

# Ewa Wróbel

---

## Zastosowanie metody chromatografii cienkowsarstwowej do oznaczania pigmentów nieorganicznych

---

Ochrona Zabytków 34/3-4 (134-135), 188-196

---

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Po zdjęciu bibułki zdjęto ostrymi kostkami resztki kłajstru, a następnie całość jeszcze raz oczyszczono wilgotnymi tamponami. Ubytki uzupełniono masą papierową nakładaną igłą preparacyjną.

Na zakończenie prac przy obydwu obiektach wykonano punktowanie ubytków, w wypadku mapy — tylko scalające, w wypadku drzeworytu — całkowite na przeklejonych 3-procentowym Regnałem uzupełnieniach.

Obydwie przedstawione metody pozwalają na wykonanie zabiegów przy obiektach bardzo zniszczonych i gwarantują zachowanie w pełni ich substancji zabytkowej.

Sposób zastosowany do drzeworytu był od dawna praktykowany w Pracowni Grafiki i Książki Zabytkowej PP PKZ — Oddział w Warszawie, natomiast metoda zastosowana do mapy stanowiła rezultat przeprowadzonych w Pracowni prób klejenia Regnałem S., zakończonych

bardzo dobrymi wynikami. Z powodu braku Regnału została użyta acetyloceluloza, która wykazuje również dobrą siłę klejenia i elastyczność.

Porównując łatwość operacji i efektywności obu sposobów stwierdzić należy, iż sposób z klejami przeciwstawnymi góruje znacznie nad dawnym. Umożliwia wykonanie wielu zabiegów w znacznie krótszym czasie i z dużo większą precyzją. W zależności od sytuacji należałoby jedynie obiekt neutralizować przed zaklejeniem lica, co w wypadku mapy, ze względu na bardzo gruby i pokryty pleśniami dublaż, było niemożliwe.

*mgr Ewa Ważyńska  
mgr Witomila Wolk-Jeziarska  
Pracownia Konserwacji Grafiki  
i Książki Zabytkowej  
PP PKZ — Oddział w Warszawie*

## THE COMPARISON OF CONSERVATION METHODS ON THE EXAMPLE OF TWO DECAYED OBJECTS

The subject of the communique is a comparison of two methods of conservation employed in the Workshop of the Conservation of Engravings and Old Books (attached to the State Enterprise for Monuments Protection) to reconstruct works of art which were in a very bad condition.

One of the works is the print „The Map of the Sejneńska Diocese” by B. Gratoski, the property of the Museum of Revolutionary Movement at Białystok; the other — a wood Chiaroscuro engraving by A. Andreani „Christ before Pilat” found in the National Museum in Wrocław.

Despite added strengthenings in form of cloth and paper plying-ups, the paper of the objects displayed a marked decomposition of the fibre due to its excessive brittleness and poor adhesion to the plying-up as a result of a destructive action of microorganisms.

In order to have the possibility to carry out conservation treatment on the destructed paper and also to succeed in its transfer onto a new plying-up, two variants of a protective face sizing were applied. In one case a traditional method and starch pastes were used to protect the facing and the plying-up; in the other case acetyl cellulose was used instead of a starch paste.

The use of the same glue made it necessary to apply water solutions of alcohols to remove yellow discolorations. When treating with acetyl cellulose it was necessary to deacidify several times. Contrasting flues facilitated conservation procedure to a large extent. Conservation processes employed made it possible to select a less labour-consuming but equally effective method for the conservation of works of art which have a decayed groundwork.

EWA WRÓBEL

## ZASTOSOWANIE METODY CHROMATOGRAFII CIENKOWARSTWOWEJ DO OZNACZANIA PIGMENTÓW NIEORGANICZNYCH

Identyfikację pigmentów można przeprowadzić różnymi metodami. Często ze względu na nieznaczne rozmiary pobranych próbek oraz brak możliwości korzystania z aparatury instrumentalnej ogranicza się ją do analizy mikroskopowej i mikrochemicznej. Na ogół są to metody wystarczające, czasami jednak zbyt duża różnorodność składu warstwy utrudnia jednoznaczne i szybkie jej określenie. Wynika to głównie z występowania jonów, które z uwagi na podobieństwo właściwości chemicznych reagują z tymi samymi odczynnikami chemicznymi. Od kilku lat prowadzone są badania nad możliwością wykorzystania metod analizy chromatograficznej do analizy jakościowej pigmentów. Przeprowadzono np. identyfikację niektórych pigmentów za pomocą chromatografii bibułowej<sup>1</sup>. Metoda ta jest jednak dość czaso-

chłonna i w związku z tym kłopotliwa. Ostatnio podjęto próby oznaczania pigmentów za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, zwanej też płytkową lub w skrócie TLC (Thin -Layer Chromatography). Jest to metoda rozdzielania substancji przy zastosowaniu sorbentów jednoskładnikowych lub mieszanych, uformowanych w postaci cienkich warstw na płytkach ze szkła lub innego materiału. Od chromatografii bibułowej różni się jakością nośnika, bibułę bowiem zastępuje tu cienka warstwa sorbentu. Na płytkach szklanych powleczonych sorbentem rozwija się chromatogramy za pomocą układu

<sup>1</sup> Z. Brochwicz, „Materiały Zachodniopomorskie”, XI, 1965, s. 759.

rozpuszczalników. Technika ta zapoczątkowana przez Izmailowa i Schreibera<sup>2</sup>, następnie udoskonalona przez Stahla<sup>3</sup> i jego następców, znalazła szerokie zastosowanie w analizie chemicznej.

Główne zalety chromatografii cienkowarstwowej są następujące:

- dobry rozdział mieszanin niektórych grup związków,
- większa czułość stosowanych testów wywołujących niż w chromatografii bibułowej,
- lepsze odgraniczenie i mniejsze zniekształcenie plam,
- słabsze zjawisko dyfuzji (rozlewanie plam) w porównaniu z chromatogramami bibułowymi,
- możliwość zastosowania drastycznych odczynników wywołujących,
- kilkakrotnie lub kilkunastokrotnie krótszy czas rozwinięcia w porównaniu z chromatografią bibułową.

Stosowane są różne kryteria w określaniu rodzaju chromatografii cienkowarstwowej. Jedne np. uwzględniają mechanizm rozdziału badanej substancji pomiędzy fazę ruchomą i nieruchomą.

Według tego podziału wyróżnia się: TLC absorpcyjną, TLC podziałową oraz TLC jednowymienną. W ramach poszczególnych rodzajów chromatografii cienkowarstwowej stosuje się rozmaite substancje nośne (nośniki), które mogą być wykorzystane także przy identyfikacji pigmentów. Do najczęściej stosowanych należą: żele krzemionkowe z substancją wiążącą lub bez (gips, agar, skrobia), zmodyfikowane żele krzemionkowe, tlenek glinu (zasadowy, obojętny, kwaśny), różne odmiany celulozy łącznie ze zmodyfikowanymi jej formami, np. acetyloceluloza czy celuloza mikrokrystaliczna, oraz wymieniacze jonowe (związki nieorganiczne, żywice Dowex). W zależności od przyjętego rodzaju procesu chromatograficznego dokonuje się doboru układu rozwijającego, w którego skład najczęściej wchodzi mieszaniny różnych rozpuszczalników.

