



برگزیده مقالات اولین و دومین همایش ملی

کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

به کوشش: مهدی رازانی و بهرام آجورلو

۱۳۹۱-۱۳۹۲

برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی
کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و
مرمت میراث فرهنگی

دانشگاه هنر اسلامی تبریز
(۲۵ و ۲۶ اردیبهشت ۱۳۹۲-۱۳۹۱)

به کوشش
مهدی رازانی و بهرام آجورلو



دانشگاه هنر اسلامی تبریز

۱۳۹۳

سرشناسه	: همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی (نخستین: ۱۳۹۱: تبریز)
عنوان و نام پدیدآور	: برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی.../ به کوشش مهدی رازانی، بهرام آجورلو.
مشخصات نشر	: تبریز: دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ۱۳۹۳.
مشخصات ظاهری	: ۴۱۵ ص: مصور (رنگی)، جدول، نمودار: ۲۲×۲۹ س.م.
شابک	: 978-600-93946-8-5
وضعیت فهرست نویسی	: فیپا
موضوع	: باستان‌سنجی -- ایران -- کنگره‌ها
موضوع	: آثار فرهنگی -- ایران -- نگهداری و مرمت -- کنگره‌ها
شناسه افزوده	: آجورلو، بهرام، ۱۳۵۴ - گردآورنده
شناسه افزوده	: رازانی، مهدی، ۱۳۶۳ - گردآورنده
شناسه افزوده	: همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی (دومین: ۱۳۹۲: تبریز)
رده بندی کنگره	: ۸۱۳۹۳۵/۷۵/۷CC
رده بندی دیویی	: ۹۳۰/۱۰۲۸
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۷۵۶۵۵۲



برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی
در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز
۱۳۹۱-۱۳۹۲

مهدی رازانی و بهرام آجورلو (به ویرایش)

ناشر: دانشگاه هنر اسلامی تبریز، نشر الکترونیک
نوبت چاپ اول: ۱۳۹۳
تعداد صفحه و قطع: - وزیری

امور فنی و نظارت بر آماده سازی: مؤسسه فرهنگی میراث مهر آفرین
(با همکاری: سحر احمد خان بیگی، نگار کاظمی پور و سمیرا جعفری)

تبریز، خیابان آزادی، میدان حکیم نظامی، صندوق پستی، ۴۵۶۷-۵۱۳۸
کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱؛ تلفن: ۰۴۱)۳۵۴۱۹۹۷۰
research@tabriziau.ac.ir

فهرست مندرجات

پیشگفتار

بیانیه‌ی تبریز

بخش اول: برگزیده‌ی مقالات باستان‌سنجی

- ۱-۱۶ نشر القائی اشعه‌ی ایکس القائی پروتن (PIXE)
روشی غیرتخریبی برای تجزیه و تحلیل مواد در باستان‌سنجی
مسعود باقرزاده کثیری
- ۱۷-۳۵ منشاء یابی اُبسیدین‌های یافته‌شده از کاوش تپه بوینو خدا آفرین آذربایجان
به‌روش PIXE
سمیه نوری، کمال‌الدین نیکنامی، بهرام آجورلو، محمد علیزاده سولا
- ۳۷-۵۷ فرآیند گذار از عصر مفرغ به عصر آهن بر اساس مطالعات آزمایشگاهی
سفال‌های تپه سگزآباد دشت قزوین
حسن طلایی، احمد علی یاری
- ۵۹-۸۷ تحلیل داده‌های سنجش از راه دور (ژئوماتیک) در بررسی‌های
آرکئومتالورژی معادن باستانی محدوده‌ی جیان و فریادان در استان فارس
سید محمد امین امامی، بامشاد یغمایی
- ۸۹-۱۰۵ مطالعات اولیه زمین‌باستان‌شناسی بر روی مواد و مصالح خاکی
(موضوع موردی: بررسی مواد و مصالح به کار رفته در کهن‌دژ و ارگ تاریخی توس)
معین اسلامی
- ۱۰۷-۱۳۲ جعل و تقلب در آثار باستانی و هنرهای تجسمی
(مفاهیم، گونه‌شناسی، سرنوشت قانونی و روش‌های بررسی)
مهدی رازانی، بهناز نصیرزاده
- ۱۳۳-۱۴۹ گاه‌شناسی درختی و اصول آن در مطالعه‌ی آثار تاریخی
محسن محمدی آچالویی، محمد معین دلداز

بخش دوم برگزیده‌ی مقالات حفاظت و مرمت میراث فرهنگی

- مروری بر کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حفاظت و مرمت آثار تاریخی فلزی
حمیدرضا بخشنده فرد
۱۶۴-۱۵۱
- مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی
امیرحسین کریمی، غلامرضا وطنخواه
۱۹۸-۱۶۵
- رديابی فناوری ساخت در ريزساختارهای آثار فلزی تاریخی
محمد مرتضوی
۲۲۹-۲۰۹
- بررسی و امکان‌سنجی استفاده از عسل میمند فارس به‌عنوان بازدارنده‌ی طبیعی خوردگی در حفاظت اشیاء برنزی تاریخی
وحید پورزرقان
۲۴۸-۲۳۱
- لزوم به کارگیری مطالعات مکانیسم تخریب در معماری صخره‌کند
روستای کندوان
مهدی رازانی، سیدمحمد امین امامی، علیرضا باغبانان، خوزه دلگادو رودریگوئز
۲۶۷-۲۴۹
- ارزیابی روش‌های استحکام‌بخشی جهت بهبود مشخصات مقاومتی سنگ‌های آهکی لوماشل
احسان محمدی، علیرضا باغبانان، فرشاد رضانی‌فر، حمید هاشم‌الحسینی، مهدی رازانی
۲۸۴-۲۶۹
- نقدی بر روش‌های حفاظت و مرمت تزئینات در مسجد مظفریه تبریز
سعید مهریار، مهدی رازانی
۳۰۷-۲۸۵
- مطالعه و بررسی فنی لایه‌های دیوارنگاره‌ی سقف گنبد بقعه‌ی سیدرکن الدین یزد
یاسر حمزوی، رسول وطن‌دوست
۳۳۳-۳۰۹
- مطالعات فن و آسیب‌شناسی یک نمونه تاپستری از مجموعه‌ی تاپستری‌های کاخ موزه‌ی نیاوران
مینا ناظر، محمد مرتضایی
۳۵۹-۳۳۵
- مروری بر فنون و روش‌های طلاکاری آثار فلزی تاریخی
محمد مرتضوی، محمدعلی گل‌عذار، احمد صالحی کاخکی
۳۷۶-۳۶۱

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی

امیرحسین کریمی*^۱ - دکتر غلامرضا وطنخواه^۲

۱. استادیار دانشگاه هنر اصفهان

۲. استادیار دانشگاه هنر اصفهان

(مکاتبات : Ahkarimy@gmail.com)

چکیده

متن حاضر مروری است بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی. در تقسیم بندی اولیه، این روش‌ها به چند گروه روش‌های شیمی‌تر یا میکروشیمیایی، روش‌های مبتنی بر طیف‌بینی (همچون FTIR, SIMS, RAMAN)، روش‌هایی بر مبنای کروماتوگرافی گاز یا مایع (همچون TLC, GC, HPLC)، روش‌های مبتنی بر ایمنی‌سنجی و علوم زیستی (همچون IFM, ELISA) و روش‌های محدود دیگر قابل تقسیم‌اند. البته نکته آن است که شناسایی بست‌ها خود دو مرحله کلی دارد. در شناسایی اولیه گروهی که هر بست در آن قابل طبقه‌بندی است (کربوهیدرات، پروتئینی، روغنی و موم) قابل دستیابی است و در مرحله بعد، ماهیت دقیق بست‌های درون هر گروه قابل دستیابی است. هر روش شناسایی معمولاً در یکی از این دو مرحله کاربرد عملی دارد. در متن ابتدا اندکی در مورد هر روش و قابلیت‌های آن بحث شده و سپس محاسن و نقایص آن شمرده می‌شود. در نهایت می‌توان قضاوت کرد که هر روش در کدام مرحله شناسایی کاربرد دارد و در چه جایگاهی قابل استفاده است.

واژگان کلیدی: بست، کروماتوگرافی، طیف‌سنجی، پروتئین، کربوهیدرات، روغن.

۱ - تقسیم‌بندی کلی روش‌های تشخیص بست در نقاشی

مانند دیگر روش‌های آزمون مواد در فن‌شناسی آثار هنری، بررسی بست‌ها هم نخست از ساده‌ترین روش‌ها آغاز شد و به مرور توسعه و پیشرفت یافت. این توسعه و پیشرفت، هم‌زمان با تحولات فنی روش‌های بیوشیمی و آنالیز دستگاهی باعث شده تا پیچیده‌ترین ابزارهای شناخت مواد آلی برای فن‌شناسی مواد هنری به کار گرفته شوند. به همین سبب امروز شناخت دقیق و جزیی‌تری از مواد آلی تشکیل دهنده بست‌ها به وجود آمده و موادی که تاکنون قابل شناسایی نبودند، با دقت شناخته می‌شوند. هم‌زمان با تحول در ابزار و روش‌ها، استفاده از حداقل نمونه و یا عدم نمونه‌برداری در شناسایی مواد، هدف دیگری است که محققان با نظر به لزوم یافتن روش‌های غیرتخریبی دنبال می‌کنند. اگرچه آشکار است که انتخاب روش‌های غیرتخریبی ارجحیت دارد، اما از نظر دانشمندان هنوز هم کارآمدترین و دقیق‌ترین روش‌ها نیز نیاز به نمونه‌های در حد ده میلی‌گرم دارد (Domenech 2008).

نخستین بررسی‌های ترکیبات آلی مواد تاریخی که در پایان قرن هجدهم میلادی انجام شد، آزمون‌های ساده با کشیدن حلال بر سطح شیئی با هدف شناسایی بر مبنای حلالیت بود. همچنین آزمون‌هایی برای تشخیص ویژگی‌های فیزیکی بست، مانند نقطه ذوب و تست‌های میکروشیمیایی در آغاز به کار می‌رفت (ibid). اگرچه در طول بیش از دو قرن، طیف گسترده‌ای از ابزارها و روش‌ها به کمک دانشمندان آمد تا مواد آلی تاریخی (و به تبع آن بست‌ها) شناخته شوند، اما این روش‌ها در کل از چند تکنیک اصلی منشعب می‌شوند. با بررسی مروری مقالات شناخت بست‌ها در آثار هنری دسته‌بندی زیر را می‌توان ارائه کرد:

روش‌های شیمی‌تر - میکروشیمیایی

روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی و طیف بینی (مادون قرمز، رامان، ماورای بنفش و)
روش‌هایی بر مبنای کروماتوگرافی گاز یا مایع (گازی، لایه نازک، مایع با کارکرد بالا و)

روش‌های مبتنی بر ایمنی‌سنجی و علوم زیست‌شناسی

روش‌های محدود دیگر

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۶۷)

برخی از این روش‌ها (همچون انواع طیف‌سنجی) برای شناسایی ترکیبات در حالتی که تنها یک ترکیب در میان باشد، مناسب‌اند و برخی (همچون انواع کروماتوگرافی) برای جداسازی ترکیبات دارای ماهیت متفاوت از یکدیگر مناسب هستند.

۱-۱- روش‌های شیمی‌تر- میکروشیمیایی

نخستین تلاش‌ها درباره شناسایی بست را اوستوالد^۱ در اوایل قرن بیستم انجام داد و تست‌های میکروسکوپی برای شناسایی بست و همچنین آزمون ایجاد لکه بر روی بست با استفاده از معرف‌های بیولوژیک را آغاز کرد. این تکنیک در نشنال گالری لندن توسعه یافت و هنوز استفاده می‌شود. آیینر^۲ روش "تشخیص بست پروتئینی با تشخیص نیتروژن، فسفر و گوگرد" را به کار گرفت. پس از مدتی پژوهش بر روی نقاشی‌های فلمانی در آزمایشگاه مرکزی موزه بلژیک^۳ توسط کورمن این روش‌ها را پیشرفت داد (Plesters 1956). روش‌های معمول شیمی‌تر بر مبنای واکنش مواد بست با معرف‌های شیمیایی و تغییر رنگ محلول شکل گرفته‌اند. امروزه به دلیل تأکید بر روش‌های روزآمد و نوین دستگاهی، منابع و مقالات بین‌المللی کمتر به شیمی‌تر اشاره دارند، اما استفاده از این روش‌ها همچنان ادامه دارد. در سال ۱۹۹۳ موسسه مرکزی مرمت آثار تاریخی در رم کارگاهی برای استفاده از این روش‌ها در شناسایی مواد تاریخی برگزار کرد که به صورت منبعی آموزشی نیز منتشر شده است.^۴ کروتزر در سال ۲۰۰۸ استفاده از این روش‌ها را به عنوان تکنیک تکمیلی شناخت بست توصیه می‌کند (Krotzer 2008). به خصوص در بسیاری از موارد برای داشتن حدس و گمان اولیه برای انتخاب روش و شروع آزمون‌های دستگاهی از آنالیز تر استفاده می‌شود.

۱-۱-۱- کربوهیدرات‌ها

آزمون مولیش^۵ مرسوم‌ترین و قدیمی‌ترین آزمون شیمی‌تر برای شناسایی کربوهیدرات‌هاست. از این روش برای شناسایی عمومی مواد قندی استفاده می‌شود. این آزمون که توسط آیینر برای شناسایی عسل در ۱۹۳۲ به کار گرفته شد، برای صمغ‌های گیاهی در نقاشی نیز به کار می‌رود (De Silva, 1963). گذشته از این روش، آزمون‌های ارتو تولوئیدین^۶ برای تشخیص محلول‌های دارای قند شش کربنه از پنج‌کربنه

(۱۶۸) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

(Odegaard et al 2000) و نیز روش‌های دیگری وجود دارند که تنها می‌توان وجود قند در نمونه را با آنها تشخیص داد.

۱-۱-۲- پروتئین‌ها

مرسوم‌ترین آزمون شیمی‌تر برای وجود پروتئین در نمونه، آزمون نین‌هیدرین^۷ است. اما به‌خصوص به دلیل وجود مواد مختلف پروتئینی در آزمایش‌های طبی این دسته از مواد روش‌های گوناگون شناسایی دارند. گرچه تنها برخی از این روش‌ها بر نمونه‌های هنری پاسخ‌گو هستند. برخی از روش‌ها در مورد اسیدهای آمینه‌های خاص و برخی روش‌ها به همه پروتئین‌ها جواب می‌دهند.

۱-۱-۳- روغن‌ها

در مورد روغن‌های خشک‌شونده مورد استفاده در آثار هنری نیز چند روش شناسایی پیشنهاد شده که البته برای پروتئین‌های حاوی لیپید هم پاسخگو است. اگرچه از حیث میزان اندک نمونه و توانایی شناسایی گروه کلی بست و مواد موجود در آن روش‌های شیمی‌تر کارایی خوبی دارند، اما عدم دقت در آماده‌سازی نمونه می‌تواند تأثیر بسیار زیادی در نتایج نهایی داشته باشد. همچنین باید دقت داشت که ماهیت چندگانه مواد تشکیل‌دهنده بست در برخی موارد (مانند پروتئین و لیپید در بست تخم‌مرغی) باعث اشتباه در نتیجه‌گیری نشود. این نکته در انجام آزمایش‌های شیمی‌تر بسیار مهم است که شناسایی بست تنها با یک آزمایش امکان ندارد و در چند قدم به نتیجه می‌رسد.

