

Ewa Derkowska

Badania próbek kamienia przy użyciu metody termowizyjnej

Ochrona Zabytków 34/1-2 (132-133), 92-98

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.

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 Baczko

*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.

każdego punktu obrazu, często jednak wystarcza określenie względnej różnicy temperatur.

Termografia znajduje liczne zastosowania w różnorodnych dziedzinach nauki, przemysłu i techniki (np. w medycynie, hutnictwie, elektronice, energetyce, budownictwie, rolnictwie i leśnictwie, chemii, ochronie środowiska), przede wszystkim tam, gdzie efekty cieplne świadczą o nieprawidłowości pracy urządzeń i układów, jak również w defektoskopii materiałów.

Celem badań przeprowadzonych przez autorkę niniejszego komunikatu było sprawdzenie przydatności metody termowizyjnej do oceny stanu zachowania kamiennych obiektów zabytkowych.

Przygotowano próbki do badań:

- zawilgocenia kamienia,
- obecności soli,
- nasycenia powierzchni środkiem wzmacniającym,
- odspojenia tynku,
- występowania warstw malarskich pod pobiałami.

Doświadczalną część pracy wykonano w Pracowni Termograficznej Zakładu Badań Nieniszczących w Instytucie Elektrotechniki w Warszawie.

APARATURA

Do badań użyto kamery AGA Thermowision 680 produkcji szwedzkiej. Składa się ona z sześciu podstawowych bloków: detektora promieniowania oraz układu optycznego, przesuującego, elektronicznej obróbki sygnału, odwzorowania i odniesienia. Kamera pracuje w zakresie dalekiej podczerwieni (długość fali od 7 do 14 μm) i jest przystosowana do pomiarów temperatury obiektów od 303 do 2273 K (30—2000°C), przy czym zdolność rozdzielcza przy temp. 303 K (30°C) jest lepsza od 0,2 K. Detektor wykonany jest z antymonku indu — InSb i pracuje w temp. 77 K (chłodzony ciekłym azotem). Soczewki kamery wykonane są z monokryształów germanu, który dobrze przewodzi promieniowanie w zakresie podczerwieni. Kamera połączona jest z urządzeniem obrazującym. Uzyskuje się na nim obraz o wymiarach 90 × 90 mm, który składa się z 210 linii, a każda linia z 140 punktów.

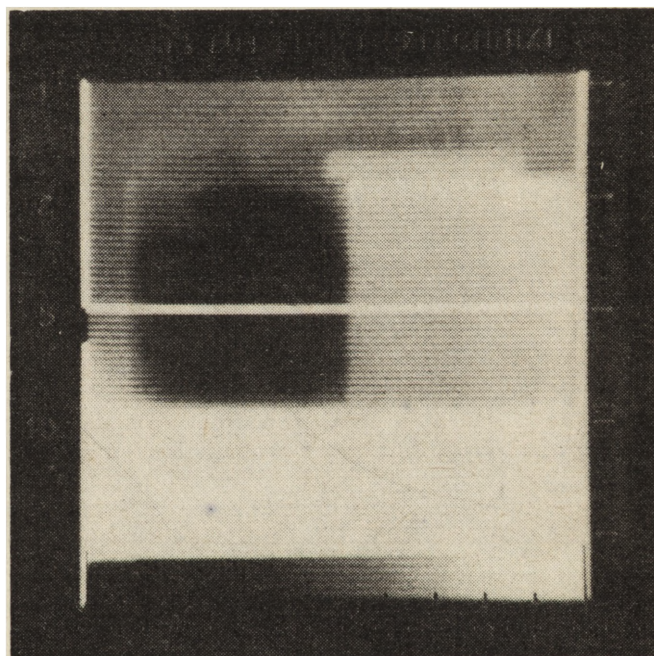
Szybkość obrazowania wynosi 16 obrazów na sekundę. Na ekranie obserwujemy obraz w skali szarości, tzn., że cieplejszym miejscom na powierzchni przedmiotu odpowiadają jaśniejsze obszary na monitorze. Obraz taki można utrwalić w postaci czarno-białego termogramu za pomocą specjalnej przystawki fotograficznej. Jeżeli fotografuje się w kolorze, to na obrazie zostaje zarejestrowanych osiem izoterm, każdej z nich odpowiada inny kolor. Czas utrwalania takiego obrazu wynosi ok. 15 s, gdyż każda izoterma nanoszona jest oddzielnie.

Aparat wyposażony jest w przystawkę umożliwiającą uzyskanie zobrazowania profilowego, gdzie na osi X odłożona jest szerokość przedmiotu, a na osi Y — temperatura. Linię, wzdłuż której zdejmuje się profil, można zaznaczyć na normalnym termogramie czarno-białym przez wyekspozowanie danej linii obrazu. Dodatkowym wyposażeniem jest też przystawka reliefowa, za pomocą której możemy obserwować obraz trójwymiarowy, gdzie na osi X odkłada się szerokość przedmiotu, na osi Y — jego wysokość, a na osi Z — temperaturę. Obraz reliefowy powstaje przez nałożenie profili zdjętych wzdłuż poszczególnych linii obrazu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Badanie zawilgocenia kamienia

Badania przeprowadzono na próbkach piaskowca „Nietulisko” i próbkach wapienia „Pińczów”, o wymiarach 20 × 20 × 5 cm. Wykorzystano naturalną różnicę temperatur między próbkami suchymi i mokrymi. Jedną próbkę z każdego materiału pozostawiono suchą — do celów porównawczych, drugą natomiast zwilżono wodą w ilości 5% masy próbki, zawinięto szczelnie folią i pozostawiono na 48 godzin, aby woda rozłożyła się równomiernie w całej strukturze kamienia. Wykonano termogramy normalne czarno-białe i profilowe próbek kontrolnych i próbek zawilgoczonych.

