

Krystyna Baczko

Zastosowanie chromatografii cienkowsarstwowej do oznaczania spoiw olejnych

Ochrona Zabytków 34/1-2 (132-133), 86-92

1981

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

A pilgrimage church under the invocation of the Holy Saviour at Glotów in Warmia boasts a number of historic furnishings, out of which the organ built in 1865 by Terletzki of Elbląg deserves most attention.

Of particular interest is the fact that the organ combines two epochs: traditions of baroque and design foundations prevailing at the time of organ's execution.

The frontal framework of the organ's console, decorated alternately with pipe's planes and towers, the two biggest of which protrude to the front, represents baroque features of organ prospects. A great number of pipe towers points at links with baroque prospects of French organs which show a close resemblance to, i.a., the organ found in cathedrals in Reims and Dijon.

The example of the extension of organ construction in baroque style onto the 19th century are also mechanically valved wind bends and mechanical tracts, a group of three wedge-shaped bellows put into motion with foot levers and also other elements typical of baroque organs such as a tympan and a ringing mechanism.

A marked supremacy of basic registers reflects romantic traces popular in the organ construction in the last century. Out of 30 vocal registers divided into 2 manuals and one pedal, as many as 19 are 8-stop registers.

The instrument, preserved unchanged till to-day (except for prospect pipes disassembled during the World War I and replaced with new ones) may provide excellent material for studies on the 19th-century organ construction.

Vast destruction which has taken place recently and loss of some interior elements make it impossible to normally use this interesting instrument.

Both the values of the organ, its present condition and its historic character call for some indispensable specialistic and conservation works to be done with the view to reconstruct precisely all missing elements and to enable its use.

The works carried out on the basis of conservation guidelines will provide an evidence of properly understood protection and conservation of historic organs in Poland. The reconstructed instrument may serve, i.a., to arrange summer concerts of organ music

KRYSTYNA BACZKO

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII CIENKOWARSTWOWEJ DO OZNACZANIA SPOIW OLEJNYCH

Identyfikacja spoiw malarskich, w tym spoiw olejnych, należy do bardziej skomplikowanych zagadnień w konserwatorskich badaniach technologicznych. Spoiwa te bowiem są substancjami organicznymi o niejednorodnym składzie chemicznym, który ulega zmianom wraz z procesem starzenia się obiektu zabytkowego, przy czym niezwykle trudne jest określenie mechanizmów zachodzących reakcji. Dodatkowe problemy stwarza niewielka ilość próbki badawczej, wymagająca czułych metod analitycznych oraz fakt, że próbki malarskie składają się z wielu substancji organicznych o podobnych właściwościach chemicznych, co może powodować w niektórych wypadkach błędną interpretację wyników.

Obecnie do identyfikacji spoiw malarskich są stosowane metody oparte na obserwacji mikroskopowej oraz reakcjach mikrochemicznych, a także badaniu pewnych właściwości fizycznych (np. temperatura topnienia). Metody te pozwalają na identyfikację olejów w wypadku prostych próbek. Stosowana z powodzeniem analiza chromatograficzna w badaniu spoiw białkowych i węglowodanowych¹ powinna być również wprowadzona do wykrywania spoiw olejnych. Mając do wyboru opracowanie metody analizy chromatografii cienkowarstwowej lub bibułowej, zdecydowano się na pierwszą. Zaletami analizy cienkowarstwowej w stosunku do bibułowej są: większa jednorodność sorbentu, wielokrotnie krótszy czas rozwijania chromatogramów i większa czułość analizy. Jako

cel opisanych niżej badań postawiono sobie odróżnienie w sposób precyzyjny i szybki techniki olejnej od pozostałych, takich jak: temperowa, klejowa czy mieszana (np. olejno-żywiczna).

RYS HISTORYCZNY, SKŁAD I BUDOWA CHEMICZNA SPOIW OLEJNYCH

Spoiwa olejne znane są od czasów starożytnych. Początkowo nie służyły one do celów czysto malarskich, ale jako podkłady pod złocenia. Pierwsze wiadomości o stosowaniu oleju pochodzą od Aetiusa z przełomu V i VI w. Dokładny przepis używanego ówczesnie mikstionu podany jest w rękopisie z Lukki z IX w. (olej lniany, roztwór gumy i żywicy). Z tego okresu pochodzą wzmianki o farbach olejnych, które spotykamy w traktacie *Diversaum artium Schemula* mnicha Teofila². Szersze stosowanie techniki olejnej w malarstwie sztalugowym rozpoczęło się w XV w., od kiedy to farby olejne zaczęły stopniowo wypierać temperowe. Cennini³ w rozprawie *Rzecz o malarstwie* podaje dokładne przepisy przygotowywania tych farb do malowania na murze, drewnie, płótnie, szkle oraz żelazie. Wiek XVII jest okresem rozkwitu techniki olejnej, przy czym najczęściej stosowanym sposobem malowania jest „alla prima”. Przez następne wieki technika olejna dominuje w malarstwie sztalugowym do czasu, gdy w życie weszły farby oparte na spoiwach syntetycznych.

¹ A. Wawrzeńczak, „Ochrona Zabytków”, 3, 1974, s. 218; Z. M. Żeleński, „Soobszczenija”, 26, 1970, s. 3; Z. Brochwicz, „Materiały Zachodniopomorskie”, 11, 1965, s. 759.

² W. Ślesieński, „Zeszyty Naukowe”, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 1974.

³ C. Cennini, *Rzecz o malarstwie*, Florencka Oficyna Tyszkiewiczów, 1933.

Spoiwa olejne używane w materiałach malarskich są to najczęściej oleje roślinne, takie jak: olej lniany, makowy, orzechowy, konopny oraz olej pochodzący z żółtka jajka. Ich głównymi składnikami są gliceryna oraz kwasy tłuszczowe, zarówno nasycone (palmitynowy, stearynowy, laurynowy, mirystynowy), jak i nienasycone (oleinowy, linolowy, linoleinowy)⁴.