نکته دیگر در مورد روش شیمی‌تر، تجربه آزمایشگر در تشخیص رنگ‌های محلول است که تعیین‌کننده نهایی خواهد بود. تداخل مواد آلی دیگر در آزمون هم می‌تواند نتایج را به اشتباه بیاندازد. سیلوا در مورد نقاشی‌های دیواری از تداخل کپک‌ها و یا وجود الیاف گیاهی در بستر نام می‌برد (De Silva, 1963) و این روش‌ها را در مورد نقاشی‌های دیواری در محیط‌های مرطوب کارآمد نمی‌داند.

۱-۲- شناسایی بر مبنای طیف‌سنجی

یکی از سریع‌ترین راه‌های تعیین هویت مواد آلی در شیمی امروز، استفاده از انواع طیف‌بینی و طیف سنجی است. طیف‌بینی آنالیز امواج الکترومغناطیسی است که مولکول‌ها و یا اتم‌ها در خلال انتقال و تغییر سطح انرژی‌شان جذب، تابش و یا پخش

می‌کنند. در این روش فرکانس امواج الکترومغناطیس مرتبط با تغییر سطح انرژی از فرمول $\Delta E = h\nu$ قابل محاسبه است (Stuart 2007). طیف‌بینی در واقع مطالعه برهمکنش امواج الکترومغناطیس و ماده و اندازه‌گیری این برهمکنش طیف‌سنجی است. در خلال این برهمکنش، تبادل انرژی از برخورد فوتون‌ها (یا ذرات) به صورت کوانتایی به الکترون‌ها یا هسته اتم‌ها اتفاق می‌افتد. اندازه‌گیری جذب پرتو بر پایه برانگیختگی از حالت پایه به حالت برانگیخته قابل انجام است. تغییر سطح انرژی با انتقال از یک مدار به مدار دیگر انجام می‌شود. فرکانس و شدت پرتو جذب شده اندازه‌گیری می‌شود تا از سطوح انرژی اتم (الکترون یا هسته) اطلاعاتی به‌دست آید. اندازه‌گیری نشر بر پایه کاهش انرژی از سطح برانگیخته به سطح پایه انجام می‌گیرد که منبع اطلاعاتی مهمی از سطوح انرژی درونی اتم به ما می‌دهد. نشر بازتابی از پرتو جذب شده در درون اتم در یک فرکانس متفاوت است. تغییر فرکانس و شدت و جهت (یا انحراف) پرتو نشری به ماهیت شیمیایی و محیطی که اتم‌ها در آن قرار دارند بستگی دارد (Artioli 2010). انواع مختلف روش‌های طیف‌سنجی که در واقع بخش‌های مختلف پرتوهای الکترومغناطیس را مورد مطالعه قرار می‌دهند، سال‌هاست برای تعیین وزن مولکولی و فرمول مواد آلی (طیف‌سنجی جرمی)، تشخیص گروه‌های عاملی (طیف‌بینی مادون قرمز)، تعیین ساختمان و موقعیت نسبی کربن و اکسیژن (رزونانس مغناطیسی هسته) به کار گرفته می‌شوند (شراینر و دیگران، ۱۳۸۷). بسیاری از موارد این روش‌ها به نمونه‌سازی پیچیده نیاز ندارند و عامل دیگر استفاده فراوان از این روش‌ها، غیرتخریبی بودن انواعی از طیف‌سنجی است که با ماهیت بررسی‌های معمول بر آثار هنری همخوانی دارد.

پرتو ثانویه‌ای نیز در فرآیند انتقال انرژی اتم‌ها نشر می‌یابد که آن را بسته به مکانیزم فیزیکی نشر فلورسانس^۸، فسفرسانس^۹ یا لومینسانس^{۱۰} می‌نامیم.

۱-۲-۱- طیف‌بینی مادون قرمز

همه مواد آلی (مانند بست‌های سنتی و مدرن) و انواع رنگدانه‌های غیر آلی پرتو مادون قرمز را جذب می‌کنند. در طیف مادون قرمز معمولاً مرسوم‌ترین روش نشان دادن طول موج به صورت عدد موجی^{۱۱} است. عدد موجی به صورت طول موج بر سانتی‌متر نشان داده می‌شود. جذب مادون قرمز ترکیبات آلی با هم متفاوت است.

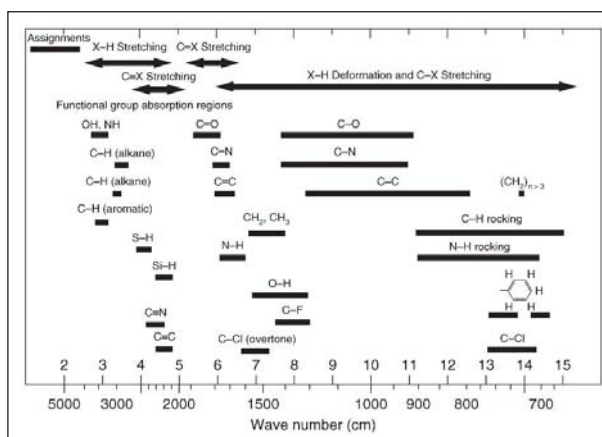
(۱۷۰) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

پیوندهای شیمیایی خاص در ترکیبات مختلف می‌تواند به واسطه میزان انرژی خاصی از پرتوهای مادون قرمز، کشیدگی یا خمش یا تغییرات دیگری پیدا کند. یک مثال در این مورد، پیوند اتم‌های کربن و هیدروژن است که تقریباً در همه بست‌های طبیعی یافت می‌شود. همه پیوندهای کربن و هیدروژن در ترکیبات آلی الگوی جذب مشابهی (و نه دقیقاً یکسان) در محدوده مادون قرمز میانی نشان می‌دهند. ترکیبات آلی موجود در بست‌ها بسیار پیچیده است و فقط شامل پیوند کربن-هیدروژن نیست؛ بلکه پیوندهای کربن-کربن، کربن-اکسیژن، اکسیژن-هیدروژن و پیوندهای دیگر را نیز در برمی‌گیرد. همه این پیوندها دارای الگوهای خاص جذب مادون قرمز هستند (Newman 2002). طیف‌بینی مادون قرمز از گروه طیف‌بینی‌های لرزشی^{۱۲} است که بر لرزش جفت یا گروه اتم‌ها در خوشه‌های اتمی^{۱۳} یا مولکول‌ها تمرکز دارد. اتم‌هایی که در مولکول‌ها به هم پیوند شیمیایی دارند، با فرکانسی بین 10^{12} تا 10^{14} هرتز در جای خود لرزش دارند که این فرکانس مربوط به بخش مادون قرمز طیف الکترومغناطیس است. این روش‌ها می‌توانند از طریق اندازه‌گیری تغییرات این لرزش، به خوبی گروه‌های عاملی را در مولکول‌های آلی یا معدنی تشخیص دهند (Artioli 2010).

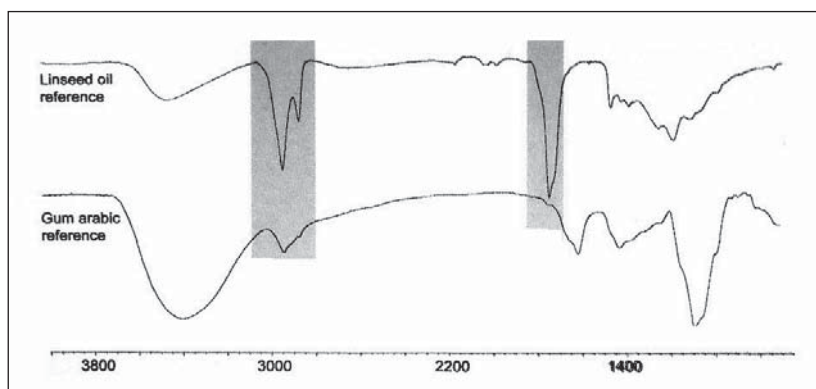
نخستین ابزارهای طیف‌سنج مادون قرمز میزان نمونه زیادی نیاز داشتند و قدرت تفکیک مناسب نیز نداشتند. گام بلند در تحول این ابزار با ابداع طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوری^{۱۴} برداشته شد. نمونه تجاری این ابزار در ۱۹۶۹ به بازار آمد و در دهه ۱۹۸۰ تلفیق این ابزار با کامپیوترهای معمولی راه را برای گسترش کاربرد آن گشود (Derrick et al. 1999). یکی از نخستین بررسی‌ها با این روش در مورد بست‌های نقاشی را فلر^{۱۵} در سال ۱۹۵۴ انجام داد و محققان پرشماری پس از او این فن را به کار گرفتند (Domenech-Carbo, 2008). یکی از تحولات مهم در بررسی فنی نقاشی‌ها با FTIR استفاده از میکروسکوپی FTIR است. میکروسکوپ FTIR آنالیز نمونه‌ای به کوچکی ۱۰ تا ۲۰ میکرومتر (یک تا دو صدم میلی‌متر) را ممکن می‌سازد (Newman 2002). این روش به خصوص برای طیف‌سنجی در مقاطع رنگ و یافتن تفاوت بست در بستر و رنگ مورد استفاده است. امروزه مجموعه طیف‌های شاهد فراهم آمده با این ابزار قابلیت مقایسه طیف‌های مجهول را بسیار بالا برده است^{۱۶}. به مرور زمان با تکیه بر تکنیک FTIR این نوع طیف‌بینی توسعه یافت و روش‌های فرعی از آن به وجود آمد.

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۷۱)

علاوه بر کاربرد میکروسکوپی FTIR به صورت عبوری یا انعکاسی، مادون قرمز نزدیک^{۱۷}، طیف‌سنجی تبدیل فوریه IR انعکاسی نشری^{۱۸} طیف‌سنجی تبدیل فوریه IR بازتاب کامل تضعیف شده^{۱۹}، طیف‌بینی فوتوآکوستیک^{۲۰} FTIR، طیف‌بینی مادون قرمز بازتابی الیاف نوری^{۲۱}، در مورد نمونه‌های آلی در آثار هنری به کار رفته است (تصویر ۱-۳).

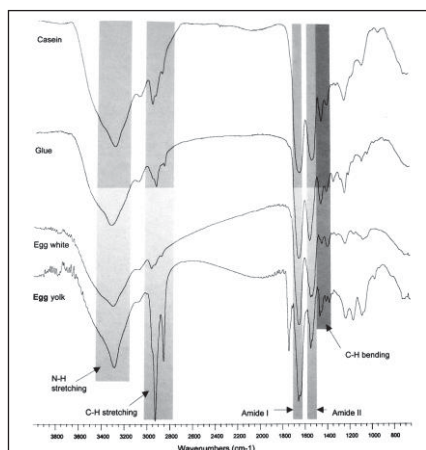


تصویر ۱. شمایی از محل ظهور گروه‌های عاملی ترکیبات آلی در طیف جذبی FTIR بر مبنای عدد موجی (Stuart, 2007)



تصویر ۲. شمایی از محل ظهور گروه‌های عاملی ترکیبات آلی در طیف عبوری به روش طیف‌سنجی FTIR بست های روغن بزرک (بالا) و صمغ عربی (پایین): گروه کربونیل در حدود ۱۷۵۰ جذب دارد و C-H کششی در حدود ۲۹۰۰ ظاهر می‌شود (Newman, 2002)

(۱۷۲) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی



تصویر ۳. شمایی از محل ظهور گروه‌های عاملی ترکیبات آلی دارای جذب (N-H کششی، C-H کششی در حدود ۳۰۰۰ ظاهر می‌شود، آمید نوع اول در حدود ۱۶۵۰ و آمید نوع دوم در حدود ۱۵۴۰ و C-H خمشی) در طیف عبوری به‌روش طیف‌سنجی FTIR در بست‌های پروتئینی. از بالا به پایین - کازئین - سریشم - سفیده تخم‌مرغ - زرده تخم‌مرغ (Newman, 2002)

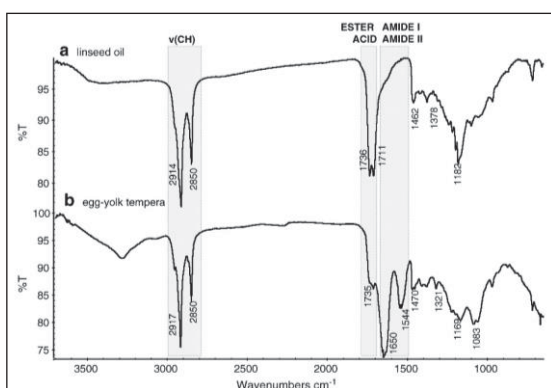
طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک (NIR) نیز در شناسایی بست‌های نقاشی به کار رفته است (Jurado-Lopez et al. 2004).

برای بررسی کارایی روش DRIFT در شناسایی بست‌های نقاشی محققان چند نوع رنگدانه آبی را با بست‌های سریشمی در نمونه‌سازی به کار گرفته‌اند (Navas et al. 2008). در نتیجه‌گیری عنوان شده که این روش میزان نمونه بسیار اندکی (یک پنجم میزان لازم برای FTIR) نیاز دارد. اما نتایج DRIFT و T-FTIR در مورد بست حیوانی به طور کامل یکسان نبودند. برای مثال پیک آمید نوع اول و دوم در بررسی با DRIFT (در حضور اسمالت و لاجورد) شناخته نمی‌شود و DRIFT بیشتر با آنالیز رنگدانه‌ها چه در حالت خالص و چه در حالت مخلوط با بست جوابگو است.

در کاربرد ATR نیز آنالیز بدون تخریب و بدون مرحله آماده سازی بر روی نمونه جامد و مایع قابل انجام است. در این روش شعاع مادون قرمز از یک چگالنده^{۲۲} می‌گذرد تا قطر آن کاهش یابد و بر نقطه‌ای متمرکز شود. سپس از کریستال ATR (معمولاً از جنس الماس، سلنید روی و یا ژرمانیوم) می‌گذرد و درون کریستال بازتاب می‌یابد و بر سطح نمونه می‌خورد. این پرتو موج ناپایداری تولید می‌کند که در حد چند میکرومتر

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۷۳)

درون نمونه نفوذ می‌کند (Artioli, 2010). این روش در یکی از مقالات از نمونه‌های رنگدانه و بست روغنی با قدمت ۱۰ سال برای بررسی برهمکنش رنگ و بست استفاده شده است (Mazzeo et al, 2008) (تصویر ۴) لرنر در مقاله‌اش کارایی این روش در مورد شناسایی بست و غلبه بر تداخل رنگدانه و پرکننده‌های مدرن را بررسی می‌کند که یکی از اولین بررسی‌های این روش در منابع هنری است (Learner, 1998).



تصویر ۴. طیف عبوری به روش طیف‌سنجی ATR-FTIR از فیلم بست روغن بزرک (بالا) و زرده تخم‌مرغ (پایین) با قدمت ده‌سال که محل ظهور گروه‌های عاملی تعیین‌کننده در آن مشخص شده (Mazzeo et al, 2008).

روش FORS نیز به‌عنوان روشی غیرتخریبی در محدوده مادون قرمز نزدیک و میانه برای مطالعه سطح نقاشی‌ها به کار رفته که مزیت آن تعیین مکان ترکیب در جای خود روی نمونه است (Domenech-Carbo 2008). این روش در بررسی نحوه پخش مولکول‌های آلی و رنگدانه‌ها در یک بخش از مقطع یا سطح اثر بسیار کارآمد است. به کارگیری روش IR-PAS نیز در شناخت مواد هنری آزموده شده است (Liritzis & Polychroniadou, 2007). اما در این مقاله هیچ ارزیابی از کارایی این روش ارائه نشده است.

شناسایی یک بست آلی در FTIR معمولاً با مطابقت دادن طیف یک ترکیب معلوم با طیف مجهول قابل انجام است. این کار از آن جهت پیچیده است که برخی از رنگدانه‌ها نیز دارای پیوندهایی هستند که در ناحیه مادون قرمز میانی جذب دارند.