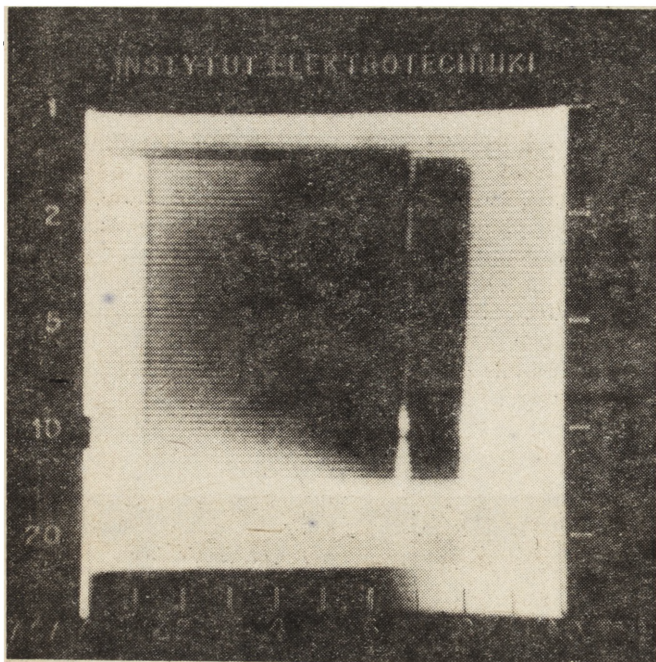


1. Termogram wilgotnej (lewej) i suchej próbki wapienia

1. Thermogram of a wet (on the left) and dry sample of limestone

Zarówno w wypadku wapienia, jak i piaskowca okazało się, że temperatura próbek wilgotnych była dużo niższa niż temperatura próbek suchych. Wykonano też badania podciągania wody w kamieniu. Próbki wapienia i piaskowca ustawiono pionowo w kuwecie i nalano wody do wysokości 1 cm. Gdy woda w próbkach podeszła do wysokości 3 cm, próbki wyjęto z kuwety i pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Woda w próbce wznosiła się nadal dzięki siłom podciągania kapilarnego. Po okresie 1 doby na próbce wapienia nie było widać żadnych śladów zawilgocenia, natomiast na piaskowcu widoczny był wyraźny zaciek. Granicę tę, jak i początkową wysokość zawilgocenia (3 cm) zaznaczono paskami folii aluminiowej, co widać na termogramach normalnych w postaci białych, pionowych pasków, a na obrazach profilowych — w kształcie ostrych pików.

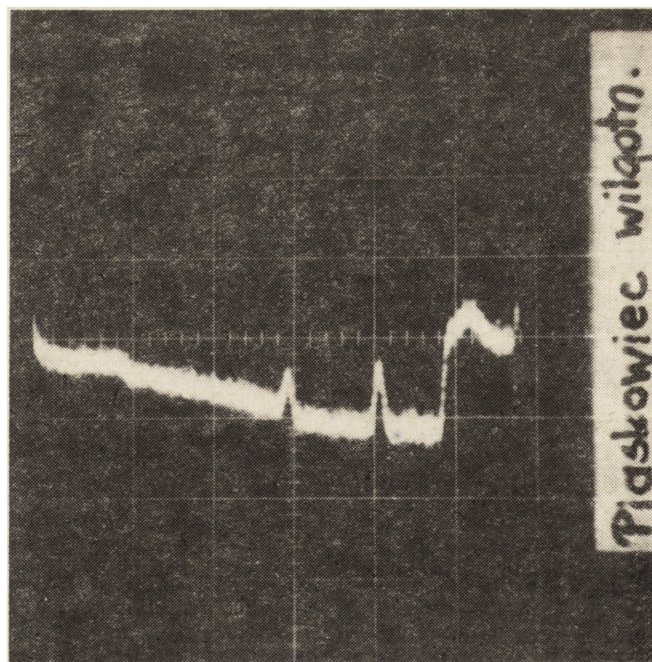
Trzeba zaznaczyć, iż przed wykonaniem termogramów płyty odwrócono o 90°, co umożliwiło uzyskanie również obrazów profilowych, które zdejmowane są wzdłuż dowolnie wybranej linii tworzącej obraz naturalny. Strefa bardziej zawilgocona ułożona jest więc pionowo z prawej strony próbek.



2. Termogram obrazujący kapilarne podciąganie wody w wapieniu

2. Thermogram illustrating a capillary raising of water in limestone

Widoczne na obydwu termogramach wyraźne różnice temperatur świadczą o nierównomiernym rozłożeniu się wody w strukturze kamienia. Wykonano też termogramy barwne tych samych próbek, które umożliwiły wstępne, ilościowe oszacowanie różnicy temperatur. Dla wapienia wynosi ona ok. 2,5 K, a dla piaskowca — 1,5 K.

