

Maria Rogóż

Możliwości wykrywania spoiw zawierających substancje białkowe metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni

Ochrona Zabytków 45/3 (178), 246-251

1992

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.

THE INFRARED EXAMINATION OF THE „VIRGIN WITH CHILD” IN KOCINA

The examination of the „Virgin with Child” (second half of the Fifteenth century) in the parish church in Kocina (the Kielce voivodship) has been conducted with the application of an electronic-optical transformer from a MIFRA binocular microscope.

The objective of the microscope has been replaced with an objective of a photographic camera (50 mm). The luminiscent screen of the transformer (macrophotography) has been photographed on ORWO I 850 film.

Observations and photographs have made it possible to investigate the drawing of the face and dress of the figure. The thickness of the layers of samples taken (from the dress of the Virgin and Child) constitutes 0,1-0,2 mm, a fact which could suggest the necessity of a verification of data, accepted in professional literature on the subject.

(translated by A. Rodzińska-Chojnowska)

MARIA ROGÓŻ



MOŻLIWOŚCI WYKRYWANIA SPOIW ZAWIERAJĄCYCH SUBSTANCJE BIAŁKOWE METODĄ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ W PODCZERWIENI

Celem niniejszego opracowania jest określenie możliwości zidentyfikowania spoiw białkowych w próbkach zawierających czyste spoiva białkowe oraz w mieszaninie z pewnymi pigmentami. Jako metodę analizy wybrano spektrofotometrię absorpcyjną w podczerwieni.

Spektrofotometria absorpcyjna w podczerwieni jest typem analizy nieniszczącej (możliwość odzyskania substancji badanej do powtórnej identyfikacji) i pozwalającej na ustalenie struktury związków chemicznych.

Wyniki badań

Do badań pobrano próbki spoiw białkowych i białkowo-olejnych (temperowych), czystych oraz zmieszanych z pigmentami. W badaniach wykorzystano próbki przygotowane na Wydziale Konserwacji Dzieł Sztuki ASP w 1981 r. przez mgr. T. Stopkę i mgr. Pawła Karaszewicza. Do analizy wybrano następujące spoiva białkowe: jajko całe, żółtko, żelatynę i kazeinę, spoiva te zmieszano z olejem lnianym i otrzymano spoiva temperowe. Spoiva (białkowe i temperowe) zostały połączone z następującymi pigmentami: bielą ołowiową, błękitem miedziowym, czerwienią żalazową oraz czernią roślinną otrzymaną z węgla drzewnego. Wszystkie kompozycje spoiw czystych i spoiw z pigmentami poddano analizie metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni. Próbki do analizy pobrano w ilościach: 6 mg, 5 mg, 4 mg, 3 mg oraz 2 mg i zmieszano ze 170 mg bromku potasu (KBr) spektralnie czystego oraz sprasowano w formie pastylek. Widma IR tych próbek zarejestrowano na spektrofotomerze typu AccuLab 6 firmy Beckman w zakresie 4000-350⁻¹. Rozdzielczość aparatu wynosi od 4000-2000 cm⁻¹ (10 cm⁻¹), od 2000-600 cm⁻¹

(5 cm⁻¹) od 600-300 cm⁻¹ (3 cm⁻¹). Otrzymane widma IR porównano i zinterpretowano. Stwierdzono, że w widmach IR próbek zawierających czyste spoiva białkowe (całe jajko, żółtko, kazeina) występują pasma przy następujących częstościach:

2920 cm⁻¹ pasmo pochodzące od drgań rozciągających grup metylowych CH₃

2860 cm⁻¹ metylenowych CH₂

1725-30 cm⁻¹ C=O grup karboksylowych COOH

1645-50 cm⁻¹ CO w wiązaniu peptydowym CONH (Amid I)

1530-45⁻¹ NH w wiązaniu peptydowym CONH (Amid II)

Stwierdzono, że pasmo Amid I dla czystego jajka i jego mieszanin z pigmentami występuje przy 1640 cm⁻¹ (V.J. Birstein⁵ podaje, że dla czystego jajka pasma występują przy 1650 i 1550 cm⁻¹, podobnie L.M. Kleiner¹³).

