



Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
*Ministerie van Onderwijs, Cultuur en
Wetenschap*





Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
*Ministerie van Onderwijs, Cultuur en
Wetenschap*

Kleurrijk onderzoek

Ontwikkelingen in
kleurstofonderzoek

Maarten van Bommel
M.van.Bommel@cultureelerfgoed.nl





Waarom kleurstofanalyse?

Kunsttechnologisch onderzoek

- Geschiedenis
- Makelij
- Datering

Oorspronkelijke verschijningsvorm

- Kleur
- Receptuur
- Verandering

Prognose

- Hoe gedraagt het object zich in de toekomst

Multi-/Inter-
Disciplinair
Onderzoek



Natuurlijke versus Synthetische kleurstoffen

Natuurlijke kleurstoffen

- Beperkte set kleurstoffen
- Variabele samenstelling
- Complexe receptuur
- Beperkte historische bronnen



Koptisch
Indigo
Wou
Meekrap



Synthetische kleurstoffen

- Duizenden mogelijkheden
- Vaak complexe mengsels
- Eenvoudiger receptuur
- Teveel historische bronnen



Analytisch onderzoek

Niet destructief

- FORS
- Raman

Micro destructief

- Raman en SERS
- HPLC-PDA
- UHPLC-PDA

- LC-MS (toekomst)



Referentie materialen zijn cruciaal



Collectie RCE, $\pm$ 800 natuurlijke
 $\pm$ 5000 synthetische

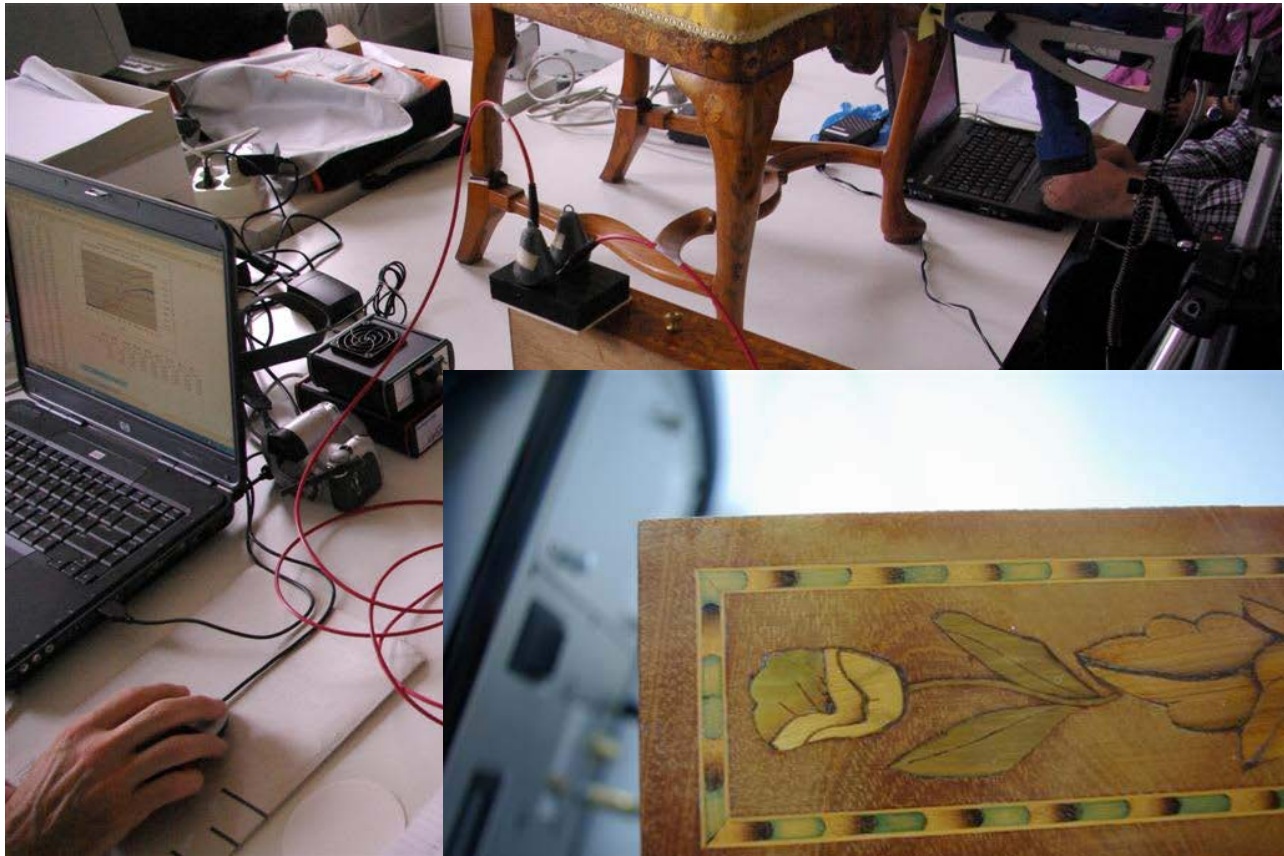


$\pm$ 150 Monsterboeken



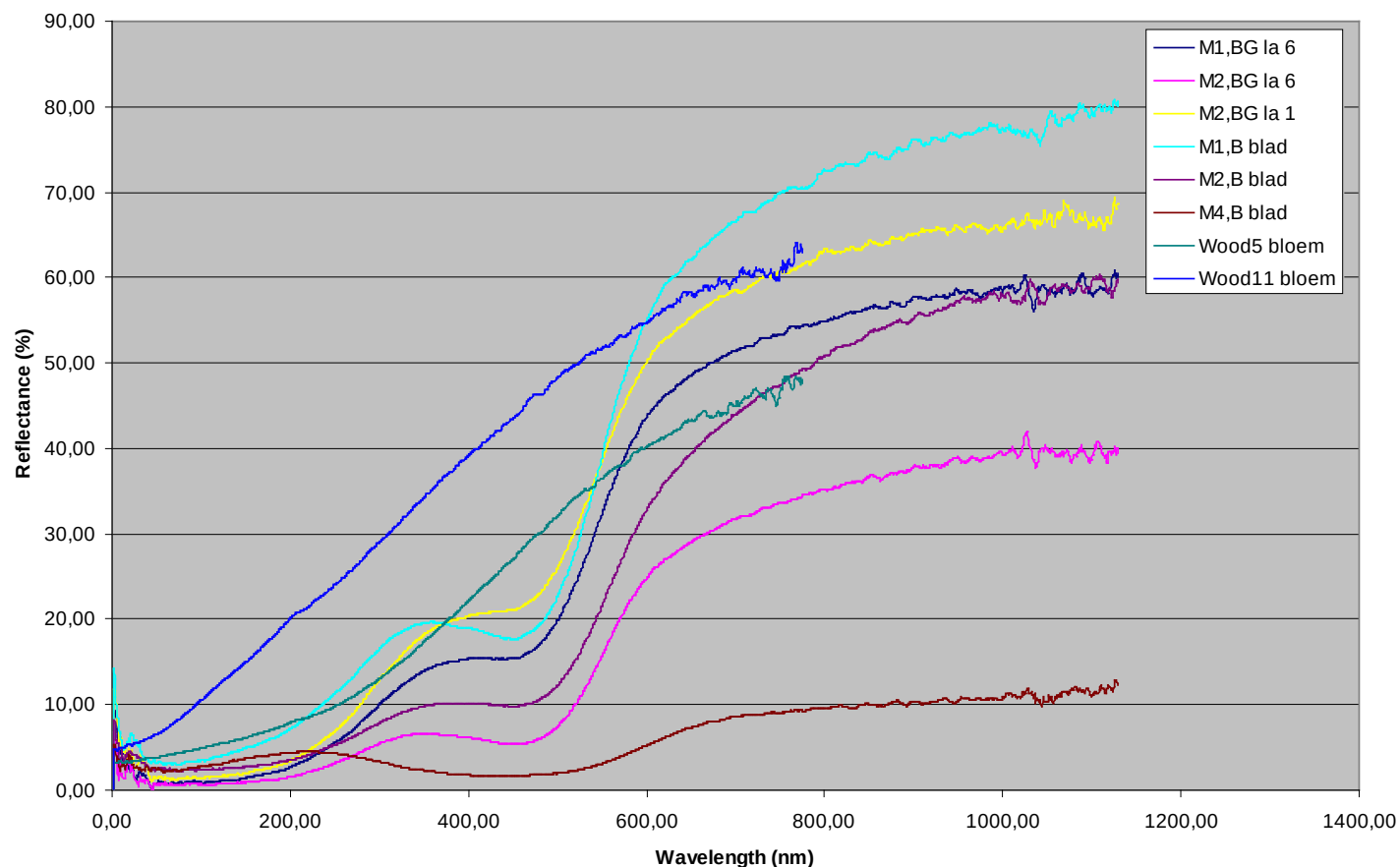
FORS: Fibre optic reflectance spectrometry