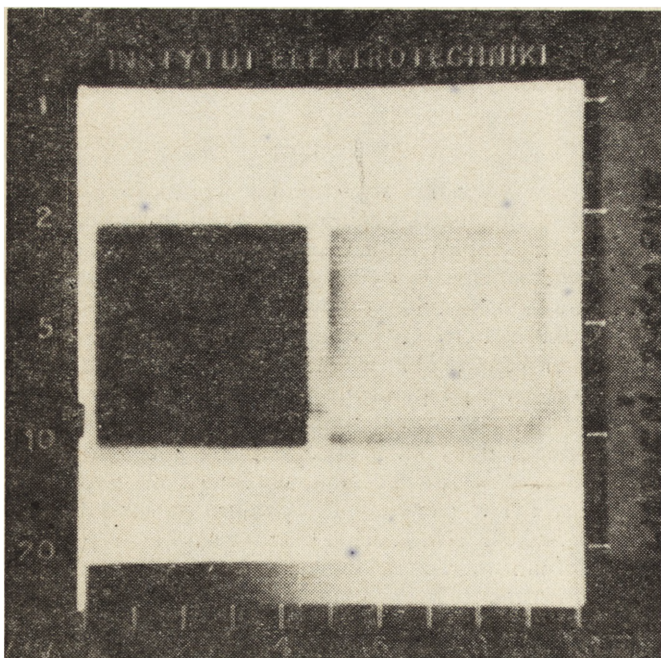


3. Termogram profilowy obrazujący proces podciągania wody w próbce piaskowca

3. Profile thermogram illustrating the process of water raising in a sample of sandstone

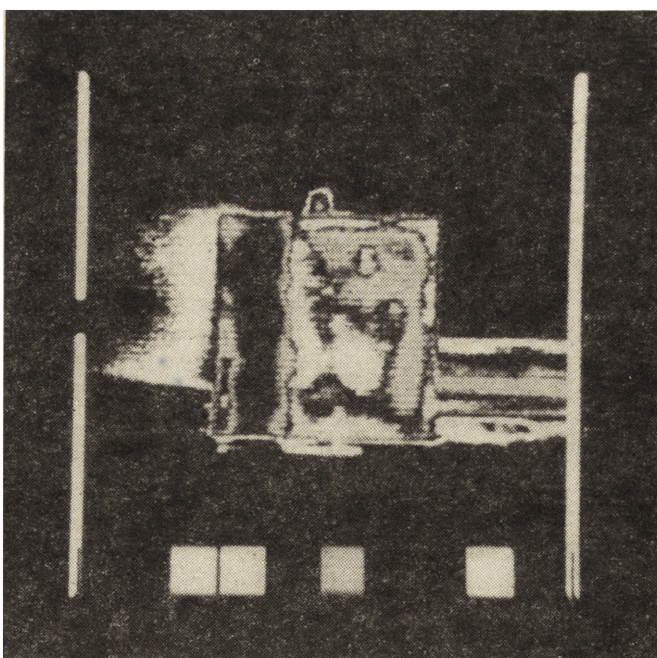
2. Badanie obecności soli w kamieniu

Do badań tych przygotowano płyty z wapienia i piaskowca o wymiarach $20 \times 20 \times 5$ cm, zasolone 10-procentowym roztworem Na_2SO_4 i 5-procentowym roztworem NaCl drogą całkowitego zanurzenia na czas 18 godzin i suszone w temp. 100°C .



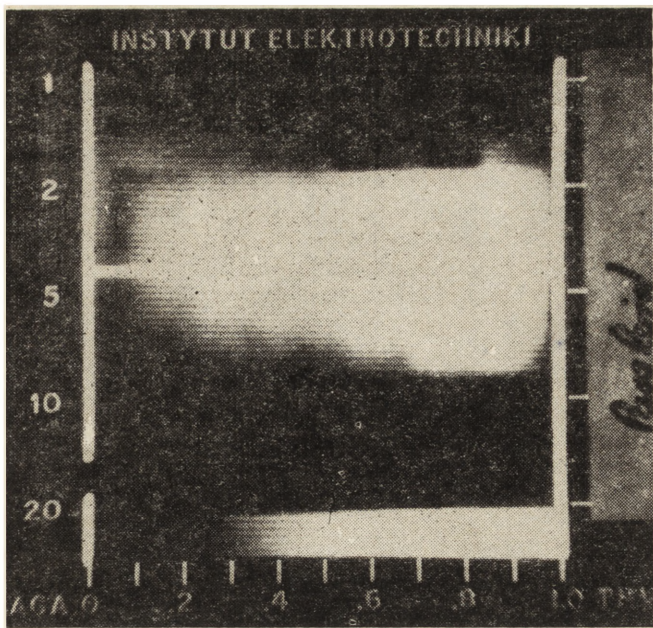
4. Termogram zasolonej (z prawej strony) i nie zasolonej próbki wapienia

4. Thermogram of salty (right) and non-salty samples of limestone



5. Termogram częściowo odsolonej próbki wapienia, będący czarno-białą reprodukcją kolorowego obrazu izotermicznego; część odsolona znajduje się z prawej strony próbki

5. Thermogram of a partially desalted sample of limestone representing a black and white reproduction of colour isothermic picture: desalted part is on the right side of the sample



6. Normalny, czarno-biały termogram płyty wapiennej nasyconej roztworami Paraloidu o stężeniach od 0 do 10%

6. Normal black and white thermogram of a limestone plate saturated with Paraloid solutions at concentrations from 0 to 10%

Dla uzyskania zróżnicowanego obrazu temperaturowego okazało się konieczne wymuszenie przepływu ciepła. W tym celu powierzchnię próbek zwilżano benzyną ekstrakcyjną i chłodzono nawiewem wentylatora. Wykonano termogramy normalne (czarno-białe i kolorowe) i profilowe.

