



Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

K O N F E R E N C J A

IX



200 LAT CHEMII UNIWERSYTECKIEJ W WARSZAWIE

1809-2009



Królewski Uniwersytet Warszawski, uroczyste zainaugurowany 14 maja 1818 roku. W tamtym odległym czasie wypada nam szukać początku szeregu instytucji akademickich, których dzisiejszy Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego może się czuć spadkobiercą. Szkoła Lekarska, nosząca wtedy urzędowe miano „Wydziału akademicko-lekarskiego warszawskiego”, w zamysle jej twórców miała kształcić swoich studentów w różnych dziedzinach nauki, tak wynika z memoriału przesłanego Izbie Edukacyjnej Księstwa Warszawskiego: W dalszym ciągu wyjaśniają doktorowie, że Collegium składać się będzie z profesorów i prosektora, i że następujące nauki będą wykładane: anatomia, historia naturalna, chemia, farmacja, fizjologia, patologia i semiotyka, materia medica, bandaż, chirurgia teoretyczna, operacyjna i kliniczna, terapia specjalna i ogólna, klinika terapeutyczna, medycyna sądowa; że profesorowie wybiorą z pomiędzy siebie dziekana na 4 lata; że kurs nauki będzie czteroletni.

Zajęcia w Szkole Lekarskiej rozpoczęto 15 listopada 1809 roku i tę datę przyjmujemy za początek chemii uniwersyteckiej w Warszawie. Nadszedł rok 1862 i w Warszawie utworzono Szkołę Główną. Sekcja chemiczna Wydziału Matematyczno-Fizycznego dysponowała początkowo tylko starą pracownią chemiczną znajdującą się w Pałacu Staszica. W listopadzie 1865 roku laboratoria chemiczne i fizyczne przeniesiono do rozbudowanego gmachu mineralogicznego, znajdującego się od południowej strony Pałacu Kazimierzowskiego. Na powyższej fotografii, wykonanej ok. 1875 roku, widać od strony ulicy Oboźnej rozbudowany gmach. Zwraca uwagę pawilon na tarasie przeznaczony do prac z siarkowodorem. Minęły lata Szkoły Główny (1862–1869), Cesarskiego Uniwersytetu Warszawskiego (1870–1915), Uniwersytetu Warszawskiego (1915–1935) i Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie (1935–1939), a budynek ten, otwarty jeszcze przez rektora Mianowskiego, był wciąż siedzibą uniwersyteckiej chemii.

Nowy Gmach Chemii powstał w latach 1935–1939 na Ochocie przy ulicy Pasteura. Oddany do użytku 23 czerwca 1939 roku, w czasie wojny był niemieckim szpitalem wojskowym. Dopiero w 1945 roku stał się siedzibą Zakładów i Katedr Chemii Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego, w październiku tego roku rozpoczęły się zajęcia pierwszego po wojnie roku akademickiego. Kilkakrotnie zmiany w strukturze Uniwersytetu Warszawskiego, doprowadziły do powstania w 1955 roku samodzielnego Wydziału Chemii, pierwszego w polskich uniwersytetach. Uroczyste obchody złotego jubileuszu miały miejsce w listopadzie 2005 roku i były okazją do przypomnienia jego osiągnięć i dorobku. Współczesna chemia uniwersytecka jest gotowa do podjęcia wyzwań XXI wieku.

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

K O N F E R E N C J A

IX

P A T R O N A T H O N O R O W Y

Prezydent m.st. Warszawy
Hanna Gronkiewicz-Waltz



Prorektor Uniwersytetu Warszawskiego
ds. Badań Naukowych i Współpracy z Zagranicą
Prof. dr hab. **Włodzimierz Lengauer**



Warszawa, 10 - 11 grudnia 2009 roku

K O M I T E T O R G A N I Z A C Y J N Y
I X K O N F E R E N C J I

A N A L I Z A C H E M I C Z N A
W O C H R O N I E Z A B Y T K Ó W



Wydział Chemii UW



Komisja Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej
Komitetu Chemii Analitycznej PAN



Państwowe Muzeum Archeologiczne
w Warszawie



Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich.
Oddział Warszawa.

Komitet Organizacyjny

Przewodnicząca: Prof.dr hab. **Ewa Bulska** Wydział Chemii UW, KSAiCz KChA PAN

Vice- Przewodnicząca: dr **Barbara Wagner** Wydział Chemii UW, KSAiCz KChA PAN

Sekretarz: **Regina Dziklińska** Państwowe Muzeum Archeologiczne

Członkowie:

Władysław Weker Państwowe Muzeum Archeologiczne, **Anna Nowak** Wydział Chemii UW,

Damian Walaszek Wydział Chemii UW, **Tomek Mayer** Państwowe Muzeum Archeologiczne



Szanowni Państwo,

Miasto Stołeczne Warszawa realizuje szereg działań na rzecz rozwoju gospodarczego i kształtowania korzystnych warunków dla rozwoju przedsiębiorczości. Obejmują one między innymi wspieranie innowacyjności i związanego z nią transferu wiedzy z nauki do biznesu. Działania te koncentrują się przede wszystkim na realizacji przedsięwzięć i projektów podejmowanych we współpracy ze środowiskami naukowymi, gospodarczymi i organizacjami wspierającymi przedsiębiorczość. W kontekście działań władz miasta na rzecz rozwoju społeczno-gospodarczego Warszawy, szczególnego znaczenia nabiera współpraca, służąca realizacji wspólnych przedsięwzięć angażujących różne środowiska. Przykładem tak zorientowanej współpracy jest IX Sympozjum „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”, będąca efektem współpracy Komisji Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Państwowego Muzeum Archeologicznego i Urzędu m.st. Warszawy. Konferencja ma ogólnopolski zasięg i cykliczny charakter. Poświęcona jest wymianie doświadczeń między naukowcami z dziedziny chemii analitycznej a osobami zainteresowanymi zastosowaniem nowoczesnych metod analizy instrumentalnej w badaniach obiektów zabytkowych, oraz przedstawicielami firm specjalizujących się w produkcji odpowiedniej, specjalistycznej aparatury. Wydarzenie służy integracji i współpracy różnych środowisk, przede wszystkim: chemików, konserwatorów, archeologów, historyków sztuki i przedsiębiorców. Zapewnia możliwość wymiany poglądów i doświadczeń związanych z badaniami dotyczącymi ochrony zabytków i komercjalizację ich wyników. Poprzez promocję współpracy przedstawicieli nauk ścisłych ze środowiskiem gospodarczym oraz prezentację nowoczesnych, innowacyjnych rozwiązań dotyczących ochrony zabytków, konferencja wpisuje się w realizację działań Miasta Stołecznego Warszawy na rzecz społecznego i gospodarczego rozwoju stolicy, określonych m.in. w Strategii Rozwoju m.st. Warszawy do 2020 r.

Rozwój współpracy władz lokalnych oraz środowisk naukowych i gospodarczych staje się bardziej skuteczny dzięki takim inicjatywom jak Konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”. Dlatego bardzo serdecznie zapraszam do udziału w jej dziewiątej edycji.



Honorowy Patronat
Prezydenta m. st. Warszawy

Z poważaniem
Hanna Gronkiewicz-Waltz
Prezydent m.st. Warszawy

czwartek • 10 XII 2009 • Wydział Chemii UW, ul. Pasteura 1

16 ⁰⁰ – 16 ³⁰	Rejestracja
16 ³⁰ – 16 ⁴⁵	Otwarcie konferencji przez prof. Włodzimierza Lengauera, prorektora Uniwersytetu Warszawskiego ds. badań naukowych i współpracy z zagranicą
16 ⁴⁵ – 17 ²⁵	<i>Analysis of museum aerosols for preventive conservation of cultural heritage</i> – R. Van Grieken (Belgia)
17 ²⁵ – 17 ⁵⁵	<i>Biomolecular Archaeology revealing burial and offerings: the case of Nabatean tombs from Petra</i> – N. Garnier (Francja)
od 18 ⁰⁰	Spotkanie uczestników konferencji

piątek • 11 XII 2009 • Państwowe Muzeum Archeologiczne, ul. Długa 52

9 ³⁰ – 9 ⁴⁵	Rozpoczęcie konferencji, powitanie
9 ⁴⁵ – 9 ⁵⁵	Wystąpienie przedstawiciela Miasta st. Warszawy

sesja I: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach kryminalistycznych

10 ¹⁰ – 10 ²⁰	<i>Technicznokryminalistyczne badania dzieł sztuki</i> – P. Rybicki , Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Głównej Policji, Warszawa
10 ²⁰ – 10 ³⁵	<i>Wykorzystanie LA ICP TOF MS w badaniach tonerów</i> – I. Szynkowska , Politechnika Łódzka
10 ³⁵ – 10 ⁵⁵	<i>„Rybak” L. Wyczółkowskiego – prawdziwy, czy fałszywy? Badanie sygnatury na obrazie, jako jedna z metod pomocniczych w ustalaniu autentyczności dzieła malarzkiego</i> – J. Piotrowska , Wydział Badań Dokumentów i Technik Audiowizualnych CLK Komendy Głównej Policji, Warszawa
10 ⁵⁵ – 11 ¹⁵	<i>Rekonstrukcje twarzy na podstawie czaszki w ekspertyzach kryminalistycznych oraz wizualizacjach badań archeologicznych i antropologicznych</i> – D. Zajdel , Wydział Badań Dokumentów i Technik Audiowizualnych CLK Komendy Głównej Policji Warszawa
11 ¹⁵ – 11 ³⁵	<i>Metody nieniszczące w wizualizacji śladów linii papilarnych na dziełach sztuk</i> – E. Rogoża , Laboratorium Kryminalistyczne, Komendy Głównej Policji, Warszawa
11 ³⁵ – 11 ⁵⁰	Przerwa na kawę

sesja II: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych

11 ⁵⁰ – 12 ¹⁰	<i>Zastosowanie techniki tomografii optycznej (OCT) do badania sygnatur i inskrypcji na obrazach sztalugowych</i> – M. Iwanicka , Uniwersytet Mikołaja Kopernika, w Toruniu
12 ¹⁰ – 12 ³⁰	<i>Stratygrafia LIBS kalibrowana za pomocą OCT</i> – E. A. Kwiatkowska , Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
12 ³⁰ – 12 ⁵⁰	<i>Zastosowania techniki tomografii optycznej (OTC) do badania reakcji malowideł na płótnie na wahania klimatyczne</i> – T. Łękawa-Wysłouch , Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
12 ⁵⁰ – 13 ⁰⁵	<i>Firma Perkin Elmer w ochronie i konserwacji dzieł sztuki</i> – A. Lechotycki , PerkinElmer, Warszawa
13 ⁰⁵ – 13 ⁵⁵	Przerwa na obiad

sesja III: Zastosowanie metod analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych

13 ⁵⁵ – 14 ¹⁵	<i>Analiza archeometryczna średniowiecznych zabytków żelaznych z Wrocławia - badania twardości</i> – B. Miazga , Uniwersytet Wrocławski
14 ¹⁵ – 14 ³⁵	<i>Badania analityczne w projekcie konserwacji XVI w. figury Św. Jerzego walczącego ze smakiem</i> – A. Iwulska , Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk
14 ³⁵ – 14 ⁵⁵	<i>Badania fizykochemiczne autentyczności palety i techniki malarzkiej Michaela Willmanna</i> – B. I. Łydźba-Kopczyńska , Uniwersytet Wrocławski
14 ⁵⁵ – 15 ¹⁵	<i>Aminosilany – odkwaszanie z równoczesnym wzmocnieniem papieru</i> – T. Łojewski , Uniwersytet Jagielloński, Kraków
15 ¹⁵ – 15 ²⁵	Przerwa na kawę

sesja IV: Jakość badań obiektów zabytkowych

15 ²⁵ – 15 ⁴⁰	<i>Wiarygodność wyników badań obiektów zabytkowych</i> – B. Wagner , E. Bułska , Uniwersytet Warszawski
15 ⁴⁰ – 15 ⁵⁵	<i>Komu i do czego potrzebne są chemiczne materiały odniesienia?</i> – B. Jerzak , LGC Standards Sp. z o.o., Dziekanów Leśny
15 ⁵⁵ – 16 ¹⁵	<i>Identyfikacja spoiw malarzskich za pomocą technik chromatograficznych; GC FID oraz HPLC MS MS</i> – B. Witkowski , Uniwersytet Warszawski
16 ¹⁵ – 16 ³⁰	<i>Barwniki naturalne w tkaninach wawelskich</i> – K. Lech , Politechnika Warszawska
16 ³⁰	Zakończenie konferencji Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków IX

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

A C H W O Z ' 0 9

Spotkania chemików analityków z historykami oraz konserwatorami dzieł sztuki są organizowane od dziesięciu lat i jesteśmy przekonani, że jest to niezmiernie ważny element budowania interdyscyplinarnej współpracy.