W ostatnim dziesięcioleciu przeprowadzono wiele badań dotyczących rozdziału związków nieorganicznych za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Do większych opracowań tego tematu należy praca M. Lederera<sup>4</sup>. Istnieje również wiele prac monograficznych opisujących udoskonalenie tej techniki i możliwości jej wykorzystania. Do najciekawszych monografii należy praca M. Hashimi i współpracowników<sup>5</sup>, którzy przeprowadzili rozdział 40 kationów i 19 anionów za pomocą udoskonalonej techniki cienkowarstwowej — chromatografii cienkowarstwowej krążkowej. Często stosowany do rozdziału jonów nieorganicznych (zwłaszcza kationów) żel krzemionkowy z gipsem (G) musi być odpowiednio przygotowany — należy usunąć zawarte w nim żelazo, które utrudnia identyfikację. Sposoby usuwania żelaza opisane są w literaturze<sup>6</sup>.

Związki nieorganiczne poddawane analizie chromatograficznej najczęściej są identyfikowane w postaci prostych jonów (mogą też być oznaczane w postaci kompleksów).

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

W Laboratorium Naukowo-Badawczym PP PKZ w Warszawie w 1978 r. po raz pierwszy zastosowano analizę

chromatograficzną cienkowarstwową do identyfikacji pigmentów nieorganicznych. Korzystając z obszernej literatury dotyczącej analizy jonów nieorganicznych metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) sprawdzono około 50 metod oznaczania mieszanin jonów z zastosowaniem najbardziej popularnych nośników. Przeprowadzono identyfikację 15 kationów wchodzących w skład 28 pigmentów oraz 12 anionów wchodzących w skład 20 pigmentów. W artykule omówione zostaną niektóre opracowane metody rozdziału jako reprezentatywne.

## METODYKA BADAŃ

**W z o r c e.** W identyfikacji stosowano pigmenty wzorcowe oraz dla porównania sole wzorcowe kationów i anionów.

Próbki wzorcowe w analizie kationów:

sole wzorcowe — sporządzono 1-procentowe wodne roztwory soli wzorcowych dla pierwszej grupy kationów oraz 1-procentowe roztwory soli w 2N HCl dla pozostałych grup kationów;

wzorce pigmentów — sporządzono 1-procentowe roztwory pigmentów w 2N HCl dla pigmentów łatwo rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach przez rozpuszczenie ok. 200 mg naważki wzorca w 2N HCl. Pigmenty trudno rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach traktowano stężonymi kwasami, ogrzewano i odparowywano do sucha, następnie suchą pozostałość rozpuszczano w odpowiedniej ilości 2N HCl tak, by otrzymać ok. 1-procentowy roztwór. W wypadku pigmentów trudno rozpuszczalnych w stężonych kwasach próbkę wzorcową stapiano z odpowiednim topnikiem i następnie stopioną masę rozpuszczano w niewielkiej ilości 2N HCl, starając się otrzymać roztwór o stężeniu wynoszącym ok. 1%.

Próbki wzorcowe w analizie anionów:

sole wzorcowe — sporządzono 1-procentowe roztwory wodne soli wzorcowych anionów lub 1-procentowe roztwory soli wzorcowych anionów w 2N HCl;

wzorce pigmentów — większość roztworów wzorcowych pigmentów przygotowano analogicznie do wzorców użytych w wypadku analizy kationów pigmentów.

Niektóre z nich przygotowano rozpuszczając w 10-procentowym wodnym roztworze NaOH lub w wypadku trudno rozpuszczalnych stapiano z odpowiednią substancją, po czym uzyskiwano odpowiedni roztwór kwaśny lub zasadowy.

Szczegóły przygotowywania wzorców omówione są przy poszczególnych metodach analizy.

**N o ś n i k i.** W chromatograficznej analizie cienkowarstwowej pigmentów zastosowano głównie dwa nośniki: celulozę i żel krzemionkowy, ze względu na ich największą popularność. Podczas badań kationów początkowo przeprowadzono identyfikację na firmowych płytkach pokrytych celulożą (DC — celuloza F firmy Merck o grubości warstwy nośnika 0,1 mm) oraz na płytkach (4×9 cm) przygotowanych według przepisu firmy Camag (celuloza do TLC). Ze względu na lepszy rozdział kationów (mniejsze smugi) na płytkach firmowych z celulożą w dalszej pracy wykorzystano wyłącznie

<sup>2</sup> N. A. Izmailow, M. S. Schreiber, „Farm.”, 3, 1938, s. 1.

<sup>3</sup> E. Stahk, *Dunnschichtchromatographie*, Springer Verlag, Berlin 1967.

<sup>4</sup> M. Lederer, *Inorganic Thin-Layer Chromatography*, Chapman and Hall Ltd, London 1963.

<sup>5</sup> M. Hashimi, M. A. Shaid, A. A. Ayaz, F. R. Chugh, tai, N. Hassan, A. S. Adil, „Analyt. Chem.”, 38, 1966, s. 1554.

<sup>6</sup> K. Radenrath, *Thin-Layer Chromatography*, Acad. Press, Londres 1966.

płytki Mercka z nośnikiem celulozowym. Rozdział kationów na żelu krzemionkowym był przeprowadzony wyłącznie na firmowych płytkach Mercka (Kisegel 60F<sub>254</sub>) o grubości warstwy nośnika 0,25 mm (przyciętych do wymiarów 4×9 cm). Tych samych płytek z celulozą i żelem krzemionkowym użyto do rozdziału anionów pigmentów.

W wypadku analizy niektórych anionów wykorzystano również nośnik mieszany: żel krzemionkowy + 5% skrobi, przygotowany samodzielnie z żelu krzemionkowego firmy Camag.

**Aktywacja płytek.** Przed przystąpieniem do nanoszenia wzorców płytki z celulozą aktywowano w suszarce w temp. 105°C przez 10 minut, płytki z żelem krzemionkowym aktywowano w temp. 110°C przez 1 godzinę.

**Nanoszenie roztworów wzorcowych.** Na płytki o wymiarach 4×9 cm nanoszono wzorce w dwóch lub trzech punktach startowych za pomocą kapilarek o średnicy około 0,5 mm. Każdą płytkę numerowano.

**Rozwijanie.** Stosowano małe komory chromatograficzne o wymiarach 5×3×11 cm, nasycone parami układu rozwijającego (faza ruchoma.)

**Suszenie i wywoływanie.** Po rozwinięciu chromatogramu płytki suszono suszarką i wywoływało odpowiednimi odczynnikami. W niektórych wypadkach wywołane chromatogramy obserwowano w świetle UV. Płytki fotografowano za pomocą aparatu Polaroid.

