

Raman af hvide pigmenter

Et samspil mellem kunst og kemi. I et samarbejde mellem Statens Museum for Kunst og Kemisk Institut på KU er Ramanspektroskopi brugt til at definere sammensætningen af blandinger af blyhvidt og calcit i maleriers hvide pigmenter.

Af Nini E. A. Reeler*, Ole Faurskov Nielsen, Stephan P. A. Sauer, Henrik G. Kjaergaard, Kemisk Institut, Københavns Universitet og Niels Borring, Troels Filtenborg, Anna Vila, Jørgen Wadum, CATS og Bevaringsafdelingen, Statens Museum for Kunst

I 2008 påbegyndtes på Statens Museum for Kunst (SMK) en konservering og restaurering af Gottorfer Codex [1]. Codex betyder bog på latin, og Gottorfer Codex er en bog i 4 bind på i alt 365 sider, som indeholder 1180 illustrationer af blomster, buske og frugter. Hertug Frederik III af Slesvig-Holsten-Gottorp

(1597-1659) hyrede, fra 1649 til 1659, blomstermaleren Hans Simon Holtzbecker (1610/20-1671) til at male de mange smukke blomster fra Gottorp Slotshave. Gottorfer Codex har således fået navn efter oprindelsesstedet for blomsterne og planterne. Der optræder fra et til ti motiver på hver side. Alle malerierne er malet på kalvepergament med gouachefarve, hvis farvestyrke er enestående godt bevaret. Gottorfer Codex befinder sig nu på SMK, hvor det er registreret som "krigsbytte, 1749", fordi det sammen med biblioteket på Gottorp Slot blev hjembragt til København efter sejren i Store Nordiske Krig (1700-1721).

Inden konservering af pergamentbladene og restaureringen af farvelagene kunne starte, var det for konservatorerne på SMK vigtigt at vide, om det hvide pigment, der var strøget over pergamentet som malebund, indeholdt blyhvidt eller calcit. Da blyhvidt som pigment $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ er meget giftigt, kunne det nemlig betyde, at dele af behandlingen af værkerne af helbredsmæssige grunde skulle foregå med ansigtsbeskyttelse og udsugning!

Derfor henvendte konservatorerne sig til Kemisk Institut, (KI) på Københavns Universitet (KU), med spørgsmålet, om man kunne hjælpe med at fastslå, om der var blyhvidt til stede.

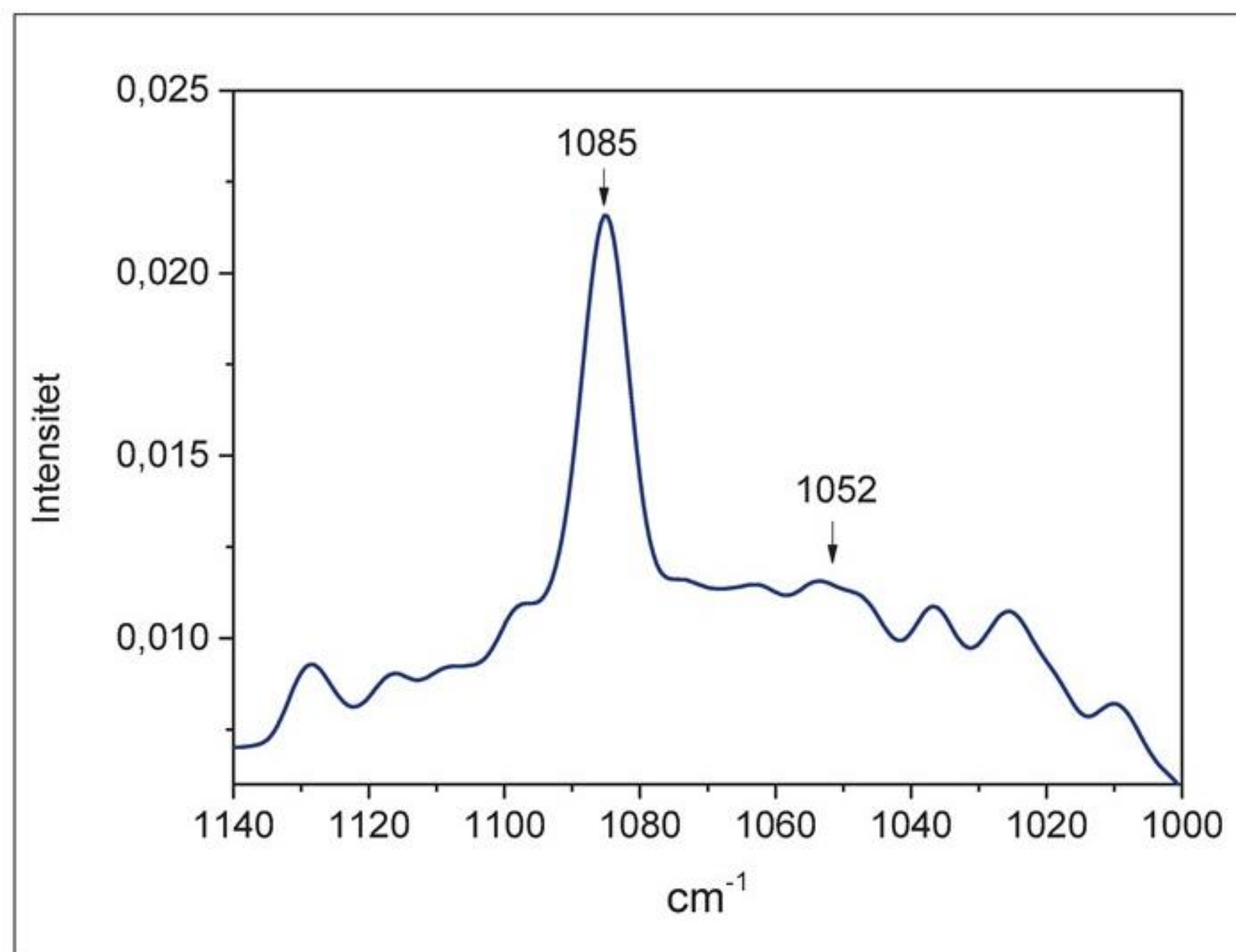
Ramanspektroskopi er i dag en meget anvendt metode til at analysere den kemiske struktur af pigmenter i kunstværker. Det ideelle ville have været at undersøge bogsiderne direkte med Raman på KI. Desværre er instrumentet ikke flytbart, og det er ikke tilladt at fjerne bøgerne fra SMK.