Tabela 1. Szacunkowy skład procentowy kwasów tłuszczowych w olejach suchych*

Table 1. Approximate percentage composition of fatty acids in dry oils

	Olej lniany %	Olej makowy %	Olej orzechowy %
kwas palmitynowy C ₁₆ H ₃₂ O ₂	6	10	8
kwas stearynowy C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4	2	3
kwas oleinowy C ₁₈ H ₃₄ O ₂	22	11	15
kwas linolowy C ₁₈ H ₃₂ O ₂	15	76	61
kwas linoleinowy C ₁₈ H ₃₀ O ₂	52	—	12

* J. Mills, „Studies in Conservation, 11, 1966, s. 92.

W wyniku syntezy zachodzącej między gliceryną a wymienionymi kwasami powstają trójglicerydy (proste i złożone) oraz dwu- i monoglicerydy. Oprócz tych związków tłuszczowych, tzw. lipidów, oleje roślinne zawierają także składniki uboczne, wywierające zasadniczy wpływ na jakość oleju. Są to takie związki, jak: sterole (sitosterol i stigmasterol), woski będące estrami kwasów tłuszczowych oraz wyższych alkoholi alifatycznych jednowodorotlenowych, fosfatydy oraz substancje o charakterze antyutleniającym. Olej pochodzący z żółtka jajka ma podobny skład chemiczny. Zasadnicza różnica polega na obecności cholesterolu zamiast wyżej wymienionych steroli.

ANALIZA JAKOŚCIOWA OLEJÓW METODĄ CHROMATOGRAFII CIENKOWARSTWOWEJ

Podstawą metody chromatografii, m.in. cienkowarstwowej, jest rozdzielenie mieszanin substancji ciekłych lub gazowych na podstawie ich różnej zdolności absorpcji, osadzania się, prędkości migracji itp. cech poszczególnych składników mieszaniny przy przepływie przez ośrodek porowaty. Na podstawie wyżej wymienionych własności rozróżniamy następujące, najczęściej spotykane chromatografie:

- rozdzielczą zwykłą,
- rozdzielczą z odwróconymi fazami,
- adsorpcyjną.

W chromatografii rozdzielczej wykorzystuje się różnice w rozpuszczalności składników w dwóch nie mieszających się fazach, przy czym mniej polarna faza ruchoma przesuwa się nad nie mieszającą się z nią fazą polarną zaadsorbowaną na biernym podłożu (nośniku). Wartością charakterystyczną jest współczynnik rozdzielenia K dla danego składnika:

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

gdzie:

C_1 — stężenie danego składnika w fazie 1, C_2 — stężenie danego składnika w fazie 2.



1. Impregnacja 10% AgNO₃, rozpuszczalnik: eter naftowy — eter etylowy — HAc (80:20:1), wywołujący: 1% rodamina B + H₂SO₄; 1, 2 — olej lniany (dolna faza), 3, 4 — olej makowy (dolna faza), 5, 6 — olej lniany (górna faza), 7, 8 — olej makowy (górna faza), 9 — cholesterol, 10 — kwas oleinowy

1. Impregnation 10% AgNO₃, developer: ethyl ether — HAc (80:20:1), developer: 1% rhodamine B + H₂SO₄; 1, 2 — linseed oil (lower phase); 3, 4 — poppy-seed oil (lower phase), 5, 6 — linseed oil (upper phase), 7, 8 — poppy-seed oil (upper phase), 9 — cholesterol, 10 — oleic acid

W wypadku chromatografii rozdzielczej z odwróconymi fazami polarność fazy ruchomej i nieruchomej są zamienione.

W chromatografii adsorpcyjnej, odwrotnie niż w rozdzielczej, wykorzystuje się podłoże. W procesie rozdzielania główną rolę odgrywa zdolność adsorpcyjna składników badanej próbki oraz rozpuszczalnika, co określa wzór współczynnika adsorpcji K' :

$$K' = \frac{C_A}{C_S}$$

gdzie:

C_A — ułamek molowy zaadsorbowanego danego składnika, C_S — ułamek molowy danego składnika w rozpuszczalniku.

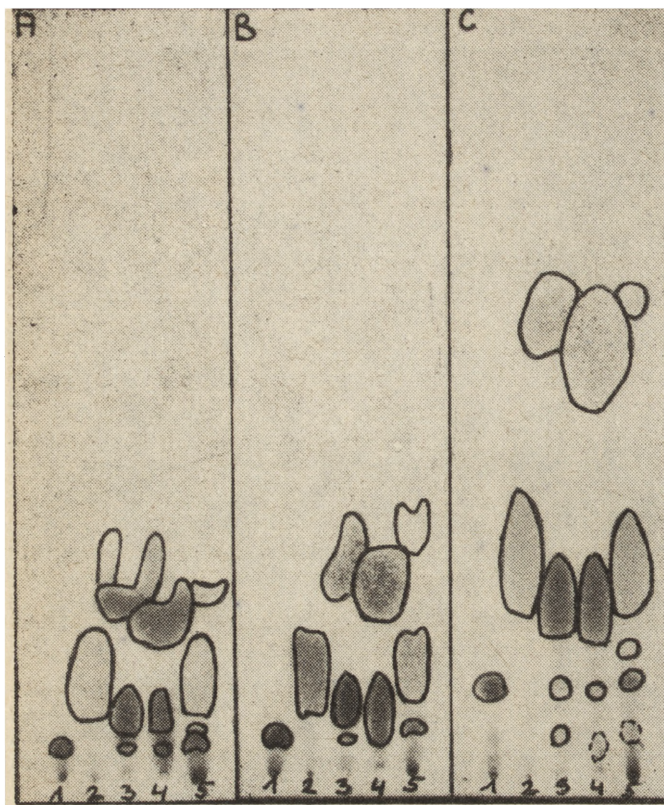
Zastosowanie chromatografii adsorpcyjnej jest celowe, gdy istnieje różnica współczynników adsorpcji poszczególnych składników mieszaniny.