Organizatorzy

S Ł O W O W S T Ę P N E

W tym roku mija 10 lat od pierwszej konferencji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” AChOZ'99, która odbyła się dnia 29 października 1999 roku. Konferencja była zorganizowana przez Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, przy współudziale Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Warszawie oraz Biblioteki Narodowej Warszawie. Zamyśłem organizatorów było stworzenie interdyscyplinarnego forum wymiany informacji oraz poznania wzajemnych możliwości, wymagań oraz potrzeb przedstawicieli nauk ścisłych i humanistycznych zajmujących się ochroną zabytków i materialnego dziedzictwa kulturowego, w celu prowadzenia wspólnych badań i rozwoju dialogu naukowego.

Już wówczas rozmawialiśmy o tym, że nauki humanistyczne stosunkowo niedawno stały się beneficjentem informacji, jakich mogą dostarczyć fachowo przeprowadzone badania fizyko-chemiczne. Podczas kolejnych konferencji wielokrotnie poruszane były tematy związane z szerzeniem wiedzy w zakresie tematyki konserwatorskiej wśród chemików. Uczestnicy zwracali uwagę na zagadnienia, jakie nurtują konserwatorów specjalizujących się w ochronie zabytkowych zbiorów, a także na możliwości prowadzenia badań interdyscyplinarnych, w których ścisła współpraca konserwatorów z chemikami i fizykami daje możliwość dokonania pełnej analizy stanu zachowania obiektów. Postawienie prawidłowej diagnozy na podstawie uzyskanych informacji daje szansę ustalenia profesjonalnego planu prac konserwatorskich, uwzględniającego wszystkie cechy badanego obiektu. Ważnym zagadnieniem są również aspekty związane z koniecznością prowadzenia prac badawczych nad możliwościami stosowania różnorodnych substancji chemicznych w konserwacji dzieł sztuki. Zastosowanie odpowiedniej procedury konserwacji powinno być poprzedzone poznaniem zjawisk zachodzących w niszczących zabytkach, a to wymaga przede wszystkim przeprowadzenia szczegółowych badań. Nowo rozwijająca się dziedzina wiedzy powstała właśnie w wyniku zapotrzebowania przedstawicieli nauk humanistycznych na informację, jakie mogą być dostarczone przez chemików analityków, czyli fachowców zajmujących się pomiarami i od razu została podzielona na dwa obszary zainteresowań:

archeometrię, zajmującą się zarówno metodami datowania obiektów zabytkowych, jak badaniami pojedynczych zabytków np. w celu ustalenia ich proveniencji czy techniki, w jakiej powstały; oraz **chemię konserwatorską** obejmującą obszar badania obiektów zabytkowych w celu ustalenia optymalnych procedur konserwatorskich, a także prób poznania procesów starzenia materiałów oraz poszukiwanie nowych sposobów ochrony zabytków.

Warto w tym miejscu podkreślić, że chemia analityczna jest dziedziną nauki, posiadającą z natury

charakter interdyscyplinarny. Wynika to nie tylko z faktu wykorzystywania w nowoczesnych technikach pomiarowych różnych zjawisk fizyko-chemicznych, ale przede wszystkim z tego, że chemia analityczna jest nauką, która może dostarczyć istotnych informacji o składzie dowolnego obiektu. Trudno wyobrazić sobie rozwój wielu dziedzin bez udziału chemii analitycznej, której udział jest powszechnie uznany, między innymi w zakresie ochrony środowiska, bezpieczeństwa żywności czy materiałoznawstwa. W konserwacji zabytków wiele problemów związanych jest z potrzebą poznania struktury dzieła, techniki w jakiej powstało, potwierdzenia jego autentyczności, czy zbadania składu elementów współtworzących konserwowany obiekt. Wymaga to zastosowania najnowocześniejszych metod instrumentalnych, wśród których specjalną uwagę zwrócić warto na instrumentalne techniki mikroanalityczne oraz metody badania powierzchni.

Od samego początku interdyscyplinarny charakter konferencji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” stymulował wymianę doświadczeń specjalistów z wielu dziedzin nauki, zajmujących się badaniami obiektów zabytkowych. Rozwojowi archeometrii i chemii konserwatorskiej sprzyja zbieżność z priorytetami badawczymi Komisji Europejskiej w obszarze ochrony dziedzictwa rozwoju cywilizacji oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w zakresie „Joint Programming in Research” w ramach priorytetu „Cultural Heritage”. Znaczący wzrost zainteresowania archeometrią i chemią konserwatorską w ostatnich latach można także zaobserwować na renomowanych konferencjach międzynarodowych, gdzie widoczna jest zwiększająca się liczba wystąpień poświęconych naukowym podstawom konserwacji dzieł sztuki. Także w Polsce coraz więcej środowisk akademickich zajmuje się tą tematyką.

Pośród ściśle naukowych konferencji odbywających się cyklicznie, „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” ma w kraju najdłuższe tradycje i skupia wzrastającą z roku na rok liczbę uczestników z Polski i z innych krajów europejskich. Kontynuowanie regularnych spotkań poświęconych tematyce badań obiektów zabytkowych jest możliwe dzięki dużemu zainteresowaniu archeometrią oraz chemią konserwatorską i dzięki zintegrowanym działaniom organizacyjnym chemików-analityków, konserwatorów i archeologów, a zatem tych wszystkich, którzy zajmują się tą dziedziną.

W ciągu ostatnich lat dostrzegamy wyraźną ewolucję sposobu prezentowania osiągnięć. Referaty poświęcone konserwacji obiektów zabytkowych coraz częściej odwołują się do wyników profesjonalnych badań naukowych. Z drugiej strony, chemicy analitycy z coraz większym zrozumieniem odnoszą się do problemów istotnych dla materii zabytkowej, co znajduje odzwierciedlenie w języku przekazu, coraz bardziej przystępnym dla konserwatorów i historyków sztuki. Prowadzone na zakończenie sympozjum burzliwe dyskusje są najlepszym dowodem żywego zainteresowania wszystkich uczestników omawianymi zagadnieniami. Trudno jest przecenić fakt spotkania specjalistów z różnych dziedzin, których zainteresowania skupiają się na materii zabytkowej oraz na próbie ratowania dziedzictwa kulturowego. Ze względu na duże zainteresowanie, mamy nadzieję, że kolejne konferencje organizowane w nadchodzących latach pozwolą na kontynuowanie wymiany doświadczeń w podobnym, interdyscyplinarnym gronie.

Pierwsze spotkania odbywały się na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, przy ulicy Pasteura 1. Od kilku już lat do grona współorganizatorów konferencji „Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków” dołączyło Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie i Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich z Oddziału Warszawskiego, zapraszając uczestników konferen-

cji do gmachu Państwowego Muzeum Archeologicznego przy ulicy Długiej w Warszawie. Obecnie uczestnicy konferencji są gośćmi obu instytucji, wykłady inauguracyjne oraz spotkanie towarzyskie odbywają się w gmachu Wydziału Chemii, a wykłady zaplanowane na drugi dzień konferencji odbywają się w gościnnych murach Państwowego Muzeum Archeologicznego. Ważnym aspektem spotkań archeometrycznych jest ich otwarta formuła, a dobra i życzliwa atmosfera sprzyja prowadzeniu autentycznego dialogu środowisk reprezentujących, jak ujął to jeden z uczestników, dwa zupełnie różne światy. Z jednej strony przedstawiciele chemii, nauki ścisłej, prezentujący niezmiernie racjonalny sposób patrzenia na zachodzące zjawiska. Z drugiej strony humaniści, zajmujący się archeologią i sztuką konserwacji, czyli obiektami niosącymi w sobie tajemnicę minionych czasów. Obie strony prezentują odmienne spojrzenie na te same zjawiska, co stanowi znakomitą podstawę do budowania interdyscyplinarnej współpracy. Każdorazowo zdajemy sobie sprawę, że i tym razem nie odpowiedzieliśmy na wszystkie nurtujące nas pytania, ale wierzymy, że kolejne spotkania będą miejscem dysputy naukowej i wymiany doświadczeń.

Warto jednocześnie wspomnieć, że wygłaszane na konferencji referaty stanowią znakomity materiał publikacyjny. Tradycyjnie już, łamy swoje udostępnia czasopismo ANALITYKA, gdzie w rubryce Archeometria publikowane są artykuły poświęcone zagadnieniom związanym z zastosowaniem nowoczesnych metod analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych. Poza tym zbiór artykułów powstałych na kanwie referatów wygłoszonych na konferencji w 2007 roku zapoczątkował serię wydawniczą „Nauka i Zabytki. Nauki ścisłe w służbie archeologii, ochronie zabytków oraz historii”, Warszawa 2008 ISBN 978-83-60099-08-7.

Jak wspomnieliśmy na początku, konferencja jest organizowana od 1999 roku i każdorazowo proponowany był temat wiodący. Przykładowo w 2003 roku dyskutowaliśmy o problemach i ograniczeniach w analizie obiektów zabytkowych na podłożu papieru i pergaminu. W 2004 roku tematem wiodącym były zagadnienia związane ze stosowaniem w praktyce badań nieniszczących, a w 2005 roku zastosowanie analizy chemicznej w badaniach obiektów szklanych i ceramicznych. W 2006 roku tematem konferencji było zastosowanie laserów w badaniu i konserwacji obiektów zabytkowych, natomiast w 2007 roku zastosowanie technik chromatograficznych i spektralnych w archeometrii. Spotkanie zorganizowane w 2008 roku poświęcone było możliwościom i ograniczeniom analiz powierzchniowych oraz zastosowanie spektrometrii mas do wyznaczania stosunków izotopowych w obiektach zabytkowych.

