

LIHTSAMAD ANALÜÜSIMEETODID

Heige Peets, Ennistuskoda Kanut

Konspekt püüab olla abiks (tekstiili)konservaatorile, kes soovib ise teostada lihtsamaid teste materjali identifitseerimiseks või objekti seisundi hindamiseks.

MIDA, MIKS ja KUIDAS uurida tekstiilides
Johann von Derfeldeni leinalipu (17 saj) näitel lk 2

ANALÜÜSI MEETODID 3 - 4

MATERJALIDE IDENTIFITSEERIMINE

Kiu kvalitatiivne analüüs 5 - 6

Põletusproov

Lahustuvuse testid

Kiudude värvimiskatsed

määramine Herzbergi reaktiiviga

Mikroskoopia

7 - 8

Katioonide määramine

Ag⁺

9

Cu²⁺

10 - 11

Fe³⁺

12

Fe²⁺

13

raudgallustindi identifitseerimine

14 - 15

Villa ja siidi eristamine (S²⁻ määramine)

16

Värvainete identifitseerimine

Eeltestid

17

Indigo

18 - 19

Värvainete kronoloogia

20 - 21

Kasutatud kirjandus

22

MIDA, MIKS ja KUIDAS UURIDA TEKSTIILIDES

Objekt : *Johann von Derfeldeni leinalipp* (epitaafilipp), 17 saj. Tallinna Linnamuuseum, TLM 5870.

Konserveeritud aastatel 1988 – 1990 (Merike Neidorp; uuringud Heige Peets).

Lipp on kokku õmmeldud neljast 65 cm laiusest paanist.

Materjal: toorsiid; must lõimerips kangas, lõim / kude : s / 7s, tihedusega 32 / 9.

Värvaine: tanniinsete värvained , peitsina rauasoolad (Fe^{2+}).

Maaling: pliivalge – õlikrunt, värvimullad; kulla- ja hõbeleht ooker-pliivalge krundil; kangal krundialune liimistus.

Seisund: säilinud on vaid pool lipust ja kangas on säilinud peamiselt maalinguga piirkondades. Lõime – ja koeniitide katkemisel on tekkinud augud ja rebendid.

Lipp on rippunud Niguliste kirikus kahe akna vahelises alas Derfeldenite matusepaiga kohal ja ilmselt on seda pikemat aega mõjutanud kõrge suhteline niiskus ja otsene päikesevalgus.

Lipukanga peamiseks kahjustuseks on **tekstiilkiudude mehhaaniliste omaduste nõrgenemine, kiudude pehastumine ja lagunemine tolmuks.**

Konserveerimisülesanne :

Kanga „tugevdamine” ja lipu toestamine, et objekti saaks edaspidi käsitseda seda kahjustamata ja vajadusel ka (lühiajaliselt) eksponeerida.

Uuringud:

- Kiutüübi ja materjali seisundi määramine.

Tekstiili tehnoloogilised uuringud, mineraalsete ja orgaaniliste materjalide identifitseerimine teostati Kanutis mikroskoobiga MBC-9 (s 16 – 32x) ja bioloogilise mikroskoobiga JENEVAL (s 250x) kasutades analüütilisi värvus-teste ja mikroskoopiat. S.E.M fotod materjali struktuuri ja seisundi määramiseks - sel ajal puudus võimalus uuringute tellimiseks.

- Mis on põhjustanud kiudude pulbristumise ?

Musta värvaine analüüsil leitud Fe^{2+} viitab rauapeitsi kasutamisele tanniinsete värvainetega värvimisel.

Kahjustuse põhjus: kiudude rabedus ja kanga kuivus on tingitud **siidi fotokeemilisest kahjustusest**, mille katalüsaatoriks on peitsina kasutatud rauasool (Fe^{2+}).

Gobeläänides looduslike värvainetega toonitud tumedate villaste lõngade (kahjustus tavaliselt vaiba esiküljel) ning arheoloogiliste tekstiilide kahjustus on visuaalsel vaatlusel analoogne.

- Kas kiudude „pehmemdamine” mingi ainega aitaks kanga teha „elastsemaks”?
Mis kemikaal see võiks olla?

Kangas on kaotanud oma struktuuri ja kiupolümeer on keemiliselt lagunenu – materjali algset seisundit pole võimalik taastada. Sellise kahjustuse korral ei parandaks ükski „pehmemdav” lisand kanga seisundit vaid tuleb leida objektile toetus – ja/või pakendamiseviis, et vältida eseme käsitlemisel tekkida võivaid mehhaanilisi kahjustusi. Võimalik on materjali töötlus kemikaalidega, mis vähendavad kiu „tolmamist” – modifitseeritud tselluloosid nagu näit. Klucel- G, MC jms. Kuivade kangaste korral kasutada kemikaali lahustamisel vee ja alkoholi (eelistada isopropanooli etanoolile, vajadusel ilma vee lisandita) segu lahustina.

ANALÜÜSI MEETODID

Esemetele võib teha erinevaid uuringuid nende identsuse, kuuluvuse, tehnoloogia jms. määramiseks.

- *Stilistiline vaatlus*
- *Ajalooline analüüs*
- **Objekti teaduslik analüüs**

Teaduslik analüüs algab (põhjendatud) küsimuse või probleemi tõstatamisega. Artefaktide korral seostuks need (küsimused) näiteks materjali koostisosade, kahjustus(vananemis-) produktide ning konserveerimise – ja säilitusmaterjalide olemuse määramisega.

Objekti saab uurida kvalitatiivselt ja/või kvantitatiivselt kasutades destruktiivseid või mittedestruktiivseid füüsikalisi ja /või keemilisi meetodeid.

Keemilised meetodid põhinevad keemilistel muundumistel, mis kulgevad lahustes ja viivad iseloomulike omadustega sademete, värviliste või gaasiliste ühendite tekkele. Seejuures toimuvat keemilist muundumist nim. **analüütiliseks reaktsiooniks** ja seda esilekutsuvat ainet **reaktiiviks**. Olenevalt analüüsiks kasutatava aine hulgast ja analüüsitehnikast eristatakse makro-, mikro-, poolmikro- ja ultramikromeetodeid (viimase korral teostatakse analüüs mikroskoobi all).

Kvalitatiivne analüüs on tundmatu aine või segu *koostisosade* kindlakstegemine ja **kvantitatiivne analüüs** koostisosade *hulga* määramine.

Füüsikalised meetodid põhinevad ainete keemilise koostise ja füüsikaliste omaduste vahelisel sõltuvusel. Kõige olulisemad on optilised meetodid (sh mikroskoopia), spektraalanalüüs, luminesentsanalüüs.

Artefaktide korral on alati eelistatud **mittedestruktiivsed** meetodid.

Kahjuks on need enamasti seotud kalliga aparatuuriga, mida pole konserveerimislaborisse otstarbekas soetada ja kasutada võiks vastavate uurimisasutuste võimalusi ning kontakte.