W widmie czystej żelatyny i jej mieszanin z pigmentami występuje ponadto pasmo przy 1400 cm⁻¹ pochodzące od drgań grupy COO⁻. Wg V.J. Birsteina pasmo 1400 cm⁻¹ znika dla świeżej żelatyny, a jego intensywność zmniejsza się dla żelatyny postarzonej.⁸

W widmach IR spoiw białkowych o mieszaninie z olejem lnianym (tempera) stwierdzono dodatkowe pasma pochodzące od spoiva olejnego przy następujących częstościach:

1700-10 cm⁻¹ drganie grup karboksylowych COOH

1460 cm⁻¹ symetryczne drganie deformacyjne grup metylenowych CH₂

1410 cm⁻¹ asymetryczne drganie deformacyjne grup metylowych CH₃

1375 cm⁻¹ symetryczne drganie deformacyjne grup metylowych CH₃

1240 cm^{-1} asymetryczne drganie deformacyjne grup metylenowych CH_2

1160 cm^{-1} drganie rozciągające grupy C-O

1100 cm^{-1} drganie rozciągające grupy C-O

975 cm^{-1} asymetryczne drganie rozciągające C-C wiązania C-O

720 cm^{-1} drganie kołyszące grup metylowych CH_2

E.H. Van't Hul-Ehrnreich¹² podaje dane dla widm IR spoiwa olejnego czystego i spoiwa olejnego z azurytem. W publikacjach D. Omecinsky¹¹ i innych artykułach^{10,4,5,6,7}, zarejestrowano pasma przy częstościach: 720, 975, 1000-1300, 1375, 1410-1415, 1465, 1715-1745, 2840-3000 cm^{-1} .

V.J. Birstein² opublikował widmo IR czystej żelatyny i jej mieszaniny z innymi białkami zawierającymi resztki oleju. W widmach IR spoiw białkowych i białkowo-olejnych zmieszanych z wymienionymi pigmentami stwierdzono dodatkowe pasma pochodzące od pigmentów nieorganicznych. W widmach IR zawierających biel ołowiową, czyli zasadowy węglan ołowiowy $2\text{PbCO}_3\text{Pb}/\text{OH}_2$ stwierdzono pasma przy częstościach: 1630, 1405, 1090, 840, 680 i 670 cm^{-1} . W widmie bieli ołowiowej u V.J. Birsteina² nie występują pasma przy 840 i 1090 cm^{-1} a pasma 680 i 670 cm^{-1} są przesunięte do wartości 680 i 690 cm^{-1} . Natomiast R. Newman⁶ podaje pasma dla bieli ołowiowej przy: 676, 687, 700, 834, 850, 1090, 1360, 1400 i 1430 cm^{-1} .

W widmach IR zawierających błękit miedziowy, czyli zasadowy węglan miedziowy $\text{CuCO}_3\text{Cu}/\text{OH}_2$ sporządzony syntetycznie stwierdzono pasma przy częstościach: 1490, 1415, 1100, 840, 820 i 750 cm^{-1} . R. Newman⁶ przedstawia widmo IR azurytu: pasma występują przy częstościach: 747, 769, 817, 837, 1090, 1415, i 1490 cm^{-1} . W innych publikacjach^{1,14} pasma te są nieznacznie przesunięte o wartość $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

W widmach IR zawierających czerwień żelazową syntetyczną stwierdzono obecność pasm przy częstościach: 550, 480 i 360 cm^{-1} . Wg publikacji⁹ przedstawiającej widma IR minerałów⁹ podano dla hematytu częstości: 340, 480, 560 i 1090 cm^{-1} .