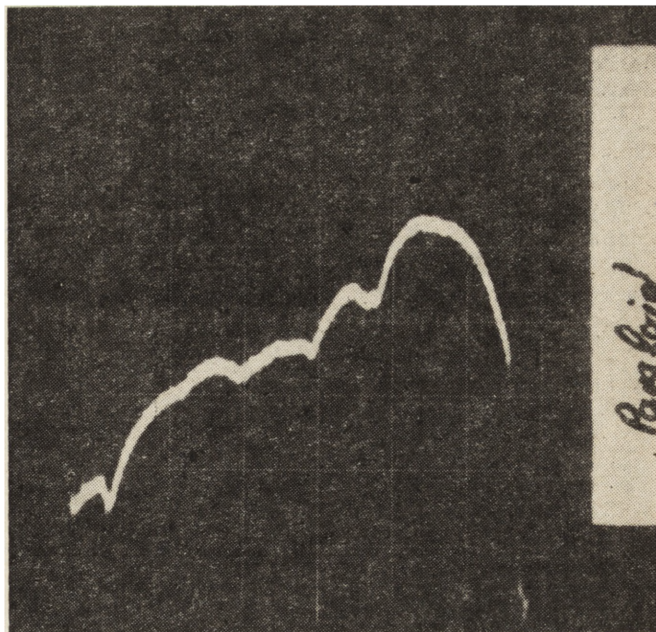
Na wszystkich uzyskanych termogramach widać wyraźną różnicę temperatur między próbkami zasolonymi i nie zasolonymi. Wynika to z faktu, że benzyna dużo łatwiej wsiąka w kamień czysty niż w zasolony, w wyniku czego powierzchnia kamienia czystego jest dużo chłodniejsza. Różnica temperatur między zasoloną i nie zasoloną próbką wapienia jest dużo większa niż między analogicznymi próbkami piaskowca. W piaskowcu stopień uszczelnienia powierzchni jest mniejszy niż w drobnoporowatym wapieniu, więc łatwość odparowania benzyny jest zbliżona w materiale zasolonym i nie zasolonym.

Przeprowadzono też próby wykrywania efektów zabiegów odsalania. Część próbki odsolono przez nakładanie okładów z ligniny nasyconej wodą.

3. Badanie jednorodności nasycenia Paraloidem

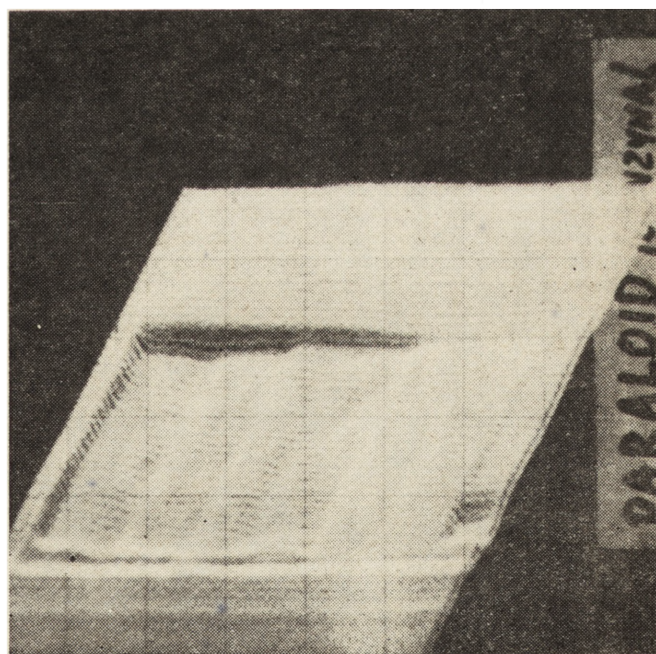
Płytę wapienną o wymiarach $42 \times 20 \times 4$ cm nasycono powierzchniowo roztworami Paraloidu w toluenie o następujących stężeniach: 1, 2,5, 3,3, 5, 10%. Z lewej strony pozostawiono pas nie nasycony do celów kontrolnych. Roztworem o danym stężeniu pokrywano pionowy pas o szerokości 7 cm. Stężenie preparatu rośnie od lewej strony ku prawej. Efektywność przeprowadzonego zabiegu sprawdzono przez odcięcie płytki o grubości około 3 mm i wytrawienie jej w 5-procentowym roztworze kwasu solnego.

Podczas obserwacji obrazu termicznego płytę chłodzono przez zwilżanie powierzchni benzyną ekstrakcyjną i nawiewanie wentylatorem. Uzyskane termogramy stanowią różne zobrazowania tego samego pola temperaturowego.