W bieżącym od odbędą się 3 sesje tematyczne: (I) zagadnienia kryminalistyczne (kradzieże dzieł sztuki i tropienie fałszerstw); (II) jakość badań obiektów zabytkowych; (III) wybrane przykłady wykorzystania instrumentalnych metod analitycznych w badaniach obiektów zabytkowych. Referaty będą wygłoszone przez zaproszonych wykładowców z wiodących ośrodków polskich i europejskich. Istotnym punktem programu ma być szeroka dyskusja panelowa na temat jakości prowadzonych badań archeometrycznych.

Szczegółowe informacje na temat tegorocznej konferencji oraz na temat poprzednich spotkań znajdują się na stronie: www.chem.uw.edu.pl/archeometria/

W imieniu Komitetu Organizacyjnego
Ewa Bulska i Barbara Wagner

Analysis of museum aerosols for preventive conservation of cultural heritage

Rene Van Grieken

Environmental Analysis Group, Micro and Trace Analysis Centre,
University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerp, Belgium
rene.vangrieken@ua.ac.be

Preventive conservation implies, i.e., the characterization of the atmospheric environment around monuments or cultural heritage (CH) items, with the intention to improve the physical (micro-climate) or chemical (pollution) conditions and to contribute to the preservation of CH items. While earlier, much interest was on e.g. sulphur dioxide and its effect on buildings, the focus has now shifted to the indoor environment and to atmospheric particles in, e.g., museums.

Analytical chemistry does play a key role in the chemical characterisation of the environment and it appears that X-ray spectrometry (XRS), in its many forms, is one of the most relevant analysis techniques, as it is in CH research in general (concerning the methodology used by the artists, provenancing and the discovering of forgeries, and the preparation for restorations).

We have, over the last decade, intensively used various analytical techniques, namely energy-dispersive X-ray fluorescence e.g. with polarized high-energy beam excitation, automated electron probe X-ray microanalysis, ion chromatography, micro Raman analysis, on-line soot determinations, etc., to identify particle types and their sources in indoor environments, including museums, while also gaseous indoor pollutants were assessed using passive diffusion samplers. In each case, both bulk aerosols and individual aerosol particles were studied. For microanalysis of single particles, we have investigated a dozen techniques, but for wide, real-life applications, automated electron probe X-ray microanalysis was most rewarding.

We have first studied atmospheric aerosols in and around e.g. the Correr Museum in Venice, many other museums in Austria, Japan and England, and in the caves with prehistoric rock paintings in Altamira. Very recently, measurements were done in the Metropolitan Museum of Art in New York and the Wawel Castle in Cracow, in Italian and Polish (Szalowa) mountain churches, in a number of museums in Belgium and the Netherlands, and in cathedrals with medieval stained glass windows. E.g. in the Correr museum, it appeared that the particles that were most threatening for the Bellini paintings were released by the deteriorating plaster renderings, and could be avoided by simply plastifying the museum walls, while in the Wawel Castle, outdoor pollution particles, like fine soot from diesel traffic and coarse street de-icing salts, brought in by visitors, were found to be most worrisome. In the Metropolitan Museum, the reaction products of sea spray with nitrogen oxides from traffic appeared to penetrate unexpectedly in some of the galleries and show cases.

Urgent questions that are far from having been solved at this moment pertain to the deposition processes from the atmosphere to the CH items, the critical surface interactions that take place on the CH items, and the establishment of suitable particle concentration standards.

Biomolecular Archaeology revealing burial and offerings: the case of Nabatean tombs from Petra

(Archeologia biomolekularna

Zrozumienie obrządku pogrzebowego i ofiarnego
na przykładzie grobów nabatejskich w Petrze)

Nicolas Garnier¹⁾, Anna Zymła²⁾,
Caroline Tokarski³⁾, Christian Rolando³⁾

¹⁾ LNG laboratory (Vic-le-Comte, France)
associated researcher to École Normale Supérieure

²⁾ LGPM ECP Chatenay Malabry, ³⁾ USTL Lille
labo.nicolasgarnier@free.fr

Worship of dead and gods represented an important part of the life of Nabateans. Direct evidences of such practise are quiet transient. According the classical approach, only materials and structures, indirectly involved during ceremonies, are considered through their typology, iconography or epigraphy. By implementing a new interdisciplinary approach linking the archaeology with chemistry, we have researched the organic material offered to the dead or goddesses. This approach allows the direct comprehension of rituals related to offerings. Although ceramics consists on the main archaeological material excavated from burial sites, no information was collected about their content except when macro-rests are preserved. In order to demonstrate the potential of organic analyses, we developed a methodology allowing the characterization of organic amorphous residues; artefacts adhering to potsherds, invisible impregnations of the porous inner sides of ceramics or stones used for libations. Fluid materials (liquids or burnt and softened solid materials) could be preserved; they represent an unexploited source of data that can be explored by recent technologies, such as gas chromatography coupled to mass spectrometry. Cupules used for libations from several tombs in Petra (ath-Thughrah) and crude residues found in the Tomb of the Incense located under the were analysed. Against all first [premature] opinions, the discovered “incense” blocks were slags from a metallurgical activity (preparation of brass, alloys from iron and manganese...). The cupules have revealed the use of different biological products: dairy products, vegetal oils and resins including incense for libations and fumigations. These first results obtained by an innovative approach show how to exploit a new source of data, often neglected by archaeologists, enhancing our knowledge of every day life and burial practices. Archaeologists would be more conspicuous about direct identifications of excavated artefacts, and would prefer scientific criteria based on physicochemical characterizations.

Kult śmierci i bóstw stanowił ważną część życia Nabatejczyków. Brak jednak bezpośrednich dowodów na istnienie takich praktyk. Według klasycznej metody badań archeologicznych, struktury i obiekty, nie związane bezpośrednio z przebiegiem ceremonii, są egzaminowane jedynie

pod względem ich topologii, ikonografii i epigrafii. Zastosowanie nowych, międzydiscyplinarnych metod badań, łączących archeologię z chemią, umożliwia badanie substancji organicznych używanych jako dary składane zmarłym oraz bogom w grobowcach i miejscach pochówków. Ten typ badań pozwala na bezpośrednie zrozumienie rytuałów związanych ze składaniem ofiar i darów. Jednakże przedmioty ceramiczne, znalezione w grobowcach i miejscach pochówków, jako materiał archeologiczny nie pozwalają na uzyskanie danych na temat ich zawartości z wyjątkiem zachowanych czasami makroresztek. W celu pokazania potencjału możliwości analizy materii organicznej rozwinęto metodę pozwalającą na charakteryzację resztek organicznych substancji amorficznych pobranych z powierzchni wewnętrznych artefaktów ceramicznych lub czerepów z kamienia, których porowate powierzchnie wewnętrzne zostały zaimpregnowane substancjami używanymi do libacji. Substancje płynne (ciecze lub spalenizna i zmiekkzone substancje stałe) mogą być zachowane na tych powierzchniach i stanowią niewykorzystane dotychczas źródło danych, które mogą być analizowane za pomocą współczesnych technik analitycznych jak chromatografia gazowa połączona ze spektrometrem mas. Przeanalizowano, znalezione w kilku grobowcach Petry (ath-Thughrah), czarki używane podczas uctw oraz resztki skorup ceramicznych znalezione w grobowcu Incense znajdującym się pod Khazneh. Wbrew początkowym (przedwczesnym) opiniom odkryte bryłki okazały się żużlami pochodzącymi z procesów metalurgicznych otrzymywania mosiądźów oraz stopów żelaza z zawartością manganu). Udowodniono, że czarki używane w czasie uctw oraz służące do okadzania były stosowane jako naczynia dla licznych biologicznych substancji jak: produkty mleczne, oleje roślinne i żywice zawierające kadzidła. Pierwsze rezultaty, otrzymane przez to innowacyjne podejście, pokazały jak można wykorzystać nowe źródła danych, często lekceważone przez archeologów, i jak bardzo mogą one wzbogacić naszą wiedzę na temat życia i pogrzebowych rytuałów. Archeologowie, powinni bardziej zwracać uwagę na bezpośrednią identyfikację artefaktów i doceniać możliwości badań bazujących na fizykochemicznych metodach charakteryzacji materiałów.

Technicznokryminalistyczne badania dzieł sztuki

Paweł Rybicki

Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Głównej Policji,
Aleje Ujazdowskie 7, 00-583 Warszawa
clk@policja.gov.pl

Dzieła sztuki, jako obiekty badań są materiałem, który raczej rzadko stanowi przedmiot dociekań ekspertów kryminalistyki. Do laboratorium trafiają z reguły jako materiał dowodowy, na którym znajdują się ślady popełnionych przestępstw. Zlecane są także badania w celu ustalenia autentyczności dzieł sztuki, bądź wykluczenia ich fałszerstwa.

Problematyka badań dzieł sztuki widziana z perspektywy kryminalistyki każe przedstawić zagadnienie nieco szerzej, a nie jedynie w kontekście studiów ich autentyczności czy fałszerstw. Autor opracowania koncentruje się na działalności Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Komendy Głównej Policji w obszarach związanych z określaniem autentyczności dzieł sztuki. Są to zarówno fałszerstwa, jak i wykonywanie reprodukcji w celach fałszerskich, identyfikacja sprawców przestępstw, najczęściej kradzieży z włamaniem, czy zabójstw na tle rabunkowym. Osobnym rozdziałem są tzw. badania niekryminalistyczne, wykonywane w celu poszerzenia wiedzy na temat dziedzictwa kulturowego lub jego ochrony przed zniszczeniem, których realizacja jest możliwa dzięki istniejącemu w CLK KGP specjalistycznemu warsztatowi. Materiał jakie zaprezentowany zostanie w referacie wykorzystuje analizę przypadków badań zlecanych do realizacji CLK KGP.

Technika LA ICP TOF MS – nowe możliwości kryminalistycznej identyfikacji tonerów

**Małgorzata Iwona Szykowska*¹⁾, Krzysztof Czerski¹⁾, Tadeusz Paryjczak¹⁾,
Andrzej Parczewski^{2,3)}**

¹⁾ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, ul. Żeromskiego 116,
90-924 Łódź

²⁾ Instytut Ekspertyz Sądowych, ul. Westerplatte 9, 31-033 Kraków

³⁾ Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
miszynk@p.lodz.pl

Technikę LA-ICP-TOF-MS (spektrometr mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem czasu przelotu) z przystawką do ablacji laserowej (LA) zastosowano w badaniach tonerów suchych, w postaci wydruków na papierze jak i w postaci masy (tabletek). Metoda ta pozwala na jednoczesne i szybkie wykrycie wszystkich pierwiastków zawartych w badanych próbkach, poprzez zebranie widma masowego w zakresie m/z od 7 do 238.

Przeprowadzono szczegółową analizę pierwiastkową (izotopową) tonerów pochodzących od różnych producentów, między innymi Agfa, Brother, Canon, HP, Konica, Lexmark, Minolta, Nashuatech, OKI, Opra, Panasonic, Ricoh, Sharp, Toshiba, WO, Xerox. Materiał do badań został zebrany w Instytucie Ekspertyz Sądowych w Krakowie.