Meetodi valik oleneb ülesande püstitamisest - kas määratakse materjali keemilist loomust (näit. orgaaniline või anorgaaniline; loomne või taimne jne), objekti tehnoloogilist töötlust, võimalikku valmistamisviisi, kahjustuste olemust vms.

- analüütilised kvalitatiivtestid (*spot test*)
- spetsiifilisemad analüüsimeetodid – **instrumentaalanalüüsid**.

Test on analüüs, mida on lihtne teostada ja mis põhineb teatud keemilisel reaktsioonil uuritava materjali ja reaktiivi vahel (näit. spetsiifilised *värvusreaktsioonid*). Nendega võib kiirelt ja kergelt anda (esmise) vastuse materjali iseloomu kohta. Testid ei pruugi anda ammendavat ja ühest vastust esitatud küsimusele, kuid võivad välistada mõne aineklassi esinemise uuritava materjali puhul ning anda teavet, millist instrumentaalanalüüsi täpsustavate tulemuste saamiseks kasutada.

Testide korral peab olema tagatud korrektne proovi võtmine, kõrge laborihügieen, vastav laboritehnika, täpne meetodiline juhend töökäigu kirjelduse, kemikaalide ja

töövahendite loeteluga ning võimalusel ka materjalide standardnäidised. See tagab analüüsitulemuste omavahelise võrreldavuse, usaldusväärsuse ja välistab suuremad määramisvead.

Instrumentaalanalüüsides on hetkel sobivaimaks **mittedestruktiivseks** meetodiks artefaktide analüüsil **Raman spektroskoopia**, mis võimaldab määrata uuritava objekti keemilist koostist väga väiksest proovikogusest, aga ka distantsilt ja läbi pakendi (klaas, plastik). Meetod sobib eelkõige anorgaaniliste ühendite - näit maalivärvid, metallid, kivimid jms määramiseks. Proovis esinevad orgaanilised ühendid (värvained, sideained, tselluloos jms) elimineeritakse ja need ei jää tulemusi segama (kahjuks ei sobi meetod orgaaniliste materjalide määramiseks). Aparatuur aga on väga kallis ja praegu Eesti uurimisasutustes seda ei ole. Vt Kaija Põhako (TÜ) seminariettekanne (slaidiprogramm) *Raman mikroskoopia pigmentide määramises* (lasuriit, plii-tina kollane) <http://tera.chem.ut.ee> (viimane külastus 2008 a oktoober).

ATR Infrapunane spektroskoop (Tartu Ülikool) - meetod on destruktiivne, kuid võimaldab saada spektreid väga väikestest proovidest ja pinnaosadelt. Eestis kasutatakse ka **FT-IR spektroskoopiat**, mille eeliseks on analüüsi kiirus, kuid proovi töötlemine on piiratud nagu ka **IR- spektroskoopias** – mõlemad on destruktiivsed meetodid.

NIR – visuaalse (Vis) ja „tavalise” IR vahelises alas (770...2500 nm); **mittedestruktiivne** meetod. Kasutatakse peamiselt materjalide kvantitatiivseks analüüsiks, võimaldab identifitseerida tekstiilkiude.

Röntgenmeetoditest on **XRF** (röntgenfluorestsents) elementanalüüsiga võimalik määrata enamust perioodilisuse tabeli elementidest ja meetod sobib nii kvalitatiivseks kui kvantitatiivseks analüüsiks.

ED-XRF meetod on **mittedestruktiivne** ja kasutatav ka **portatiivsena**. Rakendused: toodangu kontroll, geoloogilised mineraalid ja maavarad, metallisulamid ja pinnakatted (Soomes Vantaa Disaini –ja Kunstikooli maaliosakond omab nimetatud aparatuuri).

Meetodi kasutust vt www.amptek.com/art.html -uuriti kullast figuuri juures tehtud konserveerimistöid ja määrati parandusel kasutatud vasesulami koostis.

SEM - EDXRS (e EDS) – uuritav proov võib olla väga väike. Analüüsil saadakse röntgenspekter, kus lainepikkus määrab konkreetse elemendi ja piigi max näitab elemendi sisaldust proovis.

Skaneeriv elektronmikroskoopia (S.E.M) võimaldab registreerida pinna topograafia.

EDXRS (e EDS) abil määratakse keemilisi elemente (sh brokaatniitide metalle).

SEM ja EDS on teostatavad sama aparatuuriga.

mõned lühendid erialakirjandusest:

LM	<i>Light Microscopy, optical microscopy</i>	valgusmikroskoopia
S.E.M	<i>scanning electron microscopy</i>	skaneeriv (elektron)mikroskoopia
EDS /EDXRS	<i>SEM elemental dispersive spectroscopy</i>	energiajaotus spektroskoopia
FT-IR	<i>Fourier-Transform -IR spectroscopy/</i>	Fourier transform IR infrapunane spektroskoopia
TLC	<i>Thin-Layer Chromatography</i>	õhukese kihi kromatograafia e. õhekihikromatograafia
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>	röntgenkiirte difraktsioon.
XRF	X-Ray Fluorescence, röntgenfluorestsents	
ED-XRF	energiadispersiivne röntgenfluorestsents	

MATERJALIDE IDENTIFITSEERIMINE

KIU KVALITATIIVNE ANALÜÜS

Eesmärk: mikroskoopia ning keemiliste ja füüsikaliste meetodite kasutamine tekstiilkiu **päritolu** määramiseks

Kaasaegsete aga ka vanade kahjustunud tekstiilide korral on kiudude eristamine organoleptiliselt raske. Tekstiili läige, värvus, pinnastruktuur, kiu pikkus või eseme mass võivad anda vihjeid kiu loomuse kohta, kuid täpsemaks määramiseks ei piisa välisest vaatlusest ja käega katsumisest.

Materjalide identifitseerimisel on võimalik kasutada erinevaid analüüse (teste), mis põhinevad kiu omaduste või eritunnuste määramisel. Määramise võtteid on erinevaid: kiu põletusproov; värvimis- ja lahustuvus katsed; tiheduse, tõmbetugevuse ja termilise püsivuse määramine; mikroskoopia.

Kiudude liigitus päritolu järgi ja kasutatavad meetodid [1,2]

Kiudude identifitseerimise aluseks on nende botaaniline kuuluvus.

A. Põletusproov : lihtsaim uurimismeetod, et määrata kiu liik. Selle abil saab määrata tselluloos-, proteiin-, tselluloosester- ja sünteeskiude. Valmis tekstiiltoodete korral tuleb arvestada sellega, et tootele lisatud värv - ja viimistlusained mõjutavad põlemise iseloomu, tekkivat lõhna ja põlemisjääke [2, lk. 63-64]. Olles destruktiivne meetod on selle kasutus piiratud, sest tavaliselt ei saa esemelt võtta piisavas koguses uuritavat kiudu.