W widmach IR zawierających czerni roślinną stwierdzono obecność pasm przy częstościach: 890, 1110, 1450, 1800 cm^{-1} . W czerni roślinnej występuje głównie węgiel bezpostaciowy (brak pasm w widmie IR) i węglan potasowy K_2CO_3 . Rozważania na temat charakterystycznych pasm absorpcyjnych większości grup funkcyjnych, związków organicznych i pewnych jonowych nieorganicznych pigmentów i spoiw materiałów malarskich przedstawiono w wielu pracach^{3,6}.

¹ V.J. Birstein, G.Z. Bykova, M.M. Naumowa, *Technological Investigation of Three Encaustic Icons from the Museum of Eastern and Western Art in Kiev*, Conference Proceedings ICOM, Zagreb 1978, 78/20/9/1 – 78/20/9/10.

² V.J. Birstein, *Comparison of Gelatins Isolated from Grounds of Polychrome Painting of Wood Sculptures and Easel Tempera Paintings of the 15th-18th Centuries*, Conference Proceedings ICOM, Zagreb 1978, 78/5/7/1 – 78/5/7/7.

³ M.J. Low, N.S. Baer, *Advances in the Infrared Spectroscopic Examination of Pigments*, Conference Proceedings ICOM, Zagreb 1978, 78/20/3/1 – 78/20/3/5.

⁴ E. Galbiati, G. Zerbi, *New Techniques of Vibrational Spectroscopy for the Analysis of Materials in the Work of Art, the Case of the Last Supper by Leonardo da Vinci*, Conference Proceedings ICOM, Ottawa 1981, II/6.1 – II/6.17.

Pasma występujące w widmach IR próbek pobranych w ilościach 6, 5, 4, i 3 mg są dobrze rozdzielone i intensywne. Na rysunkach 1-10 przedstawiono widma IR próbek spoiw białkowych i temperowych czystych oraz z pigmentami, pobranych w ilości 2 mg. Rysunki 1-5 przedstawiają kolejno widma IR czystego spoiwa białkowego (jajko), jajka z bielą ołowiową, jajka z błękitem miedziowym, jajka z czerwienią żelazową i jajka z czernią roślinną. Rysunki 6-10 przedstawiają kolejno widma IR spoiwa temperowego (jajka z olejem lnianym), jajka z olejem lnianym i bielą ołowiową, jajka z olejem lnianym i błękitem miedziowym, jajka z olejem lnianym i czerwienią żelazową oraz jajka z olejem lnianym i czernią roślinną. Stwierdzono, że widma te są jeszcze czytelne, a ich pasma można przypisać odpowiednim grupom funkcyjnym. Natomiast pasma w widmach IR próbek spoiw białkowych i białkowo-olejnych z pigmentami pobranych w ilości mniejszej niż 2 mg stają się szerokie i rozmyte, a więc identyfikacja substancji jest niemożliwa.

Wnioski

Na podstawie badań metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni można stwierdzić, że określenie występowania spoiw białkowych i temperowych jest możliwe jeśli:

1. Badana próbka jest nie mniejsza niż 2 mg,
2. Występowanie charakterystycznych pasm peptydowych pozwala jedynie na ogólne określenie spoiwa białkowego (bez rozgraniczenia na żółtko, jajko całe, kazeinę). Jedynie dodatkowe pasmo 1400 cm^{-1} identyfikuje żelatynę.
3. Odróżnienie spoiwa czystego białkowego od temperowego nie przedstawia trudności, ponieważ żadne pasmo charakteryzujące substancję białkową nie pokrywa się z pasmem charakteryzującym spoiwo olejne.
4. Próbki spoiw białkowych i temperowych w obecności wymienionych pigmentów można łatwo zidentyfikować, ponieważ charakterystyczne częstości w widmach IR badanych pigmentów nie pokrywają się z częstościami spoiw białkowych i olejnych. Jedynie w widmach IR spoiw temperowych zmieszanych z bielą ołowiową występuje jedno wspólne pasmo przy 1405-1410 cm^{-1} (dla oleju i bieli), dla błękitu miedziowego pasmo wspólne przy 1410-1415 cm^{-1} (dla oleju i błękitu), oraz dla czerni roślinnej pasmo wspólne przy 1450-1460 cm^{-1} (dla oleju i czerni).