## OMÓWIENIE NIEKTÓRYCH WYNIKÓW BADAŃ

Cienkowarstwowa analiza chromatograficzna kationów wchodzących w skład pigmentów

W literaturze dotyczącej identyfikacji kationów nieorganicznych za pomocą TLC przyjmowano na ogół następującą klasyfikację grup analitycznych:

I grupa siarkowodoru — Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>

II grupa siarczku amonu — Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

III grupa metali alkalicznych — K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Rb<sup>+</sup>

IV grupa metali ziem alkalicznych — Ba<sup>2+</sup>, Ra<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>

Nie wszystkie wymienione wyżej kationy wchodziły w skład pigmentów, zostały więc pominięte przy omówieniu kolejnych metod rozdziału.

### 1. Analiza kationów grupy siarkowodoru /I/

W pigmentach nieorganicznych nie występują kationy Bi<sup>5+</sup> ani też Ag<sup>+</sup>, zostały więc w tym miejscu pominięte. Antymon, arsen i cyna występują w pigmentach zarówno w postaci kationów, jak i anionów. Nie przeprowadzono badań dla Sb<sup>5+</sup> i Sn<sup>4+</sup>. W wypadku pigmentów zawierających arsen rozpuszczano je odpowiednimi rozpuszczalnikami i identyfikowano głównie w postaci AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Identyfikowano natomiast kationy: Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, pochodzące z następujących pigmentów:

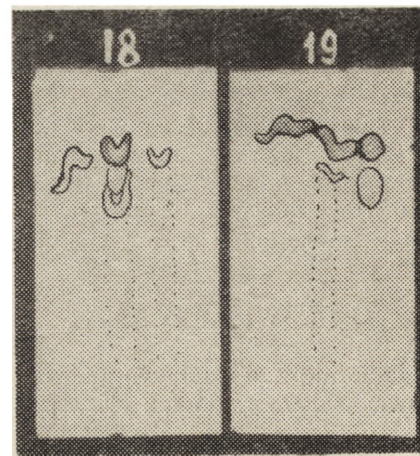
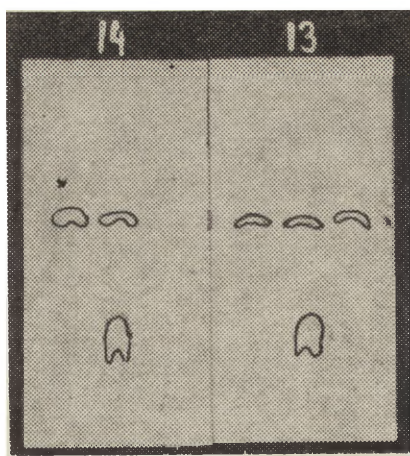
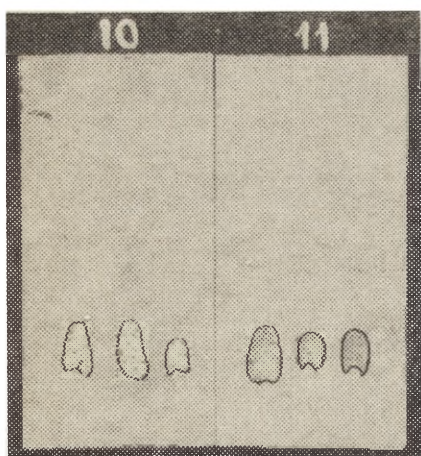
— ołowiowe: biel ołowiowa, minia, żółcień neapolitańska,

— miedziowe: malachit, azuryt, zieleń szwajfurcka, grynszpan,

— rtęciowe: cynober,

— kadmowe: żółcień i czerwień kadmowa.

Sprawdzono metodę identyfikacji na nośniku celulozowym w jednym układzie rozwijającym oraz na żelu krzemionkowym w dwóch układach rozwijających. Pierwsza metoda rozdziału na płytkach pokrytych celulozą F firmy Merck w układzie: n-butanol wysycyony 3N HCl, okazała się korzystna przy rozdziale poszczególnych kationów, nastąpiło wystarczająco wyraźne wykształcenie plam. Wartości R<sub>f</sub> dla Cu<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> są dość niskie, natomiast kationy Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> dają plamy o większych wartościach R<sub>f</sub>. W ewentualnych mieszaninach różnice wartości R<sub>f</sub> są zbyt małe, aby np. oznaczyć jednocześnie pigmenty miedziowe z ołowiowymi czy też rtęciowe z kadmowymi. Mimo to układ ten jest korzystny dla oznaczeń poszczególnych kationów. Identyfikowane kationy wywoływało przez spryskanie chromatogramu 0,2-procentowym wodnym roztworem KJ oraz 0,2 n wodnym roztworem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S; czas rozdziału: 1 godz. 45 min. — 2 godz. na drodze 7 cm; kolejne wartości R<sub>f</sub>: Cu<sup>2+</sup> ≈ Pb<sup>2+</sup> < Cd<sup>2+</sup> < Hg<sup>2+</sup>. Dobry rozdział kationów Cd<sup>2+</sup> i Hg<sup>2+</sup> otrzymano również na żelu krzemionkowym 60 F<sub>254</sub>; układ rozwijający: n-butanol-



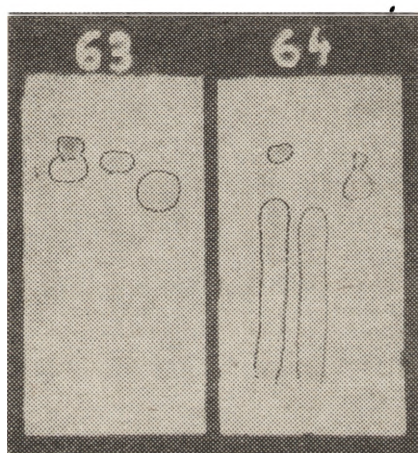
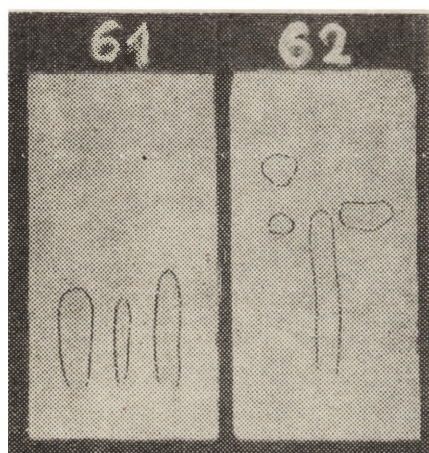
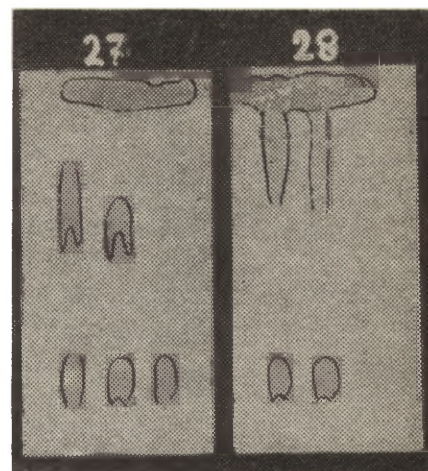
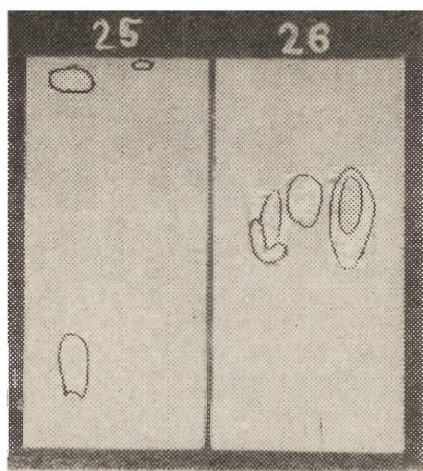
1. Identyfikacja kationów Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> w pojedynczych pigmentach wzorcowych lub ich mieszaninach na płytkach z celulozą (10 i 11) lub żelem krzemionkowym (13, 14, 18, 19)