B. Lahustuvuse katsed: kiudude määramiseks kasutatakse ka mitmesuguseid lahus(t)eid. Lisaks lahusti omadustele mõjutavad kiudude lahustuvust kasutatava lahuse kontsentratsioon, lahustamise kestus ja temperatuur. Süstemaatiliste katsete läbiviimine on päris aeganõudev - katsed viiakse läbi valikmenetlusel kasutatakse nn **rühmalahusteid**. Kui kiud lahustub teatud rühmalahustis, siis jätkatakse katseid selle rühma analüüsilahustitega (vt kiudude värvimiskatsed). Analoogselt põletusproovile, on ka selle meetodi kasutus piiratud, sest objektilt ei saa võtta piisavas koguses materjali.

Analüüsikäik:

1. Vii uuritav proov esemeklaasile või 50 ml katseklaasi ja vala peale testlahus: umbes 1ml lahust 10 mg kiumassile (test viiakse läbi toatemperatuuril 20⁰C)
2. Kui test tuleb läbi viia lahust soojendades, vii lahus eelnevalt soovitava temperatuurini (vesivann ja tõmbekapp või hea ventilatsioon ning vajadusel termomeeter lahusti temperatuuri kontrolliks) - soojenda aeglaselt ja jälgi et lahus ei keeks pikalt ning aseta kiud kuuma lahusesse.
3. Jälgi kiudude muutust lahustumise käigus: lahustub – ei lahustub – pehmeneb iseloomulikult plastikule.

Rühmalahustid:

Lina ja puuvill

- **lahustuvad** *väävelhappes* (80 %H₂SO₄) ja *soolhappes* (60% HCl)
- **ei lahustu** aga punduvad ja pleegivad *leelistes* (10% NaOH).

vill

- **lahustub** naatriumhüpokloritis (NaClO), kuumutamisel ka naatriumhüdroksiidis (10% NaOH)
- **ei lahustu** (ka kuumutamisel) hapetes (80 %H₂SO₄, 60% HCl)

siid

- **lahustub** naatriumhüpokloritis (NaClO) ja naatriumhüdroksiidis (NaOH)

C. Kiudude värvimiskatsed: värvimiskatseid kiudude päritolu määramiseks saab teha värvimata või heledaks värvitud kiududega, sest kiud värvuvad indikaatorvärvidega üksteisest selgesti eristatavalt. Värvimiseks kasutatakse nt *Shirlastan* või *Neocarmin* värvaineid. Määramise hõlbustamiseks soovitatakse paralleelselt uuritava kiuga värvida teadaolevaid kiudaineid (standardkiud), et määramine oleks kindlam [2].

1. Kiudude määramine *Herzbergi reaktiiv*'iga [1,3,4]

Eesmärk: võimaldab eristada tselluloos- ja proteiinkiudusid.

Printsiip: erinevad tsellulooskiud annavad reaktiiviga spetsiifilisi värvusreaktsioone.

Lahuse tsink-kloor-jodiid (nn *Herzbergi reaktiiv*) valmistamine

- **Lahus A:** 20 g ZnCl₂ (tsinkkloriid) lahustatakse 10 ml kuumas destilleeritud vees (toatemperatuuril tekib küllastunud lahus).
- **Lahus B:** 2,1 g KI (kaaliumjodiid) ja 0,1 g I₂ (joodi kristallid) segatakse kuivalt ning lisatakse aeglaselt segades **tilkhaaval** 5 ml dest vett. Kui vett lisatakse liialt kiiresti jääb osa joodikristallidest lahustumata ja saadud lahus ei sobi kasutamiseks – lahus valada ära ja valmistada uus!
- Lahused A (~ 15 ml) ja B valatakse kokku, lastakse lahusel settida (umbes 6 tundi), selginenud lahus valatakse sademelt ära ning kasutatakse reaktiivina. Reaktiivi tuleb hoida tumedas pudelis või pimedas. Lahus on kasutuskõlbulik umbes 2 kuud.

Analüüsikäik:

Uuritavad kiud asetatakse esemeklaasile, lisatakse tilk reaktiivi ja kaetakse katteklaasiga (reaktsioon võib olla "tormakalt" mullitav). Kiudude värvumist jälgitakse mikroskoobi või suurendusklaasi all. Lahuse värvus ei ole püsiv ja võib mõne aja möödudes muutuda.

Tulemus:

Puuvill	- veinipunasest violetseni
Lina	- pruuni varjundiga violetne
Ramjee, kanep	- violetne
Džuut	- pruunjas
Kaltsupaberikiud*	- veinipunane
Siid	- lahustub, lahusel õrnalt kollakas värvus
Vill	- ei muutu

*Paberites kasutatavad kiudained (leht- ja okaspuit, sulfit- ja sulfaattselluloos; mehhaanilised ja keemilised massid jms) värvuvad antud reaktiiviga väga spetsiifiliselt ja nende määramisel tuleks kasutada võrdlusena standardkiude (Soome standard SCAN-G 3:90 ja 4:90).

Määrata erinevad tüübid kiu tunnuse järgi.

Kasutuspiirangud:

1. väga paljude taimsete kiudude puhul on võimalik määrata perekonda, kuid mitte taimeliiki.
 2. edukas kiu määramine sõltub kogemusest ja materjali tundmisest. Uuritavat kiudu tuleb alati võrrelda standard kiududega (teha nn pimekatse). Kuid vaevalt leidub nii täpset näidist, mis suudaks ideaalselt esitada kiu iseloomulikke tunnuseid ja sarnaneks täpisealt ka pildiga raamatust.
 3. alati tuleb uurimiseks võtta piisav arv kiude, et ilmneks kiu iseloomulikud tunnused.
 4. soovitatavalt kasutada teste kombineeritult, sest üks või teine test võib konkreetsel juhul osutuda tulusamaks kui teine. Näiteks mikroskoopia võimaldab looduslike kiude täpsemalt määrata kui tehiskiude, mis võivad koosneda mitmest eritüübilisest kiust.
 5. materjalide vananemisel muutuvad ka kiud ning oksüdatsiooni- ja lõhustumisprotsesside tagajärjel on nende kuuluvuse määramine raske.
- Eelpool loetletud meetodid on väga üldised ja mõeldud eelkõige **kiudude rühma** (perekond) määramiseks.
 - Kui vajatakse sama rühma raames täpsema alarühma (taimeliik) määramist, tuleb kasutada spetsiifilisemaid teste ja meetodeid.
 - Materjali (kanga) **sisestruktuuri** hindamisel (kiudude säilivus, pinnaviimistlus, täiteainete sh ka konserveerimisel kasutatud liimainete jaotus, defektid jms) on otstarbekas kasutada **skaneerivat elektronmikroskoopi** (SEM), mis annab uuritavast materjalist suure sügavusteravusega ruumilise kujutise. Kuid SEM-i kasutamine eeldab vastavat aparatuuri ja erialaspetsialisti abi, sest saadava info interpreteerimine vajab kogemust.