(۱۷۴) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

شناسایی بست در چنین نمونه‌هایی با مشاهده بخش‌هایی از طیف صورت می‌گیرد که هیچ تداخلی از جذب مربوط به رنگدانه‌ها در آن بخش رخ نداده باشد. به دلیل مشکلات شناسایی با این روش همیشه طیف‌سنجی مادون قرمز به عنوان روشی تکمیلی در کنار روش‌های دیگر شناسایی به کار گرفته می‌شود. متأسفانه، طیف مادون قرمز همیشه اطلاعات مفیدی از لایه‌های قرارگرفته بر روی هم فراهم نمی‌کند اگرچه سریع‌ترین روش برای تعیین دسته‌بندی مواد آلی است. یک محدودیت دیگر در این مورد آن است که انواع خاصی از بست‌ها (در یک گروه) می‌توانند طیف‌های کاملاً مشابهی ایجاد کنند. انواع گوناگون پروتئین‌ها دارای الگوی یکسانی از پیوندهای شیمیایی اصلی هستند (اعداد مربوط به این پیوندها نیز مشابه است) و بنابراین، طیف مادون قرمز این مواد به یکدیگر بسیار شبیه است (Newman 2002).

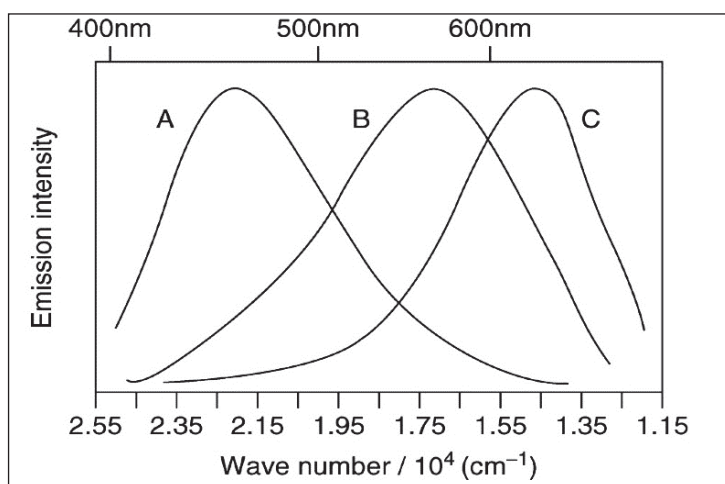
۱-۲-۲- طیف‌سنجی در محدوده مرئی- ماورای بنفش

طیف‌سنج‌های نوری UV-VIS با جذب در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر (ماورای بنفش) و ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر (مرئی) کار می‌کنند. انرژی مرتبط با این محدوده‌ها توان ارتقای الکترون‌ها مدارهای بیرون مولکول‌ها از مدار خود به مدار بالاتر را دارد (Stuart 2007). اگرچه استفاده از طیف‌سنجی UV-vis برای ترکیبات آلی همچون رنگینه‌ها به سال ۱۸۸۹ میلادی باز می‌گردد، کاربرد آن در شناسایی بست‌ها و پوشش‌دهنده‌ها به دلیل خاص نبودن طیفی که این مواد دارند، بسیار محدود بوده است.

اما با توسعه تکنیک طیف‌سنجی فوتولومینسانس برای آنالیز مواد، این روش بیشتر به کار گرفته شد. طیف‌سنج‌های معمول فلورسانس که با لامپ تخلیه جیوه کار می‌کنند، برای آنالیز ویژگی‌های لومینسانس رزین‌های طبیعی و روغن بزرک، چه به صورت خالص و چه در کنار رنگدانه‌ها به کار رفته‌اند (Domenech-Carbo 2008). لارسون و دیگران نخستین تلاش‌ها را در به‌کارگیری طیف‌سنجی فوتولومینسانس برای شناخت انواع بست‌ها انجام دادند (Larson et al 1991) (تصویر ۵). در این پژوهش مخلوط انواع بست‌ها با هم و نیز با رنگدانه‌ها آزموده و اطلاعاتی از طیف این ترکیبات ارائه شد. در نتیجه مشخص شد که محدوده‌ای به اندازه ۱۰۰ میکرون از رنگ برای دریافت طیف کافی است. مقایسه در بیشتر موارد بر مبنای نقطه ماکزیمم طیف انجام گرفته است.

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۷۵)

مؤلفان همچنین اثر تداخل عواملی چون طول موج پرتو برانگیزاننده، فرسودگی، حرارت، منبع تولید نمونه، وجود رنگدانه‌ها و دیگر مواد تداخل کننده را سنجیده‌اند. این پژوهش هنوز هم مفصل‌ترین بررسی انجام شده برای شناخت بست‌ها با این روش است و نشان می‌دهد که کاربرد طیف‌سنجی فتولومینسانس برای شناخت بست‌ها در مرحله تحقیقاتی باقی مانده است. البته کاربرد این طیف‌سنجی بیشتر بر آسیب‌شناسی متمرکز شده و در بررسی‌های تازه تفاوت شیمیایی مواد بر اثر فرسودگی و همچنین تخمین تفاوت‌ها بر اثر حل شدن ترکیبات مختلف آلی در اثر پاکسازی سطح ورنی آزمون شده‌اند (Domenech-Carbo 2008).



تصویر ۵. طیف لومینسانس بست‌های پروتئینی به روش طیف‌سنجی UV-VIS، A- کازئین B- زرده تخم‌مرغ C- روغن بزرک، بر مبنای عدد موجی و شدت نشر (Larson et al,1991)

۱-۲-۳- طیف‌سنجی رامان

طیف رامان نخستین بار توسط دو فیزیکدان هندی در سال ۱۹۲۸ مورد شناسایی قرار گرفت^{۲۳}. اگرچه این طیف در همان محدوده‌ای از طیف الکترومغناطیس قرار گرفته که مادون قرمز نیز قرار دارد، اما منشأ دقیق این دو طیف از نظر فیزیکی با یکدیگر تفاوت دارد^{۲۴}. (Nakamoto 2009,5).

(۱۷۶) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

طیف‌سنجی رامان امروزه یکی از مهم‌ترین روش‌های طیف‌سنجی است که مقالات مربوط به آن نیز از سال ۱۹۷۳ در ژورنال بین‌المللی طیف‌سنجی رامان^{۲۵} منتشر می‌شود. به دلیل رویکرد غیرتخریبی آزمون‌های فنی جدید، این روش اهمیت بسیاری یافته است و به صورت طیف‌سنجی میکرورامان^{۲۶} در بررسی نقاشی‌ها مرسوم‌تر است. اطلاعات حاصل از طیف‌سنجی با این روش بی‌شبهت با روش طیف‌سنجی مادون قرمز نیست، اما کوچک و قابل حمل بودن ابزارها در این روش باعث شده که در بررسی آثار موزه‌ای و البته بررسی آثار نقاشی دیواری در محل بسیار مورد توجه قرار گیرد^{۲۷} (Smith & Clark 2004). همچنین به دلیل تمرکز باریکه لیزر (معمولاً هلیوم یا نئون) در یک نقطه، شناسایی را می‌توان در مساحتی به کوچکی ۲ میکرومتر مربع انجام داد که این ویژگی نقطه قوتی برای تکنیک رامان در بررسی نقاشی‌ها شده است (Colomban 2005, 195). در این روش بدون از میان رفتن نمونه و انجام جداسازی، بررسی و شناسایی قابل انجام است. قدرت تفکیک طیف‌سنجی رامان از نوع مادون قرمز بیشتر است. مقالات بسیار زیادی در مورد فن‌شناسی نقاشی‌ها با این روش وجود دارد که البته در بیشتر آنها عامل رنگ‌زا شناسایی شده و نه بست. نکته آن است که در این روش ترکیبات پایدارتر رنگ آسان‌تر از ترکیبات فرار و ناپایدار آلی قابل شناسایی هستند. (P. Vandenabeele 2000-261).

نخستین پژوهش بر روی قابلیت استفاده از این روش برای شناسایی مواد آلی آثار هنری در سال ۱۹۹۷ انجام گرفت (Clarke & Cooksey, 1997). این روش دستگاهی با ارائه بیش از پیش ابزار جانبی جدید به سرعت در حال پیشرفت است و در سال ۲۰۰۶ برای شناسایی مواد آلی روی سنگ‌ها و نقاشی‌های کلیسای جامع تورنه به کار رفت (Lepot et al 2006).

اطلس اولیه برای بررسی قابلیت روش مذکور در شناسایی بست‌ها و رزین‌های مورد استفاده در نقاشی در سال ۲۰۰۰ تهیه شد. در این بررسی منبع لیزر با طول موج ۷۸۰ نانومتر و بزرگ‌نمایی لنز تا ۸۰ برابر برای تمرکز بر روی مواد بست استفاده شده است. مواد بست به صورت خالص و تازه مورد آزمون قرار گرفته‌اند و قدرت تفکیک طیف cm^{-1} بوده است (P Vandenabeele 2000-262). البته اطلس مفصل رامان و مادون

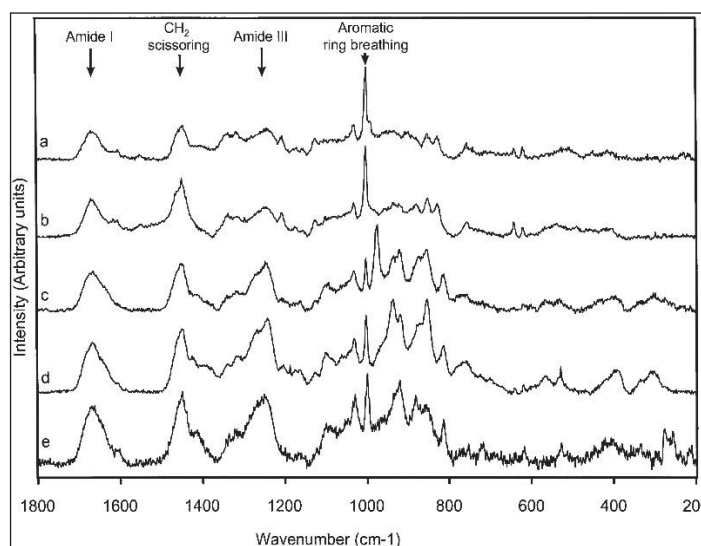
مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۷۷)

قرمز با تمام جزئیات نقاط مشخص کننده پیوندها را سوکراتس در سال ۲۰۰۱ منتشر کرد (Socrates 2004).

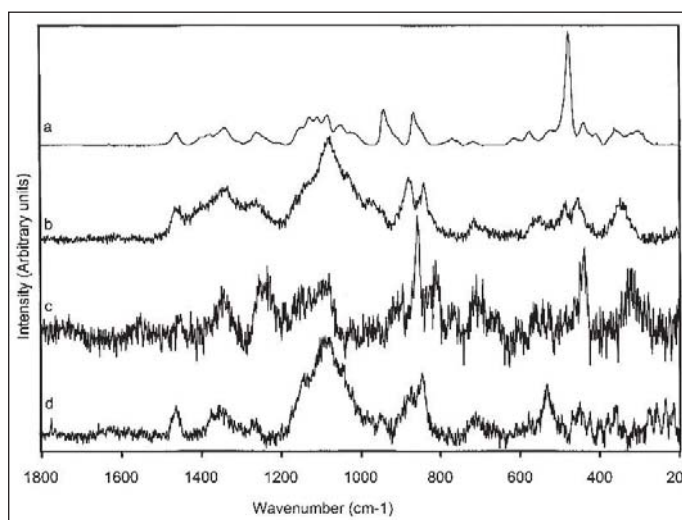
در نتیجه پژوهش بر روی مواد آلی هنری مشخص شده است که طیف‌های به دست آمده از مواد بست در نزدیکی ۳۰۰۰ (برای CH_2) و بین ۹۰۰ تا ۱۵۰۰ (برای CH_2 و CC) دارای محدوده شناسایی هستند که در اغلب رنگدانه‌های طبیعی، طیفی در این ناحیه وجود ندارد. در محدوده ۱۶۰۰ تا ۱۸۰۰ که انتظار می‌رود حلقه آروماتیک و یا پیوند دوگانه میان کربن‌ها ($\text{C}=\text{C}$) یا پیوند دوگانه کربن اکسیژن ($\text{C}=\text{O}$) وجود داشته باشد، عدم وجود هیچ یک از این دو می‌تواند نشان از صمغ یا بست قندی داشته باشد. بیشترین اطلاعات در مورد نمونه‌های بست در محدوده ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ فراهم می‌شود که پیوندهای کربن-کربن و کربن - اکسیژن و آمین ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, NH_2) در آن ظاهر می‌شود (P Vandenabeele 2000, 271). (تصویر ۶-۸).

در این روش انتخاب منبع لیزر برای دستیابی به نتیجه مطلوب اهمیت بسیار دارد. در زمانی که مواد آلی مورد بررسی است، ترجیح با دستگاه‌های FT-Raman است که با لیزر Nd:YAG (۱۰۶۴ نانومتر) در محدوده مادون قرمز نزدیک کار می‌کنند. (Domenech-Carbo 2008). دومنک از دو پیشرفت مهم در ابزار رامن نام می‌برد که در بررسی مواد نقاشی به یاری محققان آمد. در ۱۹۷۹ داملین کورت و دیگران ترکیب کردن یک میکروسکوپ را با طیف‌سنج رامن آزمودند. پیشرفت دیگر را باید به ابداع ابزارهای فیبر نوری نسبت داد که راه استفاده از دستگاه رامن متحرک را در زمینه آثار هنری و حفظ آثار گشود (Domenech-Carbo, 2008). البته ابزارهای رامن قابل حمل در شناسایی مواد آلی به اندازه ابزارهای ثابت در آزمایشگاه کارایی ندارند. در روش میکرورامان امکان آنالیز نمونه‌هایی به اندازه ۵ میکرومتر در ۵ میکرومتر به وجود آمد و نیز اینکه تداخل رنگدانه‌های بخش همسایه با محل آزمون کاهش یابد.