7. Profilowy obraz termiczny płyty nasyconej Paraloidem, zdjęty wzdłuż linii wyróżnionej na il. 6

7. Profile thermic picture of the Paraloid saturated plate taken along the line shown on ill. 6,



8. Reliefowy obraz termiczny płyty nasyconej Paraloidem

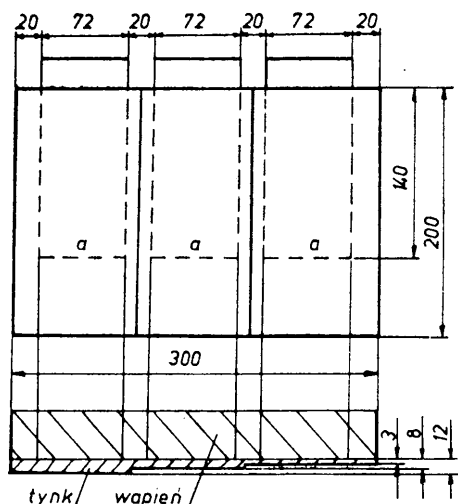
8. Relief thermic picture of the Paraloid saturated plate

Na wszystkich widać wyraźną strukturę pasmową, przy czym najzimniejsza jest lewa strona płyty, a więc obszar, gdzie stężenie Paraloidu było najmniejsze. Im mniejsze jest stężenie środka wzmacniającego, tym lepsze odparowywanie benzyny, a co za tym idzie — silniejsze ochłodzenie powierzchni. Na podstawie uzyskanego obrazu kolorowego można oszacować różnicę temperatury między strefą nie nasyconą, a strefą nasyconą roztworem 10-procentowym na ok. 3 K.

4. Wykrywanie odspojenia tynku

Do badań tych przygotowano dwie próbki. Na płytę wapienną o wymiarach $30 \times 20 \times 4$ cm nałożono trzy warstwy tynku o grubościach: 0,25, 0,8 i 1,2 cm, tak że grubość tynku rośnie skokowo od prawej strony ku lewej. Między kamień a tynk włożono przekładki celofanowe.

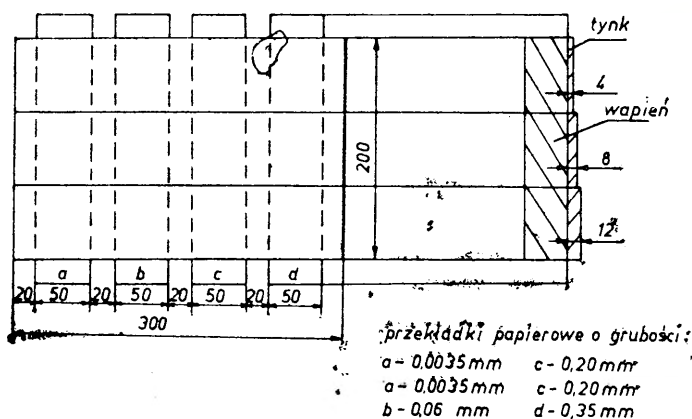
Drugą próbkę przygotowano następująco: na płytę wapienną o analogicznych wymiarach nałożono tynk o trzech grubościach: 0,3, 0,8, 1,2 cm w warunkach poziomych, o grubości zwiększającej się od góry ku dołowi próbki. Pod tynk włożono cztery pionowe, papierowe przekładki o grubościach: 0,0035, 0,006, 0,02 i 0,035 cm. Grubość przekładek rośnie od strony lewej ku prawej.



a - przekładki celofanowe
a - przekładki celofanowe

9. Schemat próbki przygotowanej do badania odspojenia tynku; jest to płyta wapienna, pokryta tynkiem o zmiennej grubości, pod tynkiem umieszczono przekładki celofanowe, sięgające od góry do 1/3 wysokości próbki

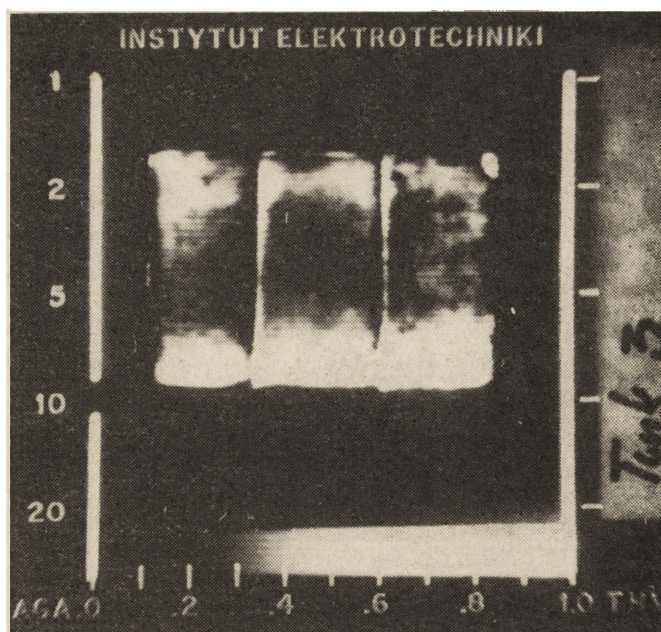
9. A diagram of the sample prepared for the examination of plaster's coming off; this is a limestone plate covered with plaster of varied thickness; under the plaster there are cellophane interlayers going from the top down to 1/3rd of the sample's height



przekładki papierowe o grubości:
a - 0,0035 mm c - 0,20 mm
a - 0,0035 mm c - 0,20 mm
b - 0,06 mm d - 0,35 mm