Maria Rogóż

rospectroscopy for the Analysis of Materials in the Work of Art, the Case of the Last Supper by Leonardo da Vinci, Conference Proceedings ICOM, Ottawa 1981, II/6.1 – II/6.17.

⁵ V.J. Birstein, M.M. Naumowa, V.M. Tulchinsky, *An Examination of Some Painting Materials of Several 15th Century Polychrome Sculptures*, Conference Proceedings ICOM, Zagreb 1978, 78/5/6/1 – 78/5/6/9.

⁶ R. Newman, *Some Applications of infrared Spectroscopy in the Examination of Painting Materials*, „Journal of the American Institute for Conservation”, 19, 1980, s. 42-62.

⁷ J.C. McAuley, *Diamond Cell infrared Spectroscopy in the Analysis of Paints and Pigments*, Conference Proceedings ICOM, Venice 1975, 75/4/5-1 – 75/4/5-11.

⁸ V.J. Birstein, V.M. Tulchinsky, *IR-Spectroscopic Analysis of Aged Gelatins*, Conference Proceedings ICOM, Ottawa 1981, 81/1/9-1 – 81/1/9-8.

⁹ A.I. Bołdyriew, *Infrakrasnyje spiektry mineralow*, Moskwa 1976.

¹⁰ Q.D. Shreve, M.R. Heether, H.B. Knight, D. Swern, *Infrared Absorption Spectra, Some Long-Chain Fatty Acids, Esters and Alcohols*, „Analytical Chemistry”, 22, 1950, s. 1498-1501.

¹¹ D. Omecinsky, G.W. Carriveau, *IR Investigation of Resinous and Synthetic Varnishes*, „Journal of American Chemical Society” 70, 1974, s. 141-149.

¹² E.H. Van't Hul-Ehrnreich, *Infrared Microspectroscopy for the Analysis of Old Painting Materials*, „Studies in Conservation” 15, 1970, s. 175-182.

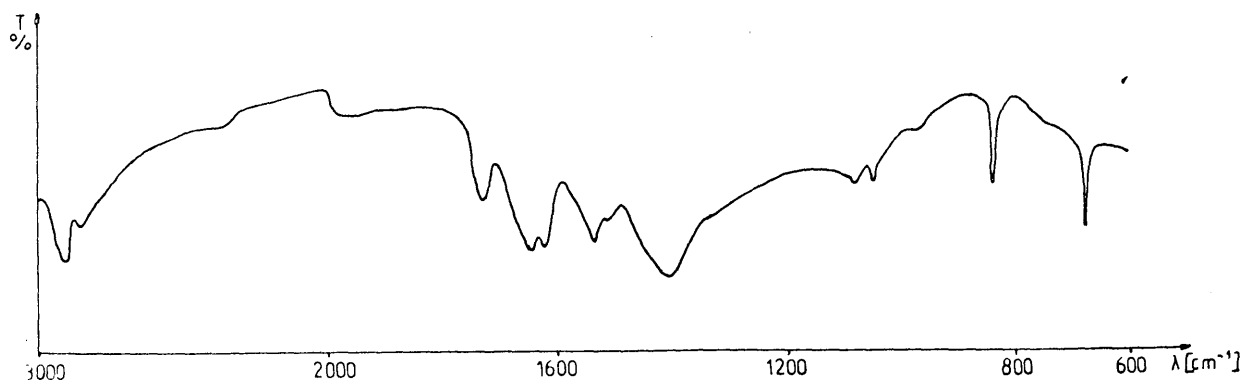
¹³ L. Masschelein-Kleiner, J.B. Heylen, *Analyse de laques rouges anciennes*, „Studies in Conservation” 13, 1968, s. 87-97.