Podstawowym pojęciem w chromatografii jest, jak wiadomo, współczynnik retencji R_f , określony stosunkiem odległości przebytej na płycie chromatograficznej przez próbkę D_p do odległości przebytej przez fazę ruchomą D_r , przy czym odległość tę mierzy się od punktu naniesienia próbki:

$$R_f = \frac{D_p}{D_r}$$

Ponieważ R_f zależy od wielu czynników, od temperatury, stanu fizycznego warstwy adsorbentu, od czystości oraz składników układu rozwijającego, w celu uzyskania identyfikacji wartość R_f można uzupełnić niezależnie testami barwnymi.

⁴ R. Bieliński, „Ochrona Zabytków”, 22, 1969, s. 19.



2. Rozwijacz: eter naftowy — eter etylowy — kwas octowy (80:20:1), wywoływacz: $J_2 + H_2SO_4$; 1 — cholesterol, 2 — kwas oleinowy, 3 — olej lniany, 4 — olej makowy, 5 — żółtko jajka; impregnacja: A — 5% olej silikonowy, B — 5% parafina, C — aktywacja termiczna

2. Evolver — naphtha ether — ethyl ether — acetic acid (80:20:1); developer: $J_2 + H_2SO_4$; 1 — cholesterol, 2 — olein oil, 3 — linseed oil, 4 — poppy-seed oil, 5 — egg s yolk; impregnation: A — 5% silicone oil, B — 5% paraffin, C — thermal activation

Etapem wstępnym w analizie jakościowej olejów, w wypadku metody chromatograficznej, może być m.in. hydroliza lub ekstrakcja potrzebna do przeprowadzenia badanych substancji złożonych w związki proste i oddzielenie ich od pozostałych substancji. W toku postępowania można wyodrębnić trzy kolejne etapy:

- przygotowanie płytki cienkowarstwowej do analizy chromatograficznej,
- rozwijanie chromatogramów z naniesionymi substancjami badanymi,
- wywołanie chromatogramów.

W wypadku identyfikacji lipidów najczęściej stosowanymi adsorbentami są żel krzemionkowy G oraz ziemia okrzemkowa (90% krzemionki i 10% tlenków metali). Dla związków różniących się liczbą wiązań wielokrotnych często stosuje się nasycenie żelu 5—15% $AgNO_3$. Chromato-

grafię adsorpcyjną na warstwach żelu krzemionkowego zastąpiła metoda z odwróconymi fazami. W tym celu nośnik nasącza się olejem parafinowym, silikonowym bądź wyższymi węglowodorami, jak undekan, tetradekan. Rozpuszczalniki używane do rozdzielania lipidów na klasy zawierają jako główne składniki: etery naftowy i etylowy lub benzen. W wypadku identyfikacji kwasów tłuszczowych dodaje się do układów rozwijających lodowaty kwas octowy, który częściowo zapobiega tworzeniu się smug⁵. Wywoływanie chromatogramów odbywa się przez wystawianie płytek cienkowarstwowych na działanie par odpowiedniego odczynnika lub przez bezpośrednie opryskiwanie ich powierzchni danym roztworem wywołującym. Rozkład lipidów jest uwidaczniany najczęściej na płytce za pomocą następujących odczynników: par jodu⁶, 2'7'-dwuchlorofluoresciny⁷ i rodaminy B lub 6G lub ich mieszanin⁸, a także odczynników zawierających stężony kwas siarkowy⁹.

ZASTOSOWANIE ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ DO IDENTYFIKACJI SPOIW OLEJNYCH

Pierwsze prace dotyczące identyfikacji spoiw malarskich wykonywano metodą chromatografii bibułowej. Wykrywanie spoiw olejnych oparto na badaniu obecności gliceryny¹⁰. W późniejszych publikacjach wykazano błędność tej metodyki, ponieważ podobną reakcję jak gliceryna dają niektóre węglowodany oraz pochodne glikozydów¹¹.

Początkowo dużo miejsca poświęcono identyfikacji spoiw białkowych i węglowodanowych metodą chromatograficzną w przeciwieństwie do wykrywania tą metodą spoiw olejnych. Po przerwie do tematyki tej wrócił J. Mills¹², który opisał wyniki badań spoiw olejnych metodą chromatografii gazowej. Na podstawie stosunku kwasu palmitynowego do kwasu stearynowego rozróżniał on olej lniany, makowy oraz orzechowy, zarówno w olejach świeżych, jak i w starych próbkach malarskich. Opierając się na tej metodzie R. White¹³ identyfikował spoiwa olejne występujące w portretach T. Bardwella.

Metodę chromatografii cienkowarstwowej wykorzystał L. Masschelein-Kleiner¹⁴. Zmydlone próbki olejne ekstrahowano, a następnie наносzono na płytki pokryte mieszaniną żelu krzemionkowego oraz tlenku glinu (1:1). Jako rozwijacz stosowano heptan — eter dwuetylowy — lodowaty kwas octowy (90:10:2), zaś jako wywoływacz — pięciochlorek antymonu. M. Broecman¹⁵ dla podobnej procedury jako wywoływacza używał dwuchromianu potasu w kwasie siarkowym. Po naniesieniu substancji wywołującej płytki podgrzewano do 110°C, aż do pojawienia się niebieskich plam lipidów na pomarańczowym tle.

M. Johnson wraz z współpracownikami¹⁶ badał frakcje nie zmydlających się spoiw olejnych; jako substancję wzorcową stosował cholesterol. Na płytkach pokrytych

⁵ E. Stahl, *Thin — Layer Chromatography*, Springer — Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1969; G. V. Marinetti, *Lipid Chromatographic Analysis*, Marcel Dekker, inc., New York 1967.