TESTID

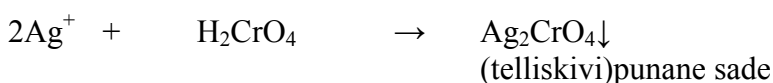
1. HÕBEDA (Ag⁺) määramine kaaliumkromaadi lahusega [1, lk 82 -83]

Eesmärk:

Hõbeda identifitseerimine metallobjektides sh litrid, brokaatniidid, foolium jms

Printsiip:

Metalliline hõbe lahustatakse väävelhappes ja lahusesse moodustuvad Ag⁺ ioonid annavad kaaliumkromaadiga telliskivipunase sademe. Sade ei lahustu vees, HNO₃ ja NH₄OH-s.



Töövahendid ja kemikaalid:

- Pinsetid; esemeklaas
- Kaaliumdikromaat K₂Cr₂O₇: korrodeeriv, oksüdeeriv, kantserogeen, hingamisteid ärritav. Kõik kroomi sisaldavad ühendid on keskkonda saastavad. Kasuta kaitsevahendeid.
- Väävelhape, H₂SO₄: toksiline, oksüdeeriv, korrodeeriv,
- Dest. vesi

Reaktiivide valmistamine:

- 2 M väävelhappe lahus (1:8) ettevaatlikult lisada 3 ml kontsentreeritud hapet 24 ml dest veega.

Proovi võtmine:

Testi võib teha ka otse metalleseme pinnal. Vali määramiseks „peidetud” pin(na)d ja pühi reaktiiv koheselt peale analüüsi ära, pese koht dest veega ja kuivata objekti pind korralikult. Väikesed proovitükid brokaatniitidest või fooliumit aseta esemeklaasile ja jälgi analüüsi toimumist mikroskoobis (s 16 – 32 x).

Analüüsi käik:

1. Pane paar K₂Cr₂O₇ kristalli uuritava objekti pinnale
2. pane tilk H₂SO₄ lahust kristallile
3. oota umbes üks minut
4. jälgi tekkivat muutust – värviliste kristallide teket ja seejärel puhasta objekti pind koheselt dest. veega ning kuivata.

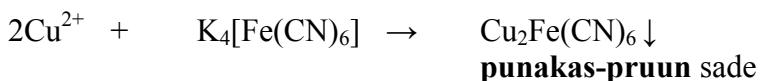
Tulemus:

Punaste kristallide (sademe) teke kinnitab hõbeda olemasolu proovis, kuid ei määra selle kvaliteeti.

2. VASE (Cu^{2+}) määramine kollase veresoola e kaaliumheksatsüanoferraat (II)-ga [1, lk 50-51]

Eesmärk: määrata vase (Cu^{2+}) sisaldus objektides, pigmentides ja korrosiooniproduktides.

Põhimõte: lahustunud vaseühendid (lahuses on Cu^{2+} katioonid) annavad reaktiiviga kaaliumheksatsüanoferraat(II) spetsiifilise värvusreaktsiooni moodustades vask (II) heksatsüanoferraat (II) sademe.



Töövahendid:

Kaal (täpsusega 0,1 g)
Mõõtsilinder
Skalpell
Tilgapudel
Luup
Laboratoorne ahi või IP lamp
Filterpaber
Happekindel pudel
Tilgaplaat (v esemeklaas)

Kemikaalid ja ohutus:

- Kontsentreeritud soolhape HCl : mürgine, sööbiv; säilitada happekindlates nõudes korralikult suletuna.
- Kaaliumheksatsüanoferraat(II), kollane veresool, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: nahka ärritav; töölahust säilitada korralikult suletud nõudes.
- Destilleeritud vesi

Reaktiivide valmistamine:

- 3M soolhape (1:3): 5 ml konts. HCl lisada 15 ml dest veele.
- Kaaliumheksatsüanoferraat (II) lahus: 1g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahustada 25 ml dest. vees

Proovi võtmine:

Võta analüüsiks uuritavast materjalist (värv, pigment, „mustus” jms) väiksed tükid või kannapinnalt „kraabitud tolmu” dest. veega niisutatud filterpaberile. Proov tuleb võtta nii „puhtalt” kui võimalik, et tulemust ei hakkaks kõrvalised materjalid mõjutama.

Analüüsikäik:

1. lahusta uuritav materjal tilgaplaadil kont. HCl- ga või vii tilk HCl filterpaberil olevale proovile. Osa materjalist lahustub, kuid pole vajalik et kogu proov.
2. kuivata proov IP lambi all või lab ahjus täielikult
3. lisa proovile tilk 3M soolhappelahust
4. lisa tilk reaktiivi $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Tulemus:

Punakas pruuni värvuse teke tõestab vase sisaldust proovis. Värvusreaktsioon tekib koheselt peale reaktiivi lisamist. Raud (III) ioonide (Fe^{3+}) esinemine võib tooni olemust muuta, sest Fe^{3+} ioonid moodustavad reaktiiviga sinise värvusega ühendi.

3. VASE (Cu^{2+}) määramine indikaatorpaberi abil [1, lk 46-47]

Eesmärk: määrata vase olemasolu metallist objektide, pigmentide ja korrosiooniproduktide koostises.

Põhimõte: spetsiaalne indikaatorpaber (*Cuprotesmo*) niisutatakse deioniseeritud veega ja viiakse otsekontakti uuritava objekti pinnaga. Osakesed pinna kattevärvist või korrosiooniproduktidest jäävad niiske paberi külge. Indikaatorpaber muudab värvust kui uuritavas materjalis esinevad (Cu^{2+} iooni sisaldavad) vaseühendid.

Cu^{2+} (lahuses) + indikaatorpaber → **roosakas-purpur** (punakasviolett) kompleks
pink-purple

Töövahendid:

Tilgapudel
Luup

Kemikaalid ja ohutus:

Cuprotesmo test-paber [Macherey-Nagel], mittekahjustav
Deioniseeritud vesi (võib kasutada ka dest. vett, torustiku üldvesi ei sobi, sest võib sisaldada vase ja raua ühendeid). Testpaberid on stabiilsed ja pikka aega kasutatavad. Väldi testpaberite niiskumist!

Proovi võtmine:

Analüüsi võib teostada otsekontaktis objekti pinnaga või võimalusel viia uuritava materjali tükikesi (värv, pigment, korrosiooni-v mustuse osakesed) otse testpaberile. *Ettevaatust:* Testpaberit mitte puutada kätega! Testpaber võib jätta metalli pinnale jälje, seepärast eemaldada paber mõne minuti möödudes objektilt ja pesta kontaktpind dest veega.