(۱۷۸) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

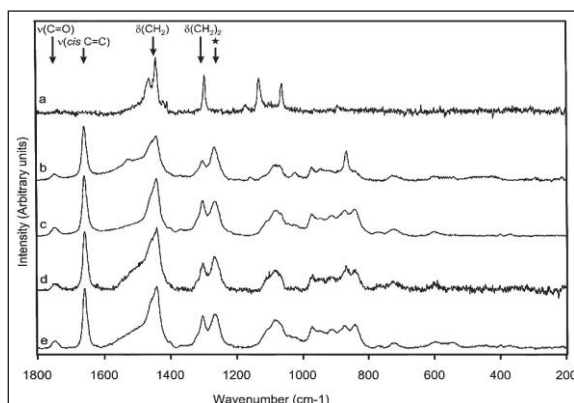


تصویر ۶. طیف رامان بین عدد موجی ۲۰۰ تا ۱۸۰۰ cm^{-1} تهیه شده از بست‌های پروتئینی. نقاط مهم طیف مشخص شده است. (a) آلبوم، (b) کازئین، (c) ژلاتین، (d) ایسین‌گلاس، (e) سریشم ماهی (P. Vandenabeele 2000-262)



تصویر ۷. طیف رامان بین عدد موجی ۲۰۰ تا ۱۸۰۰ cm^{-1} تهیه شده از بست‌های کربوهیدرات. (a) - نشاسته، (b) - صمغ عربی، (c) - کتیرا، (d) - صمغ گیلاس) عدم وجود نشانه‌ای در محدوده ۱۶۰۰ تا ۱۸۰۰ می‌تواند نشان از صمغ یا بست قندی داشته باشد. همچنین بین ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ پیوندهای کربن و اکسیژن ظاهر می‌شود. (P. Vandenabeele, 2000-262)

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۷۹)



تصویر ۸. طیف رامان بین عدد موجی ۲۰۰ تا ۱۸۰۰ cm^{-1} تهیه شده از بست‌های موم و روغن‌های خشک‌شونده. نقاط مهم طیف برای شناسایی مشخص است. (a) - موم زنبور، (b) - روغن بزرک، (c) - روغن خشخاش، (d) - روغن گردو، (e) - روغن آفتابگردان (P Vandenabeele 2000-262)

۴-۲-۱- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته^{۲۸}

طیف‌سنجی (NMR) ابزار کارآمدی برای بررسی ساختار مولکولی مواد در حالت محلول و جامد است. در عمل این نوع طیف‌سنجی با قراردادن نمونه در یک میدان مغناطیسی قوی و تحت تشعشع امواج رادیویی انجام می‌شود. سپس جذب امواج به سبب انتقالاتی که بین سطوح انرژی کوانتایی هسته که تحت میدان مغناطیسی قطبیت یافته اندازه‌گیری می‌شود (Stuart 2007). به مرور زمان ابداع روش NMR دو بعدی گرادانی^{۲۹}، کارایی این روش در شناسایی مواد را افزایش و محدودیت‌های آن را کاهش داد. پردازش تصویری با رزونانس مغناطیس^{۳۰} (MRI) نیز نوعی از کاربرد این روش با کاربرد مرسوم در پزشکی است که به تازگی (با نظر به غیرتخریبی بودن) کاربرد محدودی در بررسی مواد در هنر یافته است (Stuart 2007). مهم‌ترین هسته‌های هدف طیف‌سنجی در مواد آلی کربن و هیدروژن هستند و در عمل فرکانس رادیویی در محدوده ۶۰ تا ۲۲۰ مگاهرتز انرژی لازم برای بررسی هسته را فراهم می‌کنند (Mills&White 2006). این روش در بررسی رنگدانه‌ها و رنگینه‌های نقاشی بیشتر به

(۱۸۰) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

کار گرفته شده ولی پژوهش‌هایی نیز با این ابزار بر روی بست‌های نقاشی وجود دارد که البته بر فرسودگی بست روغنی متمرکز بوده است (Chiantore et al. 2003; Spyros and Anglos 2004). این روش برای شناسایی تمام گونه‌های مواد آلی مورد استفاده به عنوان بست کارایی دارد و روش آماده‌سازی نمونه و سرعت انجام آنالیز بالا است. همچنین به تازگی دستگاه‌های قابل حمل NMR نیز ابداع شده است. اما قدرت تفکیک این روش و حساسیت آن به میزان اندک مواد آلی نسبت به روش‌های کروماتوگرافی پایین است. همچنین توانایی این نوع طیف‌سنجی در تشخیص مواد خاص در ترکیب با مواد دیگر نیز اندک است. همچنین این موضوع که تخصص بالا برای انجام آزمون مورد نیاز است و در دسترس نبودن دستگاه طیف‌سنجی در بسیاری از آزمایشگاه‌های مرتبط با فن‌شناسی مواد هنری، باعث شده تا NMR کاربرد گسترده‌ای در شناخت مواد هنری (و بالطبع بست‌ها) پیدا نکند (Domenech-Carbo 2008).

۱-۲-۵- طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه^{۳۱}

طیف‌سنجی جرمی به طور کلی تکنیکی طراحی شده بر مبنای جداکردن اتم‌ها و مولکول‌های باردار بر اساس جرم‌شان و به طور واضح‌تر میزان نسبت جرم به بار (m/z) است. این تکنیک روشی برای اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های خاص یک عنصر شیمیایی است (Artioli, 2010). اما طیف‌سنجی SIMS ابداع شده در آغاز قرن بیست و یکم، با آنالیز یون‌هایی انجام می‌گیرد که در برهمکنش باریکه یونی (معمولاً از O^+ ، O_2^+ ، Ar^- ، Xe^- ، CS^-) با انرژی در حد کیلو الکترون‌ولت (Kev) بر روی یک نمونه جامد در شرایط خلا پدید می‌آیند (Artioli, 2010). در این حالت اتم‌های سطح نمونه به صورت یون‌های ثانویه از سطح کنده می‌شوند و به واسطه یک میدان مغناطیسی در یک طیف‌سنج متمرکز می‌شوند. این روش به دو صورت انجام می‌گیرد که یک نوع آن SSIMS (استاتیک) برای شناسایی مولکول‌های سطح کاربرد دارد و نوع دوم (دینامیک) برای برش زنی و شناسایی مولکول‌های توده ماده کاربرد دارد (Stuart 2007). این روش پیشرفتی در تکنیک طیف‌سنجی جرمی است که البته در فهرست روش‌های تخریبی

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۸۱)

طبقه‌بندی می‌شود و کاربرد آن تاکنون بیشتر بر رنگدانه‌ها متمرکز بوده است. تعداد اندک مراکز دارای ابزار این نوع پژوهش خود عامل دیگر کم کاربرد بودن آن است. این تکنیک به دلیل حساسیت بالا توان آنالیز مواد در غلظت‌های بسیار پایین و همچنین توان تشخیص تمامی عناصر را نیز دارد. مزیت بزرگ این روش آن است که علاوه بر فراهم ساختن اطلاعات ساختاری مواد، با پردازش تصویری در مورد پراکنش فضایی مواد در لایه‌ها نیز اطلاعات دقیقی فراهم می‌کند (Domenech-Carbo 2008). جامع‌ترین بررسی انجام شده بر کارایی این روش در شناسایی بست‌ها رساله‌ای است از مجموعه پژوهش‌های مرکز آمولف^{۳۲} که این تکنیک را برای مطالعه مقطع نقاشی رنگ روغن به کار گرفته است (Keune 2005). در این تحقیق برهمکنش اسیدهای چرب با رنگدانه‌ها در فرآیند خشک شدن لایه رنگ با نوعی از این تکنیک (طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه زمان پرواز^{۳۳}) بررسی شده است.

نمونه‌سازی برای این نوع طیف‌سنجی چندان مشکل نیست و آزمون به راحتی بر جسم جامد قابل انجام است. سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته و صاف باشد (Stuart 2007). این روش البته برای شناسایی بست‌های نقاشی به کار نرفته و همچنین در مورد بست غیر روغنی استفاده نشده است. آماده‌سازی نمونه با پوشش‌دهی لایه طلا (۲۰ آنگستروم) انجام می‌گیرد. نکته دیگر در مورد این روش لزوم نمونه‌برداری و تخریب نمونه است.

۱-۳- کروماتوگرافی و جداسازی مواد در شناخت بست‌های نقاشی

در علم شیمی دو دسته اصلی روش‌های کروماتوگرافی، نوع گازی^{۳۴} و نوع مایع^{۳۵} است که هرکدام خود انواعی از روش‌ها را دربرمی‌گیرد (شراینر و دیگران ۱۳۸۷، ۵۷۴). امروزه با توسعه شیمی دستگاهی این روش‌ها نیز پیشرفت و پیچیدگی بیشتری یافته‌اند. اولین ردپای استفاده از کروماتوگرافی در کتاب تاریخ طبیعی پلینی^{۳۶} یافت می‌شود که جداکردن رنگ‌ها با استفاده از پاپیروس را توضیح داد (اسمیت و فاینبرگ، ۱۳۶۷: ۵).

(۱۸۲) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

نام این روش از ترکیب دو لغت یونانی کروما (به معنای رنگ) با گرافی (به معنای نوشتن) آمده است. نخستین روش مرسوم کروماتوگرافی در شیمی، روش کاغذی بود که تا پیش از نیمه قرن بیستم اصول آن به طور کامل تدوین شد (اسمیت و فاینبرگ، ۱۳۶۷: ۶). کروماتوگرافی ستونی نیز در اوایل قرن بیستم توجه دانشمندان بیوشیمی را جلب کرد (Streigel & Hill, 1996: 9). اساس کروماتوگرافی این است که یک فاز متحرک^{۳۷} (یا حلال) از روی یک فاز ساکن^{۳۸} عبور می‌کند و در خلال عبور، اجزای مختلف مخلوط ترکیب‌های نمونه آلی بر اساس جذب انتخابی و ترجیحی در فاز متحرک، توسط فاز ساکن از هم جدا می‌شوند (شراینر و دیگران، ۱۳۸۷: ۶۹). تفاوت در نوع فاز ساکن و متحرک، تفاوت عمده در روش‌های کروماتوگرافی را به وجود می‌آورد. انواع این روش از مرسوم‌ترین فنون شناسایی بست هستند که امروزه در فن‌شناسی نقاشی به کار می‌روند.

امروزه کروماتوگرافی گازی (GC) یا مایع (LC) در ترکیب با طیف‌سنجی جرمی (MS) به مرور جای فنون ساده‌تری همچون کروماتوگرافی کاغذی (PC) یا لایه نازک (TLC) را گرفته است. در دهه ۱۹۶۰ میلادی کروماتوگرافی لایه نازک خود جای کروماتوگرافی کاغذی را گرفت (Mills & White 2006). این فنون به خصوص آنها که با طیف‌سنجی ترکیب‌شده‌اند، فنون ممتاز کروماتوگرافی هستند و می‌توانند به تفکیک دقیق‌تر نوع ماده موجود در شیئی دست یابند و توضیح کامل‌تری از فراورده‌های تخریب مواد موجود در نمونه به دست دهند. با این همه در کروماتوگرافی آماده‌سازی نمونه بسیار پیچیده‌تر و وقت‌گیرتر از تکنیک طیف‌سنجی است و بررسی پایش فرآیندهای تخریب در زمانی که باید اندازه‌گیری‌های بیشتر بر روی تعدادی از نمونه‌ها در بازه‌های زمانی انجام شود، مشکل‌تر خواهد بود (Domenech-Carbo 2008). مراحل آماده‌سازی نمونه در این روش چند مرحله دارد که در انواع کروماتوگرافی به کار می‌رود. روش‌ها عبارت‌اند از: هیدرولیز^{۳۹} (تبدیل مواد پلی‌مری پیچیده به اجزای ساده‌تر)، جلوگیری از تداخل مواد و مشتق‌سازی^{۴۰}.

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۸۳)

جدول ۱. مقایسه انواع کروماتوگرافی مایع (Streigel & Hill, 1996:9)			
کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا (HPLC)	کروماتوگرافی کاغذی (PC)	کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)	
روشی بر مبنای ستون بسته نمونه به مایع متحرک مبدل می‌شود. انواع ستون‌ها وجود دارد	روش مسطحی که فاز ثابت در آن محدود به کاغذ است.	روش مسطح که در آن انواعی از جاذب‌ها استفاده می‌شوند. انواع گوناگون جاذب‌ها به صورت تجاری در دسترس هستند.	روش
۱ میکروگرم تا ۱۰ میکروگرم	۵۰۰ میکروگرم تا ۱ میلی‌گرم	۵۰۰ میکروگرم تا ۱ میلی‌گرم	اندازه نمونه
ابزارهای تخصصی ویژه و میزان زیاد مواد شیمیایی نیاز دارد که خود باعث بالا رفتن هزینه می‌شود.	هزینه پایین	حداقل مواد و ابزارها استفاده می‌شود و هزینه اندکی دارد	هزینه
تعداد نمونه‌ها به زمان شستشوی هر نمونه بستگی دارد چون در یک لحظه تنها یک نمونه را می‌توان تزریق کرد.	تا ۱۸ نمونه را می‌توان روی یک صفحه ۲۰×۲۰ سانتی‌متر گذاشت.	تا ۷۲ نمونه را می‌توان روی یک صفحه با محفظه افقی گذاشت. در نتیجه تعداد نمونه بیشتر و زمان آنالیز کمتر می‌شود.	سرعت
قدرت تفکیک آن از انواع دیگر بیشتر است.	قدرت تفکیک پایینی دارد.	بیش از کروماتوگرافی کاغذی و پایین‌تر یا مشابه HPLC بسته به سیستم به کاررفته است.	قدرت تفکیک
به دلیل استفاده از آشکارساز یونش شعله (FID) حساسیت این روش بالا است.	حساسیت آن از HPLC و در برخی موارد از نوع کاغذی پایین‌تر است.	حساسیت آن از HPLC پایین‌تر است.	حساسیت

۱-۳-۱- کروماتوگرافی لایه نازک^{۴۱}

سابقه کروماتوگرافی لایه نازک به سال ۱۹۳۸ برمی‌گردد که با نشانیدن لایه‌ای جاذب بر روی لام شیشه‌ای آغاز شد (Streigel & Hill 1996:9). امروزه استفاده از صفحات آماده آلومینیومی یا پلاستیکی مرسوم شده و تجربه کردن انواع روش‌ها با کروماتوگرافی

(۱۸۴) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

لایه نازک ادامه دارد^{۴۲}. این روش تا امروز با آزمودن انواع مواد برای لایه‌نشانی و ترکیب کردن روش پایه با طیف‌سنجی و روش‌های دستگاهی توسعه یافته است^{۴۳}.

در روش لایه نازک جداسازی و شناسایی مواد شیمیایی با حرکت حلال بر روی لایه نازکی از جاذب مناسب انجام می‌گیرد (اسمیت و فاینبرگ ۱۳۶۷، ۱۶۷). شیمیدانان کروماتوگرافی لایه نازک را سریع‌ترین، آسان‌ترین و معمول‌ترین روش برای تشخیص درجه خلوص و ماهیت ترکیب‌های آلی می‌دانند که در آن فاز ساکن ماده‌ای جاذب (بیشتر سیلیکاژل^{۴۴}) است که روی صفحه‌ای (از شیشه، پلاستیک یا آلومینیم) قرار می‌گیرد (شراینر و دیگران، ۱۳۸۷: ۷۱).

الف- فاز ساکن: سیلیکاژل، خاک دیاتومه^{۴۵} و اکسید آلومینیم از انواع مواد جاذب هستند که بر روی صفحات کروماتوگرافی به عنوان فاز ساکن یا جاذب^{۴۶} به کار می‌روند (Jork et al 1990. 42).

ب- فاز متحرک: انتقال اجزا روی صفحه توسط فاز متحرک انجام می‌شود. قدرت انتقال یا شویندگی فاز متحرک با قطبیت آن ارتباط دارد. هیدروکربن‌ها، ترکیبات هالوژنه، اترها، استرها، کتون‌ها و الکل‌ها به ترتیب به ترتیب دارای قدرت انتقال بیشتری هستند. آب در این روش به ندرت به کار می‌رود چون باعث کنده شدن فاز ساکن از صفحه می‌شود (اسمیت، ۱۳۹۱: ۲۳۵). مهم‌ترین نکته در مورد فاز متحرک امکان پخش مناسب ماده مورد آزمون در این مایع است. اگر ماده مورد آزمون به شدت قطبی است، باید فاز متحرک بتواند به شدت با صفحه اتصال برقرار کند و بالا برود. برای مثال گالاکتوز قطبی در یک حلال غیرقطبی همچون بنزن تمایل دارد روی صفحه بماند و حرکت نکند. ترکیب به شدت قطبی استونیتریل و آب این قند را از روی صفحه جدا می‌کند و حرکت آن را تسهیل می‌کند (Streigel & Hill 1996.29). البته میزان سمیت و فرار بودن نیز از عوامل دیگر انتخاب حلال است. نکته دیگری که در منابع به آن اشاره شده، وجود ناخالصی در فاز متحرک است که به شدت بر جداسازی گزینشی و تکرار پذیری آزمون تأثیر می‌گذارد. افزودن مقدار اندکی آمونیاک یا اسید استیک در فاز متحرک، از دنباله دار شدن لکه‌ها جلوگیری می‌کند (اسمیت ۱۳۹۱، ۲۳۵).