⁶ Ibidem oraz J. L. Chabard, F. Vedrice, D. Godecne, J. Petit, J. A. Berger, „J. Chromatogr.”, 121, 1976, s. 295.

⁷ E. Stahl, op. cit.; G. V. Marinetti, op. cit.

⁸ Ibidem.

⁹ Ibidem oraz J. Kabara, J. S. Chen, „Anal. Chem.”, 48, 1976, s. 814.

¹⁰ M. Hey, „Studies in Conservation”, 3, 1958, s. 183; K. Macek, H. Hanusik, „Umeni”, 2, 1954, s. 58.

¹¹ Z. Brochwicz, op. cit.

¹² J. Mills, op. cit.

¹³ R. White, „Studies in Conservation”, 20, 1975, s. 109.

¹⁴ L. Masschelein-Kleiner, „Studies in Conservation”, 13, 1968, s. 105.

¹⁵ N. Broecman-Bokstryn, „Studies in Conservation”, 15, 1970, s. 370.

¹⁶ M. Johnson, M. E. Rozenberg, R. Skowroński, „Studies in Conservation”, 15, 1970, s. 165; M. Johnson, Packard, „Studies in Conservation”, 16, 1971, s. 145.

trójkrzemianem magnezu, zawierającym 15% siarczany wapnia jako substancji wiążącej, nanoszono uprzednio zmydlone i ekstrahowane w eterze naftowym próbki. Taki adsorbent pozwalał na stosowanie prostego układu rozwijającego — benzenu. Jako wywoływacza używano pary jodu. Tą metodą rozrózniono temperę jajową i olej lniany oraz makowy.

Wyniki powyższe podważył J. Mills¹⁷, stosując jako adsorbent trójkrzemian magnezu, nie uzyskał on rozdzielania pomiędzy żółtkiem jajka a olejami roślinnymi, a także pomiędzy samymi olejami. Opracowana przez niego identyfikacja spoiw olejnych opierała się na badaniu obecności steroli. W doświadczeniach stosowano płytki pokryte żelazem krzemionkowym i impregnowane 10-procentowym alkoholowym roztworem srebra. Jako dwukrotny rozwijacz wykorzystywano roztwór: heksan — eter dwuetylowy (1:1). W rozdzielaniu otrzymano na płytkach plamy steroli, 4-metylosteroli, alkoholi trójtępenowych oraz prawdopodobnie węglowodorów. Otrzymano rozróznienie pomiędzy żółtkiem jajka a olejami roślinnymi. Nie udało się jednak odróżnić między sobą olejów: lnianego, makowego, orzechowego, konopnego oraz pochodzącego z szyszki sosnowej. Dla potwierdzenia te same próbki przebadano metodą chromatografii gazowej. Ze względu na większą czułość autor wnioskuje, że w przyszłości należy ograniczyć się do tej ostatniej metody.

Najnowsze publikacje z zakresu identyfikacji spoiw olejnych dotyczą metody chromatografii bibułowej¹⁸. Próbkę bion olejnych po uprzednim zmydleniu ekstrahowano w benzynie i nanoszono na chromatogramy nasycone frakcją nafty (200—230°C). Bibułę rozwijano następnie w układzie: kwas octowy — aceton — woda (7:2:1). Jako wywoływacz stosowano 0,3-procentowy roztwór octanu miedzi oraz 0,4-procentowy roztwór metanolowy kwasu rubeanowodorowego. Identyfikację tych spoiw przeprowadzono na podstawie stosunku zawartości kwasu palmitynowego do stearynowego wyznaczonego metodą densytometryczną. Na tej podstawie odróżniono olej lniany od dwóch pozostałych: makowego oraz orzechowego. Dodatkowo autorzy rozrózniali żółtko jajka od olejów roślinnych na podstawie zawartości kwasu mirystynowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

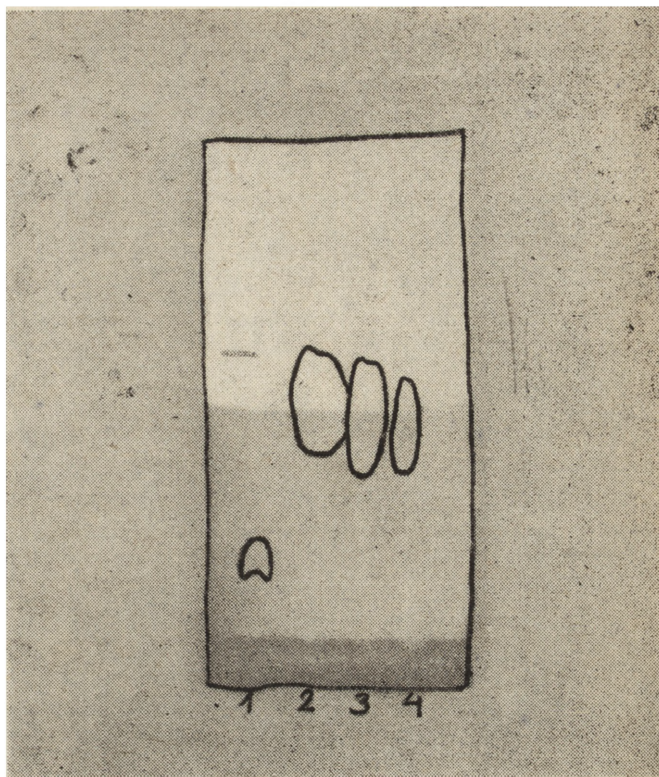
Metodę badań oparto na cienkowarstwowej chromatografii z zastosowaniem jako adsorbentu żelu krzemionkowego. Płytki szklane o wymiarach 20 × 20 cm, fabrycznie pokryte warstwą żelu krzemionkowego „Kieselgel 60F₂₅₄” o grubości 0,25 mm (firma Merck — NRF), były przycinane w zależności od wielkości komory chromatograficznej.