1. Identification of cations Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> in individual standard pigments or their combinations on plates with cellulose (10 and 11) or with silicone gel (13, 14, 18, 19)



2. Identyfikacja kationów  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  w pojedynczych pigmentach wzorcowych na płytkach z celulozą (25, 26, 27, 28)

2. Identification of cations  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  in individual pigments on plates with cellulose (25, 26, 27, 28)



3. Identyfikacja kationów  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  w pojedynczych pigmentach wzorcowych na płytkach z żelazem krzemionkowym (61, 62, 63, 64)

3. Identification of cations  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  in individual standard pigments on plates with silicone gel (61, 62, 63, 64)

Tabela 1. Analiza kationów grupy siarkowodoru na płytkach z DC — celulozą F firmy Merck w układzie rozwijającym: *n*-butanol wysycony 3N HCl

Table 1. Analysis of cations from the group of hydrogen sulphide on plates with DC — cellulose F (made by Merck) in a developing system: *n* — butanol saturated with 3 N HCl

Wzorzec	Nr płytki	Kolejność p. startu od lewej	Oznaczany kation	Wartość $R_f$	Kolor plamy po wywołaniu $(NH_4)_2S$	Kolor plamy po wywołaniu KJ
Biel ołowiowa	10	1	$Pb^{2+}$	0,15	brunatny	żółty
Minia	10	2	$Pb^{2+}$	0,16	brunatny	żółty
Żółcień neapolitańska	10	3	$Pb^{2+}$	0,13	brunatny	żółty
Malachit	11	1	$Cu^{2+}$	0,13	brunatny	żółty
Zieleń szwajfurcka	11	2	$Cu^{2+}$	0,14	brązowy	brunatny
Grynszpan	11	3	$Cu^{2+}$	0,14	brązowy	brunatny
Żółcień kadmowa	13	1	$Cd^{2+}$	0,53	żółty	
Czerwień kadmowa	13	3	$Cd^{2+}$	0,52	żółty	
Cyober	14	1	$Hg^{2+}$	0,55	czarny	pomarańczowo-czerwony
Mieszanina pigmentów wzorcowych: żółcień kadmowa + biel ołowiowa	13	2	$Cd^{2+}$ $Pb^{2+}$	0,53 0,17	żółty brunatny	
cyober + biel ołowiowa	14	2	$Hg^{2+}$ $Pb^{2+}$	0,55 0,26		pomarańczowo-czerwony, żółty



-15,N HCl — acetyloaceton (100 : 2 : 0,5); wywoływanie: jak w poprzedniej metodzie; czas rozdziału: 30—35 min. na drodze 7 cm.

## 2. Analiza kationów grupy siarczku amonu /II/

Ni<sup>2+</sup> nie występuje w pigmentach nieorganicznych, Cr<sup>3+</sup> występuje w chromoksydzie i viridianie, jednak najłatwiej przeprowadzić go do roztworu w postaci anionu CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Pozostałe aniony: Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, występują w wielu pigmentach. Do ich identyfikacji wybrano następujące pigmenty wzorcowe:

- cynkowe: biel cynkowa, żółcień cynkowa,
- kobaltowe: błękit kobaltowy, ceruleum, żółcień kobaltowa,
- manganowe: błękit manganowy, umbra naturalna,
- żelazowe: sjena palona, umbra naturalna, ziemia zielona.

Sprawdzono metodę identyfikacji na nośniku celulozowym w jednym układzie rozwijającym oraz na żelu krzemionkowym — również w jednym układzie rozwijającym. Rozdział kationów tej grupy na obu nośnikach był podobny. Obie metody można więc stosować wymiennie, jednak zastosowanie metody z nośnikiem celulozowym wydaje się korzystniejsze ze względu na pominięcie etapu związanego z koniecznością oczyszczenia żelu krzemionkowego od żelaza.

Dane dotyczące rozdziału kationów II grupy na celulozie: nośnik — DC celuloza F na firmowych płytkach Mercka, układ rozwijający: kwas octowy — pirydyna — stężony HCl (80 : 6 : 20), wywoływanie: przez spryskanie chromatogramu 0,2-procentowym metanolem roztworem 1-(2-pirydyloazo-2-naftolu) (PAN) i poddanie działaniu par amoniaku oraz 1-procentowym roztworem oksyny (8-hydroksychinoliny), poddanie działaniu par amoniaku (obserwacja plam w świetle UV), czas rozdziału: ok. 2 godz. 30 min. — 2 godz. 40 min, kolejne wartości R<sub>f</sub>: Al<sup>3+</sup> < Mn<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Fe<sup>3+</sup> < Zn<sup>2+</sup>.

Identyfikacja kationów Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> jest dość prosta w odniesieniu do wielu pigmentów, natomiast w wypadku kationu Mn<sup>2+</sup> jest trudniejsza ze względu na tworzące się smugi.

## 3. Analiza kationów grupy metali ziem alkalicznych /III/

Z wyjątkiem Rb<sup>+</sup> pozostałe kationy należące do tej grupy występują w wielu pigmentach nieorganicznych.

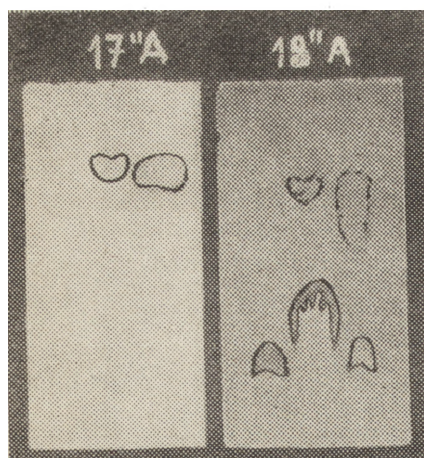
Wybrano następujące pigmenty wzorcowe:

- potasowe: ziemia zielona, żółcień kobaltowa firmy „Winsor and Newton”,
- sodowe: ultramaryna sztuczna i naturalna,
- barowe: żółcień barytowa, biel barytowa,
- magnezowe: ziemia zielona, talk.