ج- آشکارساز: تشخیص محل لکه‌های حاصل از اجزای نمونه بر روی صفحه، نیاز به ماده‌ای رنگزا (در اصطلاح آشکارساز یا معرف) دارد که برای هر گروه مواد بست متفاوت

مروری بر روش های آنالیز بست در نقاشی (۱۸۵)

است. امروزه آشکارسازهای بسیاری وجود دارند که به طور تخصصی اجزای ترکیبات را شناسایی می کنند. آشکارسازهای کروماتوگرافی لایه نازک را به دو دسته عمومی و تخصصی تقسیم می کنند که آشکارسازهای عمومی برای تشخیص اولیه یک ترکیب مجهول قابل استفاده اند و آشکارسازهای تخصصی برای شناخت جداگانه هر یک از اجزا در مرحله پیشرفته تر شناسایی به کار می روند (Jork et al 1990, 4). اسمیت از اسید سولفوریک غلیظ و نیز از بخار ید به عنوان آشکارساز کلی برای همه مواد آلی نام می برد (اسمیت ۱۳۹۱, ۲۳۷).

این روش در شناسایی بست های نقاشی سابقه ای به این قدمت ندارد و از ۱۹۷۰ پیرامون کاربرد آن برای شناسایی نمونه بست های نقاشی مقاله نوشته شده است (Streigel & Hill 1996, 79-80). در ۱۹۸۶ ال.ام. کلایئر^{۴۷} مقاله ای با نام آزمون بست ها، ورنی ها و چسب ها را منتشر نمود و در جدولی انواع کاربردهای این روش در شناسایی نمونه های هنری را توضیح داد^{۴۸}. بین سال های ۱۹۸۹ تا ۱۹۹۲ این روش در موسسه گتی برای شناسایی بست دیوارنگاره های مقابر مصری با موفقیت به کار گرفته شد. در این پروژه دقت آنالیز به حدی بود که نشان داد صمغ عربی به کاررفته در نقاشی مقابر از کدام محدوده جغرافیایی شمال افریقا به دست آمده است (Stulik et al 1993). همچنین در ۱۹۹۵ در مقاله ای کاربرد این روش برای شناخت صمغ های گیاهی مورد توجه قرار گرفت (Joshi & Kharbade 1995). سرانجام موسسه گتی جامع ترین منبع پیرامون این روش در شناخت بست های نقاشی را در سال ۱۹۹۶ منتشر کرد^{۴۹}. در این کتاب علاوه بر مرور پیشینه این روش، شناخت انواع بست های کربوهیدراتی، پروتئینی، موم و رزین بررسی شده است. سال ۲۰۰۹ برای تشخیص بست موم در نمونه های تاریخی (Rezic 2009) و همچنین در مورد شناسایی بست نقاشی روی چوب در یک نمونه مربوط به قرن هفدهم به کار رفته است (Grga 2011). در نمونه های بست مربوط به ایران، این روش تنها در یک مورد به کار رفته و وجود سریشم در لایه چینی های دوره صفوی اصفهان اثبات شده است (هلاکویی و دیگران، ۱۳۸۷).

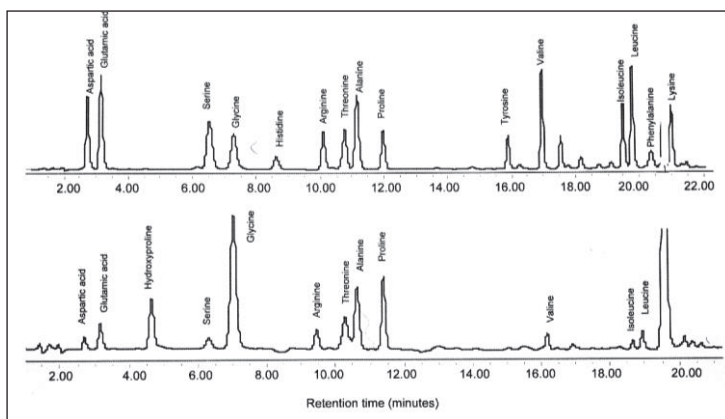
(۱۸۶) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

گاهی رنگ ترکیبات پس از ظهور با هم متفاوت است که خود عامل شناسایی می‌شود. اما در تئوری این روش از کمیتی به نام ضریب بازداري یا R_f نام می‌برند که برای هر ترکیب قابل محاسبه است و مبنای اصلی شناخت اجزای جدا شده است. این کمیت از نسبت فاصله‌ای که ترکیب بر روی صفحه طی کرده به میزانی که حلال به طور کلی طی کرده، به دست می‌آید. در تصویر ۲ جزئیات محاسبه به صورت مثال آمده است. (اسمیت و فاینبرگ، ۱۳۶۷: ۱۹۲). همچنین می‌توان ترکیبات پیچیده‌تر را با انجام کروماتوگرافی دو بعدی^{۵۰} با تعویض حلال در مرحله دوم از یکدیگر جدا کرد. در این روش با چرخاندن صفحه به اندازه ۹۰ درجه می‌توان جداسازی را در ترکیباتی که یک مرحله جداسازی اولیه را گذرانده‌اند، به صورت جزئی‌تر انجام داد. همچنین در برخی موارد بدون چرخاندن صفحه ترکیبات پیچیده را با خشک کردن کروماتوگرام و قرار دادن در حلالی دیگر در همان جهت جدا می‌کنند (Fried 2003).

همچنین روش TLC همچنین برای تشخیص موم‌ها، روغن‌ها و زرده تخم‌مرغ نیز به کار رفته، اما نتایج چندان راضی‌کننده‌ای در مورد روغن و زرده به دست نیامده است. نکته دیگر آن است که با همه پیشرفت‌های این روش، استفاده از آن در شناسایی رزین‌های ترپنوئید با مانعی جدی روبرو است که به سبب وجود انواع فرآورده‌های اکسیداسیون و مواد پلی‌مریزه در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد (Domenech-Carbo 2008). کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا، نوعی از کروماتوگرافی ستونی است که اولین بار در دهه ۱۹۸۰ برای شناخت مواد هنری به کار گرفته شد. این روش بیشتر برای شناسایی رنگینه‌ها و بست‌های پروتئینی کاربرد داشته و البته تلاش‌هایی برای شناسایی رزین‌های ترپنوئید و روغن‌های خشک‌شونده نیز با آن انجام شده است. اصول کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا به طور خلاصه به این صورت است: برای آنالیز نمونه پروتئین با این روش نخست باید هر نمونه با روش شیمیایی (واکنش با اسید در فاز بخار) به اجزای تشکیل دهنده‌اش تقسیم شود. خود آمینو اسیدها را نیز نمی‌توان به‌طور مستقیم شناسایی کرد و باید با ماده شیمیایی دیگری مشتق‌گیری کرد تا قابل آنالیز

مروری بر روش های آنالیز بست در نقاشی (۱۸۷)

باشد. در مرحله بعد میزان اندکی از محلول مشتق گیری شده آمینو اسیدها به داخل ستون تزریق می شود. در ستون اسیدهای آمینه با سرعت های مختلفی حرکت می کنند. دتکتور دستگاه میزان هر اسید آمینه که از ستون می گذرد را اندازه می گیرد. نتیجه ای که از دستگاه بیرون می آید به صورت موج حاصل از دتکتور نشان داده می شود که به نسبت زمان ثبت می شود (این تناسب را زمان بازداری^{۵۱} می نامند). اندازه سیگنال به دست آمده به میزان آن ترکیبی بسته است که سیگنال را پدید می آورد (Newman 2002).



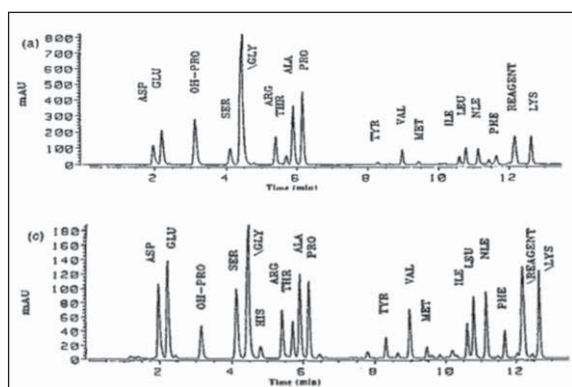
تصویر ۹. کروماتوگرام HPLC دو نمونه شاهد بست های پروتئینی (بالا: سفیده تخم مرغ، پایین: سریشم حیوانی). اسیدهای آمینه در این آزمون به صورت مشتق گیری شده با فنیل تیوکربانیل (PTC) آنالیز شده اند. محور عمودی به صورت جذب در ۲۵۴ نانومتر ارائه شده که برای نمود بهتر کل کروماتوگرام به یک نسبت بزرگ شده است (Newman 2002).

این روش به دلیل وجود انواع ستون ها، ترکیب متنوع حلال ها و آشکارسازها کارایی و سازگاری بسیاری با نیازهای شناسایی مواد در آثار هنری داشته است. خلوص ماده حلال یا فاز متحرکی که در این روش استفاده می شود، بسیار اهمیت دارد. ستون استاندارد این نوع کروماتوگرافی (C18) قابلیت شناسایی مواد پروتئینی در اندازه های ۳۷ نانوگرم تا ۴,۵ میکروگرم را فراهم می کند. همچنین در این روش نمونه را می توان پس از آنالیز دوباره جمع آوری و برای شناسایی با روش دیگری استفاده کرد (Halpine 1999).

(۱۸۸) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

پیشرفت‌های تازه در تشخیص بست‌ها و مواد پوشش‌دهنده با استفاده از HPLC، بیشتر با کاربرد تکنیک ستون فاز معکوس^{۵۲} و شویش گرادیانی^{۵۳} مرتبط است که این روش را سریع‌تر، کاراتر و حساس‌تر از روش معمول کروماتوگرافی تبادل یونی می‌سازد. همچنین به‌کارگیری اسپکتروفتومتر UV-Vis (آشکارساز فوتودیود ردیفی^{۵۴}) و اسپکتروفلوریمتر به عنوان آشکارساز و پیشرفت در فنون هیدرولیز خاص و مشتق‌سازی قبل و بعد از تزریق به ستون در مجموع باعث بهتر شدن نتایج حاصل از آزمایش مواد آلی با این روش بوده است (Domenech-Carbo 2008). نکته دیگر ترکیب کروماتوگرافی مایع با طیف‌بینی جرمی (LC-MS) است که البته به دلیل هزینه‌بر بودن روش تاکنون در مورد مواد هنری استفاده گسترده‌ای نیافته است (Halpine 1999). تکنیک HPLC برای آنالیز بست‌های روغنی در نقاشی‌ها نیز به کار رفته اما شناسایی این دسته از بست‌ها هنوز در مرحله تحقیقاتی است و ترکیب این روش با روش‌های دیگر برای شناسایی به کار رفته است. پری-ویسنته و دیگران روش HPLC UV-Vis را برای شناسایی روغن‌های خشک‌شونده در بست‌های نقاشی به کار گرفته‌اند. (Peris- vicente et al 2004).

در تصویر زیر نمونه‌هایی از کروماتوگرام شاهد برای بست‌های پروتئینی ارائه شده است.^{۵۵}



تصویر ۱۰. کروماتوگرام HPLC دو نمونه شاهد بست‌های پروتئینی (بالا: زرده تخم‌مرغ روی بستر جسو، پایین: زرده تخم‌مرغ مخلوط با سریشم حیوانی^{۱/۱}). اسیدهای آمینه در این آزمون پس از استخراج بست از لایه رنگ و هیدرولیز بخار اسیدی به صورت مشتق‌گیری شده با فنیل ایزوتیوسیانات (PITC) آنالیز شده‌اند. آنالیز با ستون P18 و پایش ستون در ۲۵۴ نانومتر انجام شده است. برای علائم اختصاری آمینواسیدها به بخش ۲-۱-۳ نگاه کنید (Halpine.1999).

۱-۳-۳- کروماتوگرافی گازی

کروماتوگرافی گازی در ترکیب با روش‌های شیمی‌تر از اولین روش‌های دستگاهی به کارگرفته شده در شناخت روغن‌ها در نقاشی بوده که از سال‌های دهه ۱۹۶۰ استفاده آن آغاز گردید. در این نوع کروماتوگرافی نیز فاز ساکن در یک ستون قرار دارد و معمولاً فاز متحرک گاز بی‌اثری است که با فشار کنترل شده از این ستون می‌گذرد. فاز ساکن لزوماً باید ماده‌ای با نقطه جوش بسیار بالا باشد که بر اثر عبور بخار گاز فاز متحرک از میان نرود. صدها ماده مختلف به این منظور به کار رفته اما به طور کلی این مواد به دو دسته کلی قطبی و غیر قطبی تقسیم می‌شوند. مهم‌ترین نوع ستون‌های قطبی پلی‌استرهای با وزن مولکولی بالا و مهم‌ترین انواع غیرقطبی پلی‌مرهای سیلیکونی هستند (Mills & White 2006). اولین بار میلز با این روش سه نوع روغن (روغن بزرک، گردو و خشخاش) را به عنوان بست در نقاشی‌های غربی شناسایی کرد (Mills 1966). سپس ریموند وایت و جان میلز در نشنال گالری لندن پژوهش‌هایی را در مورد شناسایی بست با همین روش انجام دادند. چند سال بعد نتیجه این بررسی بر روی بیش از چهل تابلوی نقاشی منتشر شد و کارآیی کروماتوگرافی گازی در شناسایی بست این نمونه‌ها اثبات گردید (Mills & White 1976). در مطالعاتی که در طول سالهای ۱۹۷۷ تا ۱۹۸۹ ادامه یافت، بست‌های روغنی، تخم‌مرغی و قیر و حتی روغن‌های مختلف از هم شناسایی شدند. میلز و وایت در مواردی بست‌های ترکیبی روغن و تخم‌مرغی را نیز شناسایی کرده‌اند. این پژوهش‌ها در دهه هشتاد به عنوان بخش ثابت مجله نشنال گالری منتشر می‌شدند.^{۵۶}

در دهه ۱۹۶۰ میلادی این روش در ترکیب با طیف‌سنجی جرمی برای شناسایی اجزای گازی جدا شده از نمونه به صورت روش کروماتوگرافی گاز-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) در آمد. در این روش منبع تغذیه یون‌های مورد بررسی طیف‌سنج جرمی مستقیماً از بخار نمونه جداسازی شده پر می‌شود (Artioli 2010). در واقع آشکارساز این نوع کروماتوگرافی دستگاه طیف‌سنج جرمی است. پس از این شیلینگ کروماتوگرافی گازی را برای تعیین دقیق‌تر ترکیبات موجود در روغن‌های به کار رفته در فیلم‌های رنگ استفاده کرد (Schilling 1996,1997) کروماتوگرافی گازی را همچنین

(۱۹۰) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

کولر برای شناسایی ترکیبات آلی به صورت نیمه کمی در نمونه‌های رنگ که در مقایسه با نقاشی‌های دورر و تین‌تورتو به صورت مصنوعی پیرسازی شده بودند، به کار گرفت (Koller 1986,1995). اگرچه در همه این روش‌ها فرآیند آماده‌سازی نمونه و نمونه‌برداری از مشکلات عمده است که پژوهشگران را به سوی روش‌های تازه سوق می‌دهد. در سال‌های ۱۹۸۶ تا ۱۹۹۲ بخش مرمت مؤسسه گتی، پروژه مرمت دیوارنگاره‌های مقبره نفرتاری در مصر را بر عهده گرفت و چند سال بعد کتابی در این مورد منتشر کرد (Corzo & Afshar 1993). در سال ۲۰۰۳ کروماتوگرافی گازی GC-MS برای شناسایی بست در نقاشی دیواری کلیسایی از قرن شانزدهم در شهر پارمای ایتالیا به کار گرفته شد که وجود پلی‌ساکارید در بست را مشخص کرد (Bersani et al 2004). والانس و دیگران برای تهیه مرجعی جهت شناسایی بست‌های کربوهیدرات آزمون را بر روی نمونه‌ها شاهد انجام دادند (Vallance et al 1998). کروماتوگرافی گاز پیرولیز همراه با طیف‌سنجی جرمی (Py-GC/MS) ^{۵۷} روشی است که برای آنالیز ترکیبات پیچیده با وزن مولکولی بالا و قطبی به کار می‌رود. آنالیز با قرار دادن نمونه رنگ به طور مستقیم در حرارت بالا و تزریق گاز حاصل در ستون کروماتوگرافی و سپس آشکارسازی در طیف‌سنج انجام می‌گیرد. بر اثر حرارت نمونه به اجزای قابل آنالیز تبدیل می‌شود (Stuart 2007). در یکی از مقالات این روش برای آنالیز نمونه‌های صمغ به کاررفته در آثار هنری استفاده شده است. (Derrick & Stulik 1990). در یک بررسی کارایی این روش در شناسایی بست پروتئینی نقاشی‌های تمپرا با آزمون نمونه‌های شاهد سنجیده شده است (Chiavari et al 1998). در این بررسی نمونه‌ها با رنگدانه‌های مختلف ساخته شده و سرعت خروج مواد در اثر حرارت مبنای آزمون قرار گرفته است. در یک بررسی دیگر اجزای مرکب تاریخی (از جمله بست) با این روش شناسایی شده است (Keyehan and Giulianelli 2006). در بررسی بست نقاشی‌های دیواری با قدمت بیش از ۱۵۰۰ سال این روش به کار رفته است (wei et al 2011) در این بررسی حدود ۰/۲ میلی گرم نمونه پیرولیز شده و بخار حاصل به دستگاه GC/MS تزریق شده است.

