



## Techniki analizy instrumentalnej w badaniach tkanin zabytkowych

Sławomir M. Kuberski  
*Zespół Inżynierii Molekularnej*  
*WIPOS PŁ*

Maria Cybulska  
*Wydział Architektury Tekstyliów PŁ*

Niegdyś stosowane techniki barwienia były niezwykle trwałe – do dzisiaj przetrwało wiele starych, pięknie barwionych tkanin oraz dzieł sztuki takich jak dywany czy obrazy. Wykorzystując korzenie, jagody, nasiona, korę, liście, minerały oraz drobne bezkręgowce człowiek tworzył przeróżne barwniki, które służyły mu do barwienia włókien i tkanin a także do malowania. Powszechnie uważa się, że początki sztuki farbiarskiej ukształtowały się w Azji ok. 4000 lat p.n.e. W ówczesnych Chinach barwiono jedwab używając do tego celu indygo i kermesu. Pomimo prób utrzymania tajemnicy, techniki barwienia przedostały z Chin do innych krajów. W Indiach zapoczątkowano nanoszenie wzorów na tkaninach. Na podstawie znalezisk archeologicznych wiadomo, że w tym czasie także w starożytnym Egipcie farbiarstwo osiągnęło bardzo wysoki poziom. Używano do barwienia tkanin naturalnych substancji uzyskiwanych z roślin indygowca, marzanny, urzetu. Stosowano barwniki pozyskiwane z samic czerwców oraz barwników mineralnych. Poza tym znano tam barwienie na zaprawach utrwalających barwę. Do utrwalania naturalnych barw wykorzystywano takie specyfiki jak mocz czy tłuszcz barani. Wiedzę o sztuce farbiarskiej przejęli od Egipcjan Izraelici oraz Fenicjanie, którzy od około 1000 p.n.e. zasłynęli z barwienia tkanin na kolor purpurowy przy użyciu rzadkiego gatunku ślimaków. Był to barwnik bardzo drogi więc barwione nim szaty stały się atrybutem możnowładców. Następnie sztukę farbiarską, korzystając z wiedzy i doświadczeń zdobytych przez pokolenia, posiadli Grecy i Rzymianie. Wtedy powstał pierwszy cech farbiarzy „collegium tinctorum”. W średniowiecznej Europie dużą rolę odegrała Wenecja, powstały pierwsze opracowania o sztuce farbiarskiej. Tłumaczone były one na wiele języków i stały się podstawą rozwoju farbiarstwa we Francji, Niemczech, Anglii i Niderlandach. Odkrycie Ameryki rozpowszechniło wiedzę o kulturze meksykańskiej i peruwiańskiej także w aspekcie wiedzy barwiarskiej. Poznano cenne barwniki jak koszenilę i indygo. Cechy farbiarzy usiłowały ograniczać rozpowszechnianie wiedzy o barwnikach oraz sposobach ich utrwalania. Nie chciały również dopuścić do rozpowszechnienia tanich i trwałych barwników sprowadzanych z Nowego Świata. Cech angielskich barwiarzy w XVI wieku zakazał stosowania indygo pod groźbą kary śmierci. XVII i XVIII wiek był okresem olbrzymiego zapotrzebowania na barwniki w Europie, które były sprowadzane z całego świata, a także uprawiane na szeroką skalę (m.in. marzanna barwiarska dająca czerwień). Naturalne barwienie zaginęło w Europie około sto lat temu, w drugiej połowie XIX wieku, kiedy dynamiczny rozwój chemii spowodował przełom w technice barwienia. Wynaleziono wtedy pierwsze barwniki syntetyczne. Jednym z pierwszych barwników tego rodzaju była fuksyna (barwnik

czerwony), otrzymana w 1855 roku przez polskiego chemika Jakuba Natansona. Rok później angił William Perkin dokonał syntezy moweiny fioletowego barwnika. W roku 1858 niemiecki chemik Johann Griess wyodrębnił związki dwufazowe, co zapoczątkowało syntezy barwników azowych. W roku 1868 otrzymano syntetyczną azarynę, w 1871 eozyne, a w 1880 indygo. Już w końcu ubiegłego wieku trwałe i tanie barwniki syntetyczne zaczęły być masowo produkowane w pełnych gamach kolorystycznych i stosowane na skalę przemysłową. Spowodowało to całkowity zanik technik naturalnego barwienia.

Podane fakty historyczne oraz wiedza szczegółowa dotycząca technik barwienia (nanoszenia podkładów, utrwalania barwy) pozwala często na bliższe datowanie tkanin zabytkowych. Stanowi ona uzupełnienie wiedzy zdobytej w wyniku badań analizujących strukturę materiału (np. techniki tkackie) czy wiedzy historycznej.

