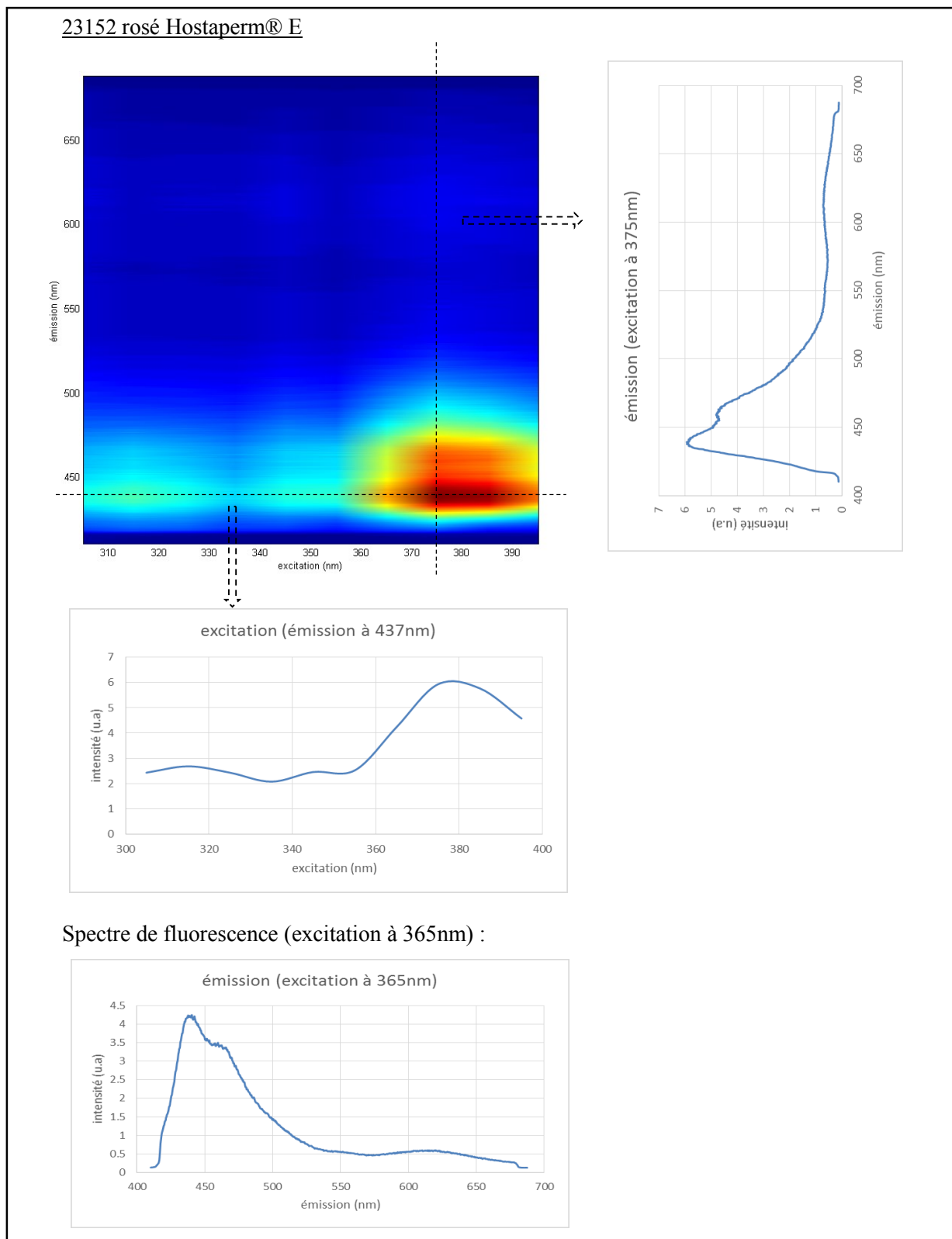
Ces technologies peuvent conduire à réduire les prélèvements et permettre l'identification non invasive des matériaux constitutifs des œuvres d'art du patrimoine.

