

Heige Peets – Konserveerimiskeemia
28.02.2006

Eesti Kunstiakadeemia
Restaureerimisteaduskond Muinsuskaitse ja restaureerimise eriala
Õppeaine: **Konserveerimiskeemia**
Õppejõud: Heige Peets
Ennistuskoda Kanut, tel 6 44 25 63, 52 97142
heige.peets@evm.ee

Loeng 28.02.2006

Armastus otsustab, mida hoitakse ja teadus otsustab kuidas hoitakse. David Hockney

"Iga restaureerimine ja isegi mitterestaureerimine sisaldab ajastust, kontekstist, konservaatori subjektiivsusest lähtuvat objekti **interpreteerimist**. Kui restaureeritakse objekt, fikseeritakse vaid üks võimalik interpretatsioon; seda tehes kõik tulevased interpretatsioonid lähtuvad konservaatori tööst sellel ajahetkel"...

Materjalide vananemine: seisundi hindamine

Kultuuripärand eksisteerib samas reaalses **keskkonnas**, milles me ise elame ja tegutseme ning mida me oma tegevuse käigus ka paratamatult kahjustame /saastame. Kultuuriväärtused on reeglina esemed /objektid, mida on mingil ajaperioodil aktiivselt **kasutatud** ja selle käigus on nad ka paratamatult kahjustunud.

Vananemisprotsesse võib tinglikult jaotada järgmiselt:

- keskkonna mõjutused (t^0 , RH, saaste)
- iseeneslik vananemine
- tehnoloogilised protsessid (nt vulkaniseerimine – väävelkeemia) ja objekti vananemist võib vaadelda kui objekti materjali *tehnoloogilise iseloomu muutust ajas*.

Objektide seisundi hindamine. Miks see vajalik on ?

Seisundi hindamine võimaldab konservaatoril otsustada konserveerimise vajalikkuse ja valida otstarbekas töötetodika. Alati kerkib aga küsimus – millised on vananemisel tekkivad „muutused” ja kas neid saab konserveerimise käigus eemaldada?

Füüsikalised muutused on seotud

- materjalis olevate keemiliste ainete kao või migratsiooniga
- lahuste (sh vesi, niiskus) absorptsiooni või lenduvusega
- mehhaaniliste kahjustustega (mõranemine, rebendid, hõõrded)
- liigne kuumus või külm

Füüsikalised põhjused võivad tekitada objekti erinevaid muutusi:

- deformatsioonid ja mõõtmete muutused
- mõranemine ja purunemine
- pinna tolmutamine, sadestuse teke (sageli kleepuva pinna korral)
- läbipaistvuse muutus

Keemilised muutused materjalil on peaaegu alati progresseeruvad (nt valguse ja metalliioonide toimel käivituvad ahelreaktsioonid) ja konserveerimise käigus (täielikult) mitte eemaldatavad.

Keemilisele toimele on iseloomulikud objekti

- Värvimuutus (pleekimine, kollastumine jms)
- pinna „kriidistumine”
- elastsuse ja tugevuse muutused
- laguproduktide eraldumine (pH muutus)

- pinna pehmenemine, kleepumine
- materjali kihistumine, pulbristumine
- lahustuvuse muutus
-jms

Igal materjalil on just temale iseloomulikud *füüsikalised* ja *keemilised* omadused. Objekti **vananemisel** kombineeruvad keskkonna füüsikalised, keemilised ja bioloogilised tegurid ja materjalis toimuvad protsessid muudavad materjalide keemilist koostist ning mehhaanilisi omadusi. Raske on visuaalselt hinnata, kas tegemist on vaid füüsikaliste omaduste või juba struktuurisestest muutustega. Objekti mehhaanilise tugevuse või läbipaistvuse muutus on materjali füüsikalise omaduse muutus, kuid selle on ilmselt põhjustanud just keemilised muutused materjalis. **Materjali füüsikaliste omaduste muutus on keemilise muundumise tagajärg.**

Objekti seisundi hindamine **visuaalselt** - so objekti kirjeldamine ja võimalusel ka seisundi fikseerimine fotodel. Väga palju üldinfot on võimalik saada eseme visuaalsel vaatlusel kasutades luupe (suurendus 2-10 x) ja valgusmikroskoobe (max suurendus 100x).

Objekti struktuur - so eseme ülesehitus ja erinevate osade omavaheline seos, aga ka materjali sisestruktuur (näit. kiudainete ehitus). Kui objekti üldseisund on silmaga kergelt hinnatav, siis muutusi materjalide sisestruktuuris (kiudude lagunemisastet) nii kergesti määrata ei saa. Ja see eeldab spetsiifilisi instrumentaalanalüüse.

Uurimismeetodid

- Konserveeritavatele objektidele võib teha erinevaid uuringuid nende identsuse, kuuluvuse, tehnoloogia, seisundi jms. määramiseks.