۱-۳-۳-۱- آماده‌سازی نمونه در کروماتوگرافی گاز

نمونه‌سازی در کروماتوگرافی گاز (و البته مایع) مهم‌ترین مرحله آزمون برای رسیدن به نتیجه مطلوب است. این مرحله معمولاً با پیچیدگی زیادی همراه است و همان‌گونه که گفته شد، روش‌های مختلفی دارد.

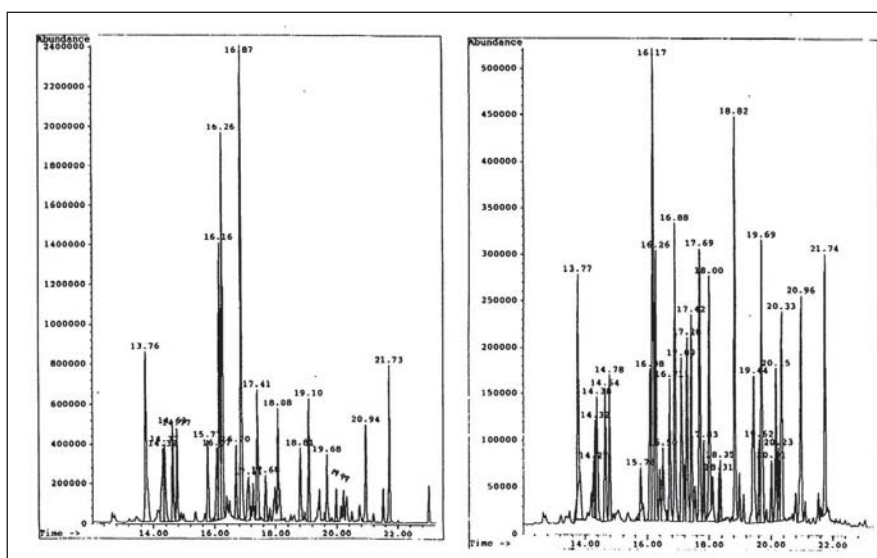
الف- یکی از روش‌های آماده‌سازی هیدرولیز است. این روش برای آزاد کردن اجزای ساختمانی مواد پلیمری تشکیل دهنده بست‌ها انجام می‌گیرد و از نظر شیمی چند روش متفاوت دارد. هیدرولیز اسیدی مرسوم‌ترین نوع آن است که بر مبنای ترکیب هدف، نوع اسید، دمای هیدرولیز و زمان انجام هیدرولیز متفاوت خواهد بود. در منابع برای هیدرولیز اسیدی پروتئین‌ها استفاده از محلول ۱/۱ حجمی اسید هیدروکلریک ۶ مولار (یا غلیظ) و حرارت‌دهی نمونه تا دمای ۱۰۵ تا ۱۱۰ سانتی‌گراد در طول زمان ۲۴ ساعت پیشنهاد شده است. اگرچه مدت زمان کوتاه‌تر ۳۰ دقیقه و ۵ ساعت نیز به کار رفته است. هیدرولیز در محیط گاز بی‌اثر، خلا، در محیط آرگون یا نیتروژن انجام می‌شود. هیدرولیز اسیدی به حالت بخار در مایکروویو در محیط گاز بی‌اثر در کمتر از یک ساعت قابل اجرا است که اکسیداسیون یا تخریب آمینو اسیدها به دلیل زمان زیاد واکنش در روش‌های دیگر را به همراه ندارد. همین شرایط هیدرولیز در مورد نمونه‌های مخلوط روغن خشک‌شونده و پروتئین نیز موفق بوده است (Domenech-Carbo 2008). برای هیدرولیز پلی‌ساکاریدها، اسید تری‌فلورواستیک (TFA) پیشنهاد شده که به لحاظ فرار بودن و خروج آسان از ساختار نسبت به اسیدهای معدنی برتری دارد. ادامه واکنش در سه ساعت در دمای ۱۱۰ درجه با محلول دو مولار این اسید بهترین نتیجه در آزادسازی مونو ساکاریدها را داشته است^{۵۸} (Domenech-Carbo 2008). از روش‌های دیگر هیدرولیز استفاده از آنزیم به جای اسید^{۵۹} است.

ب- استخراج مواد بست از ساختار معدنی نیز یکی از روش‌های آماده‌سازی نمونه است. مواد پروتئینی با آب یا به نحو موثرتری با محلول NaOH در آب، جداسازی می‌شوند. استخراج با آمونیاک نیز نتایج خوبی داشته است. روش دیگری به تازگی برای نمونه‌های حاوی رنگدانه مسی انجام شده که شامل مرحله افزودن محلول TFA (۵۰٪ استونیتریل در آب) به نمونه استخراج شده است.

ج- مشتق‌سازی روشی دیگر برای جداسازی اولیه مواد و آماده‌سازی نمونه است. مشتق‌سازی برای ترکیباتی انجام می‌گیرد که پایداری حرارتی، قطبیت یا فرار نبودن آنها مانع تجزیه مستقیم‌شان است. مواد مورد بررسی در ترکیب بست‌ها (گروه عاملی هیدروکسیل، اسید کربوکسیلیک و آمینو اسید) جزو ترکیباتی هستند که نیاز به مشتق‌سازی دارند. واکنشگر مشتق‌ساز در هر مورد باید به طور اختصاصی با گروه

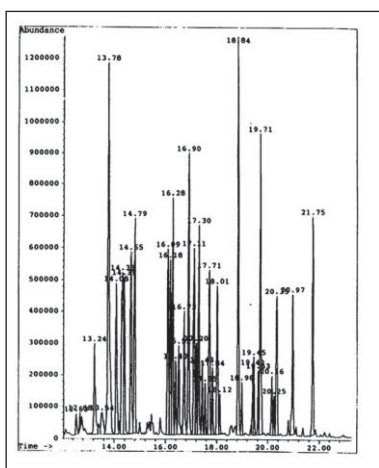
(۱۹۲) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

عاملی مورد نظر واکنش دهد و باعث واپاشیدگی بقیه اجزای ترکیب نشود (اسمیت، ۱۳۹۱). برای مشتق‌سازی از کربوهیدرات‌ها، اسیدهای آمینه و اسیدهای کربوکسیلیک، انواع ترکیبات واکنش‌گر استفاده می‌شوند اما مرسوم‌ترین آنها که در آنالیز نمونه‌های هنری به کار رفته، ترکیبات سیلیله‌کننده^{۶۰} است (Vallance et al. 1998; Newman 2002 Pitthard; et al, 2006). در واکنش با این مواد گروه‌های هیدروکسیل به تری متیل سیلیل (TMS) تبدیل می‌شوند که دارای پایداری حرارتی و فراریت مناسب برای تجزیه هستند^{۶۱} (اسمیت ۱۳۹۱). متیله کردن روش دیگری برای مشتق‌سازی از ترکیبات آلی است که در شناسایی پروتئین‌ها به کار می‌رود (Colombini 2003).

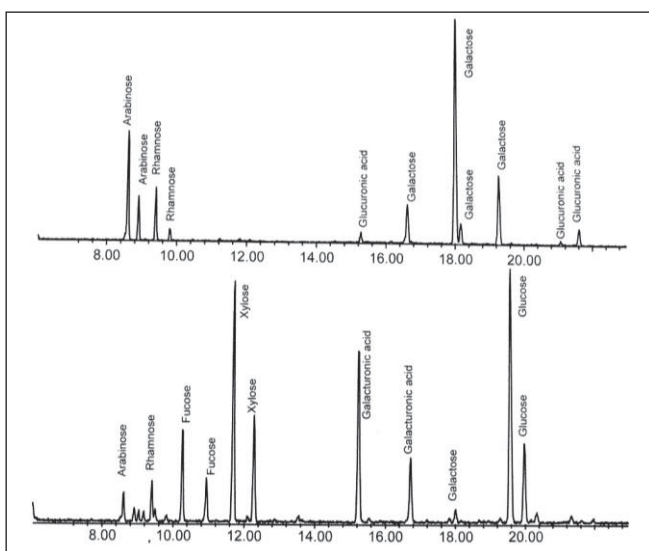


تصویر ۱۱. کروماتوگرام GC-MS دو نمونه شاهد بست‌های کربوهیدرات پیرسازی شده (از راست: صمغ گیلاس، کتیرا). نمونه‌سازی با حرارت دادن هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد با تری فلورو استیک اسید و مشتق‌سازی با پیریدین، هگزامتیل دی سیلان (Hexamethyldisilazane) و تری فلورو استیک اسید انجام شده است. شناسایی اجزای جدا شده بر مبنای زمان بازداری هر ترکیب انجام شده است (Vallance et al, 1998).

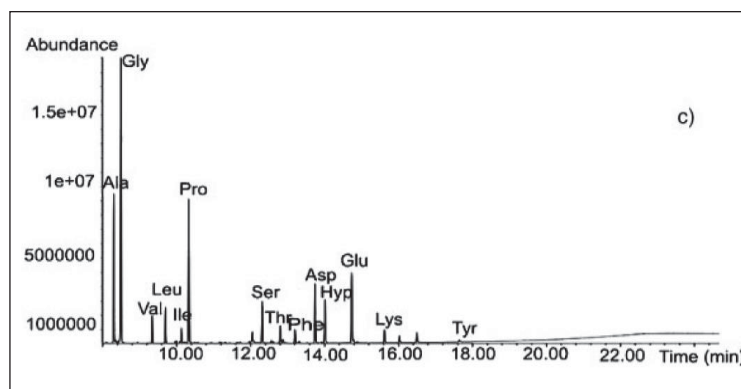
مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۹۳)



تصویر ۱۲. کروماتوگرام GC-MS نمونه شاهد صمغ عربی پیرسازی شده (جزئیات آزمون در زیرنویس تصویر بالا آمده است) (Vallance et al, 1998).



تصویر ۱۳. کروماتوگرام GC-MS دو نمونه شاهد بست‌های کربوهیدرات (بالا: صمغ عربی، پایین: کتیرا). قندهای ساده و اورونیک اسیدها در ترکیب هر نمونه مشخص شده. مشتق‌سازی با متیل گلیکوزید-تری متیل سیلیل انجام شده و هر ترکیب موجود به صورت ۲ یا چند پیک ظاهر شده است. بلندی پیک نشان از فراوانی یونی دارد (Newman 2002).



تصویر ۱۴. کروماتوگرام GC-MS نمونه شاهد سریشم پوست خرگوش، نمونه‌سازی با هیدرولیز اسیدی (۶HCl مولار) و حرارت ۱۰۵ درجه انجام شده است. سپس نمونه با بخار نیتروژن خشک‌شده و دو بار با آب خالص و اتانول حل شده و دوباره خشک‌شده است. مشتق‌سازی از هر نمونه با پیریدین-هیدروکلرید پیریدین و ترکیبات سیلیله کننده (MTBSTFA) و (TBDMCS) در دمای ۶۰ درجه برای یک ساعت انجام شده است (Pitthard et al, 2006).

۱-۴- الکتروفورز مویین^{۶۲}

الکتروفورز یکی از روش‌های جداسازی است که بر مبنای مهاجرت یون‌های موجود در محلول تحت تأثیر جریان الکتریکی انجام می‌شود. این روش از دهه ۱۹۳۰ به خصوص برای جداسازی پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک به کار رفت. در این روش حرکت یون‌ها در زمینه کاغذ، لوله (پر شده از سیلیکاژل یا لوله کوارتز) و یا ژل انجام می‌گیرد. میزان جداسازی به شدت جریان و اندازه‌ی مولکول‌ها بستگی دارد (Stuart 2007). این روش به طور کلی دو نوع دارد؛ الکتروفورز ناحیه‌ای و آزاد^{۶۳}. در نوع آزاد مواد جدا شده پس از قطع جریان الکتریکی در محلول رها می‌شوند، ولی در نوع ناحیه‌ای بر روی یک عامل نگهدارنده قرار می‌گیرد (اسمیت و فاینبرگ ۱۳۶۷). الکتروفورز مویین روش دستگاهی و پیشرفته‌تر بر این مبناست که در دهه‌های اخیر توسعه یافته است و در دو نوع ناحیه‌ای و ژل انجام می‌گیرد. عمده بررسی‌های انجام‌شده با این روش بر روی

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۹۵)

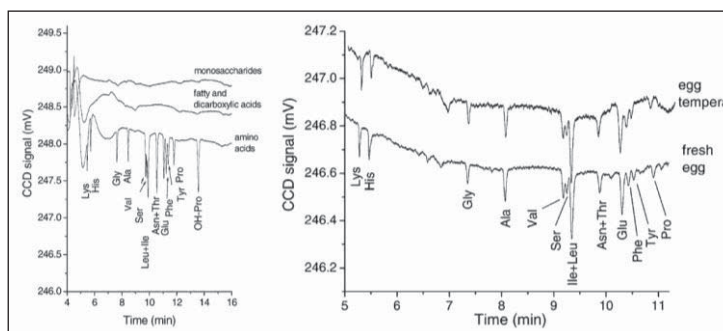
بست‌ها حاصل پژوهش گروهی از دانشمندان دانشگاه و آکادمی هنرهای زیبای وین بوده است.