Hydroliza i ekstrakcje. Próbki oleju lnianego wyciskanego na zimno oraz oleju makowego suszonego na słońcu (oba oleje firmy Winsor & Newton) poddano hydrolizie w 0,5 n roztworze KOH w alkoholu metylowym. Do 0,1 g próbki dodawano 5 ml 0,5 n KOH, a następnie zatapiano w ampułkach. Czas hydrolizy wynosił 4, 8, 24 godziny i po wstępnych próbach ostatnią z wartości przyjęto do dalszych badań. Po przeniesieniu do ekstraktora oraz dodaniu nieznacznej ilości

¹⁷ J. S. Mills, R. White, „Studies in Conservation”, 20, 1975, s. 176.

¹⁸ G. Jaworski, E. Mirowska, M. Pokosińska, „Ochrona Zabytków”, nr 3, 1978, s. 175.

¹⁹ J. L. Chabard, op. cit.



3. Impregnacja 10% AgNO₃, rozwijacz: eter naftowy — eter etylowy — HAc (80:20:1), wywoływacz: J₂ + H₂SO₄; 1 — cholesterol, 2 — kwas oleinowy, 3 — kwas palmitynowy, 4 — kwas stearynowy

3. Impregnation 10% AgNO₃, developer: naphtha ether — ethyl ether HAc (80:20:1), developer: J₂ + H₂SO₄; 1 — cholesterol, 2 — olein acid, 3 — palmitin acid, 4 — stearin acid

stezonego kwasu solnego roztwór potraktowano 10 ml chloroformu oraz 3 ml wody. Ekstrakcję taką można przeprowadzić dwoma metodami: przez odstanie lub odwirowanie. Aby zaszła całkowita ekstrakcja, według Chabarda¹⁹ powinna ona trwać około 13 godzin. W naszym wypadku pozostawiono roztwory przez 18 godzin w ekstraktorach, aby mieć pewność całkowitego przejścia lipidów do fazy chloroformowej. Następnie dolną fazę odparowano w temp. 30—40°C do zagęszczonych oleistych roztworów. Tak otrzymane próbki rozpuszczano w mieszaninie stanowiącej dolną fazę roztworu o składzie metanol — chloroform — woda (1:2:0,6). Przygotowane roztwory nanoszono na płytki chromatograficzne. Przeprowadzona ekstrakcja okazała się zadowalająca.

Impregnacja chromatogramów. Badano możliwość stosowania zarówno chromatografii adsorpcyjnej, jak i rozdzielczej. Stąd też do impregnacji płytek używano następujących metod:

- 1) aktywacji termicznej w 110°C bezpośrednio przed chromatografią;
- 2) impregnacji w 5-procentowym roztworze oleju silikonowego w eterze naftowym (40—60°C) poprzez zanurzenie płytek;
- 3) impregnacji w 5-procentowym roztworze parafiny w eterze naftowym (40—60°C) poprzez zanurzenie płytki;
- 4) impregnacji w 10-procentowym roztworze azotanu srebra w alkoholu metylowym poprzez wstępne rozwijanie płytek, a następnie suszenie ich w ciemni.

W wypadku oleju silikonowego oraz parafiny otrzymano o połowę mniejsze współczynniki retencji dla poszczególnych plam olejów w stosunku do płytek aktywowanych termicznie. Zjawisko to mogło być spowodowane zbyt szybką migracją czoła rozpuszczalnika, co prowadziło do częściowego tylko rozdzielenia lipidów. Kilkakrotne rozwijanie chromatogramów w tym samym układzie okazało się niekorzystne ze względu na powstawanie „ogonów” zaciemniających obraz chromatogramów.

Impregnacja azotanem srebra również nie przyniosła spodziewanego wyniku: rozdziła pomiędzy kwasem oleinowym a kwasami palmitynowymi oraz stearynowym. Było to prawdopodobnie spowodowane faktem, że wszystkie trzy kwasy mają podobną długość łańcucha węglowego oraz że w kwasie oleinowym występuje tylko jedno wiązanie podwójne.

Impregnacja azotanem srebra w wypadku rozwijacza eterowego (chromatografia rozdzielcza) dawała w sumie podobne wyniki do aktywacji termicznej, dlatego postanowiono korzystać z tej ostatniej, jako z prostszej.

Układy rozwijające. Przygotowano różne układy rozwijające, oparte na eterach etylowym i naftowym,

benzenie oraz czterochlorku węgla. Pierwsze z nich są zazwyczaj stosowane dla metody adsorpcyjnej, a pozostałe dla chromatografii rozdzielczej.

Na płytki aktywowane termicznie bądź impregnowane azotanem srebra наносzono próbki wzorów lipidów w postaci 1-procentowych roztworów cholesterolu, kwasu palmitynowego, stearynowego oraz oleinowego w chloroformie, a także próbki zhydrolizowanych i wyekstrahowanych olejów lnianego i makoego. Następnie rozwijano je w podanych niżej układach:

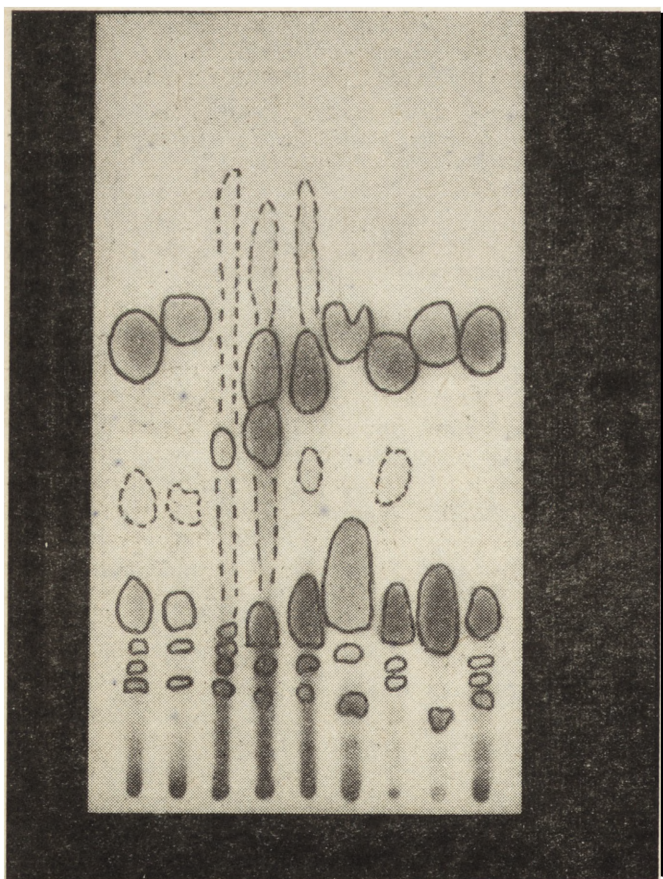
- 1) chloroform — czterochlorek węgla — kwas octowy (40:60:0,5),
- 2) chloroform — kwas octowy (99,05:0,5),
- 3) czterochlorek węgla — kwas octowy (99:1),
- 4) kwas octowy — kwas mrówkowy — woda (40:40:20) w temp. 6°C,
- 5) eter naftowy — eter etylowy — kwas octowy (80:20:1),
- 6) eter naftowy — eter etylowy (80:20),
- 7) eter naftowy — eter etylowy — kwas octowy (70:30:2),
- 8) heptan — eter naftowy — eter etylowy — kwas octowy (60:20:20:1), następnie heksan,
- 9) eter etylowy — heksan — benzen (55:30:15), następnie heksan — benzen (80:20).

Najlepszy rozdział otrzymano dla układu nr 5 oraz podobny wynik dla układu nr 7. W wypadku braku kwasu octowego w solwentach eterowych (układ nr 6 i 9) następowała dalsza migracja plam kwasów tłuszczowych, z tym że na całej drodze powstawały „ogony” zaciemniające wynik analizy. Nadmiar zaś kwasu, jak to miało miejsce w wypadku roztworu nr 4, powodował brak konkretnych plam, ale na całej drodze, zarówno w miejscach naniesienia próbek olejowych, jak i wzorców powstawały smugi. W dwóch pierwszych układach rozwinięcie lipidów odbywało się na drodze długości 4 cm, co oznacza, że wartości współczynników retencji znajdowały się w zakresie od 0 do 0,30, a więc prawie w granicach błędów. Plamy cholesterolu i kwasów tłuszczowych miały również duże „ogony”. Nieco lepszy wynik otrzymano dla solwentu nr 8, gdzie droga rozwinięcia wynosiła ok. 9 cm, a więc była o połowę krótsza od tej, którą otrzymano w roztworach eterowych. Na tej podstawie do rozdzielania lipidów wybrano spośród przebadanych rozwijaczy układ: eter naftowy — eter etylowy — kwas octowy (80:20:1). Czas rozwinięcia wynosił około 50 minut.

Wywoływacze. W etapie wywoływania spośród proponowanych w literaturze substancji zbadano:

- 1) 1-procentowy roztwór rodaminu B w alkoholu etylowym;
- 2) 1-procentowy roztwór rodaminu B, a następnie stężony kwas siarkowy;
- 3) dwuchromian potasu — kwas siarkowy;
- 4) pary jodu, a następnie 1-procentowy roztwór rodaminu B;
- 5) pary jodu, a następnie stężony kwas siarkowy.

Z wymienionych wywoływaczy najlepsze wyniki otrzymano dla odczynnika nr 5. Pary jodu okazały się jednym z najczulszych wywoływaczy, zaś kwas siarkowy pozwolił na rozróżnienie żółtka jajka od oleju makoego oraz roślinnego na podstawie obecności cholesterolu. Jego plama pod działaniem kwasu siarkowego przechodzi z zabarwienia czerwonego przez fioletowe do brązowego.



4. Aktywacja termiczna, rozwijacz: eter naftowy — eter etylowy — HAc (80:20:1), wywoływacz: $J_2 + H_2SO_4$; 1 — olej lniany, 2 — olej mako, 3 — damara, 4 — olej lniany, damara, 5 — olej mako, damara, 6 — żółtko jajka, 7 — kazeina, olej lniany, 8 — żółtko jajka, olej lniany, 9 — guma arabska, olej lniany

4. Thermal activation, developer: naphtha ether — ethyl ether — HAc (80:20:1), developer: $J_2 + H_2SO_4$; 1 — linseed oil, 2 — poppy-seed oil, 3 — dammar, 4 — dammar linseed oil, 5 — dammar poppy-seed oil, 6 — egg's yolk, 7 — casein, linseed oil, 8 — egg's yolk, linseed oil, 9 — arabic gum, linseed oil

Wpływ substancji organicznych. W celu zbadania wpływu substancji organicznych występujących w próbkach malarskich przygotowano, oprócz naważek oleju lnianego i makowego, również naważki kleju skór nego, żółtka jajka, kazeiny, wosku pszczelego, gumy arabskiej, damary, szelaku i kalafonii. Próbki poddano hydro lizie i ekstrakcji. Poszczególne składniki naniesiono na płytki uprzednio aktywowane termicznie w ciągu 1 go dziny. Zastosowano rozwijacz: eter naftowy — eter ety lowy — kwas octowy (80:20:1) z czasem rozwinięcia ok. 50 minut. Wywoływanie odbywało się w parach jodu aż do pojawienia się intensywnie żółtych plam olejów. Na stępnie płytki spryskiwano kwasem siarkowym i umiesz czano na czas 10 minut w temp. 100—110°C.