Analüüsi käik:

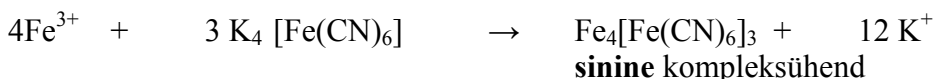
1. niisuta tükike testpaberit tilga deioniseeritud veega
 2. suru niiske testpaber uuritavale pinnale.
 3. peale paberi eemaldamist loputa uuritav pind dest veega ja kuivata hoolikalt
- alternatiivne analüüsikäik:
1. niisuta tükike testpaberit tilga deioniseeritud veega
 2. suru paber uuritavale pinnale nii, et uuritava materjali osakesed kleepuksid paberi külge

Tulemus: vaseioonide (Cu^{2+}) olemasolul värvub testpaber **roosaks/** punakasvioletseks. Testpaber toimib efektiivsemalt, kui metalleseme pinnal esineb korrosioon, sest siis annavad vaseühendid kergemini ioone niiskesse paberisse. Kui pinnal puuduvad korrosiooniproduktid võib paber värvuda aeglasemalt. Testpaber võib värvuda kollaseks kui materjalis esineb muid metalle. Kui analüüsiks on võetud pigmendi(korrosiooni)tükikesi, tuleb paberit hoolikalt vaadelda luubi või mikroskoobi all – värvus võib tekkida paberisse õrna oreoolina tüki ümber. Soovitav on kasutada testpaberi märgamiseks deioniseeritud vett, mis viib uuritavast materjalist ioonid kiiremini paberisse. Destilleeritud vesi ei ole nii „iooni-näljane” ja reaktsioon võib kulgeda tunduvalt aeglasemalt.

4. RAUA (Fe³⁺) määramine kollase veresoola e kaaliumheksatsüanoferraat (II)
[1, lk 62-63]

Eesmärk: raud(III)ühendite sisalduse määramine pigmentides, mustuses ja korrosiooniproduktides.

Põhimõte: Raud (III) ühendid lahustuvad soolhappes ja lahuses olevaid Fe³⁺ ioone saab määrata reaktiiviga K₄[Fe(CN)₆] : lahusesse tekib sinine kompleksühend (*Prussian blue*).



Reaktiivide valmistamine:

- 3M soolhappe (HCl e vesinikkloriidhappe) lahus - 1 ml konts. HCl lisada 3 ml dest.vett (vahekord 1:3)
- K₄ [Fe(CN)₆] lahus: 1 g kemikaali lahustada 25 ml dest. vees.

Proovi võtmine:

Väike tükk analüüsitavat materjali eraldatakse uuritavast objektist. Analüüsi ei tohi teostada otse metallesemete pinnal.

Analüüsi käik:

1. Proov viia esemeklaasile või filterpaberile ja lahustada tilgas HCl-s. Kogu proov ei pruugi lahustuda.
2. kuivata proov IP lambiga või kuivatuskapis
3. proovile lisada tilk reaktiivi K₄ [Fe(CN)₆]

Pigmentide analüüs:

1. eelnevalt veega niisutatud filterpaberile viiakse tükk uuritavast pigmendist.
2. filterpaber asetada esemeklaasile
3. lisa proovile tilk konts. HCl
4. proov kuivatada IP lambiga (või kuivatuskapis)
5. lisa proovile tilk 3M HCl
6. lisa tilk reaktiivi K₄[Fe(CN)₆]
7. jälgi muutusi luubi või mikroskoobi all

Tulemus:

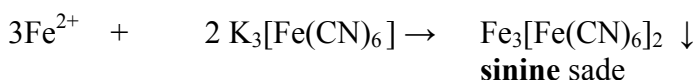
Sinise värvuse (*Prussian blue*) teke viitab raua sisaldusele materjalis.

Lahuses esinevad vaseühendid võivad tulemust segada (vt eespool pt. 2 Cu²⁺ määramine) – tekib punakas-pruun K₄Fe(CN)₆ sade. Raua ja vase koosinemisel võib lahus värvuda esmalt siniseks ja siis anda lahusesse ka punaka värvusega ühendi. Kui analüüs on tehtud filterpaberil võib värvus tekkida vaid pigmendi tüki ümber ja see on paremini jälgitav suurenduse all (kasuta mikroskoopi).

5. RAUA (Fe^{2+}) määramine punase veresoola e kaaliumheksatsüanoferraat - III [4]

Eesmärk: raud(II)ühendite sisalduse määramine värvides, tintides, võimalikes peitsainetes jms.

Põhimõte: lahuses esinevad Fe^{2+} ioonid annavad reaktiiviga $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sinine sademe (*Turnbulli sinine*).



Reaktiivide valmistamine:

- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahús: 1 g kemikaali lahustada 25 ml dest. vees.

Proovi võtmine:

Väike tükk analüüsitavat materjali eraldetakse uuritavast objektist. Analüüsi ei tohi teostada otse metallesemete pinnal.

Analüüsi käik:

4. Proov viia esemeklaasile või filterpaberile ja lahustada tilgas HNO_3 . Kogu proov ei pruugi lahustuda.
5. kuivata proov IP lambiga või kuivatuskapis
6. proovile lisada tilk reaktiivi $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Pigmentide analüüs:

8. eelnevalt veega niisutatud filterpaberile viiakse tükk uuritavast pigmendist.
9. filterpaber asetada esemeklaasile
10. lisa proovile tilk konts. HNO_3
11. proov kuivatada IP lambiga (või kuivatuskapis)
12. lisa proovile tilk 3M HCl
13. lisa tilk reaktiivi $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
14. jälgi muutusi luubi või mikroskoobi all

Tulemus:

Mahuka **sinise sademe** (*Turnbulli sinine*) teke viitab raua sisaldusele materjalis. Vähese rauasisalduse korral tekib Turnbulli sinise kolloidlahus.

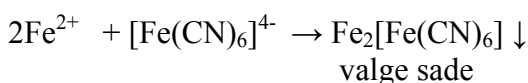
Sade ei lahustu soolhappes, kuid laguneb leeliste toimel, moodustades $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mis õhu käes seismisel muutub pruuniks.

Fe^{2+} ühendid on ebapüsivad ja oksüdeeruvad kergesti Fe^{3+} ühenditeks.

Kirjeldatud katses Fe^{2+} oksüdeerub Fe^{3+} -ks ja moodustab pruuni ühendi - $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Võrdlus Fe^{3+} määramiskäiguga:

Fe^{3+} määramisel kasutatav **kollane** veresool $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sadestab Fe^{2+} sooladest valge $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sademe



mis õhu käes seismisel muutub siniseks (moodustub berliini sinine - Fe^{3+} ühend).

6. Raudgallustindi identifitseerimine. Raud (II) ionide määramine - PEL'i test [3]

Eesmärk:

PEL' i mikro-test on kiire ja lihtne viis määramaks raud (II)-ioone (Fe^{2+}).