¹⁴ F. Flieder, *Mise au point des techniques d'identification des pigments et des liants inclus dans la couche picturale des enluminures de manuscrits*, „Studies in Conservation” 13, 1968, s. 49-86.



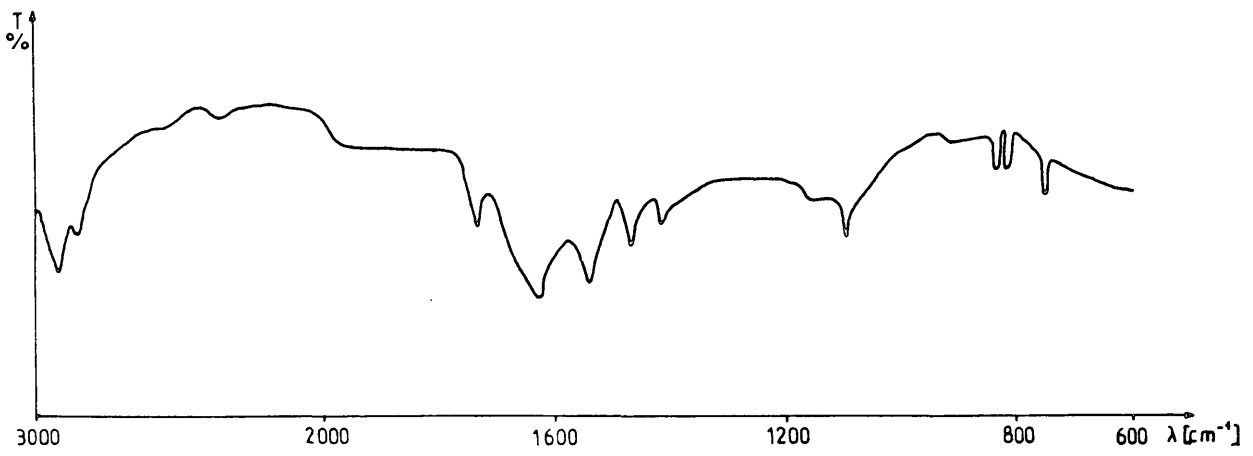
1. Widmo IR czystego jajka

1. The IR spectrum of pure egg