Figur 1. Gottorfer Codex, blad 1 i bind 2, med blomsterne: rundbladet stenbræk, skygge-stenbræk, porcelænsblomst (KKSgb2948-01).

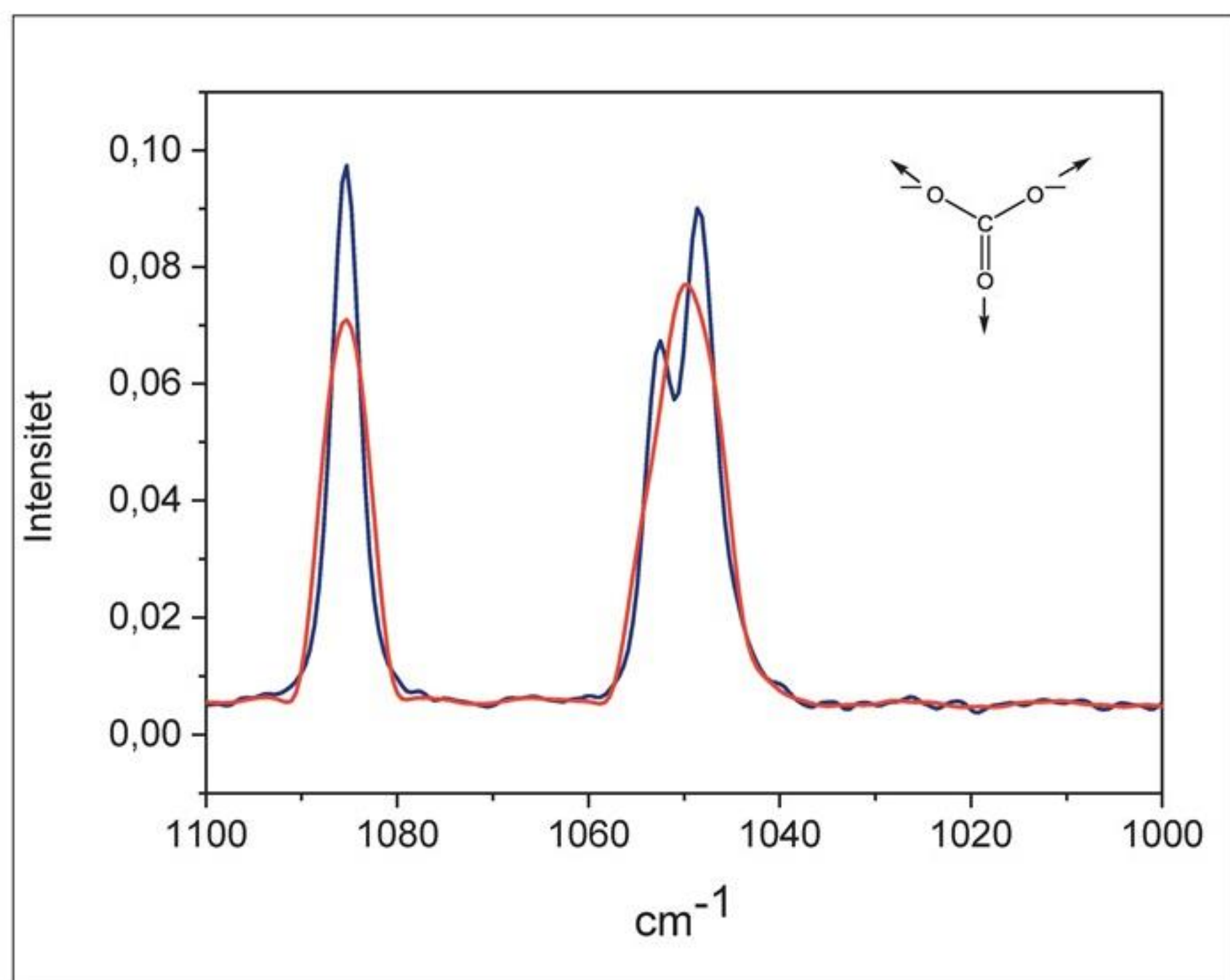
Gottorfer Codex

En prøve på mindre end 1 mm² blev derfor udtaget med en skalpel fra et ikke farvet område af bogsiden fra Gottorfer Codex vist i figur 1. Ramanspektret blev optaget gennem et mikroskop med et 10x objektiv på Ramaninstrumentet på KI, tidligere beskrevet i Dansk Kemi [2,3].