Raud esineb ühendites tavaliselt kahes oksüdatsiooniastmes: II ja III ning moodustab ühendite hüdrolüüsil katioone Fe^{2+} ja Fe^{3+} .

Materjalis esinevate katioonide Fe^{2+} oksüdatsioonil Fe^{3+} -ks tekivad väga ebastabiilsed ja reaktsioonivõimelised radikaalid, mis käivitavad materjali enda (tselluloos, kollageen) oksüdatiivse lagunemise ahelreaktsiooni.

Seega võivad veeslahustuvad rauaühendid absorbeerudes erinevatesse materjalidesse (paber, pärgament, tekstiil, puit) põhjustada objektide kahjustumist olles katalüsaatoriks tselluloosi ja kollageeni oksüdeerumisel (materjalide lagunemisprotsessid; „rebaseplekid”, tindikorrosioon).

Testi kasutatakse peamiselt pabermaterjalide puhul määramaks tindis, mustuses, foksingus jms „vabu” rauaioone. See aitab konservaatoril otsustada milliseid töötlusi objektiga teha. Erinevalt kaubanduslikest rauatestidest kasutatakse PEL' i testis vees mittelahustuvat indikaatorit, mis lubab indikaatorpaberit kasutada otsekontaktis originaalmaterjaliga.

Printsiip:

Materjalis sisalduvad veeslahustuvad rauasoolad liiguvad niiskesse indikaatorpaberisse, kui see on viidud otsekontakti uuritava objektiga.

Testpaber on töödeldud kemikaaliga- *bathophenantroline*, mis moodustab Fe^{2+} ionidega intensiivse **fuksiin-punase** värvusega (*magenta*) kompleksühendi. Kuna indikaator ja ka tekkiv värviline komplekssool pole vees lahustuvad, ei kahjusta nad originaali, sest tekkiv värvaine ei migreeru materjali.

Töövahendid ja materjalid:

- Destilleeritud vesi
- Pintsetid (roostevaba teras või plastik)
- Käärid (roostevaba teras)
- Mylar või Melinex kile
- Filterpaber
- Kell

Analüüsi käik:

1. pane uuritav objekt puhtale inertsele alusele (klaas või plastik)
2. lõika indikaatorpaberist u 0,2 mm riba
3. niisuta indikaatorriba dest veega (kasuta pintsette)
4. eemalda üleliigne vesi filterpaberiga - indikaatorpaber peab olema niiske mitte märg!
5. pane indikaatorpaber uuritavale kohale ja aseta katteks peale kile
6. suru indikaatorpaber tugevalt vastu proovi (näpp, kerge raskus vms) ja oota u 30 sek
7. eemalda indikaatorpaber proovilt ja kui materjal sisaldab Fe^{2+} ioone peab indikaator värvuma fuksiin-punaseks
8. Kuivades muutub värvus järjest intensiivsemaks ja tekkiv kompleksühend on lõplikult moodustunud 2 kuni 5 minuti möödudes.

Tulemus:

Kui indikaator värvub fuksiin - punaseks, sisaldab uuritav materjal Fe^{2+} ioone.

Tekkiva värvuse intensiivsus võib sõltuda mitmest tegurist: Fe^{2+} ionide kontsentratsioonist uuritavas materjalis, vee hulgest, pressisurve ja kontaktajast. Test ei ole Fe^{2+} ionide kvantitatiivne (hulga määramine proovis) analüüs vaid üksnes Fe^{2+} ionide identifitseerimine uuritavas materjalis.

Märkused:

- Kasuta ainult roostevabast terasest tööriistu ning väldi võimalikke kontakte raua ja roostega.
- Ära puuduta indikaatorriba paljaste näppudega (kasuta pintsette)
- Määrata saab vaid veeslahustuvaid ühendeid (tindikomponente või tindi ja paberi laguprodukte), mis migreeruvad indikaatorpaberisse.
- Alati ei pruugi testi positiivne tulemus olla tõestus raudgallustindi identifitseerimiseks, sest ka teised tindid nagu *bister* ** võivad olla saastunud rauaühenditega.
- Pigmentid nagu berliini (e preisi) sinine (*Prussian Blue*) ja punane ooker (*Red Ocre*) on vees mittelahustuva ning „seotud” rauaioonid pole antud testiga määratavad.
- Kui on kahtlus, et uuritavas proovis (materjalis) esinevad ka lahustuva raud (III) e Fe^{3+} ioonid, töötle uuritava materjaliga kontaktis olnud indikaatorpaberit 1%-lise askorbiinhappe (VitamiinC) vesilahusega. Fe^{3+} ioonid taandatakse happe toimel Fe^{2+} ionideks, mis seotakse indikaatoriga ja mis intensiivistab varasemat punast värvust.

Kontakt:

Indikaatorpaber on saadaval Preservation Equipment Ltd (PEL) kataloogist, toote kood 539-3000.

www.preservationequipment.com

Lisainfo:

Neevel, J.G. & reissland, B.: A new, non-destructive test for water-soluble iron salts, Restaurator 22 (2002).

www.kanut.ee / juhendid / Paberi omadused ja analüüsimeetod. Jaan Lehtaru (2007, pdf)

VÄRVAINETE IDENTIFITSEERIMINE TEKSTIILIDEL

EELTESTID

Eesmärk:

Teste kasutatakse ajalooliste ja arheoloogiliste tekstiilide korral määramaks orienteeruvalt värvaine loomust (eeltestid)- kas on looduslik või sünteetiline värvaine. Mõned värvained on lihtsalt määratavad ka spetsiifiliste värvusreaktsioonidega (indigo, alisariin jms), kuid enamuse identifitseerimiseks tuleb kasutada instrumentaalanalüüsi meetodeid.

Printsiip:

Värvained lahustuvad lahustites erinevalt. Jälgides testlahuse värvumist ja intensiivsust saab oletada, kas lahustuv värvaine on põhivärviks või on lisatud seda põhitooni „murdmiseks”.

Töövahendid ja materjalid:

väikesed klaasist katsutid (katseklaasid) või väga väikeste proovide korral esemeklaas töötamiseks mikroskoobi all

katseklaasistatiiv

põleti

vesivann

filterpaber (soovitav musta lindiga kui tekib vajadus eraldada proovilt filtraat)

vajadusel luup või mikroskoop

ruumi üldventilatsioon ja kohttõmme

tööks dimetüülformamiidiga kummikindad ja respiraator ning töötada korraliku tõmbe all!