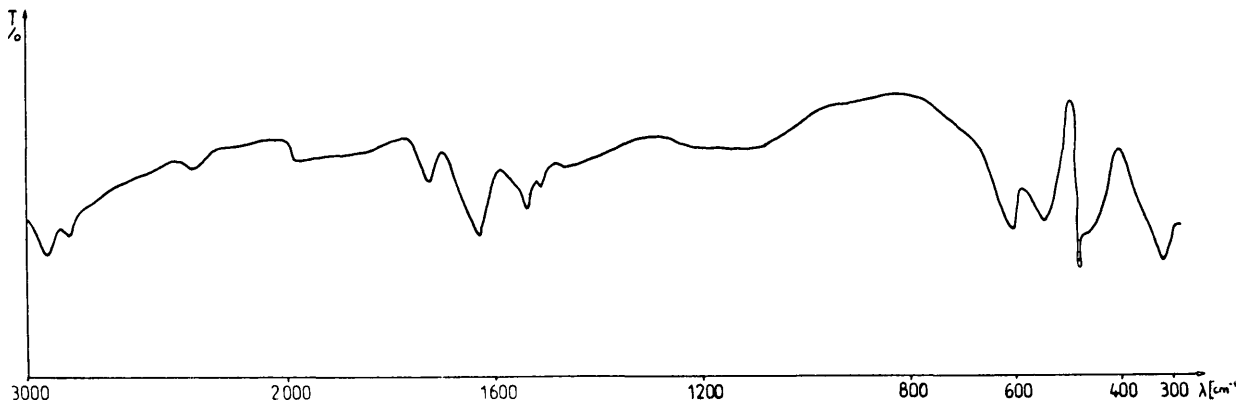


2. Widmo IR jajka z bielą ołowiową

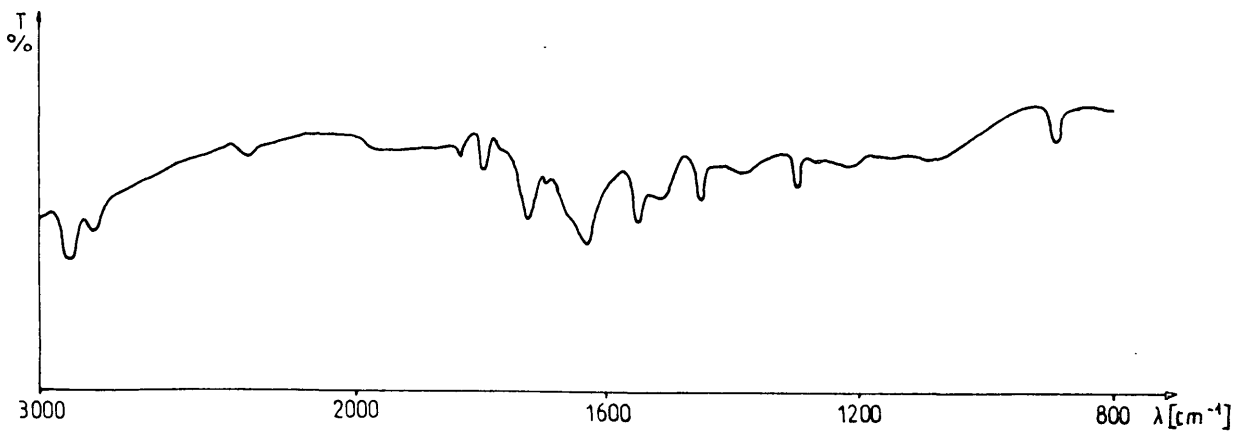
2. The IR spectrum of egg with lead white



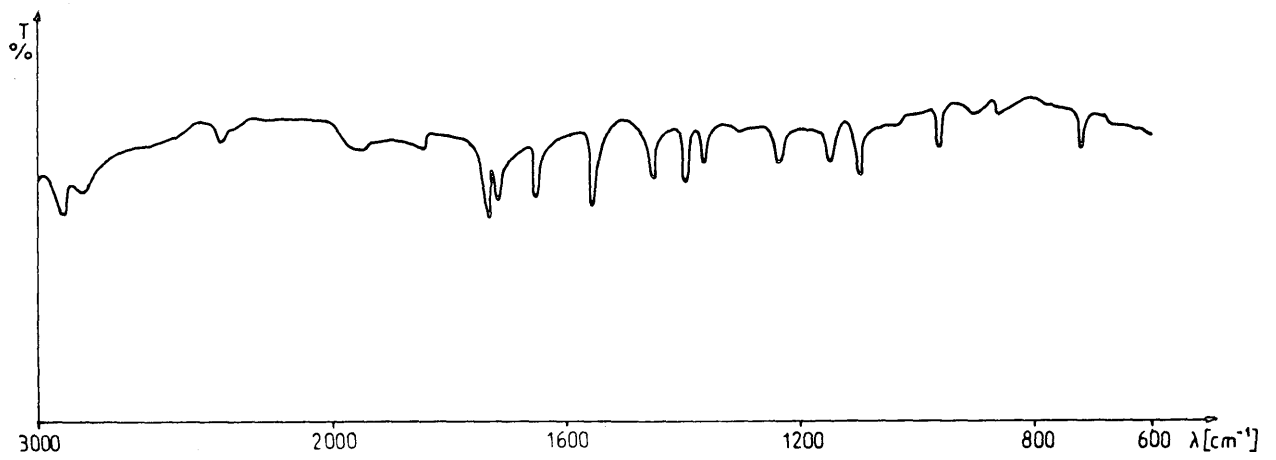
3. Widmo IR jajka z błękitem miedziowym
3. The IR spectrum of egg with copper blue