Figur 2. Ramanspektrum af en prøve fra Gottorfer Codex.

I figur 2 ses båndet ved 1085 cm⁻¹ fra CO₃²⁻ i calcit. De ”bølger”, der ses i spektret, skyldes, at selve Ramanspektret er af dårlig kvalitet og svarer til støj i spektret. Desværre destrueres prøven ved længere tids optagelse, så et spektrum med et bedre signal/støj-forhold kunne ikke opnås. ”Bølgen” ved 1052 cm⁻¹ kunne stamme fra CO₃²⁻ i en mindre forekomst af blyhvidt. Intensiteten er ikke kraftigere end for nærliggende områder. Derfor konkluderedes det, at mængden af blyhvidt var meget lille, og det var ikke nødvendigt at anvende beskyttelsesmasker, man kunne nøjes med effektivt udsug ved restaureringen af bogsiderne i Gottorfer Codex. Restaureringen er nu overstået, og resultatet vist på SMK’s nylige udstilling ”Blomster og Verdenssyn” [4].



Figur 3. Ramanspektrum af en blanding af calcit og blyhvidt. Den symmetriske strækningsvibration af CO₃²⁻ for calcit ved 1085 cm⁻¹ og blyhvidt ved 1052 cm⁻¹. Spektralopløsning 1 cm⁻¹ (blå kurve) og 4 cm⁻¹ (rød kurve).

Raman af blyhvidt- og calcit-blandinger

Imidlertid blev der også fra malerikonservatorernes side på SMK rejst interesse for mere kvantitativt at analysere indhold af calcit og blyhvidt i maleriers hvide pigmenter. I malerier findes der i den hvide farve ofte en blanding af blyhvidt og calcit, og man ville gerne vide, om Ramanspektroskopi kunne bruges til at definere sammensætningen af blandinger af disse pigmenter og fyldstoffer. Et Ramanspektrum af en blanding af calcit og blyhvidt ses i figur 3. Den symmetriske strækningsvibration i CO₃²⁻ ses pga. krystaleffekter ved lidt forskellige bølgetal (cm⁻¹). For calcit, CaCO₃, ses båndet ved 1085 cm⁻¹ og ved ca. 1052 cm⁻¹ for blyhvidt, 2 PbCO₃·Pb(OH)₂. Ved ca. 1052 cm⁻¹ findes imidlertid også bånd fra andre hvide pigmenter indeholdende CO₃²⁻-ioner. Det gælder cerussit, PbCO₃, og plumbonacrit, 3 PbCO₃·Pb(OH)₂·PbO [5]. Krystaleffekter gør også, at den symmetriske CO₃²⁻-strækningsvibration splitter op i et forskelligt antal komponenter afhængig af, hvilket stof der er tale om [5]. Ved en høj spektral opløsning er der 2 komponenter for blyhvidt, 3 for plumbonacrit og én for cerussit [5]. I figur 3 viser den blå kurve, hvordan båndet for blyhvidt splitter op i to komponenter ved 1 cm⁻¹ spektral opløsning.

Raman er altså en effektiv analysemetode til at skelne mellem nært beslægtede kemiske forbindelser som blyhvidt, cerussit og plumbonacrit. Når identiteten af pigmentet er fastslået, anvendes ofte en lavere spektral opløsning, simpelthen for at få en acceptabel tid for optagelsen af spektret. Det vil for prøver fra kunstværker, hvor der ofte er meget lille prøvemængde, sige timer. I denne artikel er der anvendt en spektralopløsning på 4 cm⁻¹, hvilket svarer til den røde kurve i figur 3.

C. I-Analyse

Gasanalyse – Gasalarmer – CEM systemer – Rådgivning – Service – Nanopartikler – Aerosoler – IAQ

En Målbart forskel i gasanalyse



Delta-F O₂ Trace analyser
ppt / ppb / ppm / %



Servomex
O₂ / CO / CO₂ mm. Process analyser



IQM 60 Indeks klimamålestation/logger
CO₂/O₃/VOC/rH/Temp/PM 10/2,5 mm.