Vezeloptiek
200-1100 nm
Snelle techniek



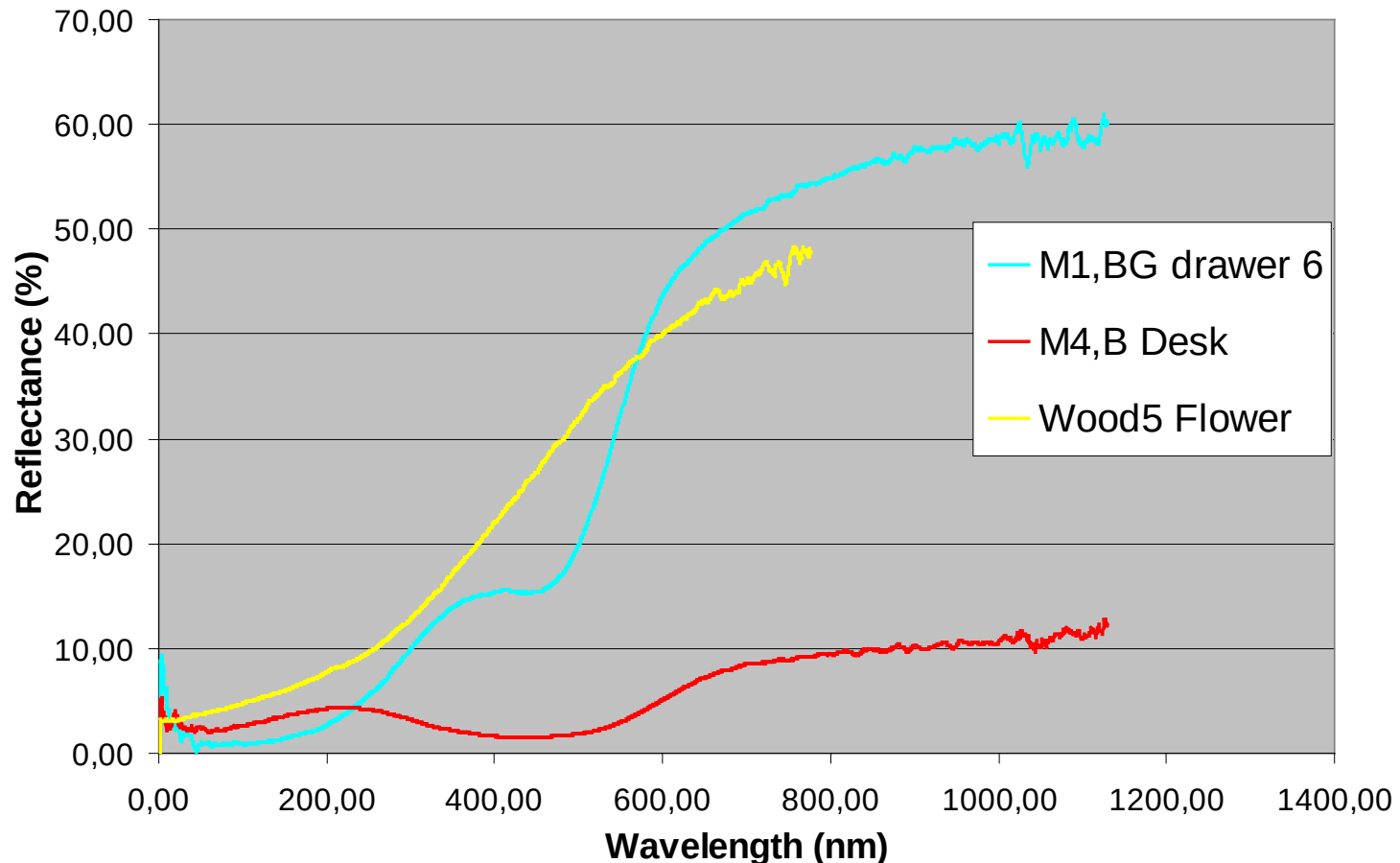


FORS, Blauw(-groen) marqueterie





FORS, Blauw(-groen) marqueterie





Raman microscopie en optische vezel



Laser: 785 nm
Diode laser (pulsed)
CCD detector



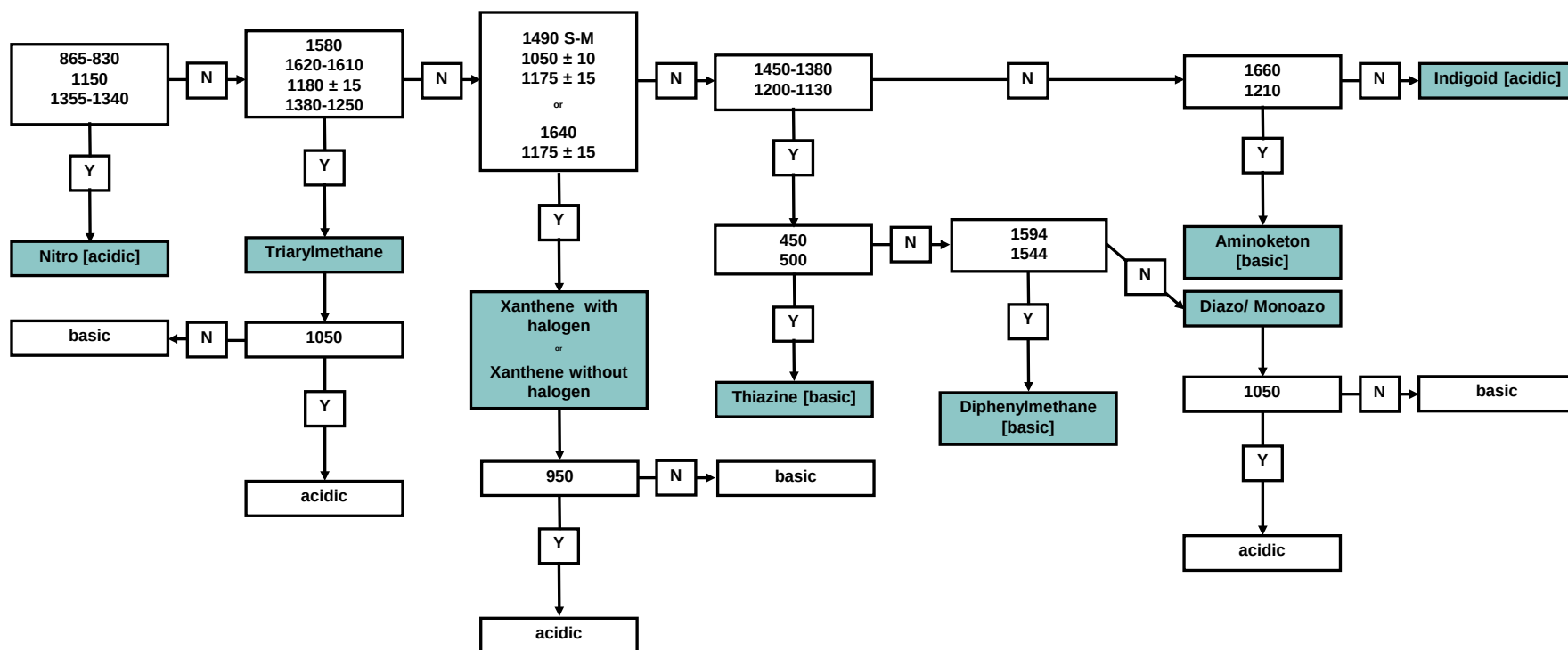
Optische vezel:
Spot size: 2 mm
Measuring distance: 7 mm



Microscopie:
Objective: 50X
Spot size: 20 μm



Raman spectroscopie: flow chart



Pure kleurstoffen gaan goed, kleurstoffen op drager is lastiger
SERS: Voor diegene die geen direct signaal geven

HPLC monstervoorbewerking

Textiel monsters (0,5-1 cm):

- Eerst extractie met DMSO, 10 min, 80°C
- Restmonster extractie met zoutzuur, 10 min, 100°C
- Droogdampen
- DMSO fractie wordt toegevoegd om op te lossen
- Injectievolumes varieert van 0.1 tot 5 µl

Pigment monsters (<50 µm):