در بررسی بست‌های پروتئینی (Harisson et al. 2005) هیدرولیز نمونه با اسید هیدروکلریک و حرارت انجام و پس از تبخیر حلال باقی‌مانده مواد بست آنالیز شده است. در این بررسی وجود اسیدهای آمینه در یک مخلوط شاهد تهیه شده از انواع بست‌ها به خوبی شناخته شده است. همچنین آزمون بر روی نمونه تاریخی واقعی نیز موفق بوده و انواع بست تخم‌مرغی، کازئین، سریشم تفکیک شده‌اند. آشکارسازی ترکیبات جداسازی شده با استفاده از تکنیک ^{64}CCD انجام شده است. در این بررسی نیز برای شناسایی اسیدهای آمینه نخست نمونه‌های شاهد اسیدهای آمینه با همین روش آنالیز و جایگاه ظهور هر کدام در الکتروفورگرام مشخص شده است. برای اطمینان از عدم تداخل مواد آلی دیگر، نمونه شاهد روغن‌های خشک شونده و پلی‌ساکاریدها نیز جداگانه آنالیز شده‌اند.

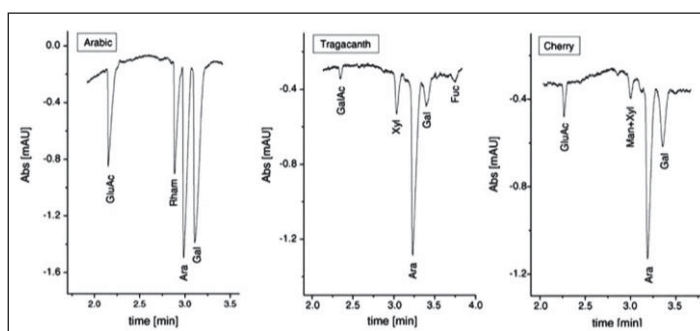
در بررسی بر روی بست‌های پلی‌ساکاریدی (Grossl et al, 2005) هیدرولیز نمونه‌ها (صمغ گیلاس، صمغ عربی و کتیرا) با تری فلورواستیک اسید انجام شده‌است. آشکارسازی در این آزمون با طیف‌سنج UV-VIS انجام شده است. نمونه قندهای ساده نیز به عنوان شاهد در کنار نمونه صمغ‌ها آنالیز شده است. محققان پس از نتیجه‌گیری در مورد تک‌تک صمغ‌ها توان تشخیص این روش را در ترکیب با روغن‌بزرک و کازئین و دو نوع رنگدانه سنجیده‌اند و نتیجه گرفته‌اند که قندهای شناسایی شده هر صمغ در ترکیب با عوامل دیگر نیز قابل تشخیص‌اند.

اگرچه انجام آنالیز بدون مشتق‌گیری، از مزیت‌های این روش نسبت به کروماتوگرافی گازی است، اما قدرت تفکیک در آزمایش‌های انجام شده به اندازه کروماتوگرافی گاز نیست (Stuart, 2007).

(۱۹۶) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی



تصویر ۱۵. الکتروفروگرام نمونه‌های شاهد بست (راست: تمپرای تخم‌مرغی، اسیدهای آمینه شاهد، اسیدهای چرب و مونوساکاریدها) (Harisson et al, 2005)



تصویر ۱۶. الکتروفروگرام سه نمونه شاهد بست‌های پلی‌ساکارید (از راست: صمغ گیلاس، کتیرا و صمغ عربی) قندهای ساده موجود در هر بست مشخص شده است. نمودار نتایج به صورت واحد ریز جذب (mili unit absorbance) بر دقیقه ارائه می‌شود (Grossl et al, 2005).

در جمع‌بندی این بررسی‌ها کارایی الکتروفورز مویین ناحیه‌ای بر روی بست‌ها پس از هیدرولیز اسیدی و بدون مرحله مشتق‌سازی سنجش شده است (Kaml & Kenndler 2007). در این بررسی آزمون‌های انجام شده بر روغن‌های خشک شونده، پلی‌ساکاریدها و سربیشم‌ها بررسی شده‌اند. در نهایت نتیجه‌گیری شده که اگرچه این روش توان شناسایی این نوع بست‌ها را در مخلوط مواد آلی دیگر دارد ولی هر نوع بست باید در شرایط مخصوص به خود (با pH خاص) آنالیز شود. این روش به میزان نمونه در حد میلی‌گرم نیاز دارد.

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۹۷)

البته کاربرد این روش در فن‌شناسی نقاشی چندان توسعه نیافته و روشی در حال پژوهش و پیشرفت است. پیچیدگی‌های موجود در روش آشکارسازی مواد جدا شده و لزوم انجام آزمون‌های شاهد به دلیل کمبود منابع، باعث شده الکتروفورز موئین هنوز جایگاهی در آزمون‌های مرسوم فن‌شناسی نقاشی نداشته باشد. اگرچه در تشخیص طبی، علوم ژنتیک و آزمایش‌های پزشکی قانونی جایگاه تثبیت‌شده‌ای یافته است.

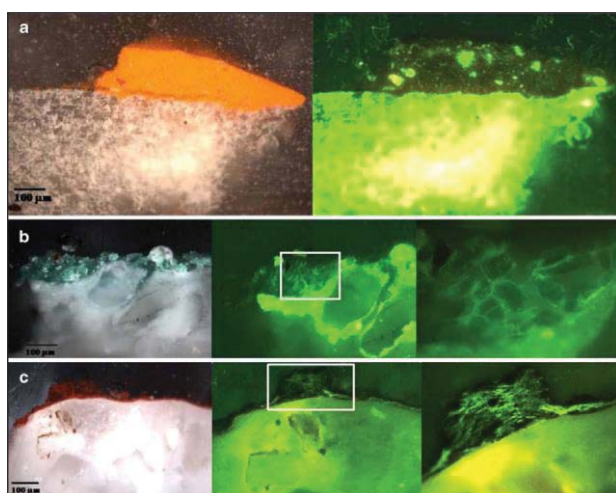
۲- روش‌های مبتنی بر ایمنی‌سنجی و علوم زیستی

اگرچه کاربرد روش‌های مرسوم در بیوشیمی و پزشکی برای شناسایی بست در نمونه‌های هنری از آغاز این بررسی‌ها وجود داشته، اما با استفاده از فنون پایه‌گذاری شده بر مبنای ایمنی‌سنجی^{۶۵} ابعاد تازه‌ای از این کاربرد روشن شده است. کارآمدترین این روش‌ها میکروسکوپی ایمونو فلورسنس^{۶۶} (IFM) و الایزا^{۶۷} هستند. در روش میکروسکوپی تصاویر تهیه شده محل قرارگیری مواد هدف را در لایه‌های نقاشی مشخص می‌کند. در روش الایزا اما مواد استخراج شده از لایه رنگ قابل بررسی از حیث وجود یک ماده هدف هستند.

روش IFM بر پایه رسیدن به تصاویری طراحی شده که پراکندگی پروتئین‌های هدف دارای تابش فلورسنت در نمونه را تعیین کنند. این روش در شناسایی پروتئین‌ها و البته شناخت رده حیوانی که پروتئین از آن به دست آمده کارایی دارد. اساس IFM بر بهمکنش ویژه‌ای نهاده شده که بین آنتی‌ژن-آنتی‌بادی در یک ارگانیزم زنده ایجاد می‌شود. این بهمکنش به طور طبیعی زمانی اتفاق می‌افتد که یک عامل مخل ایمنی (آنتی‌ژن)، که معمولاً نوعی پروتئین است، سیستم ایمنی را تحریک می‌کند تا به تولید آنتی‌بادی بپردازد. آنتی‌بادی‌ها توانایی اتصال به آنتی‌ژن دارند. تکنیک IFM به عنوان روشی قابل اعتماد برای شناسایی سریع و کم هزینه بست‌های پروتئینی در مقاطع نقاشی شناخته شده است (Vagnini et al. 2008). البته آشکارسازی آنتی‌بادی‌ها با میکروسکوپی فلورسانس انجام می‌شود که ترکیبات دارای فلورسنس متصل شده به آنتی‌بادی‌ها را نشان می‌دهند^{۶۸}. اصلی‌ترین مزیت این روش آن است که می‌توان آنالیز را مستقیماً بر روی مقطع نمونه انجام داد و محل قرارگیری آنتی‌ژن در یک نقطه خاص یا

(۱۹۸) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

لایه نقاشی را تعیین کرد. حسن دیگر این روش عدم نیاز به حل کردن پروتئین است. این روش اولین بار برای تشخیص کازئین، اووالبومین و به طور کلی بست‌های تخم‌مرغی به کار گرفته شد (Johnson & Packard, 1971). همچنین بر روی بست پروتئینی در نمونه‌های تاریخی و ساخته شده با رنگدانه‌های مختلف به کار رفت (Dolci et al 2008; Heginbotham et al 2004; Vagnini et al 2008).

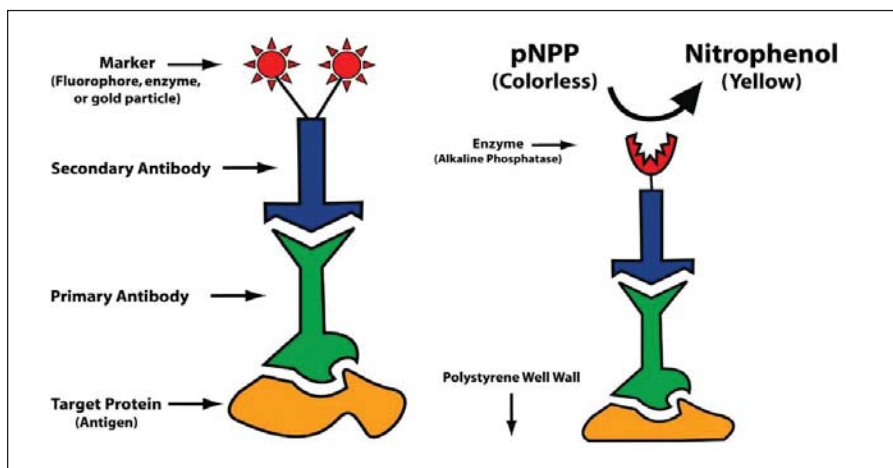


تصویر ۱۷. شناسایی بست با IFM در مقطع رنگ‌های تهیه شده با بست تخم‌مرغی (چپ با میکروسکوپ نوری و راست با IFM). A- سرنج بر روی بستر گچ و سیریشم B- مالاکیت روی بستر آهکی C- هماتیت روی بستر آهکی تصاویر پایین راست بزرگ‌نمایی بخش مشخص شده با خط را نشان می‌دهد (Vagnini et al. 2008).

روش الایزا نیز بر همین پایه است. از نظر تئوری در سیستم ایمنی بدن آنتی‌بادی‌ها خط دفاع در مقابل موجودات آسیب‌زا را تشکیل می‌دهند. تولید انتخابی آنتی‌بادی‌ها در مقابل آنتی‌ژن‌های خاص با وارد کردن آنتی‌ژن به یک موجود میزبان و پاسخ سیستم ایمنی ممکن می‌شود. آنتی‌بادی تولید شده سپس از سرم بدن آن موجود جدا شده و کشت داده می‌شود (Klausmeyer et al, 2009). آنتی‌بادی تولید شده خاص برای تشخیص یک پروتئین خاص استفاده می‌شود و به همین دلیل تولید و انتخاب آن مهم‌ترین بخش آنالیز الایزا است. مرحله آخر بررسی، آشکارسازی پروتئین‌ها با آنزیم‌هایی است که تولید ترکیبات رنگی می‌کنند. به دلیل حساسیت فوق العاده این روش می‌توان الایزا را در نمونه‌های بسیار کوچک به کار گرفت که مولکول‌های هدف را

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۱۹۹)

شناسایی کنند. هدف‌گذاری چند آنتی‌زن در یک نمونه نیز ممکن است. این روش امروزه جزو جدایی ناپذیر آزمایشگاه‌های تشخیص طبی شده و تنها مشکل در شناسایی مواد هنری تولید آنتی‌بادی‌های خاص قابل استفاده برای شناسایی پروتئین‌ها یا صمغ‌های مورد استفاده به عنوان بست است. روش الایزا نیز با موفقیت در چند بررسی بر روی نمونه‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی با قدمت ۲۲۰۰ سال تا نمونه‌های جدید پیر سازی شده به کار رفته است (cartechini et al. 2009; Klausmeyer et al 2009). اگرچه این دو روش، فنون تازه‌ای در وادی فن‌شناسی مواد هنری هستند، اما تعداد پژوهش‌های انجام شده با این روش‌ها نسبتاً زیاد است.



تصویر ۱۸. شمایی از نحوه تشخیص مواد (در اینجا یک نوع پروتئین) با روش الایزا (Heginbotham et al. 2004).

پی‌نوشت‌ها

- 1 - Ostwald
- 2 - Eibner
- 3 - Laboratoire Central des Musees de Belge

(۲۰۰) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

4 - Borelli, E.. Mural paintings: conservation course-identification of binding media-lab notes-part1. Rome ICCROM/1993

5 - Molisch's test

6 - o-Toluidine

7 - Ninhydrin (2,2-Dihydroxyindane-1,3-dione)- C₉H₆O₄

8 - Fluorescence

9 - Phosphorescence

10 - Luminescence,

11 - Wavenumber

12 - vibrational spectroscopies

13 - Clusters

14 - Fourier transform infrared spectroscopy

15 -Robert Feller

۱۶- یکی از این پایگاه‌های اطلاعاتی طیف‌های شاهد که برای طیف‌سنجی مادون قرمز و رامان

راه‌اندازی شده در این آدرس است: IRUG.ORG

17 - Near infrared spectroscopy(NIR)

18 - Diffuse Reflectance IR Fourier transform spectrometry(DRIFT)

19 - Attenuated total reflectance (ATR)

20 - FTIR photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS)

21 - Fibre optics reflectance spectroscopy (FORS)

22 - beam condenser

۲۳- در این دو مقاله:

C.V.Raman, Indian J. of Physics. 2. 387(1928)- C.V. Raman &

S.R.Krishnan,Nature 121,501,(1928)

24 - Kazuo Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, 2009, 1

25 - Journal of Raman spectroscopy

([http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1097-4555](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1097-4555))

26 -Micro-Raman spectroscopy (MRS)

۲۷- برای مثال نک:

Richard R. Ernst, In situ Raman microscopy applied to large Central Asian paintings, JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY .September 2009

28 -Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

29 - gradient 2D NMR

30 -Magnetic Resonance imaging

31 - Secondary ion mass spectrometry (SIMS)

32 - AMOLF : Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam

با حمایت این مرکز از سال ۱۹۹۵ مجموعه پژوهش‌هایی در قالب پایان‌نامه انجام شده که تحت

نام اختصاری مولارت (MOLART) معادل جنبه‌های مولکولی فرسودگی در هنر نقاشی

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۲۰۱)

(Molecular Aspects of Ageing in Painted Art) منتشر شده است. پژوهش مورد نظر یکی از این رساله‌ها بوده است. برای فهرست کامل مقالات منتشر شده در قالب این برنامه پژوهشی نک:

<http://www.amolf.nl/research/biomineralisation/publications/>

33 -time-of-flight SIMS (TOF-SIMS)

34 - Gas chromatography

35 - liquid Chromatography

36 - Pliny (The elder)- 23 AD 79 AD

وی مولف دانشنامه‌ای بزرگ بود که به تاریخ طبیعی پلینی (Naturalis Historia) مشهور است

37 - Mobile Phase

38 - Stationary Phase

39 - Hydrolysis

40 - Derivatization

41 - Thin Layer Chromatography

۴۲- برای مثال سه محقق چینی ترتیب انجام مراحل کروماتوگرافی را دگرگون کرده‌اند که نتایج مثبتی داشته است. نک:

Ting Qiu, Haixing Li and Yusheng Cao, Pre-staining thin layer chromatography method for amino acid detection, African Journal of Biotechnology Vol. 9(50), pp. 8679-8681, 13 December, 2010

۴۳- برای تاریخچه مفصل این روش نک: (streigel, 1996:10-13)

44 - SiO₂. X H₂O

45 -kieselguhr

46 - sorbent

47 - L. Masschelein-Kleiner

۴۸- این مقاله در منبع زیر منتشر شده است:

Scientific examination of easel paintings, ed.R.Van Schoute and H.Verougstraete-Marcq. PACT (Journal of the European Study Group on Physical, Chemical and Mathematical Techniques Applied to Archaeology) No. 13, Strasbourg: Council of Europe. 185–207.