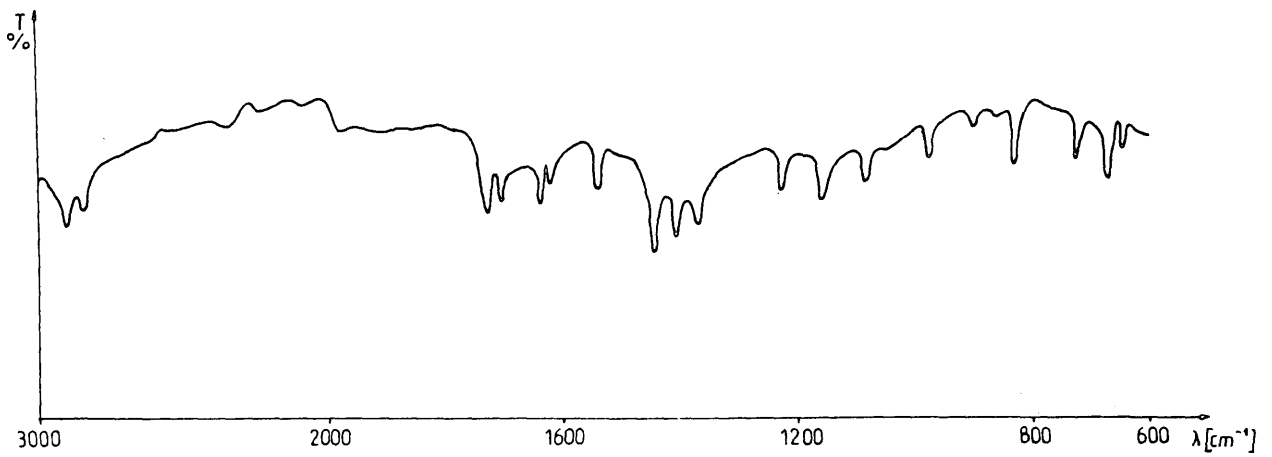
4. Widmo IR jajka z czerwinią żelazową
4. The IR spectrum of egg with iron red



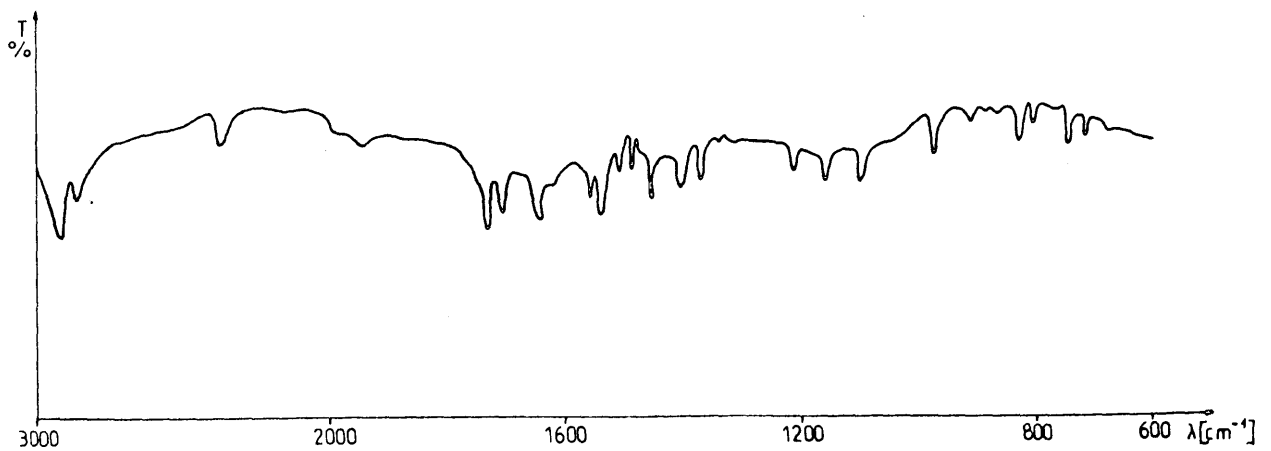
5. Widmo IR jajka z czernią roślinną
5. The IR spectrum of egg with plant black