- Idem, zonder DMSO stap

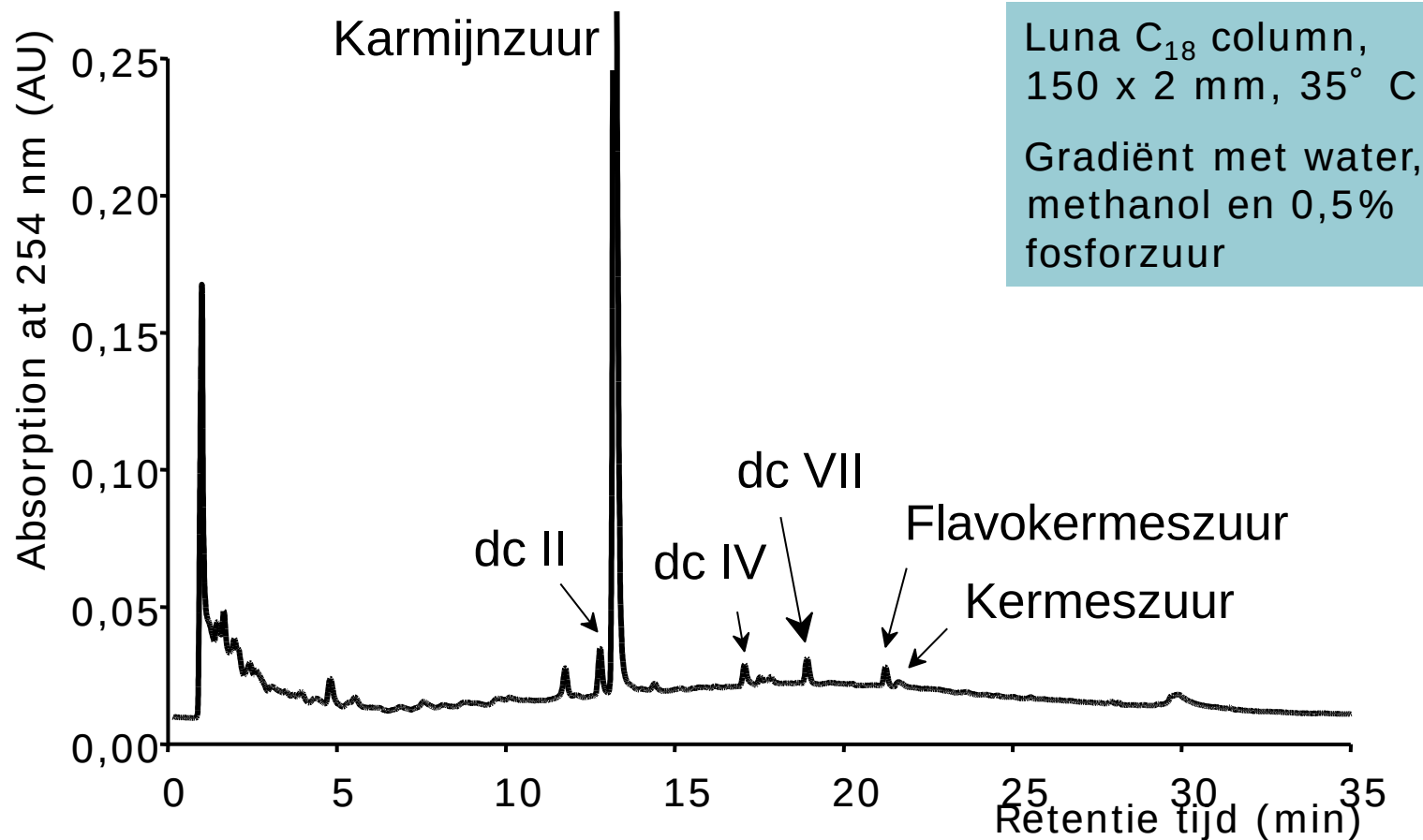
Kleurstofklassen

- Kuipkleurstoffen
- Directe kleurstoffen
- Beitskleurstoffen
- Zure synthetische kleurstoffen
- Basische synthetische kleurstoffen



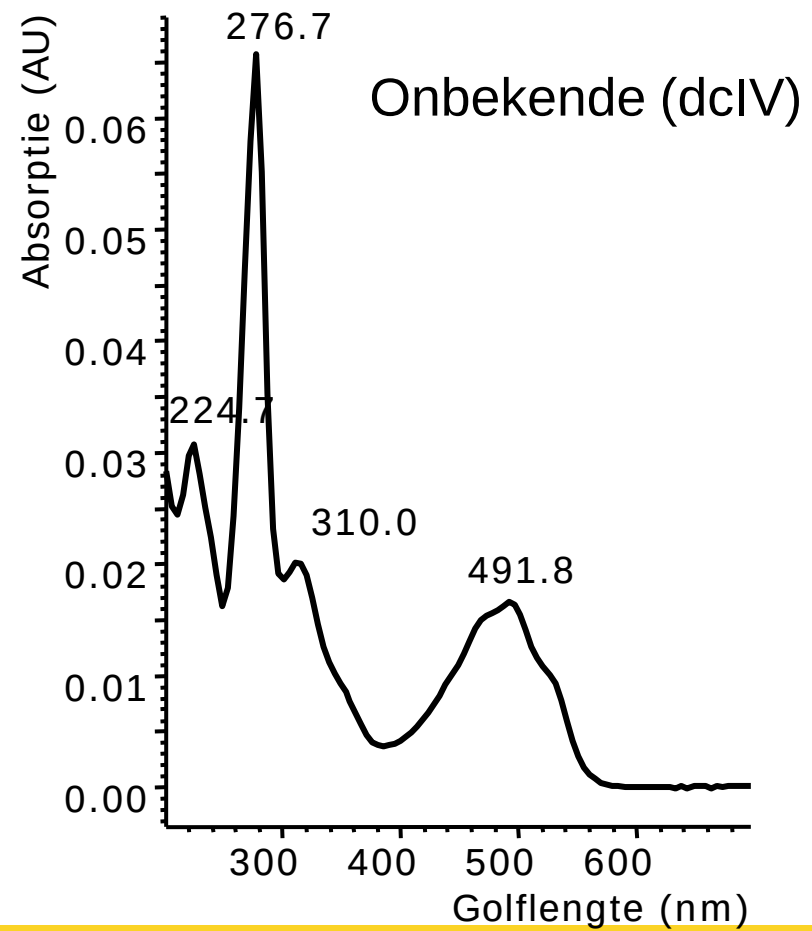
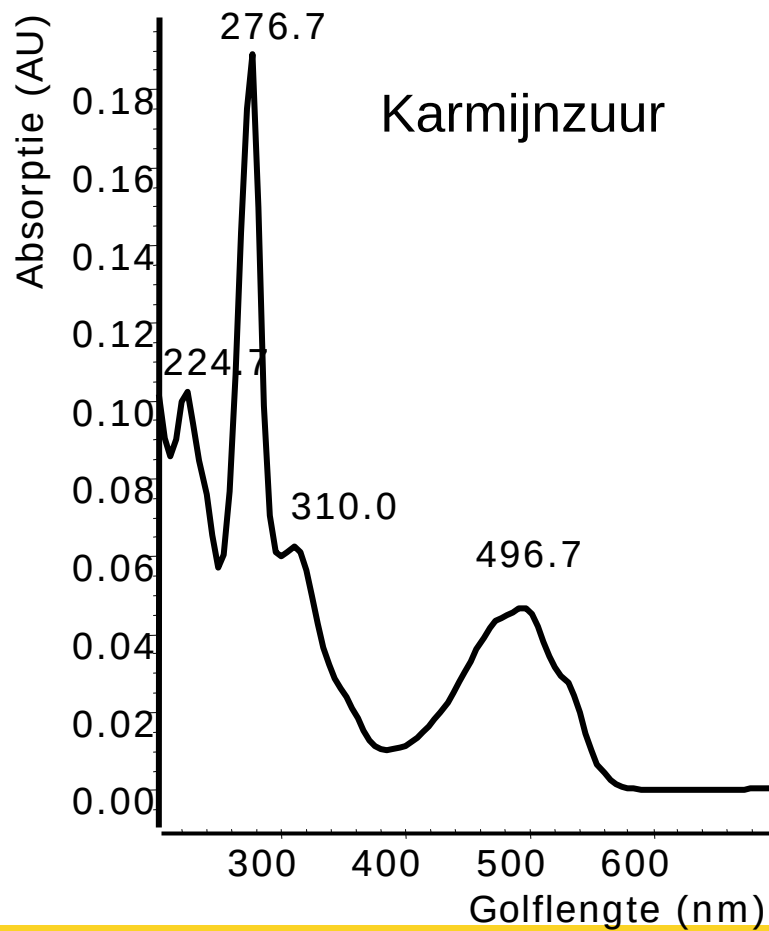