Program „Fingerprinting OptiMass 9500” wykorzystano do zbadania korelacji pomiędzy tonerami na papierze a wyjętymi z zasobników drukarek laserowych i kserokopiarek, oraz tonerami pochodzącymi od różnych producentów. Możliwość porównania widma referencyjnego z widmem badanym daje wspaniałe narzędzie do szybkiej analizy porównawczej, co jest niezwykle istotne w badaniach kryminalistycznych.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono:

- silną korelację pomiędzy tonerami umieszczonymi na papierze i wyjętymi z zasobników drukarek laserowych i kserokopiarek
- wyraźne różnice w składzie pierwiastkowym tonerów pochodzących od różnych producentów, co pozwala na ich identyfikację.

W badaniach tonerów wykorzystano spektrometr GBC Optimass 8000 ICP TOF MS z przystawką do ablacji laserowej, CETAC LSX-500 Laser Ablation System.

„Rybak” L. Wyczółkowskiego – prawdziwy, czy fałszywy? Badanie sygnatury na obrazie, jako jedna z metod pomocniczych w ustalaniu autentyczności dzieła malarskiego

Joanna Piotrowska

Wydział Badań dokumentów i Technik Audiowizualnych Centralne Laboratorium
Kryminalistyczne Komendy Głównej Policji, Aleje Ujazdowskie 7, 00-583 Warszawa
clk@policja.gov.pl

Badanie sygnatur na obrazach stanowi obszar wiedzy stosunkowo mało spopularyzowany, a jako metoda badawcza mogąca prowadzić do ustalenia autentyczności dzieła malarskiego powinna znaleźć miejsce wśród innych możliwości badawczych i tym samym przyczynić się do zwiększenia wykrywalności fałszerstw dzieł sztuki.

Badania kwestionowanych sygnatur na obrazach, z zastosowaniem kryminalistycznej metody badania podpisów, niesie za sobą pewne uwarunkowania badawcze, między innymi w stosunku do ilości i jakości materiału porównawczego, jakim dysponuje ekspert. W tym konkretnym przypadku, dysponowano 138 autentycznymi sygnaturami porównawczymi, których oględzin i kwalifikacji badawczej dokonywano bezpośrednio w muzeach, a w celach dokumentacyjnych fotografowano. Efektem przeprowadzonych badań było wydanie prawdopodobnej opinii o nieautentyczności badanej sygnatury. W referacie poświęcono najwięcej uwagi problemowi opiniowania, a co za tym idzie potraktowania kryminalistycznych badań pisma ręcznego i podpisów, jako metody pomocniczej w badaniach autentyczności dzieł malarskich.

Istotnym jest także kompleksowa współpraca specjalistów z różnych dziedzin podczas wykonywania badań. Analiza struktury artystycznej dzieła, określanie technologii wykonania, czy estetyczno-artystyczna analiza stylu malarskiego z udziałem historyka sztuki oraz np. zastosowanie kryminalistycznych badań mechanoskopijnych, fotografii, badań fizykochemicznych w warunkach laboratoryjnych i pismoznawczych, dostarczają kompleksowej wiedzy o jego autentyczności. W badaniach przyjęto założenie, że nie istnieje schemat badania autentyczności dzieła malarskiego, ponieważ każdy obiekt i każdy problem wymaga indywidualnego podejścia badacza i wyciągnięcia indywidualnych wniosków.

Rekonstrukcje twarzy na podstawie czaszki w ekspertyzach kryminalistycznych oraz wizualizacjach badań archeologicznych i antropologicznych

Dariusz Zajdel

Wydział Badań dokumentów i Technik Audiowizualnych Centralne Laboratorium
Kryminalistyczne Komendy Głównej Policji, Aleje Ujazdowskie 7, 00-583 Warszawa
clk@policja.gov.pl

Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Głównej Policji już od kilkudziesięciu lat współpracuje z uniwersyteckimi antropologami i archeologami podczas wykonywania rekonstrukcji na podstawie czaszek zarówno w przypadkach ekspertyz kryminalistycznych, jak również przy wykonywaniu odtworzeń wyglądu głów postaci historycznych.

W 2005 roku do Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP wpłynęło pismo Rektora ówczesnej Wyższej Szkoły Humanistycznej w Puławach oraz Dyrektora Instytutu Antropologii i Archeologii tejże uczelni z prośbą o wykonanie rekonstrukcji wyglądu głowy na podstawie czaszki, pochodzącej od około 70-letniego mężczyzny. Czaszkę wraz z analizą antropologiczną przekazano ekspertowi z Zespołu Badań Antroposkopijskich CLK KGP.

W końcowym etapie badań, uniemożliwiającym dokonanie istotnych dla rekonstrukcji zmian wizerunku twarzy, antropolodzy poinformowali eksperta, że czaszka ta mogła należeć od słynnego astronoma – Mikołaja Kopernika. Wykonana rekonstrukcja pomogła w identyfikacji miejsca jego pochówku.

Metody nieniszczące w wizualizacji śladów linii papilarnych na dziełach sztuki

Ewa Rogoża

Wydział Daktyloskopii Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Głównej Policji,
Aleje Ujazdowskie 7, 00-583 Warszawa
clk@policja.gov.pl

Ślady linii papilarnych powstają na skutek oddziaływania nieosłoniętej skóry na dotykany powierzchnię. Takie odwzorowania odzwierciedlają układ linii papilarnych danego fragmentu palców bądź dłoni. Możemy wyróżnić ślady: wgłębione, odwarstwione, naniesione substancjami barwnymi i naniesione substancją potowo-tłuszczową. Do najczęściej spotykanych należą ślady naniesione substancją potowo-tłuszczową, których na ogół nie daje się zauważyć gołym okiem. Zastosowanie metod chemicznych przy ich wizualizacji, zwłaszcza w trakcie badania dzieł sztuki, napotyka wiele problemów. Ze względu na wartość tych szczególnych obiektów badań w wielu sytuacjach nie można zastosować standardowo używanych w praktyce laboratoryjnej chemicznych metod ujawniania śladów. W takich przypadkach ekspertom kryminalistyki pozostają do dyspozycji metody niestandardowe, nienaruszające warstw farby ani struktury podłoża oraz nowoczesne techniki rejestracji i obróbki śladów. Zastosowanie odpowiednich metod i użycie specjalistycznych urządzeń kryminalistycznych pozwala na uzyskanie pozytywnych wyników, nawet na najtrudniejszych podłożach.

Prezentowane materiały dotyczą autentycznych badań wizualizacyjnych, które były przeprowadzone w Zespole Wizualizacji Śladów Wydziału Daktyloskopii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Komendy Głównej Policji.

Zastosowanie techniki tomografii optycznej (OCT) do badania sygnatur i inskrypcji na obrazach sztalugowych

Magdalena Iwanicka^{*1}, Bogumiła J. Rouba¹, Ewa Kwiatkowska², Marcin Sylwestrzak²

¹ Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,

² Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń
magiwani@gmail.com, www.oct4art.eu

Koherentna Tomografia Optyczna (OCT) jest nieinwazyjną i bezdotykową metodą uzyskiwania obrazów przekrojów obiektów częściowo przezroczystych za pomocą promieniowania świetlnego z zakresu bliskiej podczerwieni. Metoda ta może też być stosowana do uzyskiwania cyfrowych odwzorowań powierzchni obiektów nieprzezroczystych z wysoką rozdzielczością. Jej wyjątkowość wynika z dwóch podstawowych cech: po pierwsze, jest jedyną nieniszczącą i bezkontaktową metodą oferującą możliwość wykonywania obrazów przekrojów warstw obiektu z rozdzielczością wystarczającą do obserwowania grubości i rozgraniczenia poszczególnych warstw. Po drugie, badanie można powtarzać dowolną ilość razy w dowolnym miejscu obrazu dając więc możliwość analizy struktury i grubości badanej warstwy nawet w obrębie całego obrazu. Tomograf OCT skonstruowany w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu i dedykowany do badań konserwatorskich, wykorzystuje światło podczerwone o długości 840 nm i charakteryzuje się rozdzielczością osiową ok. 3 μ m (w materiale).

Głównym tematem referatu będzie zastosowanie OCT do oceny autentyczności inskrypcji oraz sygnatur, w szczególności zlokalizowanych pod lub w objętości warstwy werniksu. Technika OCT, jako jedyna nieniszcząca metoda badania stratygrafii warstw, wydaje się niezwykle obiecującym narzędziem do tego typu badań, ze względu na fakt, że w obrębie sygnatur i inskrypcji szczególnie dąży się do nienaruszania materii zabytkowej. W przypadku XVIII-wiecznego obrazu na płótnie posiadającego szereg inskrypcji, dzięki wykorzystaniu techniki OCT udało się ustalić kolejność warstw w ich obrębie oraz ustalić, które z nich są oryginalne, a które wtórne, co pośrednio przyczyniło się do uściślenia czasu powstania obrazu i późniejszych ingerencji. Na przykładzie XIX-wiecznego obrazu olejnego na płótnie zaprezentowana zostanie możliwość rozwiązania niektórych problemów związanych z autentycznością sygnatur. Na powierzchni obrazu stwierdzono obecność dwóch rodzajów werniksu. Dzięki obserwacji luminescencji lica obrazu wzbudzonej ultrafioletem ustalono, że sygnatura leży w strefie, gdzie werniks oryginalny został niegdyś usunięty. W wyniku badania tomografem optycznym udało się ustalić, że sygnatura leży na resztkach oryginalnego werniksu i przykryta jest grubą warstwą innego, wtórnego werniksu. Sugeruje to świadome działanie o charakterze fałszerstwa (Rys. 1).



Rys. 1. Tomogram OCT uzyskany w wyniku skanowania obszaru sygnatury w na XIX-wiecznym obrazie olejnym na płótnie („Portret kobiety”, własność prywatna). Strzałki wskazują krawędzie litery „G”, leżącej pomiędzy warstwami werniksu.

Praca badawcza finansowana z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2008-2011. Autorzy uzyskali wsparcie z programu „Stypendia dla doktorantów 2008/2009” współfinansowanego przez EFS UE i Budżet Państwa w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego. Udział M.I. jest dodatkowo finansowany z programu „Ventures” realizowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej i współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, 2007-2013.

Stratygrafia LIBS kalibrowana za pomocą OCT

Ewa A. Kwiatkowska* ¹⁾, Wojciech Skrzeczanowski ²⁾, Marcin Sylwestrzak ¹⁾,
Magdalena Iwanicka ³⁾

¹⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Instytut Fizyki, Grudziądzka 5, 87-100, Toruń,

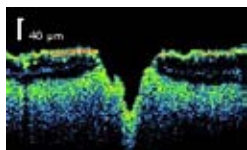
²⁾ Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,

³⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Gagarina 9, 87-100, Toruń
ewka@fizyka.umk.pl

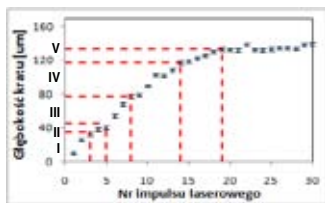
Analiza LIBS jest znaną metodą wyznaczania składu pierwiastkowego materiału w jego warstwie przypowierzchniowej. Szczególną odmianą LIBS jest tzw. Stratygrafia LIBS, w której energia generowanych impulsów laserowych jest dobierana tak, aby po jednym impulsie odparowaniu ulegała jedynie cienka warstewka materiału. Analiza systematycznie rejestrowanych widm fluorescencji powstającej plazmy, pozwala określić skład pierwiastkowy kolejnych warstw obiektu. Ma to szczególne znaczenie podczas badania obiektów o złożonej, wielowarstwowej budowie, takich jak obrazy na płótnie.