Instrumentalne metody analizy chemicznej próbuje się od dawna wykorzystać do analizy barwników użytych do barwienia tkanin zabytkowych. Na podstawie takich ustaleń próbuje się głównie określić pochodzenie i czas ich powstania. Szczególną popularność zdobyła chromatografia HPLC ze względu na dostępność i uniwersalność zastosowań. Pozwala rozdzielać i analizować składniki mikroekstraktów uzyskane nawet z pojedynczych włókien. Technika ta jest jednak badaniem niszczącym i nie zawsze skutecznym. Wymaga wyekstrahowania z włókna wszystkich składników barwnika. Jednak z włókna często wymywają się także zanieczyszczenia i składniki związane z warunkami przechowywania i konserwowania tkaniny (np. wpływ dyfuzji barwników z sąsiednich włókien) oraz potencjalne produkty rozkładu biologicznego, chemicznego (np. utlenianie) i fotolitycznego (fotodegradacja i inne przemiany głównie pod wpływem UV). Większość barwników naturalnych zawiera więcej niż jeden związek barwiący, zatem metody ich identyfikacji obejmują pierwszy etap rozdzielania składników mieszaniny. Zastosowanie wysokosprawnej 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 elektro-rozpraszanie (ESI MS) umożliwia identyfikację rozdzielonych związków. Obie techniki detekcji są użyteczne w przypadku analizy barwników naturalnych oraz dostarczają informacji strukturalnych na temat badanych związków. Do analizy HPLC barwników używa się głównie kolumn umożliwiających prowadzenie chromatografii podziałowej w odwróconym układzie faz (RP). Stosuje się tu przede wszystkim kolumny z wypełnieniem związaną fazą oktadecylosilanową C<sub>18</sub>. Na rynku dostępna jest bardzo duża liczba kolumn tego typu, różniących się właściwościami. Zastosowano także jako fazę stacjonarną polietylenoglikol (PEG). W analizie niektórych barwników używano również kolumn z wypełnieniem typu Sephadexem. Najczęściej jako fazę ruchomą wykorzystuje się mieszaninę dwóch rozpuszczalników: wody oraz mniej polarnego rozpuszczalnika o większej sile elucji jak np. metanol lub acetonitryl oraz dodatek składnika modyfikującego pH fazy ruchomej (głównie buforów mrówczanowych i octanowych, kwasu octowego kwasu trifluorooctowego (TFA) lub kwasu fosforowego (V). Metody chromatograficzne wymagają niekiedy porównania uzyskanych wyników z wzorcem. Identyfikacja choćby tylko czystych barwników nie zawsze jest prosta. Nie udało się np. wyekstrahować barwników z XIV w tkanin odkrytych podczas prac archeologicznych prowadzonych na zamku w Siewierzu. Po trwających ponad miesiąc próbach z włókien udało się wyodrębnić jedynie produkty degradacji absorbujące w zakresie UV.

Bardzo ciekawe efekty przyniosło wykorzystanie do tych badań technik instrumentalnych stosowanych przez nas w analizach nanowarstw i modyfikacji plazmowych powierzchni. W badaniach zastosowano spektrometr Jasco FTIR-6200 z detektorem MCT wyposażony

w przystawkę mikroskopową Intron- $\mu$ . Mikroskop pracuje zarówno w modzie odbiciowym jak i transmisyjnym. Wymiana specjalnego obiektywu (ZnSe) i zainstalowanie czujnika docisku umożliwia także pomiar ATR. Przy pomocy mikroskopu wybiera się obszar pomiarowy (np. fragment włókna) dla którego chcemy uzyskać widmo w zakresie podczerwieni. Ten zakres spektroskopii pozwala nam identyfikować charakterystyczne grupy funkcyjne wchodzące w skład cząsteczki związku organicznego. Położenie i intensywność pasm daje informacje co do budowy i konformacji związków. Umożliwia także porównanie i identyfikację w przypadku posiadania wzorców odniesienia np. tkanin o ustalonym pochodzeniu. Rozszerzenie możliwości pomiarowych stanowi wykorzystanie sfery całkującej firmy PIKE z własnym detektorem MCT-M. Przystawka ta umożliwia badania odbiciowe dla powierzchni silnie rozpraszającej jaką jest większość tkanin. Omawiany sposób badań jest pomiarem nieinwazyjnym dla analizowanych obiektów. Jednak i tu ogromnym ułatwieniem jest stworzenie bazy danych widm barwników naturalnych naniesionych różnymi technikami na różne typy włókien.

Uzupełnienie powyższych badań stanowi mikroskop SEM z układem EDS (FEI QUANTA F200) w opcji umożliwiającej pomiary m.in. w atmosferze pary wodnej. Pozwala on na analizę składu pierwiastkowego wybranych fragmentów próbki co umożliwia potwierdzenie identyfikacji materiału z którego wykonano tkaninę oraz daje dodatkowe informacje np. na temat użycia metody stabilizacji barwnika (użycie alunu, tlenków żelaza itp.). Wymienione metody instrumentalne pozwalają wzbogacić naszą wiedzę o jednym z aspektów historii materialnej.