Sprawdzono następujące metody identyfikacji kationów III grupy: na celulozie — w jednym układzie rozwijającym oraz na żelu krzemionkowym — w czterech układach rozwijających.

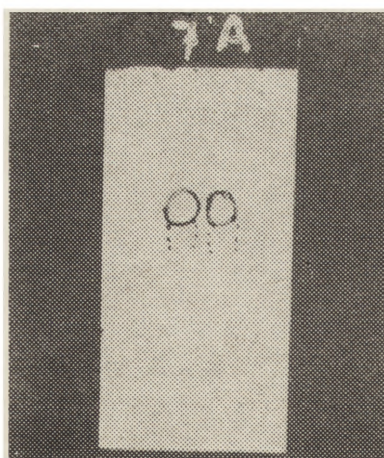
Metoda rozdziału kationów na płytkach z żelazem krzemionkowym w trzecim układzie rozwijającym: izopropanol — metanol — 10-procentowy HCl (5 : 4 : 1) w porównaniu z pozostałymi metodami wydaje się najlepsza ze względu na największe zróżnicowanie wartości R<sub>f</sub> kationów K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup> i najlepsze wykształcenie ich plam.

Interpretacja wyników badań w tym układzie oraz w pozostałych układach jest prosta w wypadku użycia specyficznych odczynników wywołujących (np. dla kationów o zbliżonych wartościach R<sub>f</sub>). Dane dotyczące rozdziału kationów III grupy na żelu krzemionkowym w wymienionym wyżej trzecim układzie rozwijającym: nośnik — żel krzemionkowy 60 F<sub>254</sub> na płytkach firmowych Mercka, wywoływanie — przez spryskanie chromatogramu 10-procentowym azotynokobaltanem sodu w 5-procentowym kwasie octowym, 1-procentowym wodnym roztworem kwasu wiołowego oraz 1-procentowym wodnym roztworem rodizonianu sodu.



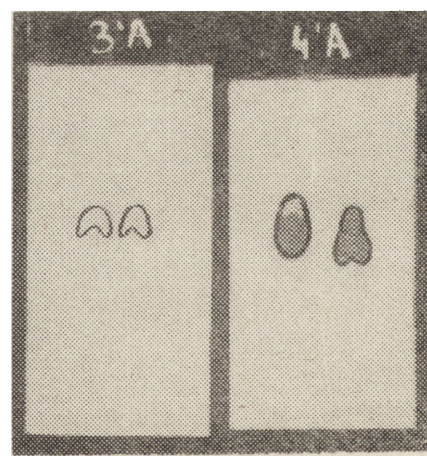
4. Identyfikacja anionu S<sup>2-</sup> na płytkach z żelazem krzemionkowym w ultramarynie naturalnej i syntetycznej (3'A) oraz w cynobrze i żółcień kadmowej (4'A)

4. Identification of anion S<sup>2-</sup> on plates with silicone gel in natural and synthetic ultramarine (3'A) and also in cinnabar and cadmium yellow (4'A)



5. Identyfikacja anionu CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> na płytce z żelazem krzemionkowym w zieleni szwajfurckiej i grynszpanie (7'A)

5. Identification of anion CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> on the plate with silicone gel in Schweifurth green and verdigris (7'A)



6. Identyfikacja anionu NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na płytce z żelazem krzemionkowym w aureolinie i soli wzorcowej (17'A)

6. Identification of anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the plate with silicone gel in aureolin and standard salt (17'A)

Tabela 2. Analiza kationów grupy siarkowodoru na płytkach z żelem krzemionkowym 60F<sub>254</sub> na płytkach firmy Merck w układzie rozwijającym: n — butanol — 1,5 N HCl — acetyloaceton (100 : 2 : 0,5).

Table 2. Analysis of cations from the group of hydrogen sulphide on plates with silicon gel 60F<sub>254</sub> on Merck plates in a developing system: n — butanol — 1.5 N HCL, acetyl-acetone (100 : 2 : 0.5)

Wzorzec	Nr płytki	Kolejność p. startu od lewej	Oznaczony kation	Wartość R <sub>f</sub>	Odczynnik wywołujący	Kolor plamy
Czerwień kadmowa	18	1	Cd <sup>2+</sup>	0,74	2	żółty
Cynober	19	1	Hg <sup>2+</sup>	0,81	2	czarny
Mieszanki pigmentów wzorcowych: + azuryt + biel ołowiowa	17	2	Cu <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup>	0,70 0,60	2 2	brązowy brunatny
czerwień kadmowa	18	2	Cd <sup>2+</sup>	0,67	2	żółty
+ biel ołowiowa			Pb <sup>2+</sup>	0,60	2	brunatny
+ cynober			Hg <sup>2+</sup>	0,74	2	czarny
cynober	19	3	Hg <sup>2+</sup>	0,75	2	czarny
+ czerwień kadmowa			Cd <sup>2+</sup>	0,62	2	żółty
cynober	19	2	Hg <sup>2+</sup>	0,81	2	czarny
+ biel ołowiowa			Pb <sup>2+</sup>	0,67	2	brunatny

Odczynnik wywołujący 2 — 0,2 n wodny roztwór (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S

Tabela 3. Analiza kationów grupy siarczku amonu na płytkach z DC-celulozą F na płytkach firmy Merck w układzie rozwijającym: kwas octowy — pirydyna — stęż. HCL (80 : 6 : 20)

Table 3. Analysis of cations from the group of ammonium sulphide on plates with DC-cellulose F on Merck plates in a developing system: acetate acid — pyridine — concentration of HCl (80 : 6 : 20)

Wzorzec	Nr płytki	Kolejność p. startu od lewej	Oznaczony kation	Wartość R <sub>f</sub>	Kolor plamy po wywołaniu PAN	Kolor plamy po wywołaniu oksyną μv
Żółcień cynkowa	25	1	Zn <sup>2+</sup>	0,93	żółty	
Biel cynkowa	25	2	Zn <sup>2+</sup>	0,98	żółty	
Błękit kobaltowy	26	1	Co <sup>2+</sup>	0,44	zielony	
Ceruleum	26	3	Co <sup>2+</sup>	0,61	zielony	
Błękit manganowy	27	1	Mn <sup>2+</sup>	0,52	różowofioletowy	
			Fe <sup>3+</sup>	0,93	żółtobrunatny	
Róż angielski (zanieczyszczony Al <sup>3+</sup> )	27	3	Fe <sup>3+</sup> Al <sup>3+</sup>	0,93 0,08	żółtobrunatny —	ciemny jasnożółty
Sjena palona	28	1	Fe <sup>3+</sup>	0,93	żółto	
			Fe <sup>2+</sup>	0,74	brunatny	
			Al <sup>3+</sup>	0,08	szary	
Umbra naturalna	27	2	Fe <sup>3+</sup>	0,93	żółtobrunatny	ciemny
			Fe <sup>2+</sup>	0,72	szary	ciemny
			Mn <sup>2+</sup>	0,56	różowofioletowy	ciemny
			Al <sup>3+</sup>	0,08	—	jasnożółty
Caput mortum	28	2	Fe <sup>3+</sup>	0,93	żółtobrunatny	ciemny
			Fe <sup>2+</sup>	0,74	szary	ciemny
			Al <sup>3+</sup>	0,08	—	jasnożółty
Ziemia zielona	28	3	Fe <sup>3+</sup>	0,93	żółtobrunatny	ciemny
			Fe <sup>2+</sup>	x		
			Al <sup>3+</sup>	x		

X — nie uzyskano plamy po spryskaniu odczynnikiem wywołującym

czas rozwijania — ok. 40 min. na drodze 7 cm, kolejne wartości R<sub>f</sub>: K<sup>+</sup> Na<sup>+</sup> Ba<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup>. Rozdział kationów jest zadowalający, jedynie kationy Ba<sup>2+</sup>, tworząc smugi, utrudniają określenie wartości R<sub>f</sub>.