HPLC-PDA, natuurlijke kleurstoffen



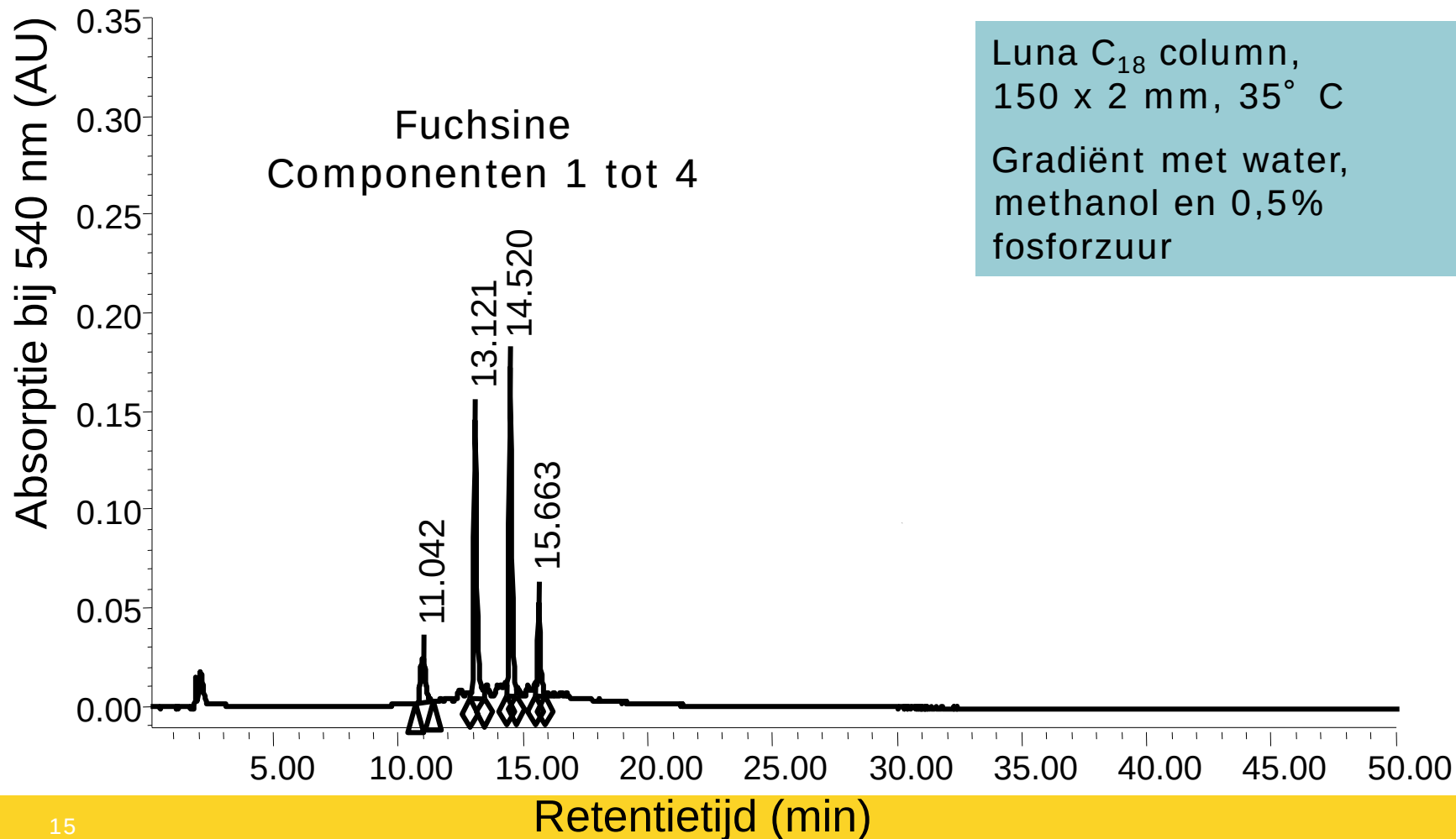


HPLC-PDA, natuurlijke kleurstoffen



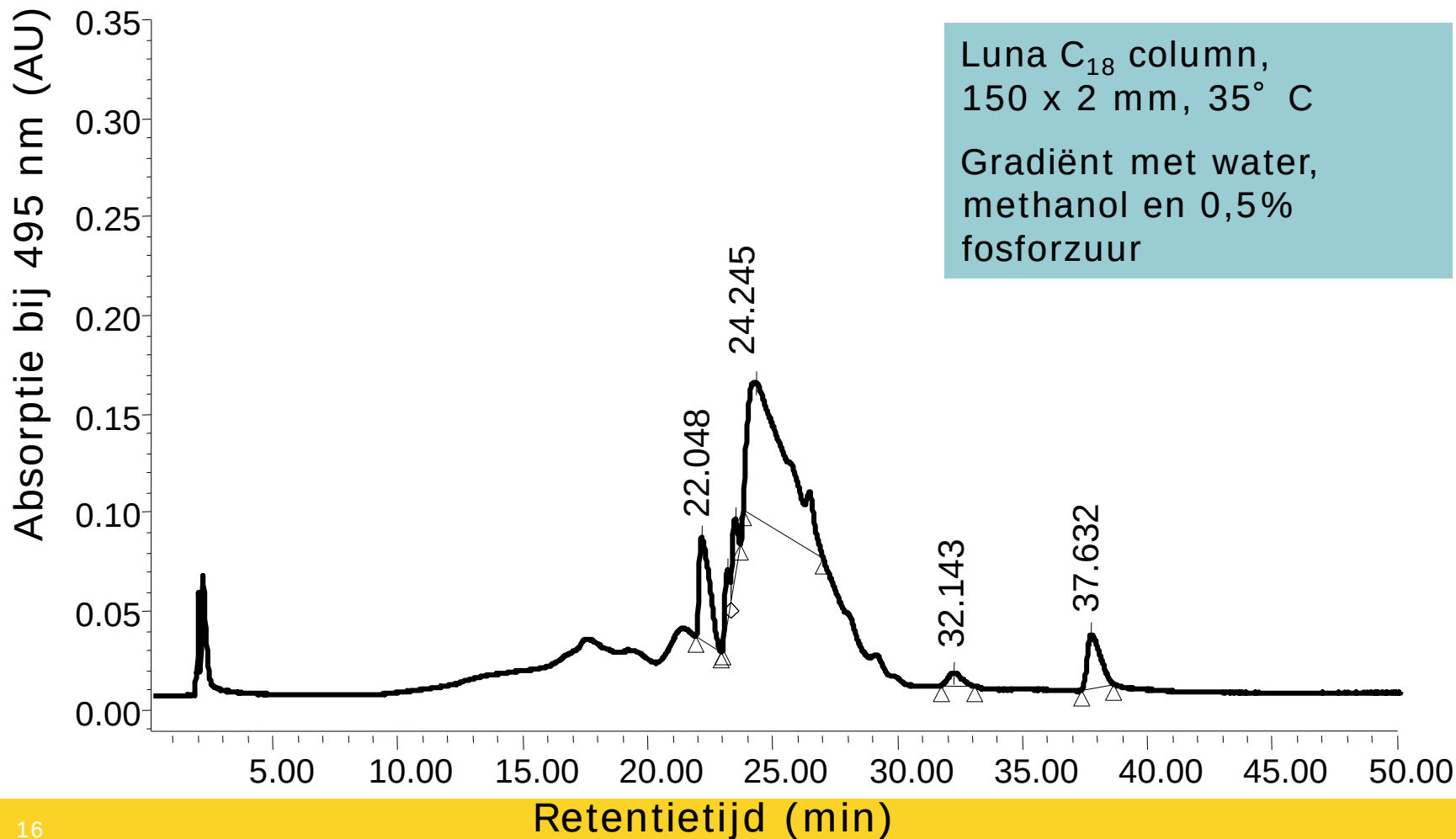


HPLC-PDA, basische kleurstoffen



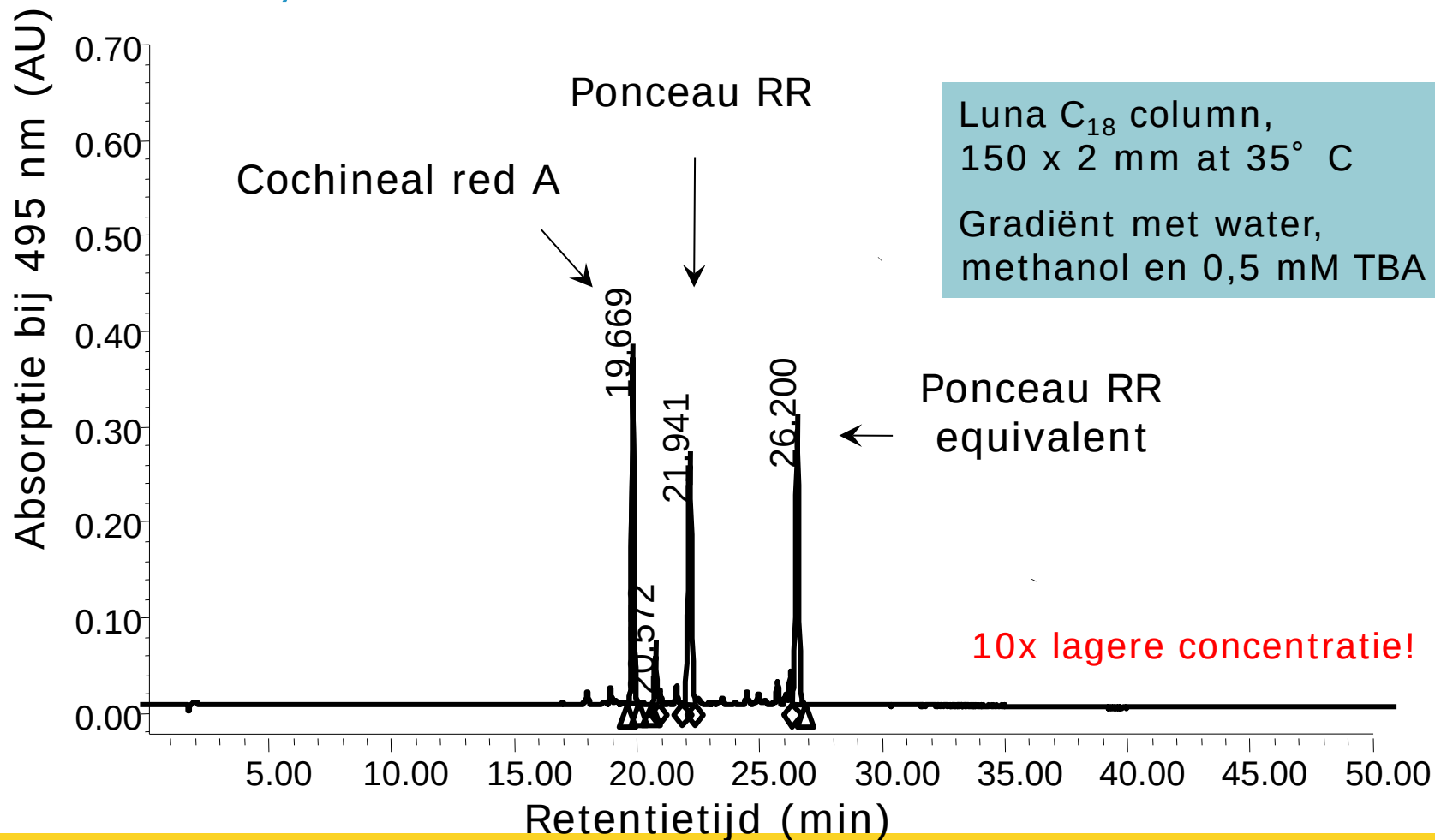


HPLC-PDA, zure kleurstoffen





HPLC-PDA, zure kleurstoffen