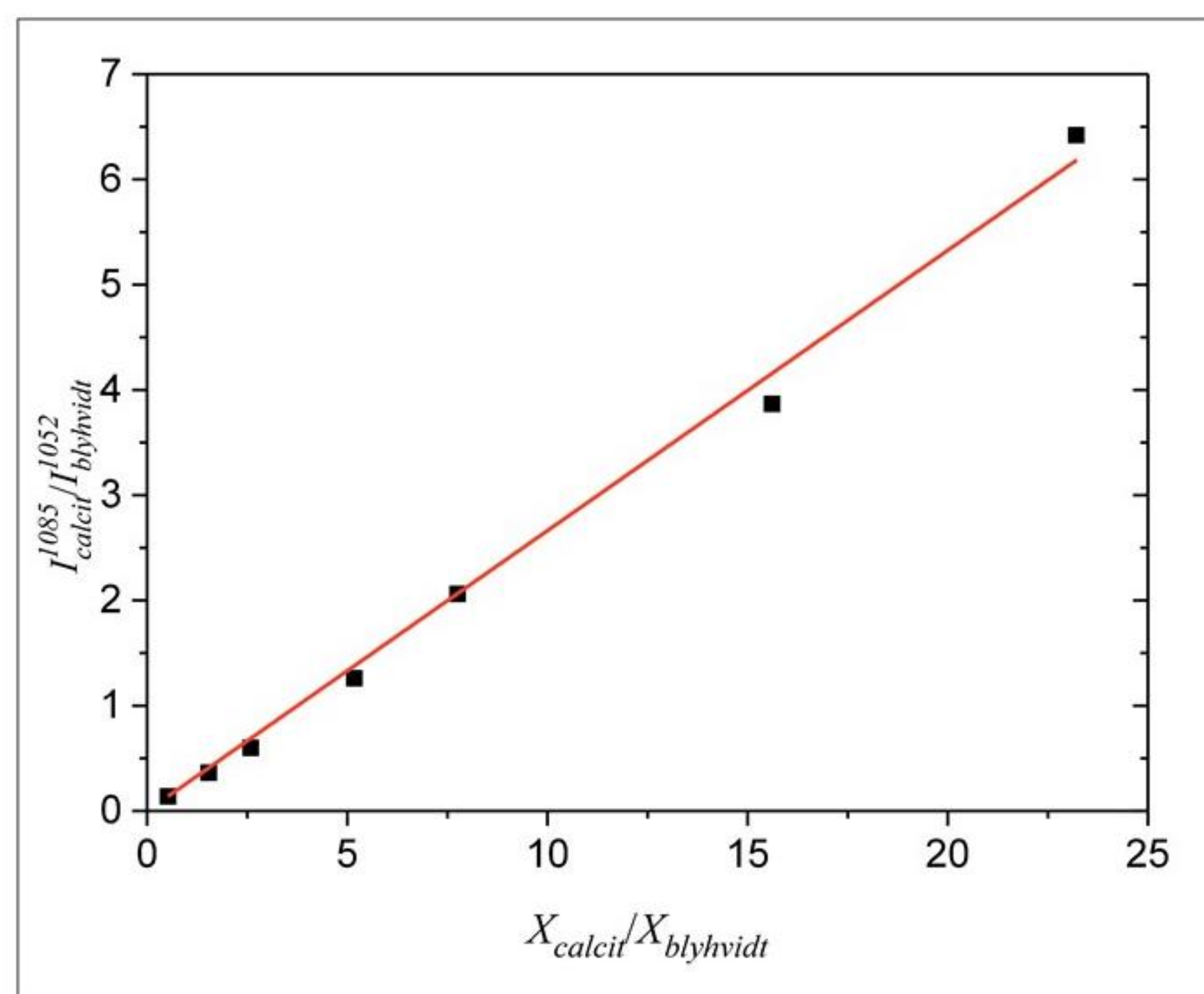
C. I-Analyse · Nattergalevej 7 · DK-3650 Ølstykke · Tlf.: +45 4717 9299 · Mobil: +45 2961 1783
www.ihle-andersen.dk · claus@ihle-andersen.dk

Intensiteten af båndet ved 1085 cm^{-1} , I_{calcit}^{1085} , er proportionalt med stofmængden af CO_3^{2-} fra calcit, n_{calcit} , og intensiteten af båndet ved 1052 cm^{-1} , $I_{\text{blyhvidt}}^{1052}$, med stofmængden af CO_3^{2-} fra blyhvidt, n_{blyhvidt} [6]. For en blanding af calcit og blyhvidt kan forholdet mellem intensiteterne også udtrykkes ved molbrøkerne for de 2 forbindelser,

$$x_{\text{calcit}} = \frac{n_{\text{calcit}}}{n_{\text{calcit}} + n_{\text{blyhvidt}}} \text{ og } x_{\text{blyhvidt}} = \frac{n_{\text{blyhvidt}}}{n_{\text{calcit}} + n_{\text{blyhvidt}}},$$

$$\frac{I_{\text{calcit}}^{1085}}{I_{\text{blyhvidt}}^{1052}} = a \frac{n_{\text{calcit}}}{n_{\text{blyhvidt}}} = a \frac{x_{\text{calcit}}}{x_{\text{blyhvidt}}} \quad (1)$$

Brugen af molbrøk har den fordel, at man er uafhængig af mængderne af de to stoffer.



Figur 4. Forholdet mellem intensiteterne af båndet ved 1085 cm^{-1} og båndet ved 1052 cm^{-1} som funktion af forholdet mellem molbrøker af calcit og blyhvidt.