# ANNEXE 1 : PIGMENT 'KREMER'

Pigments Organiques Synthétiques /// orange /rouge					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23152	rosé Hostaperm® E	23178	orange d'IRGAZIN® DPP-RA	23179	rouge écarlate d'IRGAZIN® DPP EK
23180	rouge d'IRGAZIN® DPP BO	23181	DPT-rouge	23182	rouge rubis d'IRGAZIN® DPP-TR
23200	rouge écarlate	23202	CPT-rouge écarlate	23230	rouge permanent A
23250	rouge permanent foncée	23290	rouge permanent	23291	rouge permanent FRLL
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23293	CPT-rouge	23402	rose QUINDO® D	23490	rouge pourpre, brunâtre
23493	rouge gubbio	23540	orange de Palitolo®	23560	orange Pallogen®
23570	orange de pyranthrene	23585	or CINQUASIA®, teinte or-rouge	23600	laque de garance-alizarine clair
23610	laque de garance-alizarine foncé	23720	rouge Hostaperm®	23800	orange isoindole
numéro de couleur	nom de couleur				
23950	rouge studio				
Pigments Organiques Synthétiques /// jaune					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23300	Jaune permanent clair	23310	Jaune permanent moyen	23330	Jaune d'IRGAZIN®, verdâtre
23340	Jaune d'isoindole	23350	Jaune d'Inde imitation	23370	Jaune de pyramide, moyen
23650	Jaune brillant	23660	Jaune d'isoindole	23670	IRGAZIN® 2 RLT orange clair
23850	Jaune studio	24000	orange jaunâtre Palitolo®		
Pigments Organiques Synthétiques /// vert					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur		
23000	vert Hellogen®	23010	vert Hellogen® légèrement jauni		
Pigments Organiques Synthétiques /// bleu / violet					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23050	bleu Hellogen®	23060	bleu Hellogen®, bleu royal	23070	bleu Hellogen®, rougissant
23080	bleu Hellogen®, PB 16	23100	bleu Indanthren®	23451	violet de diazine
23700	indigo thio	23710	violet CINQUASIA® RT 201D	23750	violet d'alizarine
Pigments Organiques Synthétiques /// brun / noir					
numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur	numéro de couleur	nom de couleur
23480	Cinquasia®, châtain	23500	marron Pallogen®	24100	noir d'aniline