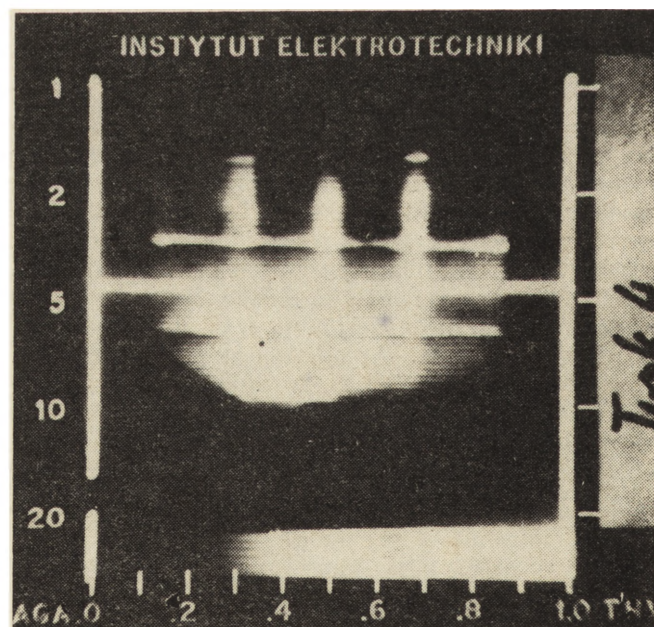
10. Schemat drugiej próbki przygotowanej do badania odspojenia tynku; przekładki papierowe o zmiennej grubości przebiegają przez całą wysokość próbki

10. A diagram of the second sample prepared for the examination of plaster's coming-off; paper interlayers of varied thickness go through the entire height of the sample



11. Termogram płyty wapiennej pokrytej tynkiem o zmiennej grubości; między kamieniem i tynkiem umieszczono przekładki celofanowe

11. Thermogram of a limestone plate covered with plaster of varied thickness; cellophane interlayers are placed between stone and plaster



12. Termogram płyty wapiennej pokrytej tynkiem o zmiennej grubości; między kamieniem i tynkiem umieszczono przekładki papierowe

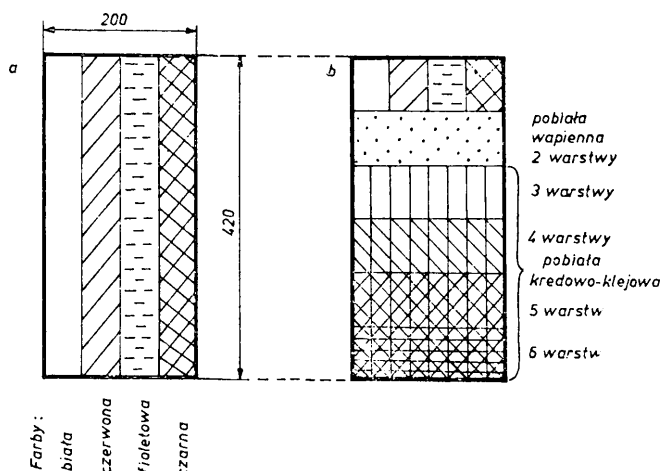
12. Thermogram of a limestone plate covered with plaster of varied thickness; paper interlayers are placed between stone and plaster

Podczas badań wymuszano promieniowanie przez ogrzewanie próbek w suszarce w temp. 80°C .

Z otrzymanych termogramów wynika, że odspojone części tynku, jako cieńsze i izolowane od masy kamienia, oziębiają się szybciej. Na podstawie obrazów izotermicznych różnicę temperatur można tu oszacować na około 4 K.

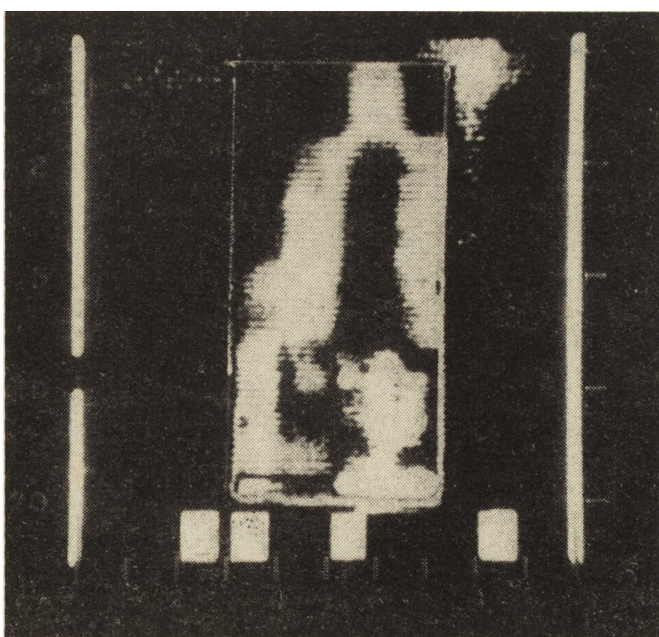
5. Szukanie warstw malarskich pod pobiałami

Próbkę przygotowano następująco: płytę wapienną o wymiarach $42 \times 20 \times 4$ cm pokryto warstwą tynku, na który nałożono warstwę wygładzającą na bazie mączki marmurowej. Następnie w formie pionowych pasów nanie-siono farby kazeinowe: białą, czerwoną, fioletową i czarną. Zastosowano barwniki naturalne: kredę, czerwień żelazową i sadzę oraz barwnik fioletowy firmy Rowney. W końcu nałożono pobiały: 2 warstwy pobiały wapiennej i od 1 do 4 warstw pobiały kredowej z klejem stolarskim. Grubość pobiały rośnie od góry ku dołowi próbki. Powierzchnię płyty chłodzono benzyną ekstrakcyjną i nadmuchało powietrza z wentylatora. Wykonano termogramy normalne i reliefowe.