For at bestemme proportionalitetskonstanten a , blev der fremstillet 7 blandinger af calcit og blyhvidt med kemikalier fra SMK's eller KI's kemikaliesamlinger. For hver blanding bestemtes forholdet mellem stofmængderne for calcit og blyhvidt.

Forholdet mellem intensiteterne for calcit ved 1085 cm^{-1} og blyhvidt ved 1052 cm^{-1} blev så fundet ved at bestemme areaerne under de respektive bånd i Ramanspektret vha. OriginPro 8.1. En graf over forholdet mellem intensiteter som funktion af forholdet mellem molbrøker ses i figur 4, der viser en lineær sammenhæng med en hældning $a = 0,27$.

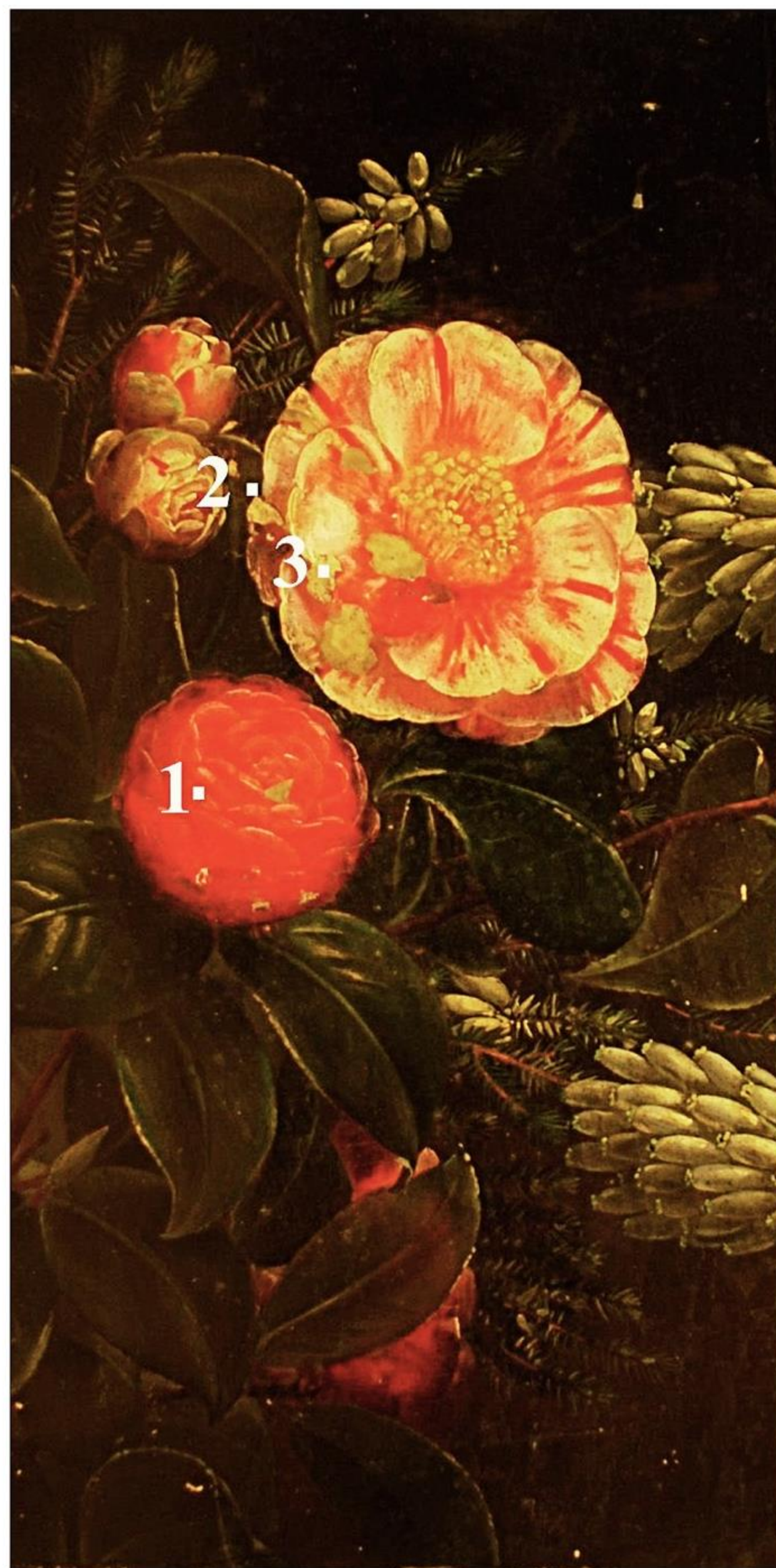
Denne kurve, eller ligning (1) med $a = 0,27$, kan nu bruges til at finde forholdet mellem calcit og blyhvidt i ukendte blandinger ved at måle forholdet mellem intensiteterne af båndene ved 1085 cm^{-1} og 1052 cm^{-1} i Ramanspektret.

Blyhvidt og calcit i et maleri fra midten af det 19. århundrede.