Mixture of dyestuff references (Absorbance at 275 nm)

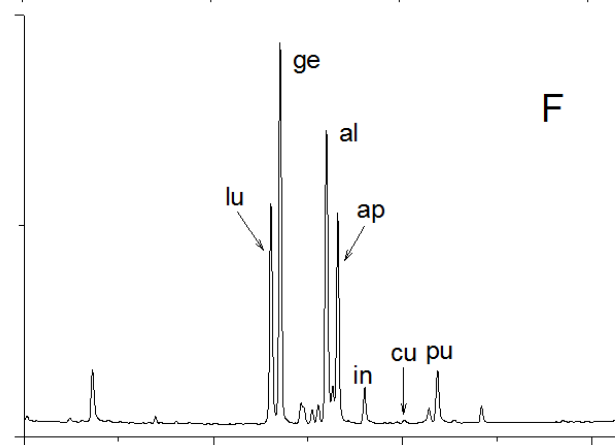
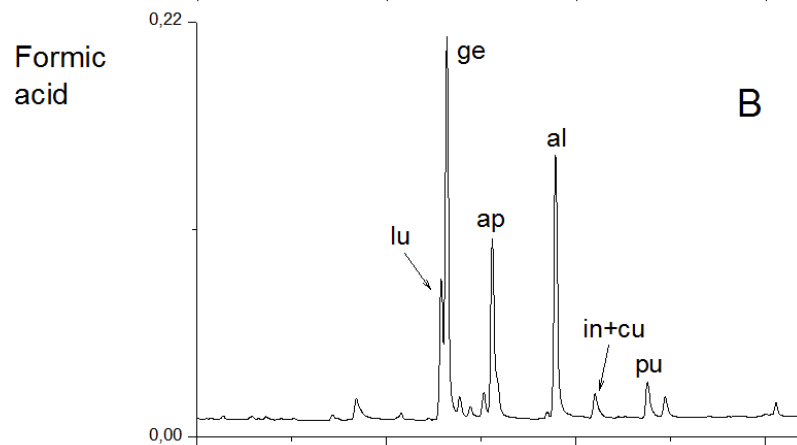
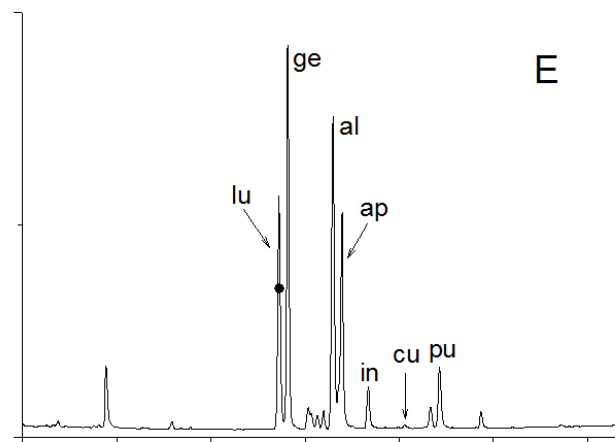
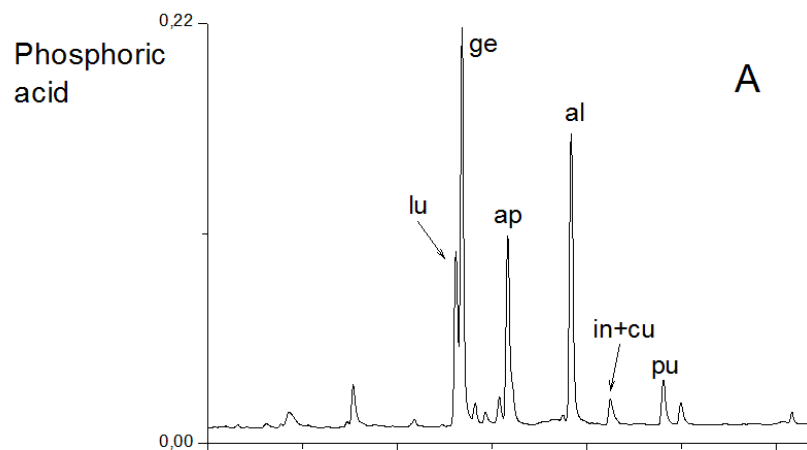
UHPLC

HPLC Luna

UHPLC BEH Shield

Luna
C18
150 x 2 mm
3 μ m

BEH-Shield
C18
150 x 2 mm
1,7 μ m



Retention time (Rt)

Retention time (Rt)