#### 4. Analiza kationów grupy metali ziem alkalicznych /IV/

Kationy Ra<sup>2+</sup> i B<sup>2+</sup> nie występują w pigmentach. Kation Sr<sup>2+</sup> występuje tylko w żółcieni strontowej.

Pozostałe kationy Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i Ca<sup>2+</sup> występują w wielu pigmentach nieorganicznych. Kationy Mg<sup>2+</sup> i Ba<sup>2+</sup> omówione były przy analizie kationów III grupy. Ca<sup>2+</sup> jest łatwy do oznaczenia metodami tradycyjnymi. Sprawdzone jednak rozdział kationów tej grupy na celulozie: w dwóch układach rozwijających i na żelu krzemionkowym — w trzech układach rozwijających. Najbardziej korzystna okazała się metoda rozdziału na celulozie z wykorzystaniem układu rozwijającego: dioksan — stężony HCl — woda (58 : 12 : 30).

CIENKOWARSTWOWA ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA ANIONÓW WCHODZĄCYCH W SKŁAD PIGMENTÓW

W doświadczeniach nad identyfikacją anionów wchodzących w skład pigmentów wykorzystano metody rozdzielania anionów na żelu krzemionkowym, celulozie, celulozie mikrokrystalicznej oraz nośniku mieszanym: żelu krzemionkowym z dodatkiem skrobii. Metody oznaczania anionów na żelu krzemionkowym sprawdzono na płytkach firmowych Mercka z żelom krzemionkowym 60 F<sub>254</sub>. Metody oznaczania anionów na celulozie i celulozie mikrokrystalicznej sprawdzono na firmowych płytkach Mercka z DC — celulozą F. Metody oznaczania anionów na żelu krzemionkowym ze skrobią sprawdzono na płytkach samodzielnie powleczonych żelom krzemionkowym firmy Camag z dodatkiem 5% skrobii.

Wiele metod rozdzielania anionów podanych w literaturze nie wymienia sposobu wywoływania anionów. Z tego względu, jak również z braku odpowiednich odczynników wykorzystano odczynniki wywołujące aniony stosowane przy rozdzielaniu na różnych nośnikach (nie tylko na żelu krzemionkowym i celulozie). Wykorzystano także m. in. odczynniki wywołujące stosowane w chromatografii bibułowej. Sprawdzono dziesięć metod identyfikacji na żelu krzemionkowym, około czternastu metod identyfikacji na celulozie (w tym wykorzystano metody oznaczania sprawdzone na celulozie mikrokrystalicznej) oraz dwie metody identyfikacji na nośniku mieszanym.

Wykonano oznaczenia następujących anionów wchodzących w skład pigmentów metodą chromatografii cienkowarstwowej: AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; S<sup>2-</sup>; J<sup>-</sup>; Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>; CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

1. Oznaczenie anionów AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> i AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

W identyfikacji wykorzystano wzorce pigmentów: fiolet kobaltowy, zieleń szwajnfurką w roztworze kwaśnym i zieleń szwajnfurką w roztworze alkalicznym. Analizę chromatograficzną przeprowadzono na następujących nośnikach:

— żel krzemionkowy na firmowych płytkach Mercka nieoczyszczony z żelaza,

— żel krzemionkowy na firmowych płytkach Mercka oczyszczony z żelaza,

— nośnik mieszanym: żel krzemionkowy firmy Camag oczyszczony z żelaza + 5% skrobii.

Sprawdzono cztery układy rozwijające omówione w pracach R. Frache<sup>7</sup>, R. F. Frei<sup>8</sup> i S. Takitani<sup>9</sup>.

Wywoływano następującymi odczynnikiemami: molibdenianem amonu (roztwór w HNO<sub>3</sub>), chlorkiem cynowym (sporządzono roztwór podstawowy w stężonym HCl i rozcieńczano 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oraz amoniakalnym roztworem AgNO<sub>3</sub>.

Żadna z metod rozdzielania nie dała dobrze wykształconych plam, jednak wszystkie mogą być wykorzystane do identyfikacji np. zieleni arsenowych.

2. Oznaczenie anionów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Przy oznaczaniu tych anionów wykorzystano następujące wzorce pigmentów: fiolet kobaltowy, czerń kostna, ugier naturalny, sjenę paloną i krzemień (przeprowadzony do roztworu bądź przez stopienie z węglanem sodu i następnie rozpuszczenie w wodzie, bądź przez ogrzewanie z 10-procentowym NaOH). Wykorzystano również płytki powlezione tymi samymi trzema rodzajami nośników, jak w wypadku oznaczania arsenianów i arseninów.

Sprawdzono siedem układów rozwijających. Plamy anionów wywoływano tymi samymi odczynnikiemami, jak w wypadku arsenianów. Oprócz tego w wypadku anionu SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dodatkowo zastosowano nasycony wodny roztwór kwasu szczawowego po wywołaniu roztworem molibdenianu amonu i przed użyciem chlorku cynowego.

<sup>7</sup> R. Frache, A. Dadone, F. Baffi, „Chromatographia”, 7, 1974, s. 305.

<sup>8</sup> R. F. Frei, V. Miketunowa, M. Kinnon, „Chromatographia”, 3, 1970, s. 519.

<sup>9</sup> S. Takitani, „Bunzoki Kagaku” („Japan Anal.”), 12, 1963, s. 1156; 13, 1964, s. 469; 14, 1965, s. 652; 15, 1966, s. 840.