For at illustrere anvendelsen af Raman til at definere forholdet mellem blyhvidt og calcit blev prøver fra et dansk maleri fra midten af det 19. århundrede analyseret. Figur 5 viser maleriet (u. invnr.), der er malet på en træplade. Kunstneren er ukendt, men selve værket menes at stamme fra midten af det 19. år-

hundrede. Dateringen er baseret på malestil og -teknik. Med en skalpel blev tre prøver udtaget, mindre end 1 mm fra overfladen af malelaget: Prøve 1 fra den røde blomst, Prøve 2 fra et grønt område og Prøve 3 fra et hvidt område i den gul/røde blomst (figur 5).

Ramanspektrene af disse tre prøver, som blev optaget gennem et 10x objektiv ved en spektralopløsning på 4 cm^{-1} , ses i figur 6. Ved en spektralopløsning på 1 cm^{-1} splitter båndet ved 1052 cm^{-1} op i 2 komponenter i overensstemmelse med, at det kommer fra blyhvidt. Selv om intensiteten i Ramanspektre ikke direkte giver kvantitative oplysninger om mængden af en kemisk forbindelse ses det, at Prøve 2 fra det grønne område viser en meget lille intensitet for båndet ved 1052 cm^{-1} fra blyhvidt og en endnu mindre ved 1085 cm^{-1} (calcit). Så i det grønne område er forekomsten af hvidt pigment meget lille.



Figur 5. Dansk maleri fra midten af det 19. århundrede. Ukendt kunstner (u. invnr.).



Beskyt med omtanke

Få dine biocidprodukter godkendt

EU og medlemslandene vurderer og godkender alle aktivstoffer og biocidprodukter på det europæiske marked. Jeres virksomhed bliver berørt, både hvis I markedsfører, sælger eller bruger biocidholdige produkter.



Beskyt med omtanke

Biocider er kemiske stoffer og produkter, der beregnet til at slå levende organismer i hjel. Derfor skal de omgås med omtanke.



Ny lovgivning

I kraft af EU's biocidforordning skal alle biocidprodukter godkendes for at blive på markedet. EU-lovgivningen træder gradvist i kraft i takt med, at EU godkender aktivstofferne i produkterne.



Konsekvenser

Produktionsstop - midlertidigt eller permanent. Det kan blive resultatet, hvis tilladelserne ikke er i orden. Den, der markedsfører produktet i Danmark, har ansvaret for, at det er godkendt.



Søg information

Få mere information og følg processen på biocidinfo.dk, spørg jeres brancheorganisation, eller skriv til Miljøstyrelsens helpdesk på biocidshelpdesk@mst.dk.

Skal jeres produkter godkendes nu?

Hvis jeres produkt står foran godkendelse, har I tre valgmuligheder: Opgiv produktet, betal for en produktgodkendelse eller etabler samarbejde om godkendelsen med en større aktør. Det er jeres egen pligt at søge rettidigt. Tidsfrister, vejledning og inspiration findes på biocidinfo.dk.

PRODUCENTER
& IMPORTØRER

Må produkter i jeres sortiment fortsat sælges og bruges?

Sørg for, at I kun sælger eller benytter lovlige produkter. Det er jeres egen pligt at følge med i processen og få ryddet ud i tide. Kontroller jeres sortiment, spørg producenten eller importøren, og få solgt ud af produkterne, inden de skal trækkes fra markedet.

FORHANDLERE
& BRUGERE

Hold øje med dine aktivstoffer

Vær opmærksom, hvis dit produkt indeholder et aktivstof, der stadig er under vurdering i EU. Hvis aktivstoffet ikke er vurderet, så skal visse produkttyper stadig godkendes efter nationale regler. Det gælder for f.eks. træbeskyttelsesmidler og insektmidler. Se mere på biocidinfo.dk.