Niedogodnością klasycznej metody stratygrafii LIBS jest brak informacji o głębokości krateru, z którego pochodzi analizowana plazma. Uniemożliwia to absolutne (w mikrometrach) wyskalowanie uzyskanego profilu koncentracji pierwiastków. Nowatorskie zastosowanie spektralnego tomografu optycznego SOCT (Spektralna Koherencyjna Tomografia Optyczna) do monitorowania tego procesu usuwa tę niedogodność. Ponadto, umożliwia świadomy wybór miejsca badania poprzez uprzednią analizę grubości i struktury warstwy malarzkiej w miejscu badania. Można w ten sposób wykluczyć na przykład miejsca wcześniejszych interwencji konserwatorskich, w których badanie LIBS może prowadzić do niejednoznacznych wyników. Należy wspomnieć, że metoda OCT jest techniką bezkontaktową i nieniszczącą, tak więc może być powtarzana wielokrotnie.

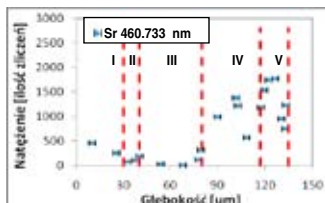
W przeprowadzonym eksperymencie do generacji impulsów wykorzystano laser Nd-YAG Brio firmy Quantel (czwarta harmoniczna $\lambda = 266$ nm, długość impulsu ~ 5 ns). Energia promieniowania padającego bezpośrednio na obiekt wynosiła 12 mJ. Do rejestracji wzbudzonej plazmy użyto spektrografu Echelle Spectra Analyzer ESA 4000 firmy LLA Instruments GmbH o zakresie spektralnym 200–780 nm oraz rozdzielczości $\lambda/\Delta\lambda \sim 20\,000$. Po każdym pomiarze LIBS wykonywano badanie OCT uzyskując obraz struktury obiektu. Na podstawie tych danych wyznaczany był profil krateru ablacyjnego oraz jego głębokość (Rys. 2.). Przeprowadzona niezależnie analiza danych LIBS pozwoliła na identyfikację pierwiastków zawartych w każdej kolejnej badanej warstwie. Łącząc dane pochodzące z badań LIBS i OCT otrzymujemy kompletną informację o strukturze warstw przypowierzchniowych obiektu (Rys. 3).



Rys.1. Tomogram OCT przekroju badanej struktury. Widoczny krater ablacyjny powstający podczas badania LIBS



Rys.2. Głębokość krateru, z którego dna pochodzi analizowana plazma, wyznaczona za pomocą OCT



Rys.3. Skalibrowany profil LIBS. Można wyróżnić: I - dwie warstwy werniksu (0–30 μm), II - laserunek (30–40 μm), III - nieprzeźrystą warstwę żółtej farby (40–80 μm), IV - warstwa farby lub pozostałości oryginału (?) (80–117 μm), V - szczątki pozostałości (?).

Projekt współfinansowany z grantu MNiSzW realizowanego w latach 2008–2011.

Zastosowanie techniki tomografii optycznej (OCT) do badania reakcji malowideł na płótnie na wahania klimatyczne

Teresa Łekawa-Wyslouch* ¹⁾, Marcin Sylwestrzak ²⁾

¹⁾ Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej,
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,

²⁾ Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń
Teresa.Lekawa-Wyslouch@umk.pl

Dla oceny skutków oddziaływania na obrazy na podłożu płóciennym zmian wilgotności w otoczeniu wykorzystywane są metody profilometrii optycznej. Są one szybkie, bezkontaktowe i dostarczają informacji o kształcie powierzchni z wymaganą dokładnością. Jedną z takich metod jest Koherencyjna Tomografia Optyczna (OCT). Jakkolwiek podstawowym zastosowaniem OCT jest obrazowanie przekrojów struktury wewnętrznej (stratygrafii) obiektów o całkowitej lub częściowej przezroczystości, może być również stosowana do wyznaczania kształtu dowolnych obiektów z mikrometrową dokładnością. W prezentowanym projekcie profilometria OCT jest wykorzystywana m.in. do śledzenia reakcji malowideł na płótnie – kurczenia, rozprężania, pękania, pęcznienia, itp. zjawisk, będących efektem wahań warunków klimatycznych w otoczeniu obrazu.

Badania przeprowadzane są na specjalnie przygotowanych, różniących się budową techniczną modelach obrazów. Poszczególne próbki, naprężane do ściśle określonej wartości na metalowych krosnach zaopatrzonych w tensometry, umieszczane są w komorze klimatycznej, gdzie w trwających kilka godzin cyklach – zaprogramowanych w oparciu o wyniki badań klimatycznych w obiektach sakralnych i muzealnych – poddawane są zmianom wilgotności względnej powietrza – nawilżaniu i przesuszaniu.

Obserwacje prowadzone są dwutorowo: monitoruje się przesunięcia i wszelkie ruchy punktu umiejscowionego na powierzchni warstwy malarzkiej – śledzenie przemieszczającego się punktu z rozdzielczością kilku mikrometrów odbywa się równocześnie w trzech kierunkach: X, Y, Z, co wyróżnia metodę spośród innych. Ponadto, możliwa jest jednocześnie rejestracja zmian, wywołanych reakcją na wahania wilgotności względnej powietrza, w naprężeniu próbki w kierunku wątku i osnowy.

W referacie zaprezentowane zostaną rezultaty takich badań przeprowadzonych na grupie modeli obrazów na różnorodnych płótnach, przygotowanych w rozmaitych wariantach – zarówno technologicznie poprawnych, jak i celowo obciążonych błędami. Przedstawione zostaną wyniki, obrazujące zależność między budową techniczną (różnice w rodzaju płótna, przeplecenia i wprowadzonych dodatkowo spoiw) a sposobem reagowania modeli na zmiany klimatyczne. Przedyskutowana zostanie możliwość wykorzystania metody i wyników uzyskanych podczas badania fantomów w diagnostyce konserwatorskiej, analizie stanu zachowania zabytkowych obrazów na płótnie z występującymi w ich strukturze zniszczeniami oraz do oceny przyczyn ich powstawania.

Praca badawcza finansowana z grantu MNiSW w latach 2008–2011.

Firma PerkinElmer w ochronie i konserwacji dzieł sztuki i obiektów archeologicznych

Andrzej Lechotycki

PerkinElmer Polska Sp. z o.o., Wołoska 9, 02-583, Warszawa
Andrzej.Lechotycki@perkinelmer.com

W jednym z najbardziej znanych centrów konserwacji zabytków Opificio delle Pietre Dure we Florencji można przeczytać inskrypcję sformułowaną w roku 1866 przez księcia Giovanni Secco Sardo. Inskrypcja ta głosi: „Jeżeli prześledzimy historię lub zapytamy specjalistę konserwatora i zbadamy obiekty, które przetrwały do naszych czasów to dojdziemy do wniosku, że ani czas, ani wojny czy pożary nie spowodowały większych zniszczeń dzieł sztuki niż ignorancja tych, którzy myśleli, że potrafią je oczyścić”. Obecnie sytuacja wygląda zupełnie inaczej. Współczesna koncepcja ratowania zabytków nie pozostawia żadnego miejsca na improwizację i eksperymentowanie. Każdą interwencję konserwatora poprzedzają zawsze intensywne badania obiektu, historyczne, artystyczne i naukowe. Badania naukowe wspomagają instrumenty wykorzystujące wszystkie najnowsze współczesne technologie, będąc dla zespołów konserwatorskich niezbędnymi narzędziami w wyborze odpowiedniej techniki konserwacji. Firma PerkinElmer oferuje całą gamę aparatów w technikach, które stanowią podstawowe źródło niezbędnych informacji w pracach konserwatorskich. Jednymi z najczęściej stosowanych metod w analizie zabytkowych obiektów są spektrometria w podczerwieni, ramanowska i UV/VIS, które pozwalają na dokładną identyfikację składników substancji wiążących, pigmentów, farb, wosków, żywic czy laków. Metody te mogą także służyć do określania niektórych materiałów nieorganicznych czy kamieni. Możliwość zastosowania mikroskopu FTIR lub ramanowskiego pozwala na analizy próbek bardzo małych, co w wypadku obiektów zabytkowych ma bardzo istotne znaczenie. Zastosowanie sond światłowodowych umożliwia nieniszczące analizowanie obiektów, których wielkość lub umiejscowienie nie pozwala na bezpośrednią analizę w spektrometrze (np. malowidła nasienne, freski itp.).

Analiza nieorganiczna, np. spektrometria absorpcji atomowej czy ICP-MS, dostarcza dokładnych informacji o składzie brązów, pigmentów, składu kamienia itp. Spektrometria ICP-MS z ablacją laserową pozwala na praktycznie nieniszczącą analizę porównawczą różnorodnych materiałów takich jak papier, szkło, atrament itp. Chromatografia gazowa, cieczowa oraz analiza termiczna są świetnym uzupełnieniem metod spektralnych. Chromatografia gazowa dostarcza informacji o składzie użytych przed wiekami materiałów tam, gdzie metody spektrometryczne nie dają jednoznacznych odpowiedzi. Stosując metodę pirolizy można przeprowadzić dokładną identyfikację małych próbek rzędu zaledwie kilku miligramów. Analiza termiczna pozwala na badanie nieodwracalnych procesów starzenia się różnych substancji. Niezwykle precyzyjny licznik promieniowania beta Quantulus zapewnia precyzyjne datowanie obiektów archeologicznych (np. kości, drewno) metodą węgla C-14.