- Kemikaalid:

vesi

jää-äädikhape

etanool

ammooniumhüdroksiid

dimetüülformamiid

naatriumditioniit

naatriumhüdroksiid

fenool

väävelhape

soolhape

etüülatsetaat

Analüüsi käik:

1. Võta väike kimp niite (edaspidi **proov** -kanga lõim, kude ja erivärvilised niidid kõik eraldi proovidena) ja aseta katseklaasi (esemeklaasile).
2. enne testlahuse kasutamist töötle proovi 1%-lise ammoniaagilahusega ja loputa hoolikalt (töötlust on hea teha filterpaberil)
3. „pestud” proovile lisa testlahus ja jälgi värvuse muutust lahuses ja kiududel

- Uuritava kanga proovi pestakse **1 % ammoniaagilahuses**, et kõrvaldada kangalt pinna määrduvus, arheoloogilistelt tekstiilidelt pinnase jääused ja sodi ning vähendada lõngade apretuuri jms, mis vähendaks testlahuse toimet värvainele.

Seejuures tuleb arvestada et,

- enamus varaseid sünteetilisi värve, mis on valmistatud enne 19. saj. algust, jooksevad ammoniaagilahuses märkimisväärselt.
- enamus looduslikke peitsvärve ei hakka sellise töötlemise puhul jooksuma, sest nad on kiuga moodustanud lahustumatu ühendi.
- indigo on lahjendatud ammoniaagile vastupidav
- kaasaegsed sünteetilised värvid ei jookse lahjendatud ammoniaagilahuses.

- **vesi** (vajadusel proovi keetmine)

- 19. saj. alguse sünteetilised värvid lahustuvad osaliselt
- enamus looduslikke värve ei lahustu

- **etanool**

- sünteetilised; happelised ja otsevärvid lahustuvad/ jälgida lahuse värvumise intensiivsust:
- aluselised värvid määrivad lahust kõige tugevamalt

- **20 % ammoniaagilahus**

- sünteetilised, happelised ja otsevärvid lahustuvad intensiivselt
- värvid indigocarmine'ga kaotavad sinise varjundi : need on värvid, mida on toodetud indigost ja väävelhapest alates 1740. a.(*Looduslik sinine 2*)

- **jää- äädikhape**

- indigo (nii looduslik kui sünteetiline) lahustub : lahus võib määrduda kergelt siniseks või värvuda intensiivselt.
- sünteetilised, happelised ja otsevärvid lahustuvad: jälgida lahuse värvumise intensiivsust; aluselised värvid määrivad intensiivsemalt
- looduslikud värvained lahustuvad osaliselt ja erineva intensiivsusega

Indigo määramine Na-ditioniiduga [1]

Eesmärk: indigo identifitseerimine sinistes (rohelistes ja violetsetes) tekstiilides ning maalivärvides.

Printsiip: uuritav värvaine (indigo) redutseeritakse eelnevalt värvituks leukoühendiks, mis ekstraheeritakse lahusest välja etüülatsetaadiga.

Proov: Siniseks värvitud lõngad (~ 0,2 -0,5 cm)

Töövahendid:

väike katseklaas
bunseni põleti
katseklaasi statiiv ja hoidja

Reaktiivid:

- A) 2-3 NaOH graanulit lahustada 3 ml dest vees
- B) Spaatliotsatäis naatriumditioniiti [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$] lahustatakse 3 ml dest vees (lahus säilib max üks nädal)
- C) Etüülatsetaat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

Analüüsikäik:

1. pane proov katseklaasi
2. lisa võrdsetes osades (3-5 tilka) lahust A ja B ja soojenda katseklaasi segu piirituslambi leegis. *ettevaatust-* lahus võib katseklaasist „välja hüpata” ja seda koos prooviga.
3. peale soojendamist lisa 2-3 tilka etüülatsetaati ja raputa klaasi mõned korrad. Oota mõni minut.
4. aseta katseklaasi taha valge ekraan (paberileht) ja jälgi lahuse värvumist.

Tulemus:

Indigo sisalduse korral värvub lahus (A + B) soojendamisel kollaseks - see viitab kuid ei kinnita indigo esinemist.

Kui etüülatsetaadi kiht lahuse kohal värvub siniseks on see lõplikuks tõestuseks, et proov indigot sisaldab.

Põhjendus:

Aluselises keskkonnas redutseerub sinine indigo kollaseks leuko-indigoks. Lahusele (A+B) lisatakse etüülatsetaati, mis ei segune veega ja olles veest kergem jääb lahuse pinnale (piirjoon silmaga tajutav).

Etüülatsetaadi lisamisel lahusele ei liigu NaOH etüülatsetaadi faasi kuid indigo lahustub (liigub alumisest lahusekihist ülemisse) ja oksüdeerub õhuhapniku toimel (O_2) uuesti siniseks indigoks.

Etüülatsetaadi värvumine siniseks võib toimuda aeglaselt umbes 10-15 min möödudes ja kui katseklaas seisab katteta ning kogu etüülatsetaat on aurunud, kaob ka sinine värvus ja jääb vaid kollane lahus (A+B). Etüülatsetaadi taas lisamisel liigub indigo uuest ülemisse kihti ja oksüdeerub siniseks värvaineks. Testi tundlikkus ei ole väga kõrge ja väikeste proovide korral ei pruugi värvumine olla jälgitav.

Mõned moodsad (uued) sünteetilised värvained võivad anda analoogse tulemuse.

Segu looduslikest värvidest ja indigost: lõnga roheline või violetne toon

Töökäik:

- Eeltest sinisele värvile (vt eespool)
- Indigo täielikuks eraldamiseks kiult keedetakse proovi (korduvalt lahust vahetades) dimetüülformamiidiga kuni lahus jääb värvituks.
- Kui kiud omavad peale indigo „maha pesemist” punast, kollast või muud tooni, määratakse värvaine värvusreaktsioonidega. Punane võib olla purpuriin või alisariin.

Alisariini määramine:

Lõnga keeta HCl (20 %)-s ja lisada siis etüülatsetaat →lahus värvub punaseks.

Violetse tooniga kiud: lõnga keeta kergelt väävelhappega (H_2SO_4): happe lahus värvub oranžiks ja sinine jääb kiule: värviks võib olla košenilli ja indigo segu.

LISA

VÄRVAINETE PÕHIALUS [5, 6,7]

- **Indigo e. värviindigo e. indigopõõsas** (*Indigofera tinctoria*) Indigo on *küüpvärv*. Küüpvärvid on lahustumatud vees, ammoniaagis ja lahjendatud mineraalhapetes.

Värvainena tuntud juba 4000 aastat e.Kr Vana-Ida kultuurides. Sumerid tundsid indigot hiljemalt 3000. aastatuhandel e.Kr Babüloonia ja Asüürias - siis kasutati seda peamiselt villase lõnga värvimiseks. Egiptlased oskasid indigoga värvida ka linaseid kangaid - vanimad säilinud muumiasidemed pärinevad aastast 1580 e. Kr. Indias ja Aafrikas on indigo olnud väga kaua sinise värvaine allikaks. Sõnast "india" on indigo ka oma nime saanud. Kui avastati veetee Indiasse, siis tungis troopiline odav indigo ka Euroopasse ja tõrjus 17. sajandil siin *sinerõikast* saadud värvi täiesti kõrvale. Indigo muutus maailmaturu tähtsaimaks värvaineks, mida kultiveeriti laialdaselt Aasia Indiast Jaapanini, suuresti Egiptuses, ka Ameerikas Hondurases, Kolumbias ja Mehhikos ning ka Lõuna-Euroopas.