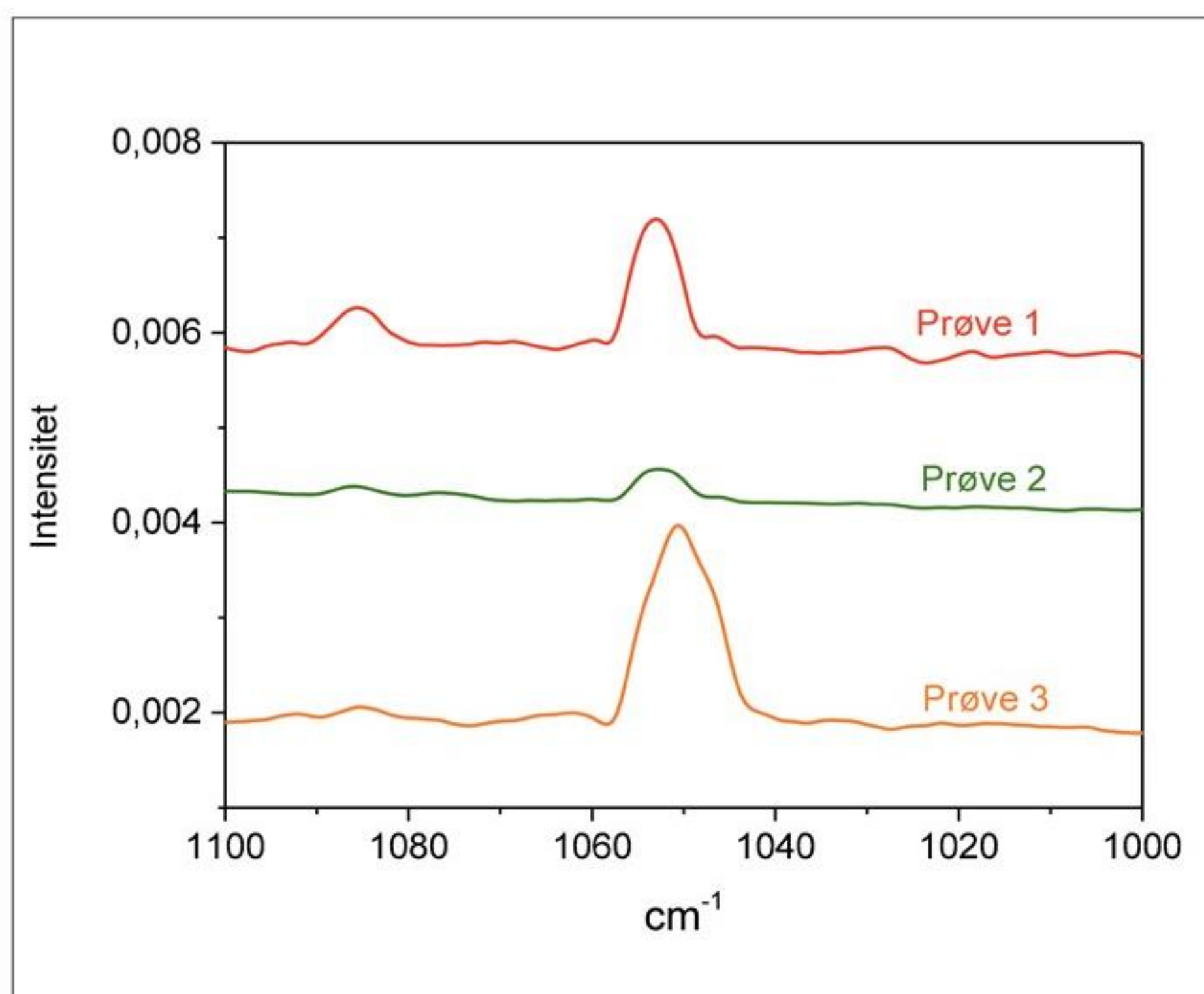
PRODUCENTER
& IMPORTØRER

Biocidinfo.dk Miljøstyrelsens hjemmeside om biocidlovgivningen

Biocidprodukter kan f.eks. være desinfektionsmidler, insektmidler og træbeskyttelse samt en lang række produkter, der er behandlet med biocider for at opnå en desinficerende eller konserverende effekt - eksempelvis klude, tekstiler, møbler, træ m.v.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen



Figur 6. Ramanspektre af Prøve 1 (rød blomst), Prøve 2 (grønt område) og Prøve 3 (gul/rød blomst).

Ved at analysere forholdet mellem arealerne af båndene ved 1085 cm⁻¹ og 1052 cm⁻¹ og bruge kalibreringskurven i figur 4 bestemmes molbrøkerne for calcit og blyhvidt i Prøve 1 og Prøve 3 (tabel).

Tabel 2. Indhold af calcit og blyhvidt

Prøve	$\frac{I_{1085}^{calcit}}{I_{1052}^{blyhvidt}}$	X_{calcit}	$X_{blyhvidt}$
1	0,2694	0,50	0,50
3	0,0310	0,10	0,90

Tabel. Indhold af calcit og blyhvidt.

Det ses, at molbrøken for blyhvidt ift. calcit varierer alt afhængig af farveprøven. Dette kunne tyde på, at kunstneren selv har blandet sine pigmenter og ikke anvendt en standardblanding af calcit og blyhvidt. Da molarmassen for blyhvidt er ca. 8 gange større end for calcit, er der i blandingen vægtmæssigt anvendt væsentlig mere blyhvidt end calcit. Prøve 1 består vægtmæssigt af ca. 8 gange så meget blyhvidt som calcit, og Prøve 3 af ca. 70 gange så meget blyhvidt, hvilket betyder, at Prøve 3 var næsten ren blyhvidt.

På denne måde kan Ramanspektroskopi bruges til at definere sammensætningen af blandinger af blyhvidt og calcit i male-riers hvide pigmenter.

Perspektiver

Indtil nu har det været en væsentlig akilleshæl ved samarbejdet mellem SMK og KI, at kunstgenstande og Ramaninstrument har været bundet til hver sin institution. Men i 2011 oprettedes, med støtte af Villum Fonden og Velux Fonden, et center for kunstteknologihistoriske undersøgelser, Centre for Art Techno-logical Studies and Conservation (CATS). Dette er et strategisk forskningssamarbejde mellem SMK, Nationalmuseet og Kon-servatorskolen på KADK.