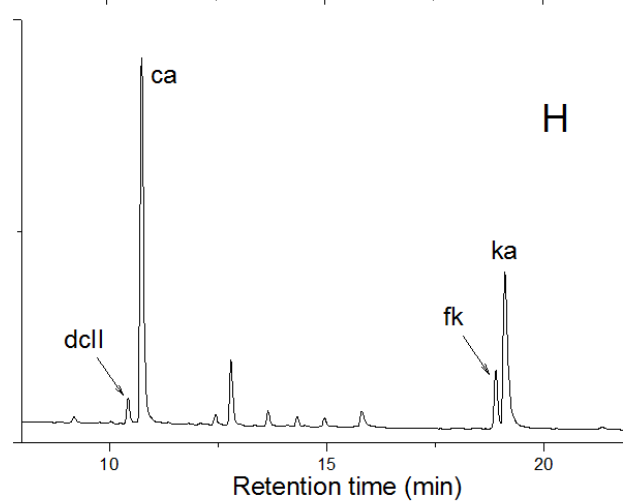
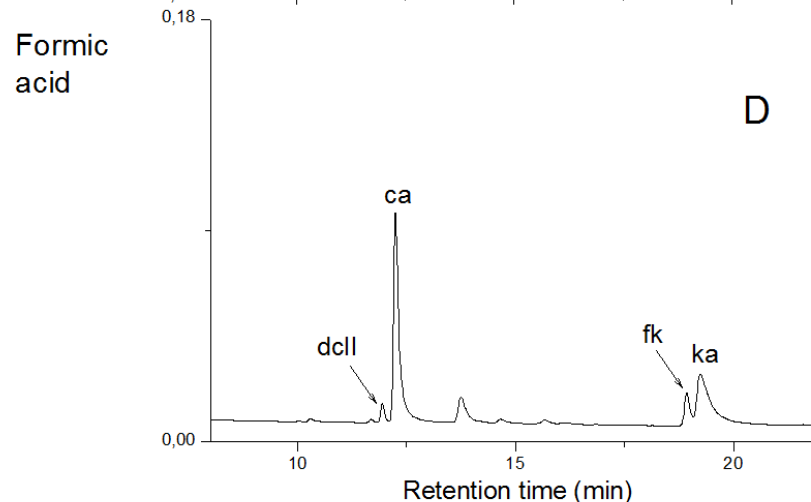
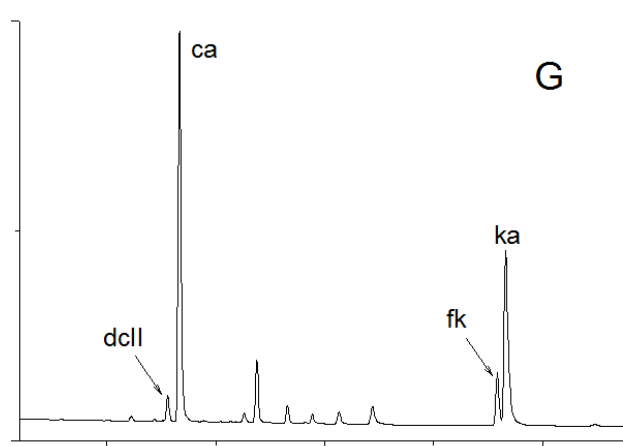
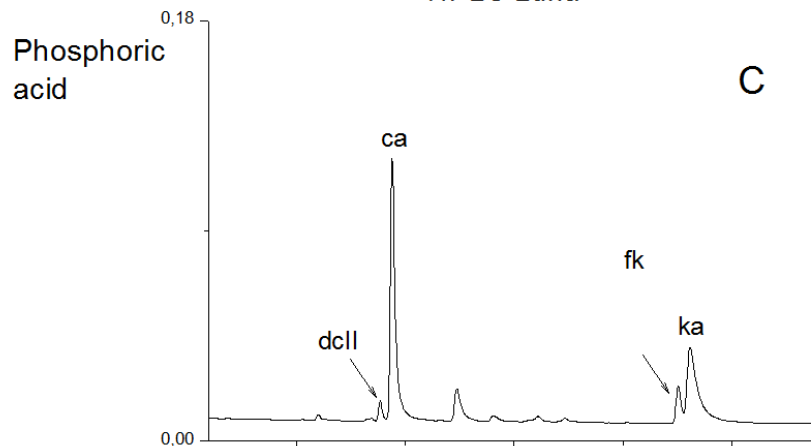


UHPLC

Mixture of insect dyes (Absorbance at 430 nm)