Tabela 4. Analiza kationów grupy metali ziem alkalicznych na płytkach z żelom krzemionkowym 60F<sub>254</sub> firmy Merck w układzie rozwijającym izopropanol — metanol — 10% HCl (5 : 4 : 1)

Table 4. Analysis of cations from the group of alkaline earth metals on plates with silicon gel 60 F<sub>254</sub> (made by Merck) in a developing system: isopropanol — methanol — 10% HCl (5 : 4 : 1)

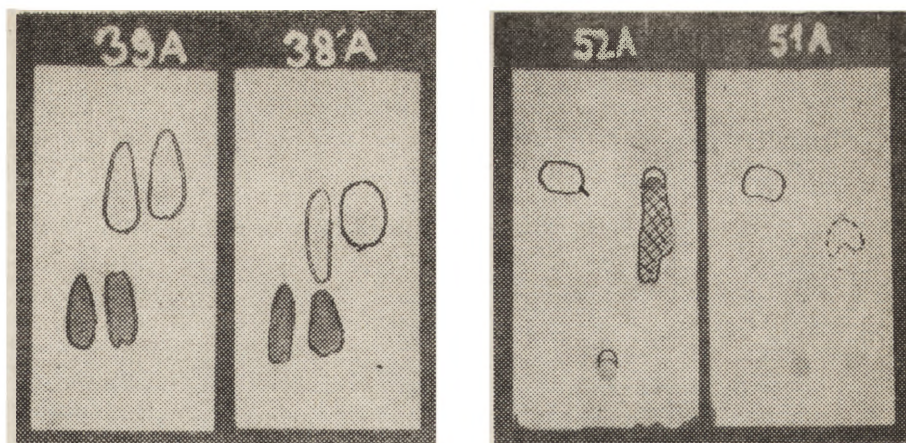
Wzorec	Nr płytki	Kolejność p. startu od lewej	Oznaczony kation	Wartość R <sub>f</sub>	Odczynnik wywołujący	Kolor plamy
Żółcień kobaltowa	61	1	K <sup>+</sup>	0,14	1	żółty
Ziemia zielona	61	2	K <sup>+</sup>	0,14	1	żółty
	63	1	Mg <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	0,70 0,77	2 2	żółtoróżowy niebieski
Ultramaryna sztuczna	62	3	Na <sup>+</sup>	0,54	2	różowy
Ultramaryna naturalna	62	1	Na <sup>+</sup>	0,51	2	różowy
			Mg <sup>2+</sup>	0,69	2	żółtoróżowy
Talk	63	2	Mg <sup>2+</sup>	0,71	2	żółtoróżowy
Żółcień barytowa	64	1	Ba <sup>2+</sup>	0,55	3	różowy

Odczynniki wywołujące: 1 — 10% azotynokobaltan sodu w 5% kwasie octowym  
2 — 1% wodny roztwór kwasu wiolurowego  
3 — 1% wodny roztwór rodizonianu sodu



7. Identyfikacja anionu  $J^-$  (i porównawczo  $Cl^-$ ) w solach wzorcowych na płytkach z celulozą (38A, 39A) oraz na płycie z żelazem krzemionkowym w aureolinie i soli wzorcowej (52A)

7. Identification of anion  $J^-$  (and comparatively  $Cl^-$ ) in standard salts on plates with cellulose (38A, 39A) and also on the plate with silicone gel in aureolin and standard salt (52A)



Dla anionu  $PO_4^{3-}$  korzystne wydają się metody Pilsona<sup>10</sup> i Houghtona<sup>11</sup> na celulozie oraz Frache<sup>12</sup> na żelu krzemionkowym. Anion  $SiO_4^{2-}$  można identyfikować metodą Pilsona w układzie rozwijającym: izopropanol —  $H_2O$  — kwas octowy (20 : 5 : 2). Żadna z tych metod nie dała plam bardzo dobrze wykształconych. Na ogół powstawały mniejsze lub większe smugi, utrudniające dokładne określenie wartości  $R_f$ . Mimo tych niedostatków metoda chromatografii cienkowarstwowej z powodzeniem może być wykorzystana w identyfikacji anionów tej grupy.

### 3. Oznaczenie anionów $CrO_4^{2-}$

Pigmenty wzorcowe — żółcień chromowa, żółcień cytrynowa firmy Winsor-Newton ( $BaCrO_4$ ) oraz żółcień cynkowa,

nośnik — pigmenty identyfikowano na firmowych płytkach Mercka pokrytych celulozą, układy rozwijające — metoda Frache<sup>13</sup> (dioksan —  $H_2O$ ; 60 : 40) oraz metoda Hawortha<sup>14</sup> (MeOH —  $BuOH-H_2O$ ; 2 : 1 : 1),

wywoływanie — przez spryskanie nasyconym wodnym roztworem  $AgNO_3$ . Obie metody rozdziału dają dobre wyniki.

### 4. Oznaczenie anionów $NO_2^-$ i $NO_3^-$

Do oznaczeń użyto aureoliny przeprowadzonej do roztworu bądź za pomocą 2N HCl, bądź przez rozpuszczenie w 10-procentowym NaOH. Identyfikację wykonano na firmowych płytkach Mercka z celulożą lub żelazem krzemionkowym, wykorzystując trzy układy rozwijające podane przez Longo<sup>15</sup>, Frache<sup>16</sup> i Houghtona<sup>17</sup>.

Wywoływano przez spryskanie: 0,2-procentowym roztworem KJ, nasyconym wodnym roztworem  $AgNO_3$ , 1-procentowym roztworem kwasu kojowego w wodzie, 0,5-procentowym roztworem brucyny w 2N  $H_2SO_4$  i dodatkowo 2N wodnym roztworem NaOH.

Identyfikacja anionu  $NO_3^-$  — wypadła najkorzystniej w metodzie Houghtona<sup>18</sup> na celulozie w układzie rozwijającym: EtOH — pirydyna —  $H_2O$  —  $NH_4OH$  (15 : 5 : 4 : 1).

W identyfikacji anionu  $NO_2^-$  najkorzystniejsza okazała się metoda Frache<sup>19</sup> na żelu krzemionkowym oczyszczonym z żelaza z zastosowaniem układu rozwijającego: EtOH — 1%  $NH_4OH$  (80 : 20).

Plamy anionu były dobrze wykształcone i bez smug.

### 5. Oznaczenie anionu $S^{2-}$

Do oznaczeń użyto następujących pigmentów siarczkowych: ultramarynę naturalną i sztuczną, cynober, żółcień kadmową, realgar, aury pigment.

Nośniki — żel krzemionkowy oczyszczony z żelaza i żel krzemionkowy nieoczyszczony z żelaza, układy rozwijające — metoda Longo<sup>20</sup> ( $BuOH-H_2O$ ; 2 : 1 : 1) oraz metoda Frache<sup>21</sup> (aceton — 1%  $NH_4OH$ ; 60 : 40), wywoływanie — 0,2N roztworem wodnym  $AgNO_3$  lub nasyconym wodnym roztworem  $AgNO_3$ .

Najlepsze rezultaty uzyskano na płytkach z nieoczyszczonym z żelaza żelazem krzemionkowym przy wykorzystaniu pierwszego układu rozwijającego.

Warto dodać, że w wypadku obecności jonów  $Cl^-$  w badanym roztworze po spryskaniu odczynnikami wywołującym trzeba w krótkim czasie zaznaczyć brązowe plamy  $S^{2-}$ , gdyż w przeciwnym razie powoli powstające plamy pochodzące od chlorków utrudniają interpretację chromatogramu.