Her har man ud over en lang række analyseapparater såsom XRF, FTIR, GC-MS og SEM, bl.a. også anskaffet et Raman-instrument, så kunstgenstande kan analyseres *in situ*. Men da de laserbølgelængder, der benyttes i CATS's Ramaninstrument, et Bruker Senterra, er henholdsvis 785 nm og 532 nm, opererer det ved andre laserbølgelængder end de, der anvendes på KI (1064 nm), og instrumenterne på SMK og KI kan derfor også fremover supplere hinanden. Det inspirerende samarbejde mellem kunst og kemi er således under fortsat udvikling, og en kandidatstuderende fra KI arbejder nu i CATS med tekniske analyser af moderne kunstnerfarver.

*Støttet af Sino-Danish Center for Education and Research (SDC).

E-mail

Henrik G. Kjærgaard: hgk@chem.ku.dk

Jørgen Wadum: j.wadum@smk.dk

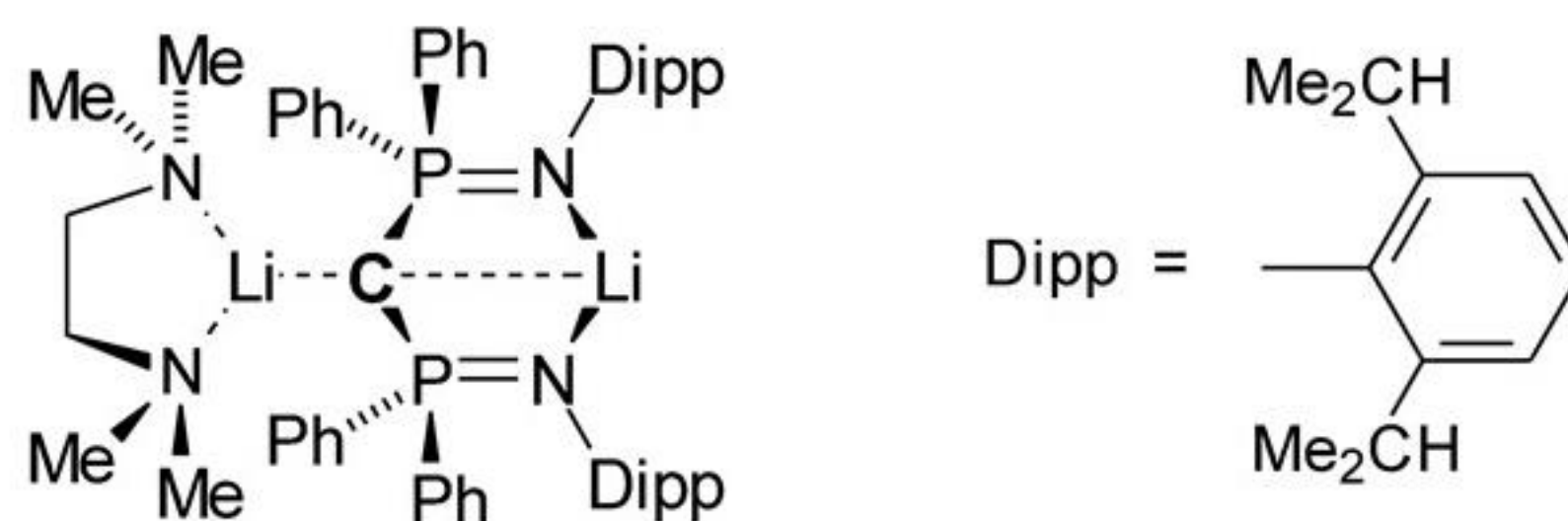
Referencer

1. Stiftung Schleswig-Holsteinische Landesmuseen, Schloß Gottorf medfinan-cierer konserveringen og digitaliseringen af Gottorfer Codex
2. O. Faurskov Nielsen, P. Refstrup, M. Gniadecka, H.C. Wulf, S. Bang, K. Liltorp, P. Westh, Dansk Kemi 83 24-30 (2002).
3. N. E. A. Reeler, O. Faurskov Nielsen, M. Jørgensen, Dansk Kemi 91 21-2 (2010).
4. N. Borring, C.B. Jensen, A. Scocozza i H.K. Poulsen, E. de la Fuente Peder-sen *et al.*, Katalog til udstillingen *Blomster og Verdenssyn*, SMK 172-173 (2013).
5. M. H. Brooker, S. Sunder, P. Taylor, V.J. Lopata, *Can. J. Chem.* 61, 494-502 (1983).
6. A. B. Myers, T.R. Rizzo, *Laser Techniques in Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1995.

Nyt om ...

... Plant fire-koordineret carbon-atom

Siden van't Hoff i 1874 foreslog, at det fire-koordinerede carbon-atom havde tetraedrisk struktur, har kemikere forsøgt at lave et monomert fire-koordineret plant carbon-atom. Det er nu lykkedes for en gruppe forskere ved University of Nottingham at fremstille endnu et eksempel på dette, forbindelsen nedenfor, som ved Röntgen-struktur-analyse er vist at have plan konfigu-



ration omkring det centrale C-atom. Forbindelsen er et farveløst krystallinsk stof, som er opløseligt i toluen.

Carl Th.

A Monomeric Dilithio Methandiide with a Distorted *trans*-Planar Four-Coordi-nate Carbon. *Angewandte Chemie International Edition* 49 2010, DOI:10.1002/anie.201002483.