Analiza archeometryczna średniowiecznych zabytków żelaznych z Wrocławia – badania twardości

Beata Miazga

Uniwersytet Wrocławski Instytut Archeologii, ul. Koszarowa 3, bud. 28,
 51-149 Wrocław
beata.miazga@archeo.uni.wroc.pl

Badania archeometryczne obiektów zabytkowych obejmują szereg zagadnień, od poznania składu chemicznego badanej próbki przez ustalenie pochodzenia surowca zastosowanego do produkcji obiektu, aż do poznania szczegółów procesu technologicznego. Zebranie jak najwięcej informacji o zabytku pozwala badaczowi uzyskać pełniejszy obraz minionych czasów, tak w zakresie działalności artystycznej jak i rzemieślniczej. Badanie zabytków z żelaza i jego stopów, pozyskanych w toku prac archeologicznych prowadzonych na ulicy Szewskiej we Wrocławiu, pozwala przeanalizować proces produkcyjny i ustalić poziom technologiczny średniowiecznych hutników i kowali. Do analiz archeometrycznych wytypowano ponad 80 zabytków z żelaza: przedmioty codziennego użytku domowego i rzemieślniczego (np. igły, szydła, noże, krzesiwa), militaria oraz elementy wyposażenia jeźdźcy i konia (np. kolczuga, podkowy, wędzidła, groty strzał) czy okucia budowlane (haki, gwoździe). Przedmioty te poddano badaniom analitycznym: mikroskopowym, spektroskopowym (XRF) oraz badaniom twardości. Zebrane wyniki badań posłużyły do ustalenia zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi badanych przedmiotów a ich funkcją. Analizując wyniki badań ustalono, że przedmioty metalowe z ulicy Szewskiej posiadają różne właściwości materiałowe (odmienna budowa wewnętrzna zabytków, różne wartości twardości). Wyznaczone wartości twardości mieściły się w szerokim zakresie od ok. 100-1000HV. Może to wskazywać, iż do produkcji badanych przedmiotów użyte zostało nie czyste żelazo, ale stopy, o różnej zawartości węgla, które poddano różnym zabiegom technologicznym. W obrębie badanych przedmiotów wytypowano grupę zabytków, wykonanych z miękkiego materiału - stali o strukturze ferrytycznej (twardość 100-300HV). Z takiego surowca wytwarzano przedmioty podstawowego użytku (np. gwoździe, podkowy, igły). Natomiast przedmioty o specyficznym zastosowaniu wykonywane były z surowca o dużo lepszych właściwościach, uzyskiwanych poprzez obróbkę surowca żelaznego. Z takiego żelaza i stali wykonywano m.in. krzesiwa i wkładki do noży. Cechy przebadanych przedmiotów metalowych wskazują na zmienność surowca żelaznego stosowanego w późnym średniowieczu do produkcji różnych przedmiotów. Naturalnym wydaje się zatem przebadanie zabytków wcześniejszych (od epoki żelaza do średniowiecza) celem uchwycenia różnorodności surowcowej i technologicznej metalowych przedmiotów z terenu Dolnego Śląska.

Badania analityczne w projekcie konserwacji XVI w. figury Św. Jerzego walczącego ze smokiem

Anna Iwulska^{*1)}, Anna Kriegseisen²⁾, Rafał Jendrzejewski¹⁾,
Mirosław Sawczak¹⁾, Iwona Traczyńska¹⁾, Gerard Śliwiński¹⁾,

¹⁾ Instytut Maszyn Przepływowych PAN, ul. Fiszer 14, 80 – 231 Gdańsk

²⁾ Muzeum Narodowe, ul. Toruńska 1, 80 – 822 Gdańsk
aiwulska@imp.gda.pl*

Badaniom poddano XVI-wieczną, pozłacaną, naturalnej wielkości i wykonaną w całości z metalu figurę św. Jerzego walczącego ze smakiem. Zły stan obiektu w wyniku wieloletniej ekspozycji na zanieczyszczenia środowiskowe i warunki atmosferyczne spowodował pilną potrzebę konserwacji, wymagającej wykonania analiz materiałów historycznych, dokumentacji oraz wyboru strategii oczyszczania i zabezpieczenia powierzchni.

Oryginalna figura o łącznej powierzchni ok. 5 m² składa się z licznych, nitowanych elementów z blachy miedzianej. Figurę umieszczono w 1566 r. na wieży Dworu Bractwa Św. Jerzego, należącego w okresie XV-XVII w. do najbardziej zamożnej części społeczeństwa Wolnego Miasta Gdańska. Obiekt pozostawał na wieży aż do zakończenia działań wojennych w 1945 roku, kiedy to budynek został zniszczony [1]. Niektóre uszkodzone części zostały zastąpione odpowiednikami podczas wcześniejszych interwencji konserwatorskich. Obecnie, obiekt znajduje się w Muzeum Narodowym gdzie poddawany jest badaniom i renowacji.

Po rozłożeniu, opracowano dokumentację wymiarową obiektu metodą skanowania laserowego 3D. Do rekonstrukcji, z 80 skanów dla 5 grup elementów zastosowano matryce wymiarowe brakujących elementów. Skład chemiczny powłok ochronnych (wosk, złocenia) i podłoża metalowego (Cu oraz ślady Fe, Ag, Sn, Pb, Zn) oraz zanieczyszczeń powierzchniowych (C, CaCO₃) i produktów korozji (Cu₃SO₄(OH)₄), określono wstępnie techniką XRF i potwierdzono technikami komplementarnymi: LIPS, mikro-ramanowską, oraz SEM+EDS. Wobec rozległych uszkodzeń i zanieczyszczenia powłoki ochronnej z wosku pszczelego, wykorzystano efekt selektywnej absorpcji promieniowania do usunięcia tej powłoki techniką laserowego oczyszczania. Stratygrafia LIPS materiału figury (nałokietnik św. Jerzego) oraz wyniki mikroskopowe SEM pozwoliły oszacować grubości podkładu i złocień rzędu ~ 50 µm oraz wykazały co najmniej 2 różne techniki złocenia (schlagmetal, Au) stosowane w przeszłości.



Rys. 1. Figura Św. Jerzego walczącego ze smakiem, XVI w.

[1] Jacek Friedrich, Gdańskie zabytki architektury do końca XVIII w., wyd. R. Ziarkiewicz, Gdańsk 1997, p.194-196

Badania fizykochemiczne autentyczności palety i techniki malarskiej Michaela Willmanna

B. I. Łydzba-Kopczyńska^{*1)}, E. Kendix²⁾, S. Prati²⁾, G. Sciutto²⁾, R. Mazzeo²⁾

¹⁾ Laboratorium Badań Dziedzictwa Kulturowego, Uniwersytet Wrocławski,
F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

²⁾ Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic Laboratory (M2DL) Uniwersytet w Bolonii,
Via Guaccimanni 42, 48100 Ravenna, Italy
barl@wchuwr.pl

Michael Willmann (1630-1706) jest jednym z najbardziej znanych malarzy śląskich i nazywany jest „Śląskim Rafaeliem”. Największa i najbardziej reprezentatywna kolekcja dzieł Willmanna znajduje się w zbiorach Muzeum Narodowego we Wrocławiu. Ostatnio w jednym z muzeów na Dolnym Śląsku została odnaleziona paleta, która została odkryta w domu należącego do Willmanna. W celu potwierdzenia pochodzenia palety zostały przeprowadzone badania porównawcze pomiędzy materiałami malarskimi znajdującymi się na paletce a materiałami malarskimi pochodzącymi z obrazów Willmanna.

Do badań została wybrana grupa sześciu dzieł reprezentatywnych dla kolejnych okresów twórczości malarza. W celu określenia stanu obrazów oraz odpowiednich miejsc pobrania mikropróbek została przeprowadzona nieinwazyjna analiza obejmująca reflektografię IR i UV, fluorescencję VIS i technikę fałszywych kolorów. Następnie została ustalona stratygrafia próbek z zastosowaniem mikroskopii optycznej.

Stosując technikę ATR, mikro ATR oraz mapowania ATR zidentyfikowane zostały pigmenty i substancje organiczne występujące w badanych próbkach. Dzięki zastosowaniu spektroskopii ramanowskiej uzyskano komplementarne informacje o analizowanych próbkach malarskich.

Próbki pobrane z palety również zostały poddane badaniom z zastosowaniem ATR i spektroskopii ramanowskiej.

Analiza porównawcza danych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych badań spektroskopowych próbek pobranych z palety i z obrazów, wskazuje, iż paleta była wykorzystywana w pracowni Michaela Willmanna. Ponadto zostały uzyskane informacje o ewolucji techniki malarza w całym okresie jego twórczości.

Aminosilany – odkwaszanie z równoczesnym wzmocnieniem papieru

Tomasz Łojewski*, Przemysław Kruk

Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
lojewski@chemia.uj.edu.pl*

Ratowanie zakwaszonych zbiorów bibliotecznych i archiwalnych prowadzone jest obecnie w Polsce w skali masowej – zakończony rok temu program rządowy „Kwaśny papier” zaowocował powstaniem dwóch instalacji pozwalających na odkwaszanie druków zwartych (instalacje Bookkeeper w BN i BJ) oraz 6 pracowni odkwaszania metodą bückeburską/Neschena (BJ, BN oraz 4 pracownie w Archiwach Państwowych). Metoda Bookkeeper nie ma wpływu na wytrzymałość mechaniczną odkwaszanych druków – karty kruche kruche pozostaną, spowolniony zostanie jednak ich dalszy rozpad wywołany kwasową hydrolizą celulozy. Kąpiel wodna stosowana w aparacie Neschen C900 zawiera składnik zaklejający (metylohydroksyetylocelulozę), co ma przeciwdziałać osłabieniu odkwaszanych arkuszy, z których wymywany może być klej kalafoniowy. Efekt wzmocnienia jest jednak nieznaczny lub żaden (zależnie od rodzaju odkwaszanego papieru).

W 2003 roku francuscy autorzy (prof. H. Cheradame i współpracownicy) opisali nowy sposób odkwaszania papieru z użyciem aminosilanów. Zaproponowana metoda pozwala na równoczesne odkwaszenie i wzmocnienie, można odkwaszać papier w stosach, przeprowadzone pomiary po testach starzeniowych pokazały, że metoda działa – spowolnieniu uległa szybkość degradacji papieru, wyrażona jako zmiana własności wytrzymałościowych oraz spadek średniej długości łańcuchów celulozy.

W wystąpieniu zaprezentowane zostaną wyniki własne uzyskane dla papierów modelowych i rzeczywistych odkwaszonych w formie pojedynczych kart i w stosach z użyciem trzech aminometoksyilanów rozpuszczonych w heksametylodisiloksanie. Przeprowadzone badania miały za cel charakteryzację efektów odkwaszania niezbadanych przez grupę francuską – m.in. zmiany dotyczące barwy i własności hydrofobowych papieru, emisję związków lotnych oraz homogeniczność dystrybucji rezerwy alkalicznej.

Wiarygodność wyników badań obiektów zabytkowych

Barbara Wagner, Ewa Bulska

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
barbog@chem.uw.edu.pl, ebulska@chem.uw.edu.pl

Obserwowany w ostatnich latach rozwój nowoczesnych metod pomiarowych otworzył nowe możliwości pozyskiwania informacji na temat składu i właściwości fizyko-chemicznych materii. Wprawdzie obiekty zabytkowe stosunkowo niedawno znalazły się w kręgu zainteresowań laboratoriów pomiarowych, jednak wyraźny jest wzrost zainteresowania humanistów możliwością wykorzystania wyników takich badań i burzliwy rozwój archeometrii oraz zapotrzebowania na analizy chemiczne związane z konserwacją obiektów zabytkowych. Wzrost zainteresowania interdyscyplinarną współpracą humanistów, zainteresowanych żywo uzyskaniem ilościowych i wiarygodnych informacji na temat obiektu badań oraz przedstawicieli nauk ścisłych, spowodował wzrost liczby laboratoriów wykonujących badania obiektów zabytkowych. Ze względu na specyfikę badań archeometrycznych oraz analiz pozwalających na zebranie szczegółowych informacji o fizyko-chemicznej budowie obiektów będących celem prac konserwatorskich, uzyskane wyniki powinny być przedmiotem szczegółowych dyskusji a ich interpretacja powinna wynikać z interdyscyplinarnego dialogu między osobami zlecającymi wykonanie badań i przedstawicielami nauk ścisłych wykonującymi analizy materii zabytkowej. W tym miejscu warto zwrócić uwagę na to, że otrzymane wyniki pozwalają jedynie na przybliżoną ocenę stanu zachowania i natury analizowanego obiektu, przede wszystkim z tego powodu, że badania prowadzone są często jedynie na wybranym fragmencie badanego obiektu, a poza tym wyniki pomiarów ze swojej natury obarczone są niepewnością. W każdym jednak przypadku wymagane jest zapewnienie wiarygodności otrzymanych wyników, w przeciwnym przypadku interpretacja pozyskanych informacji nie będzie rzetelna.