6. *Widmo IR spoiwa temperowego (jajko + olej lniany)*
 6. *The IR spectrum of the tempera binder (egg and linseed oil)*



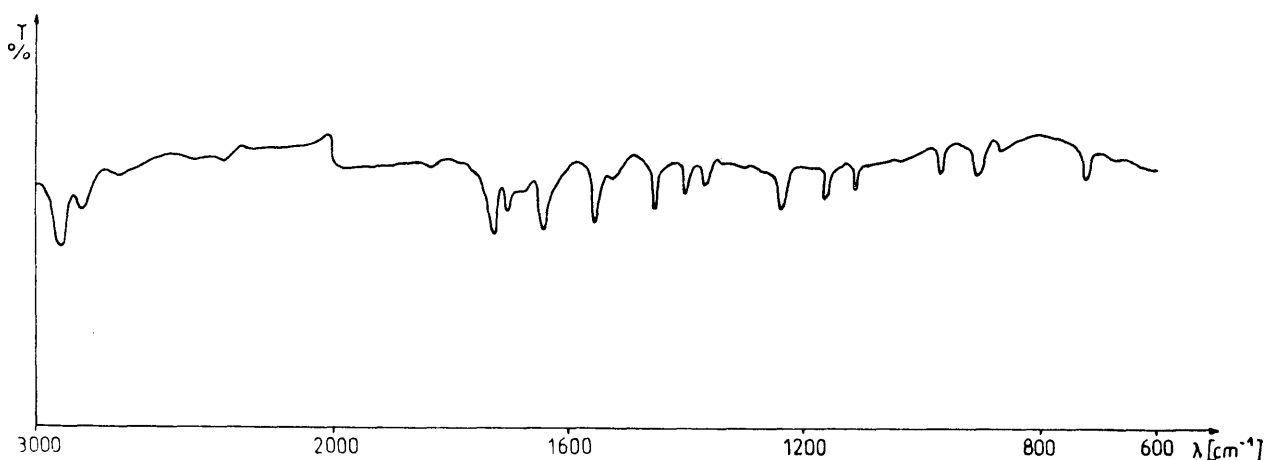
7. *Widmo IR spoiwa temperowego z bielą ołowiową*
 7. *The IR spectrum of the tempera binder with lead white*



8. *Widmo IR spoiwa temperowego z błękitem miedziowym*
 8. *The IR spectrum of the tempera binder with copper blue*



9. *Widmo IR spoiwa temperowego z czerwienią żelazową*
 9. *The IR spectrum of the tempera binder with iron red*



10. *Widmo IR spoiwa temperowego z czernią roślinną*
 10. *The IR spectrum of the tempera binder with plant black*

THE POSSIBILITY OF DETECTING BINDERS CONTAINING ALBUMEN WITH THE METHOD OF INFRARED ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

The work establishes the possibility of detecting albumen binders in samples of albumen and albumen binders, both pure and mixed with pigments. Such binders as: whole egg, egg yolks, gelatine and casein were chosen for the purpose of the analysis. The albumen and tempera binders were combined with the following pigments: lead white, copper blue, iron red and plant black. The selected method of infrared absorption spectrop-

hotometry made it possible to identify albumen binders in samples no smaller than 2 mg. This method, however, does not distinguish them qualitatively and only indicates gelatine, due to its appearance as a strand in 1400 cm^{-1} .

The presence of pigments does not hinder the identification of pure albumen and albumen-oil binders.

(translated by A. Rodzińska-Chojnowska)