Na płytkach stwierdzono brak plam w miejscach naniesienia kleju skór nego, kazeiny, gumy arabskiej oraz wosku pszczelego. Substancje te nie przeszkadzają więc w identyfikacji spoiw olejnych.

W wypadku żywic naturalnych otrzymano plamy dają ce się odróżnić od olejowych. Po wywoływaniu płytek kwasem siarkowym dla damary występowały dwie niebieskoszare plamy szybko brązowiejące, zaś dla kalafonii — zielona plama, również zmieniająca barwę na brązową. Dodatkowym wskaźnikiem wyróżniającym jest wydłużony kształt „ogonów” damary, szelaku i kalafonii, a także fioletowobrązowe zabarwienie w porównaniu do owalnych plam olejowych o zabarwieniu czysto brązowym.

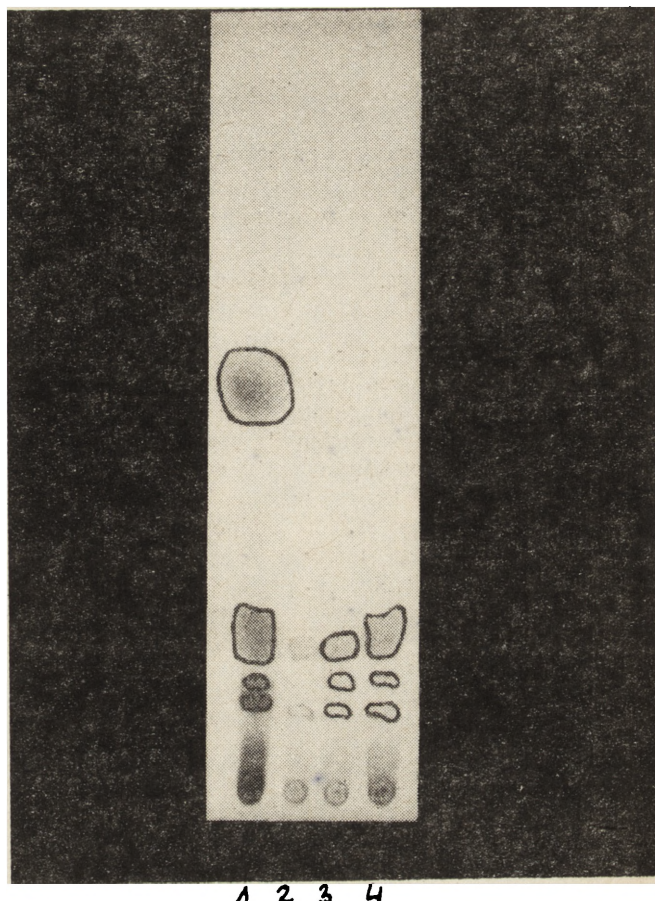
Uznając powyższe rezultaty za zadowalające, przystąpio no do badania specjalnie przygotowanych próbek spoiw olejnych, charakterystycznych dla ważniejszych technik malarskich. Próbki sporządzono zgodnie z przepisami B. Slansky'ego²⁰. Uwzględniono następujące spoiwa:

- 1) medium nie żółknące: olej lniany — damara — terpentyna apteczna (1:3:6);
- 2) medium tradycyjne: olej makowy — damara — terpentyna (1:1:2);
- 3) tempera olejno-kazeinowa: kazeina — woda — 30-pro centowy amoniak — olej lniany (10:50:0,8:8);
- 4) tempera żółtkowa: żółtko jaja — olej lniany — woda (3:2:1);
- 5) tempera z gumą arabską: guma arabska — olej lniany — gliceryna — woda (5:5:4:10).

Stosowano taką samą procedurę badawczą, jak podano wyżej. W wypadku tempery olejno-kazeinowej, tempery z gumą arabską czy czystego oleju nie otrzymano różnic w rozdziale plam lipidów. Również niemożliwe jest roz różnienie pomiędzy temperą żółtkową chudą a tłustą (żółtko z dodatkiem oleju). Wyraźne zróżnicowanie za obserwowano pomiędzy olejami, damarą oraz mieszaniną olejów z damarą. Oznacza to możliwość rozróżnienia nie tylko tempery żółtkowej od spoiw olejnych, ale także technik czysto olejnych od olejno-żywicznych, przy czym możliwe jest wykrycie, które z żywic stosowano jako do datek: damarę, szelak czy też kalafonię.

Oznaczenie czułości metody dla próbek malarskich. W celu określenia czułości me tody identyfikacji spoiw olejnych wykonano uproszczone zaprawy olejne stosowane do drewna²¹. Składały się one

²⁰ B. Slansky, *Technika malarska*, „Arkady”, Warszawa 1960.
²¹ Ibidem.



5. Aktywacja termiczna, rozwijacz: eter naftowy — eter etylowy — HAc (80:20:1), wywoływacz: J₂+H₂SO₄; 1, 2, 3, 4 — olej lniany o różnych stężeniach

5. Thermal activation, evolver: naphtha ether — ethyl ether — HAc (80:20:1), developer: J₂+H₂SO₄, 1, 2, 3, 4 — linseed oil at different concentrations

z kredy, bieli ołowiowej, oleju lnianego oraz terpentyny, przy czym zawartość oleju była zmienna.

Dla wszystkich czterech próbek otrzymano plamy lipi dów, choć w wypadku próbki nr 2 były one ledwo wi doczne. Można przyjąć, że szacunkowa czułość metody identyfikacji spoiw olejnych wynosi 0,1 mg, a więc odpo wiada wielkościom próbek pobieranych z obiektów za bytkowych.