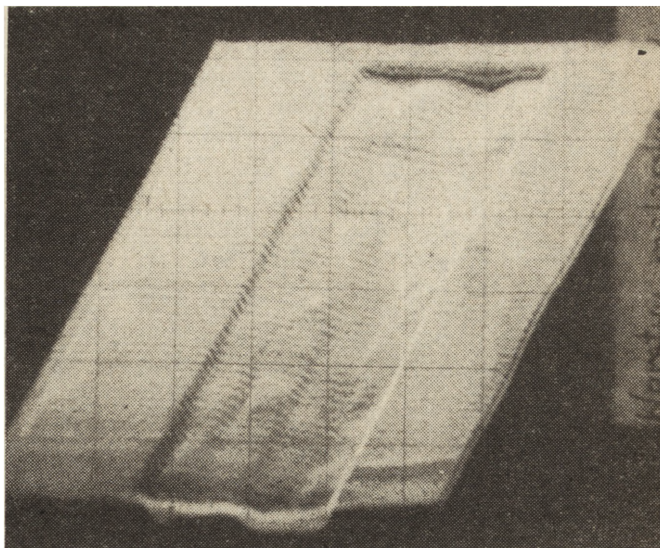
13. Schemat płyty wapiennej pokrytej tynkiem, warstwą wygładzającą, farbami kazeinowymi (a) i pobiałami (b)

13. A diagram of a limestone plate covered with plaster, a smoothing layer, casein paints (a) and whites (b)



14. Czarno-biała reprodukcja kolorowego termogramu izotermicznego płyty wapiennej pokrytej tynkiem, warstwami malarskimi i pobiałami

14. A black and white reproduction of colour isothermic thermogram of a limestone plate covered with plaster, painting layers and whites



15. Reliefowy obraz termiczny płyty pokrytej warstwami malarskimi i pobiałami

15. A relief thermic picture of a plate covered with painting layers and whites

Na termogramach widać strukturę pasmową, co świadczy o odmiennym zachowaniu się poszczególnych stref barwnych. Można to wytłumaczyć faktem, iż każdy pigment ma inną chłonność spoiwa. Zależnie od stopnia rozdrobnienia i morfologii pigmentu występują różnice zwięzłości warstw malarskich. Temperatura warstwy białej jest najwyższa. Warstwy czerwona i czarna mają temperaturę prawie jednakową, nieco niższą od temperatury warstwy białej. Zdecydowanie najniższa jest temperatura strefy fioletowej.

Występują też różnice pola temperaturowego wywołane zmienną grubością pobiały. Pod pięcio- i sześciokrotną warstwą pobiały różnicują się także temperatury strefy czerwonej i czarnej. Różnica temperatury między strefą białą i fioletową wynosi zawsze dwie izotermy, czyli ok. 1,5 K.

WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań można uznać za pozytywne. Kamera termowizyjna AGA 680 okazała się przydatna do przeprowadzenia zaprojektowanych doświadczeń. W wypadku badania wilgotności kamienia umożliwia ona oznaczenie zarówno zasięgu, jak i stopnia zawilgocenia obiektu kamiennego, bez konieczności wymuszania przepływu ciepła.

Jeżeli chodzi o badanie kamienia zasolonego, to uzyskano zróżnicowane obrazy termiczne zależnie od rodzaju materiału i stężenia soli. Wydaje się więc, że technika termowizyjna będzie również pomocna przy oznaczaniu zasolonych partii obiektów, pozwalając równocześnie określić zróżnicowanie stężenia soli bez pobierania próbek. Metoda ta może też okazać się przydatna przy wykrywaniu miejsc odspojenia tynku. Niedogodnością jest tutaj konieczność wymuszania przepływu ciepła, co może wpłynąć na zakłócenie obrazu termicznego. W wypadku badań obiektów *in situ* można będzie wykorzystać naturalny przepływ ciepła np. na zewnątrz ogrzewanego budynku lub podczas stygnięcia elewacji po zachodzie słońca. Pozytywne wyniki uzyskano też przy badaniu próbki nasyconej roztworem Paraloidu. Również i w tym wypadku chłodzono powierzchnię płyty benzyną ekstrakcyjną.

cyjną. Pozwoliło to uzyskać zróżnicowany obraz termiczny, zależnie od stopnia uszczelnienia powierzchni środkiem wzmacniającym. Dalszym etapem badań będzie sprawdzenie tych samych efektów na próbkach wzmocnionych strukturalnie.

Bardzo ciekawe i użyteczne są wyniki badania warstw malarskich pod pobiałami. Kamera termowizyjna umożliwiła wyodrębnienie obszarów barwnych na podstawie zróżnicowania temperatury zależnie od rodzaju pigmentu użytego przy sporządzaniu farby.