HPLC Luna

UHPLC BEH Shield



Luna
C18
150 x 2 mm
3 μ m

BEH-Shield
C18
150 x 2 mm
1,7 μ m



Onderzoek natuurlijke kleurstoffen

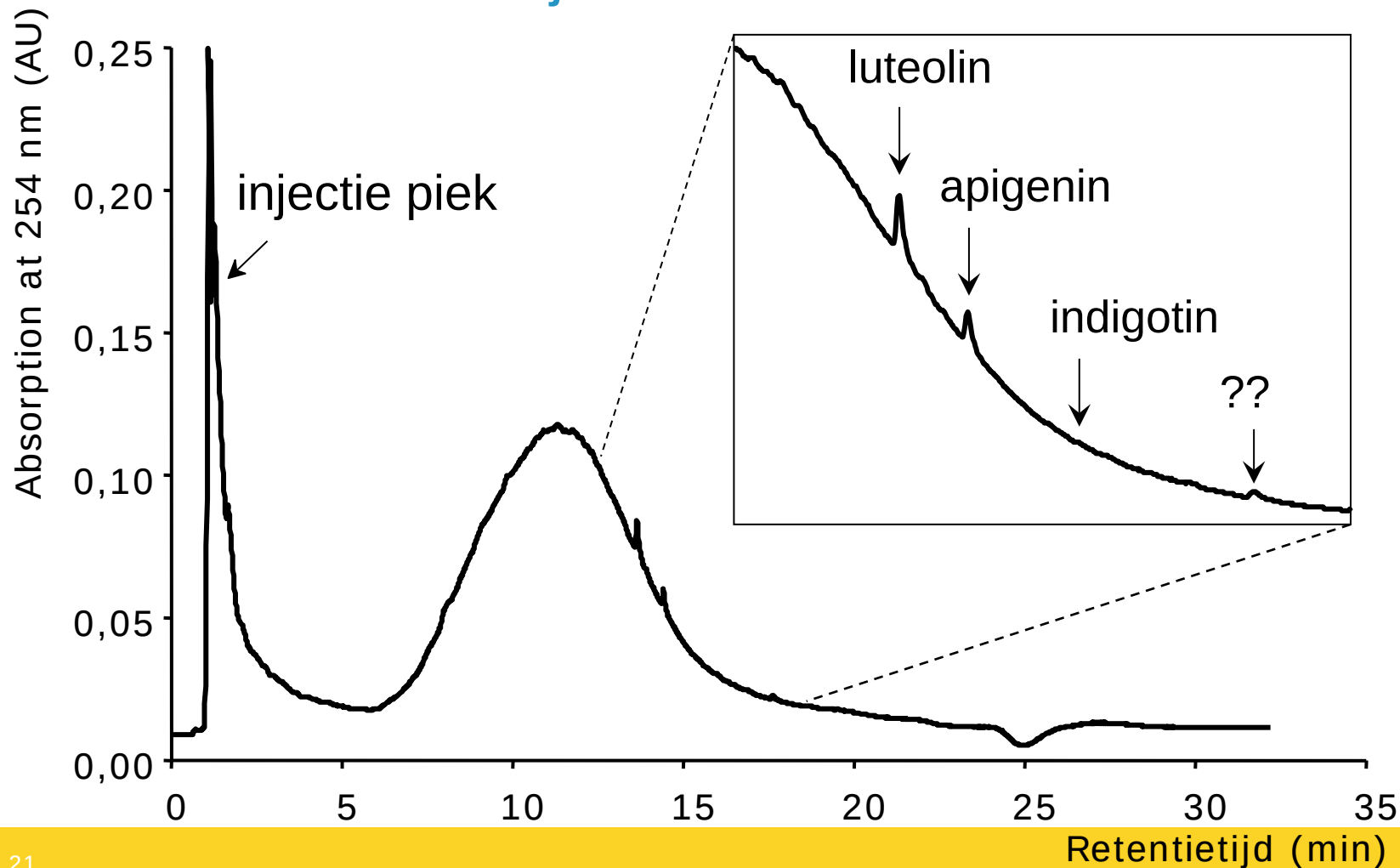


Hallstatt textiel
Uit zoutmijn
Bronstijd en ijzertijd
Zeer grote collectie



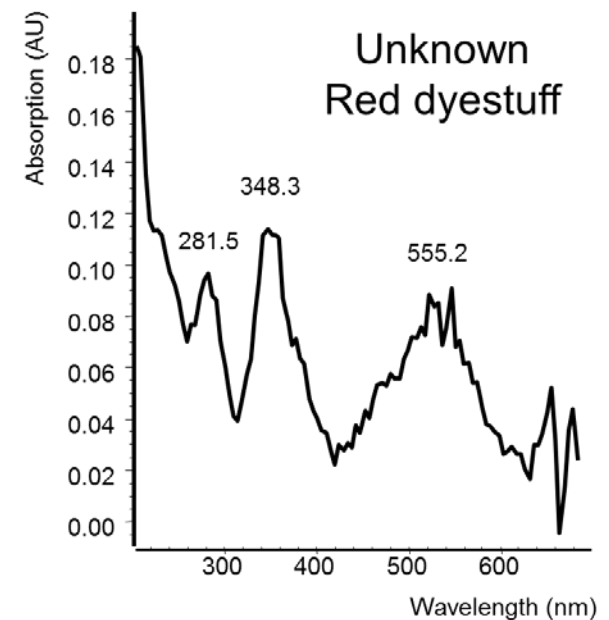
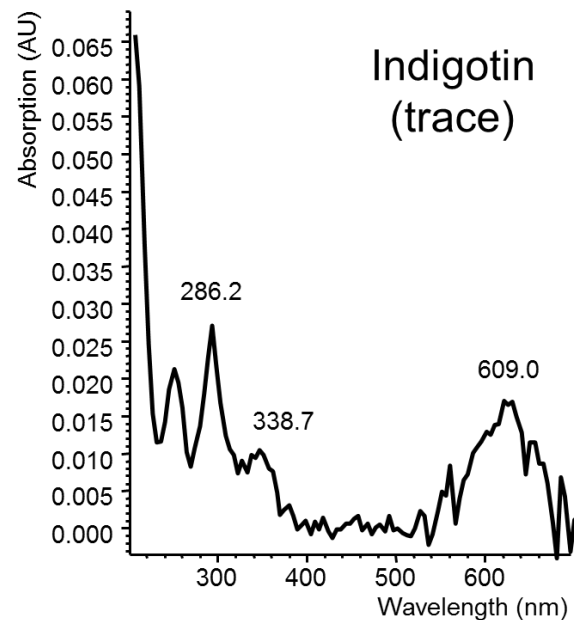
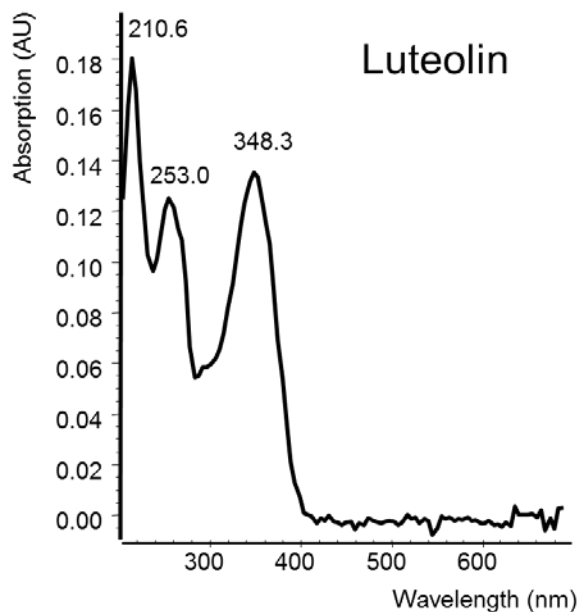


Onderzoek natuurlijke kleurstoffen





Onderzoek natuurlijke kleurstoffen



- Lastige identificatie
- Mogelijke degradatie producten
- Mogelijk lokale planten gebruikt

Echter

- 75% van de textiel blijkt geverfd
- Veel kleurstoffen geïdentificeerd



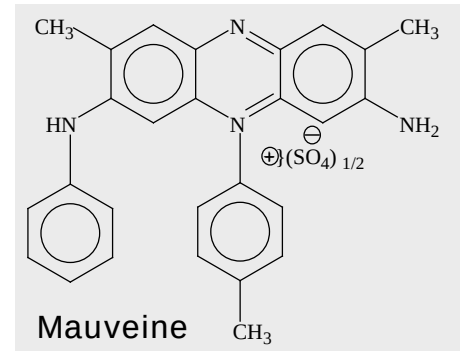
Onderzoek synthetische kleurstoffen

Studie naar

- Productie en handelsroutes
 - Receptuur
 - Chemie
 - Analyse
 - Degradatiemechanismen
-
- Case studies
 - ± 75 studies
 - Na 20-30 jaar geen natuurlijke kleurstoffen meer



William Henry Perkin
(1838 – 1907)



Fashion on Paris, 1857



Verouderingsproblematiek

Voorbeelden

Émile Bernard
Bretonse vrouwen(± 1892)
Wol op katoen, 78 x 61 cm
Van Gogh museum

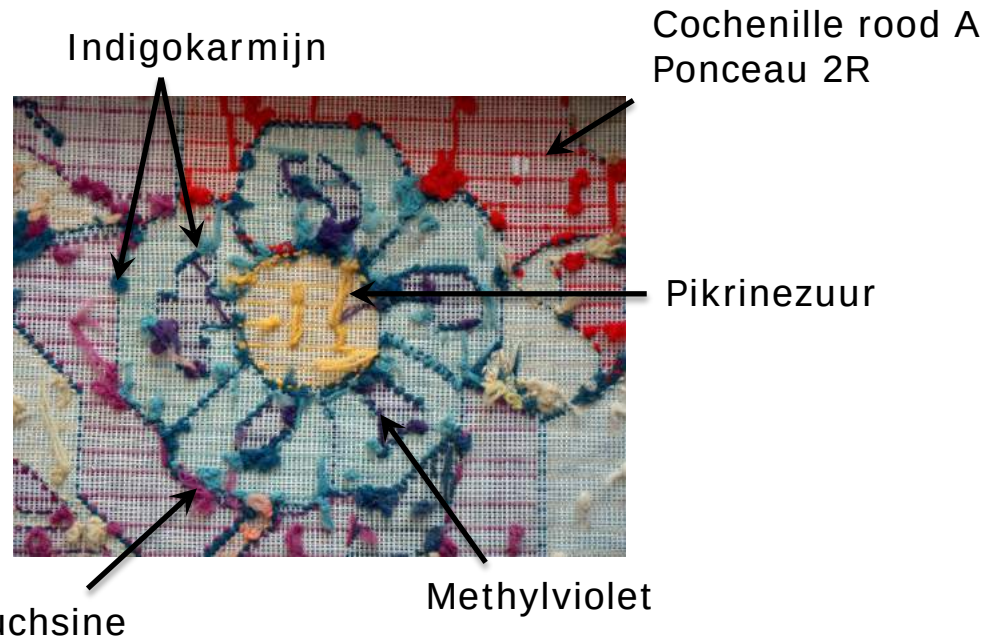




Verouderingsproblematiek

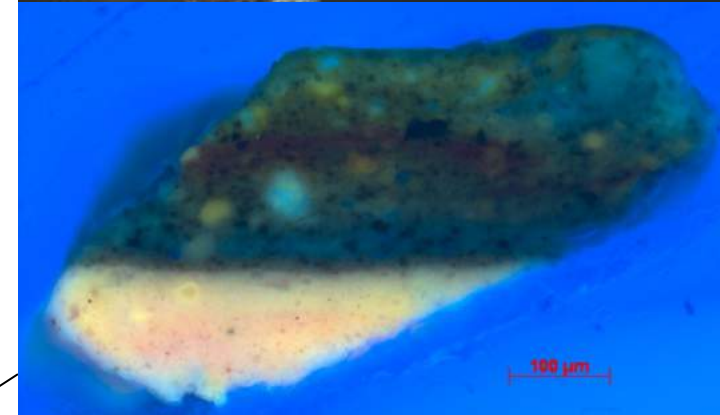
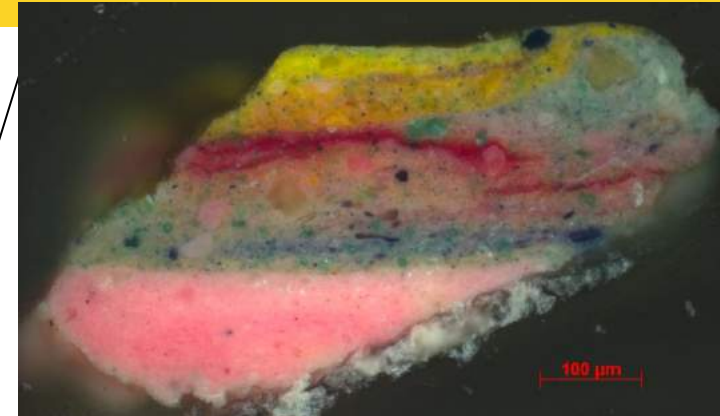
Voorbeelden

Émile Bernard
Bretonse vrouwen(± 1892)
Wol op katoen, 78 x 61 cm
Van Gogh museum





Verouderingsproblematiek



The garden of Daubigny
Vincent van Gogh 1853-1890
Auvers-sur-Oise, June 1890
Oil on canvas, 50.7 x 50.7 cm
F 765, Van Gogh Museum



Reconstructieonderzoek, Piet Kramer

Doel:

- Beter begrip van de oorspronkelijke verschijningsvorm
- Beter begrip van receptuur
- Als model voor analyse





Reconstructieonderzoek, Piet Kramer

Doel:

- Beter begrip van de oorspronkelijke verschijningsvorm
- Beter begrip van receptuur
- Als model voor analyse





Reconstructies





Reconstructies

Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
Ministerie van Onderwijs, Cultuur en
Wetenschap

COCHINEAL RED A Ref.5311

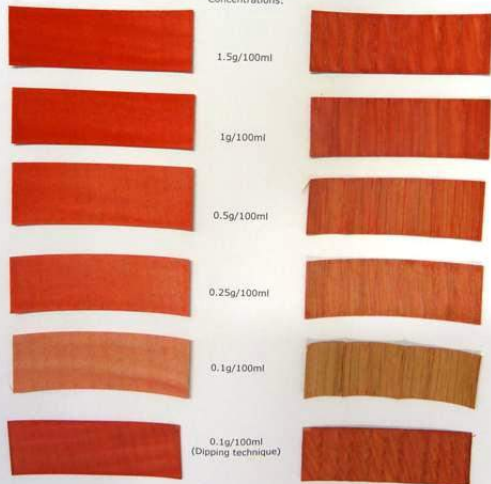
CI acid red 18
ACID DYE

MAPLE

CI 16255
Monoazo

OAK

Concentrations:



Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
Ministerie van Onderwijs, Cultuur en
Wetenschap

METHYLENE BLUE Ref.4453

CI basic blue 9
BASIC DYE

MAPLE

CI 52015
Thiazine

OAK

Concentrations:



Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
Ministerie van Onderwijs, Cultuur en
Wetenschap

NAPHTHOL YELLOW S Ref.6923

CI acid yellow 1
ACID DYE

MAPLE

CI 10316
Nitro

OAK

Concentrations:





Reconstructies



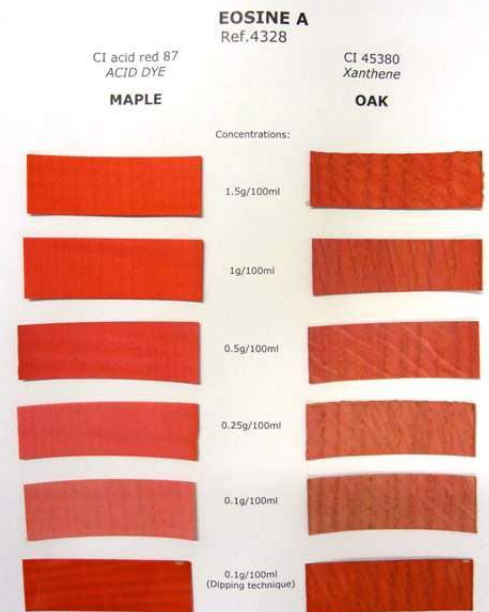
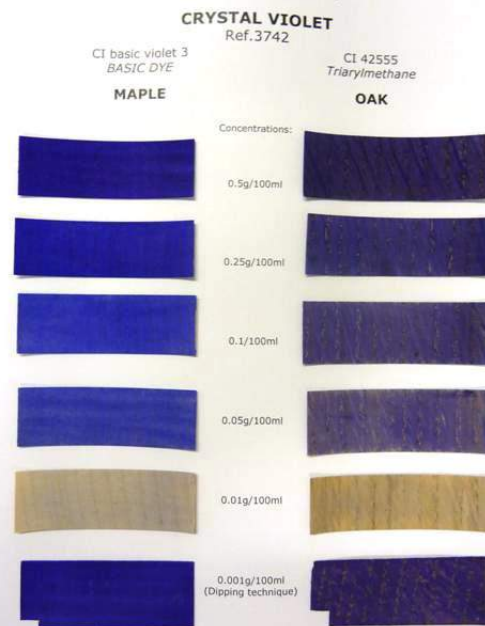
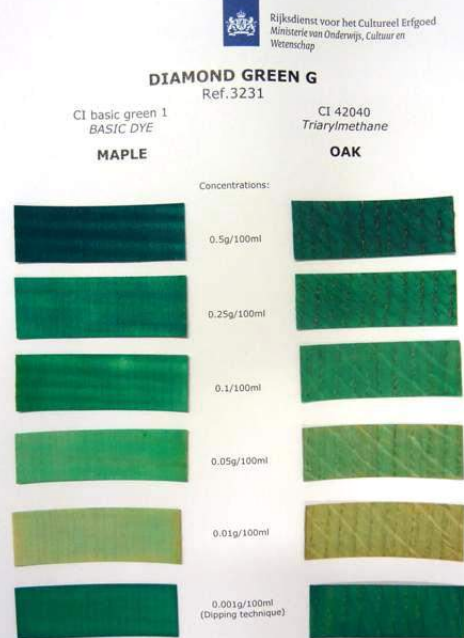


Reconstructies





Reconstructies





Degradatie onderzoek

Doel:

- Beter begrip van degradatiemechanismen en identificatie van degradatieproducten
- Beter begrip van de oorspronkelijke verschijningsvorm

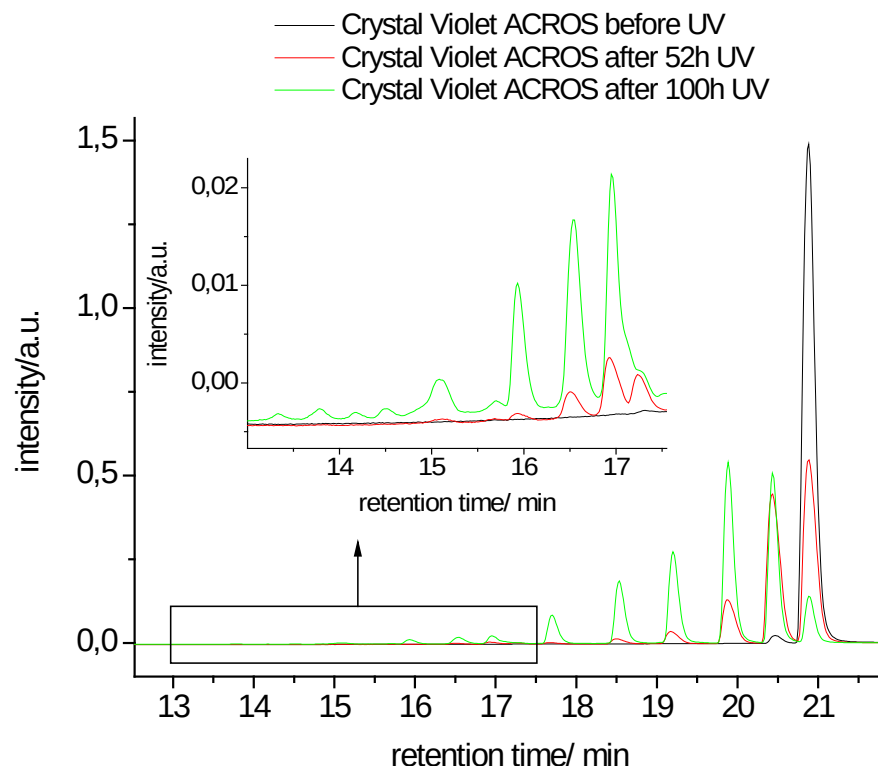
Als modelstof: Kristalviolet

- In oplossing
- Op papier (toegepast als inkt)
- Op textiel
- Als organisch pigment

Veroudering o.i.v licht m.b.v. een UV lamp en micro-fading



Degradatie onderzoek



- Degradatieproducten zijn geïdentificeerd (met hulp van UvA)
- Veroudering in oplossing is representatief
- Inzicht in kleurverandering
- Inzicht in oorspronkelijk uiterlijk

Uitbreiden naar andere kleurstoffen!!



Analytische ontwikkelingen



Koppelen UPLC met Massaspectrometrie
- QTOF-2, gift van AMOLF



Verbetering Raman en SERS
- Toepassing op objecten



Met dank aan..

Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed

Matthijs de Keijzer, Han Neevel, Suzan de Groot, Ron Kievits

Promovendi en studenten

Ana Serrano, Daria Confortin, Loes Vermei, Art Ness Proaño Giabor, Kasper van Duin, Naomi Koops, Yannick Brand, Erik van Hensbergen, Wanda Mangkudidjaja

Collaborators

Regina Hofmann-de Keijzer, Jaap Boonstra, CHARISMA partners, van Gogh museum, Rijksmuseum Amsterdam, museum of Philadelphia, paleis 't Loo en heel veel anderen...



www.cultureelerfgoed.nl