### 6. Oznaczenie anionu $J^-$

Do identyfikacji tego anionu wykorzystano aureolinę, przeprowadzoną do roztworu za pomocą: 10-procentowego roztworu NaOH, mieszaniny 10-procentowego  $HNO_3$  i 2N HCl oraz 2N HCl.

Nośniki — żel krzemionkowy i celuloza na firmowych płytkach Mercka.

Układy rozwijające — metoda Frache<sup>22</sup> (aceton — 1%  $NH_4OH$ ; 90 : 10), metoda Hawortha<sup>23</sup> (aceton — octan

<sup>10</sup> M. E. O. Pilson, R. I. Fragala, „Anal. Chim. Acta”, 52, 1970, s. 553

<sup>11</sup> F. D. Houghton, „J. Chromatogr.”, 24, 1966, s. 494—498.

<sup>12</sup> R. Frache, A. Dadone, F. Baffi, op. cit.

<sup>13</sup> Ibidem

<sup>14</sup> D. T. Haworth, R. M. Ziegert, „J. Chromatogr.”, 38, 1968, s. 544.

<sup>15</sup> A. Longo, J. Netto, „Z. Rev. Fac. Farm. Odontol Arara-guara”, 4, 1970, s. 335.

<sup>16</sup> R. Frache, A. Dadone, F. Baffi, op. cit.

<sup>17</sup> F. D. Houghton, „Microchem. J”, 10, 1966, s. 340.

<sup>18</sup> Ibidem

<sup>19</sup> R. Frache, A. Dadone, F. Baffi, op. cit.

<sup>20</sup> A. Longo, J. Netto, op. cit.

<sup>21</sup> R. Frache, A. Dadone, F. Baffi, op. cit.

<sup>22</sup> Ibidem.

<sup>23</sup> D. T. Haworth, R. M. Ziegert, op. cit.

etylu — H<sub>2</sub>O; 3 : 1 : 1) oraz druga metoda Hawortha<sup>24</sup> (aceton — H<sub>2</sub>O; 4 : 1),  
wywoływanie — nasyconym roztworem wodnym AgNO<sub>3</sub> oraz 0,2-procentowym roztworem dwuchlorofluoresceiny w alkoholu etylowym,  
czas rozdzielania — 12—25 min.  
Identyfikacja jonu J<sup>-</sup> w aureolinie jest dość utrudniona z powodu obecności w roztworze większej ilości innych jonów (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pochodzących z samego pigmentu oraz z rozpuszczalnika.

#### 7. Oznaczenie anionu CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Identyfikowano ten anion w zieleni szwajfurckiej i grynszpanie. Oznaczenia przeprowadzono metodą Longo<sup>25</sup> w układzie rozwijającym: BuOH — EtOH — H<sub>2</sub>O (2 : 1 : 1) na firmowych płytkach Mercka z żelem krzemionkowym 60 F<sub>254</sub>.

Plamy wywoływano: 1-procentowym wodnym roztworem kwasu kojowego oraz 10-procentowym wodnym roztworem FeCl<sub>3</sub> zawierającym 10 ml 2N HCl.

Rozdział ten można z powodzeniem stosować do identyfikacji obydwu pigmentów.

Anion Fe(CN)<sup>4-</sup> nie będzie omówiony m. in. ze względu na łatwość oznaczania metodami tradycyjnymi.

<sup>24</sup> Ibidem.

<sup>25</sup> A. Longo, J. Netto, op. cit.

## PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych doświadczeniach wykonano oddzielnie badania oznaczeń kationów i anionów występujących w pigmentach. Nie zastosowano układów wspólnych, gdyż według danych literatury są one dość kłopotliwe. Oznaczenia kationów są znacznie prostsze z tego względu, że aniony wprowadzone razem z rozpuszczalnikiem nie komplikują analizy, natomiast w wypadku oznaczenia anionów składnik ten powoduje dodatkowe utrudnienie.

Nie badano pigmentów pochodzących z oryginalnych próbek warstw malarskich, ponieważ chcąc sprawdzić w ten sposób każde oznaczenie należałoby wykonać dodatkowe doświadczenie. Sprawdzenie metody wykonywane jest podczas oznaczeń wdrażających w Laboratorium. Otrzymane wyniki pozwalają uznać analizę pigmentów na drodze chromatografii cienkowarstwowej jako metodę uzupełniającą inne tradycyjne metody oznaczeń, szczególnie wtedy, gdy dysponuje się minimalną ilością próbki, w skład której wchodzi kilka pigmentów i oznaczenie ich metodami tradycyjnymi jest niemożliwe.

*mgr Ewa Wróbel  
Laboratorium Naukowo-Badawcze  
PP PKZ — Oddział w Warszawie*

## THE USE OF THIN LAYER CHROMATOGRAPHY IN THE DETERMINATION OF INORGANIC PIGMENTS

It was in 1978 that a scientific and research laboratory of the State Enterprise for Monuments Conservation in Warsaw used — for the first time — thin layer chromatography to identify inorganic pigments.

Basing on comprehensive literature on the analysis of inorganic ions by means of thin layer chromatography (TLC) nearly 50 methods of the determination of simple ions and their combinations were studied, partially restricting the task to methods of distribution on the most popular carriers. 15 cations entering into the composition of 28 pigments and 12 anions entering into the composition of 20 pigments were identified. To give all results of the examinations set up in more than 20 big tables would exceed the framework of this article. Therefore some details of the examined methods of distribution have been quoted and briefly discussed as representative.

When working out methods of the distribution of individual ions or their groups standard pigments and — for comparison purposes — standard salts available in the laboratory were used. Both pigments and standard salts were prepared for spreading on plates by means of proper solvents. Most frequently it was a diluted or concentrated acid and only occasionally a flux or a diluted base. Pigment solutions were prepared and their concentration did not exceed a few per cent (usually 1 per cent solution was employed).

Solutions of the examined pigments or corresponding standard salts were spread on plates covered with a layer of a carrier. As a rule Merck's plates with silicone gel (Kieselgel 60 F<sub>22</sub>) and a carrier layer (0.25 mm thick) cut from the plates of 20×20 cm down to 4×9 cm or Merck's plates with a cellulose carrier (Cellulose F) of 0.1 mm in thickness and also cut down to 4×9 cm were used. Before spreading standards, plates with cellulose were activated in a dryer at 105° C for 10 min; plates with silicone gel were activated at 110° C for 1 hour. Standards were spread on plates by means of capillaries, the diameter of which was 0.5 mm. The plates were numbered and then developed in small chromatographic cells (5×3×11 cm) saturated with vapours of the developing system. After developing a chromatogram, the plates were dried in a dryer and developed by spraying with special reagents. Developed chromatograms were photographed with a Polaroid camera.

The obtained results of the studies make it possible to introduce the analysis of pigments by means of thin layer chromatography as a method supplementary to other traditional methods of determination, particularly when only a small quantity of the sample is available and it is composed of several pigments and their determination by traditional methods is impossible.