Saak kogutakse taimetõrjumise ajal. Kogu taim asetatakse vähemalt 12 tunniks vette. Indigopõõsa lehtedes ja vartes leidub glükosiidi (suhkur)- *indikaan*, mis moodustab hapendumise käigus vees raskesti lahustuva värvaine **indigo**. Tekkiv tumesinine sade kogutakse kokku, kuivatatakse ja taandatakse fermentide toimel värvituks ühendiks **leukoindigoks**, mis lahustub kergesti leelistes. Kaubastatakse just seda leukoindigot, mis värvimisel adsorbeerub lahusest kiududele ja oksüdeerub seal õhuhapniku toimel jälle siniseks indigoks. Indigo on sügavsinine, mida on kasutatud peamiselt puuvillase materjali värvimiseks. Indigosinine on väga vastupidav pesemisele ja ei pleegi päikese käes. Suurim indigo tootja on läbi aegade olnud India ja praegu kultiveeritaksegi indigot veel peamiselt Indias.

Süntetiline indigo sünteesiti 1880.a. Baeyeri poolt. 1900 algul tõrjus süntetiline indigo, kui odavam ja kergemini valmistatav, naturaalse indigo kasutusest välja. Praegu kasutatakse peamise sinise värvainena süntetilist **indantreenisinit** ja looduslik indigo on kõrvale jäetud.

- *J.Fritzsche* avastas, et NaOH kontsentreeritud lahuses indigo sinine värvus kaob ja tekib mingi pruun aine. Pärast selle aine kahekordset destilleerimist sai Fritzsche õlitaolise värvusetu vedeliku, mis tõmbus õhu käes kiiresti kollaseks. Ta andis sellele nimetuseks - **aniliin** (araabia k. *anil.* - sinine) (**1840.a.**)
- Süntetiliselt sai seda esmakordselt vene keemik Nikolai *Zinin*. Ta nimetas oma saaduse -*redutseeritud nitrobenseeni*- **bensidaamiks**. (**1842.a**)
- O. *Unverdorben* sai aniliini indigo kuivdestillatsioonil ja nimetas selle **kristalliiniks**.
- F. *Runge* eraldas aniliini kiviõletõrvast ja nimetas **küenooliks**.
- Selle, et kõik need ained on üks ja sama ühend, tegi kindlaks saksa keemik A. *Hofmann* **1843.a.** Ta jättis neile Fritzsche poolt antud nimetuse **aniliin**.
- Tööstuslikult hakati aniliini tootma Zinini reaktsiooni meetodil, sest selle sünteesi lähteainet *nitrobenseeni* oli võimalik kergesti saada benseeni nitreerimise teel./ Zinin muutis aniliini ja teised aromaatsed amiinid tehnoloogiliselt kättesaadavaks, pannes sellega aluse uutele keemiatööstuse harudele- aniliinvärvide, süntetiliste ravimite, lõhkeainete, vulkaniseerimiskiirendite jne. tootmisele.
- **1856.a** sünteesis inglise keemik W.Perkin (senior) esimese süntetilise aniliinvärvaine / violetne värvaine* / **moveiin**'i. Aasta hiljem organiseeris Perkin

selle värvaine tööstusliku tootmise. *Seda aastat loetakse sünteetiliste värvainete arengu algusaastaks.*

- **1859.** aastal sünteesi E.Verguin **fuksiini**, mis lõi aluse uue värvainete grupi *diasovärvid*- tootmiseks ja pani aluse tänapäevastele asovärvidele.
- Esimene asovärv loodi **1863**.a. Martiuse poolt- *bismarckbraun*.
- Juba Hofmanni eluajal õnnestus ühe tähtsama aniliinvärvaine süntees: **1890**.aastal sai saksa teadlane K. Neumann *fenüülamiinist indigo*, mida tol ajal peeti esmajärguliseks looduslikuks värvaineks ja eraldati indigot sisaldavatest taimedest. Veidi täiustatult rakendatakse seda sünteesi veel praegugi. Sünteetilisest indigost saadi kõikvõimalikke *indigoidvärvaineid* , nagu *indigokarmiini*, punast, sinist ja musta *tioindigot* ja *broomindigot*. Tänapäeval on indigo siiski minetanud kunagise tähtsuse. Temast on saanud tavaline värvaine, mis nii mõneski suhtes jääb alla teistele sünteesvärvainetele.

VÄRVAINED / väike kronoloogia

~ 4 tuhat aastat e.m.a.	indigo krapp purpur safloor kinaver
1500 a. m.a.j.	kermes košenill
1834.a.	aniliin (eraldatakse kivisöetõrvast- esimene <i>sünteetiliste värvainete</i> lähteaine)
1856.a.	asiinvärvid
1870.a.	sünteetiliste värvainete kiire areng
1876 (1880).a.	<i>sünteetiline indigo</i>
1884.a.	otsevärvid(substantiivsed)
1895.a.	väävelvärvid
1913.a.	asiidsed värvid
1922.a.	küüpvärvid
1954.a.	metallkompleksvärvid
1954.a.	aktiivvärvid

Värvained siidile ja villasele (loomsed e. valgulised kiud)

- happelised
- metallkompleksvärvid
- aktiivvärvid
- otsevärvid (happelises kk-s)

Värvained tsellulooskiududele

- otsevärvid
- küüp- ja peitsvärvid

Kasutatud kirjandus

1. *Material Characterization Tests for objects of art and archaeology.*
Nancy Odegaard, Scott Carroll, Werner S.Zimmt . Archetype Publications, 2005
2. *Scientific Principles of Textile Conservation. Laboratory Practicals.* International course, Budapest, Hungary 1997. ICCROM
3. *Preservation Equipment Limited (PEL).* Serving Museums, Libraries & Arcives Worldwide. Kataloog 2002/03
4. V.Tali. *Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi praktikum.* Tallinn 1969
5. *Keemiahuvilistele orgaanilisest keemiast.* Sari Mosaiik, lk 131-140
6. Jüri Peets, *Indigovärvist Läänemere piirkonnas ja Eestis muinas-ja keskajal,* Muinasaja teadud 5, Tallinn 1998, lk. 291 – 307
7. Jüri Peets, *Teaduseelsest keemiast ja muinaseestlaste tekstiilivärvidest,* Muinasaja teadud 5, Tallinn 1998, lk 279 – 290