Stilistiline vaatus

Ajalooline analüüs

Objekti teaduslik analüüs

- Objekti saab uurida kvalitatiivselt ja/või kvantitatiivselt kasutades destruktiivseid või mittedstruktiivseid füüsikalisi ja /või keemilisi analüüse.

- **Füüsikalised** meetodid põhinevad ainete keemilise koostise ja füüsikaliste omaduste vahelisel sõltuvusel. Kõige olulisemad on optilised meetodid (sh mikroskoopia), nagu spektraalanalüüs, luminescentsanalüüs ja refraktomeetria.

Luminescentsanalüüs kasutatakse mõnede ainete võimet helenduda

(luminesceeruda) ühe või teise lainepikkusega kiirguse toimetel. Uuritava aine koostis tehakse kindlaks helenduse laadi järgi. Luminescentsi esilekutsumiseks kasutatakse tavaliselt ultraviolettkiirgust.

Luminescentsanalüüs on väga tundlik, kuid luminesceerumise võimelised on ainult üksikud ained.

Spektraalanalüüs viiakse aine põleti leeki ja uuritakse seejuures tekkiva kiirguse spektrit.

Elementidele iseloomulikele lainepikkustele vastavate joonte esinemine spektris tõestab nende elementide esinemist uuritavas aines, joonte heledus aga võimaldab määrata elementide hulki.

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).

Analüütiline keemia on teadus, mille ülesandeks on ainete ja nende segude koostise uurimine.

Siia kuulub rida **kvalitatiivseid** ja **kvantitatiivseid** määramismeetodeid

(keerukamad meetodid on seotud spets. aparatuuriga) orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite määramiseks.

Kvalitatiivne analüüs - on tundmatu aine või segu koostisosade kindlakstegemine

Kvantitatiivne analüüs - on koostisosade hulga määramine

Uuritava aine kvalitatiivse koostise määramine võib toimuda keemilistel, füüsikalistel või füüsikalisk-keemilistel meetoditel.

- **Füüsikalise-keemiliste** meetodite puhul kasutatakse ära aine füüsikaliste omaduste muutumist nende keemilisel muundumisel. Kõige rohkem rakendatakse kvalitatiivses analüüsis kromatograafiat ja polarograafiat. Olenevalt nähtustest, millel põhineb kromatograafiline analüüs, eristatakse *adsorptsioon*-, *ioonvahetus*-, *sadestus*- ja *jaotuskromatograafiat*.

Kromatograafilised meetodid jagunevad: kolonn-kromatograafia, paber-kromatograafia, õhukese kihi kromatograafia, gaas- ja vedelikkromatograafia.

Mõned erialakirjanduses ettetulevad lühendid:

- LM / Light Microscopy, valgusmikroskoopia
- SEM / scanning electron microscopy, skaneeriv (elektron)mikroskoopia
- EDS / SEM elemental dispersive spectroscopy, energiajaotus spektroskoopia
- FT-IR / Fourier-Transform -IR spectroscopy/ Fourier transform IR, infrapunane spektroskoopia
- GCMS / Gas Chromatograph Mass Spectroscopy, gaasikromatograafmass-spektromeeter
- TLC / Thin-Layer Chromatography, õhukese kihi kromatograafia (e. õhekihikromatograafia)
- XRD / X-Ray Diffraction, röntgenkiirte difraktsioon.
- XRF / X-Ray Fluorescence (phosphorescence), röntgenkiirte fosforesents

Loe täiendavaks:

1. Jüri Peets. Muinasaja kella kruttides (radioaktiivse süsiniku C¹⁴ meetod), Horisont 1/ 2000 lk. 14-17

2. Kriste Sibul. Maalide struktuur ja selle üksikute osade iseloomustamine destruktiivsetel meetoditel, Renovatum Anno 1995

3. Alar Läänelaid, Alar Nurkse. Esimene Eestis dendrokronoloogiliselt dateeritud maal, Renovatum Anno 2002

4. Signe Vahur. Maalide keemilise koostise uurimine FT-IR spektroskoopia meetodil, Renovatum Anno 2004

Määramistestid (sh analüütilised reaktsioonid)

Orgaanilised ühendid / kattedkihtide **SIDEAINED**

1. Polüsahhariidid:

kummiaraabik, tragant ja kirsikummi koosnevad monosahhariidi pentoosijääkidest tähtsised / sh. dekstriin koosnevad monosahhariidi heksoosijääkidest (glükoos)

- Heksooside määramine

Tähtsise reaktiiviks on jood.

Reaktiivi valmistamine:

1,7 g KJ (kaaliumjodiid) + 2, 5 g I (tahke jood) / + 100 ml vett

tähtsised

amüloos : (tume) sinise värvusega ühend

amülopektiin : (violetne) lillaka värvusega ühend

kliister : (lillakas) sinine

dekstriinid : sinakasvioletne → punane → (punakas) kollane

Soojendamisel värvilised ühendid lagunevad ja lahuse värvus kaob. Lahuse jahtumisel tekivad värvilised ühendid uuesti ja lahuse värvus taastub.