Początkowy entuzjazm dla, wydawałoby się nieograniczonych, możliwości nowoczesnych metod instrumentalnych, często przesłaniał konieczność zachowania spójności pomiarowej w trakcie trwania całego procesu pomiarowego. Stosunkowo szybko sformułowano specjalne wymagania odnośnie ochrony materii zabytkowej analizowanych obiektów podczas pomiarów, natomiast ciągle brak jest pełnej świadomości odnośnie bezwzględnej konieczności zapewnienia wiarygodności wyników badań. W wystąpieniu zwrócimy szczególną uwagę na to, że bez zapewnienia spójności pomiarowej oraz bez znajomości niepewności uzyskanych wyników nie jest możliwe wyciąganie rzetelnych wniosków odnośnie badanego obiektu. Odpowiedzialność za dobór odpowiedniej procedury pomiarowej spoczywa na analityku prowadzącym pomiary, dlatego też podczas prezentacji zwrócimy szczególną uwagę na zagadnienia spójności pomiarowej i dobór materiałów odniesienia. Dbłość o pozyskiwanie wiarygodnych wyników pomiarów jest szczególnie istotna w obszarze badań interdyscyplinarnych, w którym współpraca obydwu stron w ogromnej mierze opiera się na wzajemnym zaufaniu.

Komu i do czego potrzebne są chemiczne materiały odniesienia?

Bolesław Jerzak

LGC Standards Sp. z o.o., ul. M.Konopnickiej 1, Dziekanów Leśny, 05-092 Łomianki,
boleslaw.jerzak@lgcstandards.com

Wyniki najrozmaitszych pomiarów decydują w coraz większym stopniu o różnych dziedzinach naszego życia. Często nie zdajemy sobie sprawy z faktu, że zarówno codzienne zakupy jak i planowanie podróży kosmicznych oraz formułowanie diagnozy przez lekarzy podporządkowane są rezultatom uzyskanym w trakcie pomiarów. Rozwój techniki i automatyzacja doprowadziły do częstotliwości zniknięcia świadomości, w jak skomplikowany sposób dokonywane są niektóre z nich i jak dąży się do tego, aby uzyskiwane wyniki były wiarygodne i możliwe do porównania z wynikami pomiaru tej samej wielkości uzyskanych w innym miejscu i czasie.

W przypadku pomiarów fizycznych wymagana dokładność oraz porównywalność wyników uzyskuje się dzięki zachowaniu spójności pomiarowej. Jest to właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miary polegająca na tym, że można go powiązać z określonymi odniesieniami, za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności. Klasycznym przykładem jest spójność pomiarowa wyniku ważenia, uzyskiwana dzięki systematycznej kalibracji wagi przy użyciu wzorcowych odważników porównywanych w nieprzerwanym łańcuchu pomiarów z międzynarodowym wzorcem kilograma.

Niestety uzyskanie spójności pomiarowej w przypadku pomiarów chemicznych jest znacznie bardziej skomplikowane. Przyczyną tego jest fakt, że wyniki pomiarów chemicznych zależą nie tylko od zawartości mierzzonego składnika w badanej próbce, ale także od natury chemicznej i fizycznej próbki oraz zastosowanej metody analizy.

Chemiczy od niemal stu lat usiłują uzyskać materiały, które pełniłyby rolę porównywalną z rolą wzorców jednostek miar w pomiarach fizycznych. Wynikiem tych usiłowań są tzw. certyfikowane materiały odniesienia (CRM), w których wybrane składniki oznaczono najdokładniej jak jest to możliwe przy obecnym stanie wiedzy i techniki. W ten sposób uzyskano materiały pełniące rolę wzorców, a przypisane im wartości uwzględniają oddziaływania pomiędzy oznaczaną substancją a badaną próbką. Odmienne niż w przypadku pomiarów fizycznych chemiczne certyfikowane materiały odniesienia z reguły nie biorą bezpośredniego udziału w procesie kalibracji aparatury lub samym procesie pomiarowym a służą do sprawdzenia (walidacji) całej metody analitycznej. Wyniki uzyskane przy pomocy metod nie potwierdzonych analizą CRM mogą być obciążone znacznymi błędami, niestety dostępność takich materiałów jest ograniczona. Przyczyną tego jest fakt, że chemik-analityk oznaczający różne substancje w różnych materiałach powinien dysponować kolekcją certyfikowanych materiałów odniesienia otrzymanych z bardzo podobnych do analizowanych (najlepiej identycznych) materiałów z certyfikowaną zawartością oznaczanych substancji, teoretycznie powinno się więc wytworzyć tysiące lub nawet dziesiątki tysięcy CRM. Niestety otrzymanie certyfikowanego materiału odniesienia to proces długotrwały, bardzo kosztowny i możliwy do realizacji tylko w nielicznych placówkach dysponujących doświadczoną kadrą i najlepszym wyposażeniem.

Identyfikacja spoiw malarskich za pomocą technik chromatograficznych; GC FID oraz HPLC MS MS

Bartłomiej Witkowski

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
Bwitk@chem.uw.edu.pl

Znajomość składu spoiwa malarskiego należy do podstawowych informacji niezbędnych w pracach konserwatorskich i restauracyjnych. Opracowana została połączona procedura identyfikacji olejów naturalnych i substancji białkowych w próbkach spoiw malarskich. Identyfikacja olejów naturalnych polegała na ekstrakcji lipidowego składnika próbki, a następnie saponifikację i przeprowadzenie w estrze metylowym (FAME's). Oleje naturalne poddano transestryfikacji (transmetylacji) za pomocą TFTMAH. Jako kryterium w identyfikacji olejów naturalnych w spoiwie przyjęto stosunek zawartości kwasu palmitynowego (P) do kwasu stearynowego (S), który jest charakterystyczny dla danego oleju naturalnego. Przeanalizowano trzy oleje naturalne powszechnie wykorzystywane w malarstwie: olej lniany, olej orzechowy oraz olej makowy. Jakościowa identyfikacja składnika białkowego polega na oznaczeniu jego składu aminokwasowego. Procedura analityczna obejmowała ekstrakcję materiału białkowego z analizowanej próbki, a następnie jego kwasową hydrolizę. Produkt kwasowej hydrolizy białek stanowi mieszanina wolnych aminokwasów, którą rozdzielano i oznaczano bez uprzedniej derywatyzacji za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (HPLC/MS/MS). Jako materiały referencyjne w identyfikacji składnika białkowego wykorzystano: jajko kurze, kazeinę, kleje zwierzęce oraz krew zwierzęcą. Numerycznej analizy składu aminokwasowego białek dokonano z wykorzystaniem metody statystycznej zwanej Analizą Głównych Składowych (PCA). Przed przystąpieniem do analizy próbek pochodzących z dzieł sztuki przeanalizowane zostały próbki modelowe. Zbadano wpływ obecności soli nieorganicznych, innych substancji organicznych oraz wpływ efektów starzenia na poprawność identyfikacji składnika lipidowego oraz białkowego. Opracowana połączona procedura pozwala na poprawną identyfikację spoiw białkowych i lipidowych w obecności pigmentów, innych składników matrycy oraz, przez przygotowanie odpowiednich materiałów referencyjnych, uwzględnienie efektów starzenia. Za pomocą opracowanej procedury dokonano analizy 28 próbek spoiw pochodzących z 19 obrazów Jacka Malczewskiego. Uzyskane informacje o składnikach białkowych i lipidowych (lub o braku ich obecności) w badanych spoiwach stanowią użyteczne informacje dla konserwatorów sztuki.

Barwniki naturalne w tkaninach wawelskich

Katarzyna Lech*, Maciej Jarosz

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
klech@ch.pw.edu.pl*

Zabytkowe tkaniny dekoracyjne pochodzące z XV i XVI w. są głównie brokatami aksamitnymi i altembasami. Produkowano je przede wszystkim we Włoszech. Głównym odbiorcą dzieł włoskiej sztuki tekstylnej w Polsce był dwór królewski. Stąd też Skarbiec Katedry na Wawelu jest miejscem, gdzie zebrane są obiekty, w tym szaty liturgiczne, które na zamówienie komponowane były z włoskich tkanin dekoracyjnych. Przetrwały one dzięki ich powtórnemu używaniu – zniszczone szaty dzielono i zszywano ponownie z fragmentów tkanin zbliżonych stylistycznie.

W XVI i XVII wieku tkaniny włoskie były farbowane z użyciem niewielkiej grupy barwników naturalnych. Były one stosowane we wszystkich partiach tkanin z danego okresu, stąd też ich informacja może być pomocna w potwierdzeniu lub wykluczeniu przybliżonego okresu powstania badanego obiektu.

Większość barwników naturalnych zawiera więcej niż jeden związek barwiący, zatem metody ich identyfikacji obejmują etap rozdzielania składników mieszaniny. Zastosowanie wysokiej wydajności chromatografii cieczowej (HPLC) pozwala rozdzielać podstawowe związki występujące w preparatach barwiących, m.in. antrachinony, flawonoidy, antocyjaniny, karotenoidy i związki indygotynowe. Zastosowanie detektora spektrofotometrycznego UV-Vis oraz detektora spektrometrii mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (ESI MS) umożliwia identyfikację rozdzielonych związków. Obie techniki detekcji są użyteczne w przypadku analizy barwników naturalnych; detektor MS jest bardziej selektywny i czuły, oraz dostarcza informacji strukturalnych na temat badanych związków.

Badaniom poddano czerwone i fioletowe włókna pobrane z włoskich tkanin dekoracyjnych będących częścią ornatów należących do kolekcji Skarbcza Katedry Wawelskiej. Do identyfikacji związków barwiących zastosowano metodę z użyciem HPLC-UV-Vis-ESI MS. Otrzymane wyniki potwierdziły, że badane włókna były farbowane różnymi preparatami, co pozwoliło zweryfikować hipotezy dotyczące czasu ich powstania.



ORGANIZATORZY
SKŁADAJĄ PODZIĘKOWANIA
firmom, których wsparcie finansowe
pozwoliło zorganizować
tegoroczną konferencję
Analiza Chemiczna
w Ochronie Zabytków IX



GBC POLSKA



PHOTRON PTY. LTD.



GBC POLSKA

ul. Lubomira 4
04-002 Warszawa
www.gbcpolska.pl
gbc@gbcpolska.pl



PHOTRON PTY. LTD.



Spektrometry AAS
Spektrofotometry UV-Vis
Spektrometry ICP
Spektrometry ICP-MS
Chromatografy HPLC

Lampy katodowe HCL
Super Lampy
Zasilacze do super lamp
Lampy deuterowe

Akcesoria do GC i HPLC
Kolumny
Strzykawki
Detektory do MS

Wzorce
Modyfikatory matrycy
Certyfikowane materiały referencyjne
Młynki laboratoryjne
Stapiarki
Praski laboratoryjne

Ponadto oferujemy

Fotometry płomieniowe
Mineralizatory mikrofalowe
Zmywarki laboratoryjne
Destylarki do ultraczystych kwasów
Akcesoria do ICP: palniki, nebulizery, komory mgielne...
Akcesoria do AAS: kuwety grafitowe, naczynka...
Akcesoria do UV-Vis: filtry kalibracyjne, kuwety szklane, kwarcowe...
Akcesoria do XRF: folie, naczynka...