Podkreślić trzeba, że badane próbki zostały specjalnie spreparowane, tak że każda z nich była modelem obrazującym skutki jednego wybranego zjawiska spośród wielu czynników występujących i nakładających się w warunkach naturalnych. W wypadku obiektu nie znanego powstaje problem opracowania takiego systemu interpre-

tacji termogramów, który pozwoliłby na jednoznaczne określenie występujących czynników. W wypadku braku pewności cenne będzie postawienie hipotezy, którą następnie można potwierdzić innymi metodami konserwatorskimi.

Wydaje się, że metoda termowizyjna służyć może z powodzeniem jako szybka metoda wstępnej oceny stanu zachowania obiektu, a także, jak to wykazały badania próbek odsalanych i nasyconych Paraloidem, jako środek kontroli przeprowadzanych zabiegów konserwatorskich. Planowane jest prowadzenie dalszych badań, zarówno na próbkach, z dążeniem do ilościowego opisu badanych zjawisk, jak i na obiektach *in situ*.

mgr Ewa Derkowska
Laboratorium Naukowo-Badawcze
Konserwacji Kamienia i Szkła
PP PKZ — Oddział w Toruniu

THE COMPARISON OF STONE SAMPLES BY MEANS OF THE THERMOVISUAL METHOD

A research method known as thermovision finds a broad application in many fields of science and technology. Its main advantage is the possibility to make a quick, remote and non-touching measurement of parameters and to present results in form of thermogram.

The object of this work was to check the usefulness of the method in conservation works and in the first place, to evaluate the condition of historic stone objects. A thermovisual camera might become an instrument for a quick preliminary evaluation of the condition of large structures such as walls, elevations, or vaultings without a need to put up scaffolding and without, which is very important, sample-taking.

The first stage was to carry out investigations on specially prepared samples. They were prepared in such a way that each of them represented a model of one phenomenon chosen out of a number of the factors occurring and overlapping with regard to objects *in situ*. This made easier the interpretation of thermograms obtained.

The samples had the form of plates from 20 cm to 42 cm in length, 20 cm wide and 4—5 cm thick. The material was limestone from „Pińczów” beds and sandstone from „Nietulisko” beds. The studies were carried out by means of a Swedish thermovisual camera (Aga 680). The camera was studied to see its possibility to examine moistness, the presence of salt in stone, homogeneity of the satur-

tion with a reinforcing agent and to find out the coming-off of the plaster and painting layers under whites.

A number of normal black and white, colour isothermic, profile and relief thermograms were received.

In all cases one could notice differences in the temperature field between examined and standard samples (dry, non-salty, non-reinforced). Apart from the examination of moistness, where there is a natural difference of temperatures between dry and wet stone, it was necessary to force the flow of heat by either heating samples in a dryer or by cooling their surfaces through rapid evaporation of extraction naphtha. Salty and superficially reinforced samples proved warmer than standard samples, which is because of a change in the tightness of stone.

Samples taken to examine the coming-off of the plaster were observed during the cooling. Disjointed fragments cool down much quicker than places well adhering to the stone mass, which can be seen on recorded pictures.

Moreover, the thermovisual method made it possible to single out white-covered colour painting layers. Colour zones are much more cooler than the white ones.

The studies made and results obtained can be recognized as positive. It may be supposed that the thermovisual method shall become, next to other harmless methods, a new useful tool in the evaluation of historic properties of stone objects.

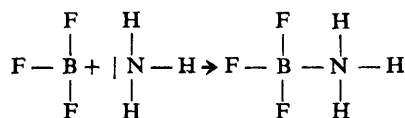
JERZY KEHL

USUWANIE GRYNSZPANU Z PAPIERU

Na dawnych mapach występują brunatnozielone plamy, powodujące rozpad i kruszenie się papieru. Są to pozostałości po zielonych barwach malowanych grynszpanem. Procesu rozpadu niestety cofnąć nie można. Można jedynie usunąć związki miedzi, często już tylko wzmocnić i zdublować szczątki papieru oraz położyć nowy kolor. Usuwanie grynszpanu, a może raczej produktów jego reakcji z celulozą, ze względu na trudną rozpuszczalność tych związków jest zadaniem niezmiernie trudnym. Dotychczasowe próby kończyły się niepowodzeniem. Wydaje się godna rozważenia likwidacja takich plam za pomocą związków kompleksowych.

Związki kompleksowe. Związki te, zwane również koordynacyjnymi lub zespolonymi, tworzą się — mówiąc najbardziej obrazowo — przez przesunięcie wolnej pary elektronowej występującej na atomie centralnym jednego związku do luki elektronowej (niepełnego oktetu)

występującej na atomie centralnym drugiego związku. Przykładem może być reakcja amoniaku z cząsteczką fluorku boru:



(kreska symbolizuje wolną parę elektronową).

Tworzące się wiązanie koordynacyjne różni się od zwykłego wiązania kowalentnego tym, że oba wiążące elektrony pochodzą od jednego atomu. Atom ten określany jest jako atom donorowy, a atom przyjmujący elektrony, w przykładzie atom boru, nazywa się atomem akceptorowym.

Najbardziej znane przykłady donorów elektronów to: obojętne cząsteczki pierwiastków należących do grup VB, VIB, VIIB, np. NH_3 , NR_3 , OH_2 , OR_2 , SR_2 , PF_3 ; aniony