## ANNEXE 3 : EXEMPLAIRE D'UN FICHER FLUORESCENCE

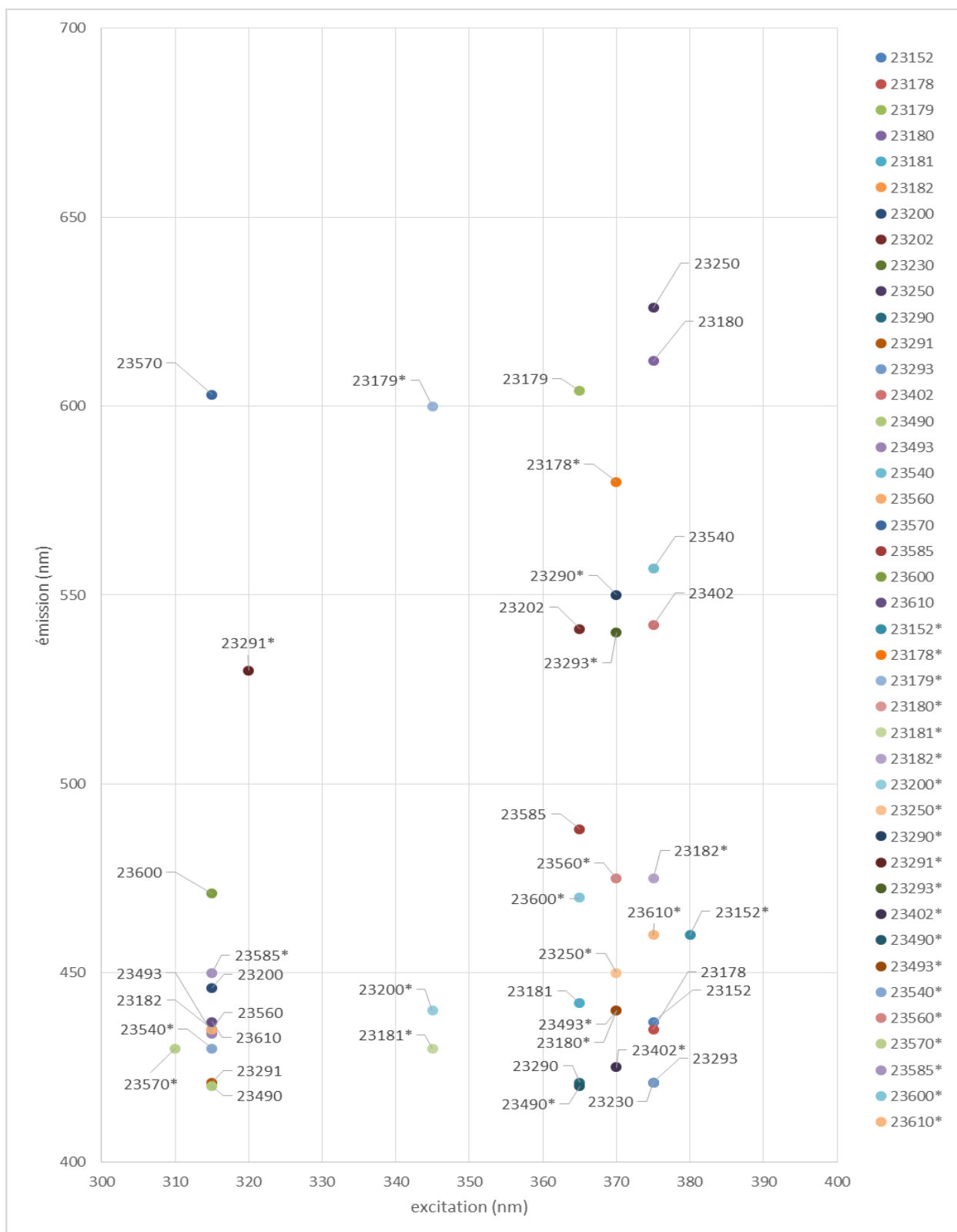


## ANNEXE 4 : MAX FLUORESCENCE 'KREMER'

max fluorescence				deuxième max (±5nm)	
numéro de pigment	nom de pigment	excitation λ (nm)	émission λ (nm)	excitation λ (nm)	émission λ (nm)
23152	rosé Hostaperm® E	375	437	380	460
23178	orange d'IRGAZIN® DPP-RA	375	435	370	580
23179	rouge écarlate d'IRGAZIN® DPP EK	365	604	345	600
23180	rouge d'IRGAZIN® DPP BO	375	612	370	440
23181	DPP-rouge	365	442	345	430
23182	rouge rubis d'IRGAZIN® DPP-TR	315	435	375	475
23200	rouge écarlate	315	446	345	440
23202	CPT-rouge écarlate	365	541	/	/
23230	rouge permanent A	375	421	/	/
23250	rouge permanent foncée	375	626	370	450
23290	rouge permanent	365	421	370	550
23291	rouge permanent FRL	315	421	320	530
23293	CPT-rouge	375	421	370	540
23402	rose QUINDO® D	375	542	370	425
23490	rouge pourpre, brunâtre	315	420	365	420
23493	rouge gubbio	315	434	370	440
23540	orange de Paliotol®	375	557	315	430
23560	orange Paliogen®	315	435	370	475
23570	orange de pyranthrone	315	603	310	430
23585	or CINQUASIA®, teinte or-rouge	365	488	315	450
23600	laque de garance-alizarine clair	315	471	365	470
23610	laque de garance-alizarine foncé	315	437	375	460

longueur d'onde de max émission fluorescence (excitation à 365nm)			
numéro de pigment	nom de pigment	longueur d'onde (nm)	deuxième max (±5nm)
23152	rosé Hostaperm® E	440	/
23178	orange d'IRGAZIN® DPP-RA	437	575
23179	rouge écarlate d'IRGAZIN® DPP EK	604	440
23180	rouge d'IRGAZIN® DPP BO	614	440
23181	DPP-rouge	442	600
23182	rouge rubis d'IRGAZIN® DPP-TR	450	/
23200	rouge écarlate	449	600
23202	CPT-rouge écarlate	541	420
23230	rouge permanent A	421	550
23250	rouge permanent foncée	633	450
23290	rouge permanent	421	550
23291	rouge permanent FRL	421	540
23293	CPT-rouge	421	540
23402	rose QUINDO® D	539	420
23490	rouge pourpre, brunâtre	420	/
23493	rouge gubbio	443	/
23540	orange de Paliotol®	557	465
23560	orange Paliogen®	482	570
23570	orange de pyranthrone	603	465
23585	or CINQUASIA®, teinte or-rouge	488	580
23600	laque de garance-alizarine clair	465	610
23610	laque de garance-alizarine foncé	449	/

## ANNEXE 5 : DISTRIBUTION DE PIGMENTS 'KREMER'



Polytech Paris Sud

Maison de l'Ingénieur - bât 620 - Centre Scientifique d'Orsay - 91405 Orsay - France

tel : +33 (0)1 69 33 86 00 - fax : +33 (0)1 69 41 99 58 - [www.polytech.u-psud.fr](http://www.polytech.u-psud.fr)