- Pentooside määramine

Reaktiiv: (värskelt kokku segada)

1) 0,025 g raud(II)kloriidi + 25 ml vett

2) 3g *orcin* (5-metüülresortsiin) + 2 ml konts. HCl
pentoosid: **sinakas-roheline värvus**

- Paberis ligniini (keeruka ehitusega polüsahhariid) määramine

1. reaktiiv: *fluoroglutsiin* (1g),

konts. HCl (50 ml)

dest, vesi (50 ml)

etanool (50 ml)

Määramise käik : 1g fluoroglutsiini lahustatakse metanoolis (etanooli)(50ml) ja lisatakse dest. vett (50 ml).Pintsetiga eraldatakse paberilehelt kiudude kimp, mis asetatakse preparaadiklaasile. Pipetiga tilgutatakse 1 tilk valmistatud lahust kiududele ja jälgitakse mikroskoobi all kiudude värvuse muutumist.

Purpurpunase värvuse tekkimine näitab ligniini olemasolu.

2.reaktiiv: 5 %-line *aniliinsulfaadi* vesilahus

Määramise käik: vaata eespool

Ligniini_olemasolu korral värvuvad kiud **kollaseks**.

2. Proteiinid (valgud)

Valgu molekulid koosnevad aminohapetest

- **üldreaktiiv / Biureedi-reaktiiv** ; määratakse funktsionaalrühmi - CO- ja - NH -
5%-line CuSO_4 vesilahus, + tilk 10%-list NaOH

määramise käik: proov pannakse esemeklaasile ja lisatakse tilk reaktiivi. Esemeklaasi soojendatakse piirituslambil 40- 50⁰C juures ja värvus tekib mõne minuti möödudes.

Reaktiivi kasutatakse üldreaktiivina loomse ja taimse liimaine eristamiseks.

Valkained : **violetne värvus**

Tärglis : ei anna värvusreaktsiooni

- **Kaseiini** määramine / test aminohappele *trüptofaan*

Erlichi reaktiiv : konts. H_3PO_4 ; 5%-line *p-dimetüülaminobensaldehüüd iso-propanoolis*.

Määramise käik:

Proovile lisatakse tilk kont. H_3PO_4 ja soojendatakse 40- 50 ⁰C juures. Mõne minuti möödudes tekib punakas-pruun värvus. Seejärel lisatakse proovile tilk reaktiivi ja kaseiini korral muutub lahuse värvus **violetseks**.

Mineraalsete materjalide / PIGMENTIDE määramine

1. Valged pigmendid : kriit (CaCO_3), kips (CaSO_4), pliivalge (PbCO_3)

- looduslik kips $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CaSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ alabaster e. põletatud kips
- marmor $\text{CaCO}_3 \times (\text{MgCO}_3)$

Määramine: **karbonaatiooni** (CO_3^{2-}) **tõestus**

Proovile lisatakse tilk lahj. HNO_3

→ intensiivne (plahvatuslik) reaktsioon viitab **CaCO_3** (lahusest eraldub $\text{CO}_2 \uparrow$)

→ aeglaselt eralduvad gaasimullid viitavad **PbCO_3** -le (eraldub $\text{CO}_2 \uparrow$)

→ reaktsiooni ei toimu, viitab **CaSO_4** -le

Pb²⁺ iooni tõestus

Reaktiiv: 2%-line *KJ* vesilahus

Määramine: 1) uuritava lahusele (HNO_3 -s lahustatud proov) lisatakse tilk reaktiivi

või 2) tilk uuritavat lahust kantakse kuivale filterpaberile ja lisatakse seejärel ka reaktiiv. Tekib

kollane sade (PbJ_2) .

2. Sinised pigmendid

Berliini sinine $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Vivianiit $\text{Fe}[\text{PO}_4]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$

Pruunid pigmendid

Umbra , sieena , ooker $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ (+ erinevad lisandid)

Rohelised pigmendid

Roheline kroom $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times \text{PbCrO}_4$

Fe^{3+} iooni määramine

proov lahustatakse lahj. HNO_3 -s.

reaktiiv: kaaliumheksatsüanoferraat (II) e. kollane veresool $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Fe^{3+} annab **tumesinise** värvusega sademe
(Cu^{2+} annab sama reaktiiviga **pruunikas-punase** värvusega sademe)

KIUDUDE määramine

- Mikroskoopia/ kiupreparaadi valmistamine
 - kiudude määramine neile iseloomulike tunnuste järgi
 - preparaadi valmistamine suurendusel 24 x- 36 x
 - kiu tüübi määramine suurendustel 50- 100 x polariseeritud valguses
- Kiudude keemiline määramine
 - põletustest
 - reageerimine hapete ja alustega
 - analüütiliste reaktsioonide teostamine vastavate reaktiividega