**oraz akcesoria
do innych
technik
analitycznych**

GBC POLSKA

ul. Lubomira 4
04-002 Warszawa
tel.: (+48 22) 810 01 28
faks: (+48 22) 870 24 08
www.gbcpolska.pl
gbc@gbcpolska.pl

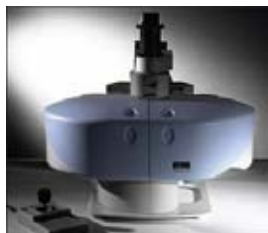


Firma PerkinElmer, Inc. jest producentem pełnej gamy spektrometrów Raman'a przeznaczonych do identyfikacji, określania składu oraz struktury molekularnej różnorodnych próbek zarówno ciekłych jak i stałych:

RamanStation™ 400 – stacjonarny, przeznaczony do badań naukowych spektrometr Raman'a. Wyposażony standardowo w zmotoryzowany stół oraz uchwyty dla różnego rodzaju próbek. RamanStation™ 400F – stacjonarny spektrometr wyposażony w sondę światłowodową umożliwiającą wykonywanie pomiarów poza komorą pomiarową aparatu.



Oba powyższe aparaty mogą być dodatkowo wyposażone w mikroskop Raman'a pozwalający na analizę mikro próbek.



Raman IdentiCheck™ jest unikalnym spektrometrem łączącym cechy aparatu przenośnego, wyposażonego w sondę światłowodową, z osiąganiami spektrometru stacjonarnego. Spektrometr ten jest idealnym aparatem do wykonywania analiz poza laboratorium, gdzie wysokiej jakości analizy są konieczne. Raman IdentiCheck jest dostarczany wraz ze specjalną walizką na kółkach i wyciąganą rączką ułatwiającą transport.



PerkinElmer Polska Sp. z o.o.
ul. Wołoska 9
02-583 Warszawa
Tel. 022 310 88 00
Fax 022 310 88 01
Email: Biuro.PL@perkinelmer.com

IdentiCheck™



Agilent 1200 Series Rapid Resolution

Chromatografia cieczowa szybkiego rozdzielania

o 20 x krótszy czas analizy

w porównaniu do konwencjonalnego HPLC

o 10 x mniejsze zużycie rozpuszczalników

w porównaniu do konwencjonalnego HPLC

o 60% lepsza rozdzielczość

naz konwencjonalne HPLC

do 2000 próbek dziennie

wydajność

do 500 pików w 30 min.

wydajność analizy

skalowalność systemu:

kolumny długości od 10 mm do 300 mm, średnica wewnętrzna od 1 mm do 4,6 mm, zapięcie od 1,5 µm do 10 µm.

Spektrometry mas do LC

Agilent LC/MS i LC/MS/MS 1200/6000 series

Q, QQQ, TOF, QTOF, IonTrap

Spektrometry mas do GC

Agilent GCMS 7890/5975

Chromatografy cieczowe i gazowe

Agilent 1200 i 7890

Spektrometry ICPMS

Agilent 7500cs i 7500cx

Serwis techniczny i aplikacyjny, IQ, OQPV.

**All the performance.
All the time.**

Kontakt:

Perkin Technologies Polska Sp. z o.o.

tel.: (+22) 549 14 00

fax: (+22) 549 14 01

email: klient@perkin.com.pl

Prof. Andrew J. Wallard

Dyrektor Międzynarodowego Biura Miar, w 2007 r. powiedział:

„Naszym wyzwaniem jako metrologów jest zapewnienie powiązania pomiarów z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar – SI tak, aby na całym świecie pomiary były spójne. Wyzwanie to odnosi się w tym samym stopniu do pomiarów chemicznych, jak i do tradycyjnych pomiarów inżynierskich i fizycznych. W istocie, w ciągu ostatnich dziesięciu – piętnastu lat jednym z głównych obszarów rozwojowych były coraz liczniejsze zastosowania metrologii w szeroko rozumianych pomiarach chemicznych.”

(cytat za „Metrologia” – Biuletyn Informacyjny Głównego Urzędu Miar, maj 2007)

LGC Standards pomaga podjąć to wyzwanie



Oferujemy laboratoriom wykonującym analizy chemiczne i mikrobiologiczne narzędzia konieczne przy wprowadzaniu reguł metrologii:

- największą kolekcję materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia
- programy badania biegłości akredytowane zgodnie z wymaganiami Przewodnika ISO/IEC 43-1

LGC Standards Sp. z o.o.

ul. M. Konopnickiej 1, Dziekanów Leśny, 05-092 Łomianki
tel. 022 751 31 40, 022 498 70 13, 498 70 14, fax 022 751 58 45
e-mail: pl@lgcstandards.com
www.lgcstandards.com



MIKROSKOPY

Nikon



**biologiczne,
stereoskopowe,
metalograficzne,
pomiarowe**

PRECOPTIC Co.

<http://www.precoptic.pl>

e-mail: precoptic@precoptic.pl

ul. Arkuszowa 60, 01-934 Warszawa

tel./fax (022) 834-12-25, 835-54-73



Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich powstało w 1989 roku. Jest ono kontynuatorem programowym Polskiego Towarzystwa Archeologicznego i Numizmatycznego w sferze archeologicznej. Zrzesza ponad 650 członków zorganizowanych w oddziałach – w Gdańsku, Katowicach, Łodzi, Olsztynie, Poznaniu, Rzeszowie, Szczecinie, Warszawie, Wrocławiu i Oddziale Lubuskim. SNAP zajmuje się sprawami środowiskowymi, prowadzi działalność wykopaliskową, wydawniczą, naukową i popularyzatorską. Bierze udział w opiniowaniu kwestii prawnych dotyczących archeologii i ochrony dziedzictwa kulturowego. Organem medialnym stowarzyszenia jest najstarsze polskie czasopismo popularyzujące prehistorię i ochronę zabytków: „Z otchłani wieków”.



Komisja Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej KOMITET CHEMII ANALITYCZNEJ PAN

Celem działalności Komisji jest integracja polskich spektroanalityków poprzez organizację spotkań naukowych oraz propagowanie wiedzy w zakresie analizy spektralnej.

Organizacja spotkań naukowych

Konwersatorium Spektrometrii Atomowej

Analiza specjacyjna – możliwości i kierunki rozwoju

Analiza chemiczna w ochronie zabytków

Jakość w chemii analitycznej

Propagowanie metrologii chemicznej

Europejski projekt TrainMiC – w zakresie metrologii chemicznej.

Międzynarodowa akredytacja ECTNA dla uniwersyteckich studiów magisterskich „Measurement Science in Metrology”

Pod auspicjami Komisji wydane zostały następujące książki:

Spektrometria atomowa, możliwości i zastosowania; –

red. E.Bulska, K.Pyrzyński

Selen, pierwiastek ważny dla zdrowia, ciekawy dla badacza;

red. M.Wierzbicka, E.Bulska, K.Pyrzyńska

Metrologia chemiczna czyli sztuka prowadzenia pomiarów;

E.Bulska

Specjacja chemiczna: możliwości i zastosowania;

red. D.Barańkiewicz i E.Bulska

Metody analitycznej spektrometrii atomowej;

red. W.Żywnicki, E.Bulska, J.Borkowska-Burnecka, E.Szmyd

Forum Autorytetów

ANALITYKA

TEORIA I PRAKTYKA

POPULARNONAUKOWY KWARTALNIK DLA WSZYSTKICH CHEMIKÓW ANALITYKÓW

www.malamut.pl



Książka ważna i fascynująca nie tylko dla specjalisty, ale również dla czytelnika zainteresowanego poszerzaniem wiedzy na temat obiegu pierwiastków w przyrodzie i ich wpływu na organizmy żywe.



Chemometria jest dziedziną nauki i techniki zajmującą się wydobywaniem użytecznej informacji z wielowymiarowych danych pomiarowych, wykorzystującą metody statystyki i matematyki.



Monografia poświęcona analizie spektralnej. Wydanie II zostało poszerzone o dwa nowe rozdziały dotyczące atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (FAAS) i atomowej spektrometrii fluorescencyjnej (AFS).



Współczesna analiza specyjalna to przede wszystkim badania dotyczące pierwiastków aktywnych biologicznie, tych występujących najczęściej na poziomie śladowym. Badania specjacji są wykorzystywane w chemii żywności, farmacji, biologii, toksykologii lub w badaniach środowiskowych.



Pierwsze w Polsce kompendium wiedzy na temat stosowania zasad metrologii w pomiarach chemicznych. Walidacja, niepewność i spójność pomiarów chemicznych zostały omówione na tle wymagań normy ISO/IEC 17025.



al. Wilanowska 41/5
02-765 Warszawa
tel. +48 22 842 65 72
tel./ fax +48 22 642 08 40
e-mail: malamut@malamut.pl
www.malamut.pl



CENTRUM METROLOGII CHEMICZNEJ
przy WYDZIALE CHEMII
UNIwersytetu Warszawskiego

zaprasza na:

STUDIA PODYPLOMOWE W ZAKRESIE METROLOGII CHEMICZNEJ

Studia skierowane są do:

Osób zawodowo związanych z pomiarami chemicznymi

Doktorantów studiów chemicznych i pokrewnych

Pracowników laboratoriów:
- Środowiskowych
- Przemysłowych
- Klinicznych

Nauczycieli chemii

Tematyka zajęć

Zasady metrologii chemicznej

Szacowanie niepewności pomiarów

Wymagania normy PN EN ISO/IEC 17025

Walidacja metod pomiarowych

Spójność pomiarów chemicznych

Badania międzylaboratoryjne

Certyfikowane materiały odniesienia

Elementy statystyki

www.chem.uw.edu.pl/metrologia



*Sympozja organizowane od 1999 roku
poświęcone są zastosowaniu metod analizy chemicznej
w badaniu i ochronie obiektów zabytkowych.*

*Tematyka obejmuje szeroki zakres zagadnień związanych
z wykorzystaniem nowoczesnych metod analitycznych
w analizie różnorodnych obiektów zabytkowych
oraz opracowywaniu skutecznych metod konserwatorskich.*

Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków

K O N F E R E N C J A X

**Warszawa
9 – 10 grudnia 2010 roku**

ORGANIZATORZY

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Komisja Spektrometrii Atomowej i Cząsteczkowej Komitetu Chemii Analitycznej PAN

Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie

Stowarzyszenie Naukowe Archeologów Polskich. Oddział Warszawa

Zapraszamy wszystkie osoby zainteresowane do aktywnego udziału w konferencji

AChwOZ'10

www.chem.uw.edu.pl/archeometria/



*Spotkania chemików analityków z historykami
oraz konserwatorami dzieł sztuki są organizowane
od dziesięciu lat i jesteśmy przekonani,
że jest to niezmiernie ważny element budowania
interdyscyplinarnej współpracy.*

Organizatorzy