W ostatnim etapie zajęto się badaniem próbek farb ma larskich w celu ustalenia wpływu obecności pigmentów na identyfikację spoiw olejnych. Próbki farb poddano procesowi starzenia, aby upodobnić je do próbek pobie-

Tabela 2. Zawartość olejów w badanych próbkach zapraw olejnych
Table 2. Oil content in examined samples of oil mortars

Nr próbki	1	2	3	4
Ilość zaprawy pobrana do hydro lizy (mg)	—	50	50	50
Ilość spoiwa olejnego zawartego w próbce (mg)	—	3,85	7	12,5
Ilość naniesionego spoiwa na płyt kę (mg)	1,25	0,096	0,176	0,316

ranych ze starych obiektów zabytkowych. Badaniami objęto następujące próbki:

- 1) olej lniany gotowany ze związkami kobaltu zmieszany z cynobrem,
- 2) olej makowy gotowany ze związkami kobaltu zmieszany z cynobrem,
- 3) olej lniany gotowany ze związkami kobaltu zmieszany z chromoksydem,
- 4) olej makowy gotowany ze związkami kobaltu zmieszany z chromoksydem.

W tym celu próbki umieszczono w komorze klimatycznej. Zaprogramowany proces miał trzy cykle w ciągu doby, przy czym wahania temperatur wynosiły od -10 do $+60^{\circ}\text{C}$, zaś wilgotność zmieniała się od 40 do 80%. Próbki przebywały w komorze 350 godzin, w tym 185 godzin były pod działaniem promieniowania ultrafioletowego (katalizującego reakcje wolnorodnikowe zachodzące w czasie procesu starzenia się olejów).

Oprócz wyżej wymienionych płytek zbadano również oleje: lniany i makowy, zawierające tylko sykatywę kobaltową. Otrzymano wyniki potwierdzające przydatność metody.

PODSUMOWANIE

Przedstawiona analiza identyfikacji malarskich spoiw olejnych metodą chromatografii cienkowarstwowej umożliwia rozróżnienie oleju pochodzącego z żółtka jajka od oleju lnianego i makowego. Najczęściej towarzyszące olejom substancje organiczne nie przeszkadzają w ich identyfikacji. Dodatkowo uzyskano możliwość oznaczania niektórych żywic naturalnych jako dodatku spoiwa olejnego. Metoda ta pozwala zatem na odróżnienie techniki olejnej od tempery żółtkowej oraz techniki olejno-żywiczej.

Analiza umożliwia szybkie przeprowadzenie identyfikacji, jest prosta w wykonaniu, ma dużą czułość (rzędu 10^{-4} g). Ze względu na dostępność aparatury można stosować ją w laboratoriach o skromnym wyposażeniu.

W przyszłości celowe wydaje się znalezienie metody różnicowania spoiw opartych na poszczególnych olejach. W tym celu potrzebne jest uzupełnienie metody chromatografii cienkowarstwowej analizą densytometryczną lub chromatografią gazową.

Krystyna Baczek

*Laboratorium Naukowo-Badawcze
PP PKZ — Oddział w Warszawie*

THE USE OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY IN THE DETERMINATION OF OIL BINDERS

The present work made at a scientific-research laboratory of the State Enterprise for Conservation of Art was aimed at identifying oil binders by means of thin-layer chromatographic analysis. The work presented a survey of techniques employed in the determination of lipids by means of chromatographic analysis on the painted material. The procedure of the identification of oil binders was worked out on this basis, which made it possible to implement it in conservation practices.

Samples of oils such as linseed oil (cold-pressed), poppy-seed oil (sun-dried, made by Winsor-Newton) and oil coming from the egg yolk were hydrolyzed in the solution of KOH in methanol at room temperature. After neutralizing, the samples were extracted with chloroform. Solutions of individual oils were then put on chromatograms. Silicon gel (Kieselgel 60) was used as an adsorbent. Gel-covered glass plates (20×20 cm or 20×50 cm in size, made by Merck), were activated thermally. A number of developing sys-

tems were examined, out of which naphtha oil: ethyl ether: acetic acid (80:20:1) was considered as optimum.

Iodine pairs associated with sulfuric acid proved to be the best developer. The sensitivity of such a methodical procedure was defined at 10^{-4} g.

Basing on the results of the studies, the above procedure was used for painting techniques containing oil binders: non-yellowing medium, traditional medium, oil-casein distemper, yolk distemper, distemper with arabic gum.

The effect of various siccatives and inhibiting (cinnabar) and catalyzing (white lead) agents on the results of determinations was studied in the process of drying after prior artificial aging of samples.

The method obtained makes possible to distinguish the oil technique from yolk and oil-resin techniques.

EWA DERKOWSKA

BADANIE PRÓBEK KAMIENIA PRZY UŻYCIU METODY TERMOWIZYJNEJ*

Termografia, zwana też termowizją, polega na obserwacji i zapisie promieniowania podczerwonego wysyłanego przez każde ciało oraz jego przetworzeniu na światło widzialne. Służą do tego kamery czułe na promieniowanie podczerwone, a więc fale o długości od 0,78 do 1000 μm .

Technika ta ma liczne zalety. Po pierwsze — umożliwia pomiar zdalny i bezdotykowy, co oznacza możliwość ob-

serwacji miejsc trudno dostępnych, bez ingerencji w stan badanego ciała. Po drugie — pozwala na szybką obserwację rozkładu pola temperaturowego równocześnie we wszystkich punktach widocznej powierzchni obiektu. Dzięki układowi zobrazowania otrzymujemy obraz termiczny w skali szarości, bądź też izotermiczny, profilowy lub reliefowy. Trzecią istotną zaletą termowizji jest więc możliwość utrwalenia wyników badania w postaci termogramów barwnych lub czarno-białych. Korzystając z tablic przeliczeniowych lub w wyniku komputerowej obróbki danych można znaleźć bezwzględną wartość temperatury

* Praca wykonana została pod kierownictwem naukowym prof. dra hab. Wiesława Domańskiego. Część badawczą wykonano przy pomocy mgr inż. Jerzego Zawiejskiego.