49 - Streigel Mary F.& Jo Hill(1996), Thin Layer chromatography for binding media Analysis, The Getty conservation institute, Los Angeles

50 - 2D TLC

51 - Retention time

52 - Reverse-Phase column

(۲۰۲) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

53 - Gradient Elution

54 -Photodiode Array(PDA)

۵۵- برای چند کروماتوگرام شاهد دیگر نک: (Prikryl et al, 2006 و Fremout et al,

2009)

۵۶ - نک:

Mills,j. & white, r.“analyses of paint media” national gallery bulletin,
Vol.1, No. 1, Jan. 1977pp. 57-60(4)

Mills, j. and white, r. Organic Analysis in the Arts: Some Further Paint
Medium Analyses , ” national gallery bulletin, Volume 2, Number 1,1978,pp.
71-76(6)

Mills, j. and white, r. “analyses of paint media” national gallery bulletin,
3(1979). Pp.66-7

Mills, j. and white, r. “analyses of paint media” national gallery bulletin,
4(1980). Pp.65-66

Mills, j. and white, r. “analyses of paint media” national gallery bulletin,
5(1981). Pp.65-66

Mills, j. and white, r. ,Organic Mass-Spectrometry of Art Materials: Work in
Progress, The National Gallery Technical Bulletin, 6, Number 1, January
1982 , pp. 3-18(16)

Mills, j. and white, r. “analyses of paint media” national gallery bulletin,
7(1983). Pp.65-68

Mills, j. and white, r. The Characterization of Proteinaceous Binders in Art
Objects ,The National Gallery Technical Bulletin, Volume 8, Number 1,
January 1984 , pp. 5-14

57 - Pyrolysis Gas chromatography Mass Spectrometry (Py-GC/MS)

۵۸- در همین منبع واکنش با TFA خالص به مدت ۳۰ تا ۴۵ دقیقه ، 1.2 TFA مولار به مدت

یک ساعت در ۱۲۵ درجه و با اسید هیدروکلریک ۱ مولار در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲۴
ساعت نیز توصیه شده است.

۵۹- هیدرولیز با آنزیم و شکستن پیوند پپتیدی مواد پروتئین با استفاده از تریپسین به مدت

۱۲ ساعت در دمای ۳۷ درجه در بررسی‌های پروتئو میکس نتایج مثبتی داشته
است(Domenech-Carbo, 2008).

60 - Sylilation agents

۶۱- از جمله این ترکیبات در مورد نمونه‌های هنری به کار رفته‌اند:

Ntert-butyltrimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA)

trimethylchlorosilane (TBDMCS)

Pyridine hydrochloride (PyHCl)

مروری بر روش‌های آنالیز بست در نقاشی (۲۰۳)

62 - Capillary Electrophoresis(CE)

63 - zone Electrophoresis(CZE)-free Electrophoresis

64 - Contactless conductivity detection

65 - Immunology

66 - immunofluorescence microscopy

67 - Enzyme-linked immunosorbent assays -ELISA

۶۸- به این مواد اصطلاحاً فلوروفور گفته می‌شود. رودامین، فلورشین ایزوتیوسیانات دو نمونه این ترکیبات هستند(Domenech-Carbo, 2008).

منابع

اسمیت، ایور و فاینبرگ، جوزف جرج. (۱۳۶۷). کروماتوگرافی کاغذی و لایه نازک و الکتروفورز، حسین حق‌گویی، تهران، مرکز نشر دانشگاهی.

اسمیت، راجر ام. (۱۳۹۱). کروماتوگرافی گازو مایع در شیمی تجزیه، دکتر محمدحسین ارباب زوار و علی سرافراز یزدی، مشهد، انتشارات دانشگاه فردوسی.

شراینر، رالف لوید و دیگران. (۱۳۸۷). شناسایی سیستماتیک ترکیبات آلی، ترجمه مهرا ن غیاثی، اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان.

هلاکویی. پرویز و عباس عابد اصفهانی، صمد سامانیان، حسام اصلانی. (۱۳۸۷). بررسی فنی لایه چینی تزیینات طلاچسبان دوره صفوی در اصفهان. با تکیه بر لایه چینی‌های عالی قاپو، چهلستون و هشت بهشت.

Artioli, G. (2010), scientific methods and cultural heritage, An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science, Oxford University Press,

Bersani .Danilo , Pier Paolo Lottici, Gianni Antonioli, Elisa Campani, Antonella Casoli, Carla Violante. (2004). Pigments and binders in the wall paintings of Santa Maria della Steccata in Parma (Italy): the ultimate technique of Parmigianino. John Wiley & Sons, Ltd.

Cartechini Laura; Manuela Vagnini; Melissa Palmieri; Lucia Pitzurra; Tommaso Mello; Joy Mazurek; Giacomo Chiari. (2010), Immunodetection of proteins in ancient paint media, Accounts of chemical research; 43(6):8.67-76.

Chiavari G. , N. Gandini ,P. Russo ,D. Fabbri, (1998). Characterisation of Standard Tempera Painting Layers Containing Proteinaceous Binders by

Pyrolysis (/Methylation)-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Chromatographia Vol.47, No.7/8, April

Colomban. Philipe,(2005). Case Study: Glasses, Glazes and Ceramics – Recognition of Ancient Technology from the Raman Spectra, in the book: Raman Spectroscopy in Archaeology And Art History, edited by Howell et la, Royal Society of Chemistry; 1 edition (May 15, 2005)

Corzo, M. A., & Afshar, M. (Eds.). (1993). Art and Eternity: The Nefertari Wall Paintings Conservation Project 1986–1992. Getty Publications.

Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (2000). Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Publications.

De Silva .R. H.(1963),The problem of the binding medium particularly in wall painting, Archaeometry, 6 .

Dolci.Luisa Stella, G. Sciutto.M. Guardigli. M. Rizzoli. S. Prati.R. Mazzeo. A. Roda, (2008).Ultrasensitive chemiluminescent immunochemical identification and localization of protein components in painting cross-sections by microscope low-light imaging, Anal Bioanal Chem 392:29–35

Doménech-Carbó. María Teresa, Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks,Analytica Chimica Acta, Volume 621, Issue 2, 28 July 2008, Pages 109-139

Ernst.(2010), In situ Ramanmicroscopy applied to large Central Asian paintings, J. Raman Spectrosc., 41, 275–287

Farag s. (1979), Separation and analysis of some sugars by using thin layer chromatography, Journal of American Society of Sugar Beet Technology, July 1979. v. 20 (3) p. 251-254

Gautier G & M.P. Colombini .(2007) , GC–MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences, Talanta 73

Gautier. Gwenaele, Maria Perla Colombini,(2007), GC–MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences, Talanta 73 95–102

Grga,Aida .(2012) .Multi-analytical study of paint and varnish on a 17th century wooden polychrome antependium, CeROArt : Conservation, Exposition, Restauration d'Objets d'Art

Größl, M., Harrison, S., Kaml, I., & Kenndler, E. (2005). Characterisation of natural polysaccharides (plant gums) used as binding media for artistic and historic works by capillary zone electrophoresis. Journal of Chromatography A,1077(1), 80-89.

Halpine. Susana M.(1992). Amino Acid Analysis of Proteinaceous Media from Cosimo Tura's 'The Annunciation with Saint Francis and Saint Louis of Toulouse, Studies in Conservation, Vol. 37, No. 1 (Feb., 1992), pp. 22-38

Heginbotham Arlen, Victoria Millay & Michael Quick.(2004), The Use of Immunofluorescence Microscopy (IFM) and Enzyme-linked Immunosorbent

Assay (ELISA) as Complementary Techniques for Protein Identification in Artists' Materials, WAG Postprints—Portland, Oregon

Johnson, Meryl and Packard, Elisabeth. (1971) Methods Used for the Identification of Binding Media in Italian Paintings of the Fifteenth and Sixteenth Centuries-Studies in Conservation-Nov., - pp. 145-164

Jurado-Lopez A. and M.D. Luque de Castro. (2004), Use of near infrared spectroscopy in a study of binding media used in painting, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 380,706–711.

Jork. hellmut, Werner Funk, Walter Fischer & Hans Wimmer. (1990). Thin-layer chromatography reagents and detection methods:) VCH Verlagsgesellschaft, VOL:1A

Jork. hellmut, Werner Funk, Walter Fischer & Hans Wimmer. (1994). Thin-layer chromatography reagents and detection methods:) VCH Verlagsgesellschaft, VOL:1B

Kaml. Isabella and Kenndler. Ernst. (2007). Characterization of Natural Organic Binding Media in Museum Objects by Capillary Electrophoresis, Current Analytical Chemistry, , 3, 33-40

Kealey D. and P.J. Haines. (2002), Instant Notes: Analytical Chemistry, Oxford: Bios Scientific Publishers Limited

Keheyen, Y., and L. Giulianelli. (2006). Identification of Historical Ink Ingredients Using Pyrolysis-GC-MS. A Model Study, e-Preservation Science 3: 5-10.

Kharbade B. V. and Joshi G. P. (1995) .Thin-Layer Chromatographic and Hydrolysis Methods for the Identification of Plant Gums in Art Objects, Studies in Conservation, Vol. 40, No. 2 (May, 1995), pp. 93-102

-Klausmeyer Philip A., Rita P. Albertson, Madelyn R. Schmidt, Robert T. Woodland, Morwenna Blewett, (2009). Analysis and treatment of a painting by Kees van Dongen: FTIR and ELISA as complementary techniques in the analysis of art materials, e-Preservation Science, 2009, 6

- Koller, J., "Technische Beobachtungen zur "Himmelfahrt Mariae" aus dem Bamberger Dom. (1986). in Die Bamberger "Himmelfahrt Mariae" van Jacopo Tintoretto, Internationales Kolloquium, München

- Koller, J., and Baumer, U. (1995) "Das Cismarer Hochaltarretabel. ", Z. Kunsttechnol. Kons. 9 (2)

- Learner T. (1998), The use of a diamond cell for the FTIR characterisation of paints and varnishes available to twentieth century artists, in IRUG2 Meeting Postprints (ed B. Pretzel), Victoria and Albert Museum, London, pp 7–20

- Lepot L., S. Denoe and B. Gilbert, (2006). The technique of the mural paintings of the Tournai Cathedral, Journal of Raman spectroscopy; 37: 1098–1103

- R. Mazzeo, S. Prati, M. Quaranta, E. Joseph, E. Kendix and M. Galeotti, (2008). Attenuated total reflection micro FTIR characterization of pigment–binder interaction in reconstructed paint films, *Anal Bioanal Chem* 392 . 65–76.
- Masschelein-kleiner. Liliane. (1985). *Ancient binding media, varnishes and Adhesives*, ICCROM, Rome
- Meilunas, Raymond J.; Bentsen, James G.; Steinberg, Arthur. (1990). *Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy- Studies in conservation* - Feb.
- Muralha et al, (2012). Raman spectroscopy analysis of pigments on 16–17th c. Persian manuscripts, *Spectrochimica Acta Part A* 92 . 21– 28
- Mills, j. & white, r. (1977), *analyses of paint media*” national gallery bulletin, Vol.1, No. 1, Jan. pp. 57-60(4)
- Mills, j. and white, r. (1978). *Organic Analysis in the Arts: Some Further Paint Medium Analyses* , ” national gallery bulletin, Volume 2, Number 1, , pp. 71-76(6)
- Mills, j. and white, r. (1984). *The Characterization of Proteinaceous Binders in Art Objects* , The National Gallery Technical Bulletin, Volume 8, Number 1, January, pp. 5-14
- Nakamoto. Kazuo, (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, , 1
- Odegaard .Nancy , Carroll. Scott , Zimmt Werner S. (2000). *Material Characterization Tests for Objects of Art and Archaeology*. Archetype Publications.
- Paper conservation catalogue*, (1990), The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Book and Paper Group (SEVENTH EDITION), November
- Plesters* .Joyce, 1956. *Cross-Sections and Chemical Analysis of Paint Samples* , *Studies in conservation*, Apr. pp. 129-30
- J. Peris-Vicente, J.V. Gimeno Adelantado, et al. (2004), *Identification of drying oils used in pictorial works of art by liquid chromatography of the 2-nitrophenylhydrazides derivatives of fatty acids*, *Talanta*, 64, 326–333.
- Prikryl. Petr, Lenka Havlickova, Vera Pacakova, Janka Hradilova, Karel stulk Petr Hofta. (2006), *An evaluation of GC-MS and HPLC-FD methods for analysis of protein binders in paintings*, *J. Sep. Sci*, 29, 2653 – 2663
- Qiu Ting, Li Haixing and Cao Yusheng, (2010). *Pre-staining thin layer chromatography method for amino acid detection*, *African Journal of Biotechnology* Vol. 9(50)
- Rezić, Iva , Dragica Krstić, and Ljerka Bokić . (2009). *Analysis of waxes on historical samples by thin-layer chromatography*, *J Planar Chromatogr* 22(3):171-173

Rose. L. and von Endt D.W.(eds),(1984), Protein Chemistry for Conservators (Washington, D.C.:American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 8, 20.

Schilling .Michael R. and Khanjian. Herant .(1996).P- Gas Chromatographic Analysis of Amino Acids as Ethyl Chloroformate Derivatives. Part 2, Effects of Pigments and Accelerated Aging on the Identification of Proteinaceous Binding Media- Journal of the American Institute for Conservation -Vol. 35, No. 2 (Summer)

Schreck, James O. and Loffredo, William M .(1994).Qualitative Testing for Carbohydrates/ Chemical Education Resources (www.cerlabs.com) /

Schreck,James O. and Loffredo, William M .(1995). Qualitative Testing for Amino Acids and Proteins / Chemical Education Resources (www.cerlabs.com)/

Schreck,James O. and Loffredo, William M. (1994). Qualitative Testing for Lipids / Chemical Education Resources (www.cerlabs.com) /

Sherma. Josef & Fried. Brend, (2003), Handbook of Thin-Layer Chromatography (Chromatographic Science Series), CRC Press.

Smith Gregory D., Robin J.H. Clark , (2004).Raman microscopy in archaeological science, Journal of Archaeological Science 31. 1137–1160

Socrates, G. (2001). Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. New York: John Wiley & Sons.

Striegel Mary F & Jo Hill.(1996). Thin Layer Chromatography for Binding Media Analysis. The Getty Conservation Institute

Stuart , Barbara H. (2007).Analytical techniques in material conservation , John Wiley & sons , London.

Stulik. Dusan, Porta. Eduardo, Antoni Palet .(1993). Analyses of Pigments,Binding Media, and Varnishes, in the book: Art and Eternity. The Nefertari Wall Paintings Conservation Project. 1986-1992, Miguel Angel Corso and Mahasti Afshar(ed), The Getty Conservation Institute

Vagnini & L. Pitzurra & L. Cartechini & C. Miliani &B. G. Brunetti & A. Sgamellotti, (2008). Identification of proteins in painting cross-sections by immunofluorescence microscopy/M /Anal Bioanal Chem 392:57–64

Sarah L. Vallance, B. W. Singer, S. M. Hitchen, J. H. Townsend.(1998).The Development and Initial Application of a Gas Chromatographic Method for the Characterization of Gum Media/ Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 37, No. 3 (Autumn -Winter), pp. 294-311

Schilling .Michael R. and Khanjian,(1996). Herant P- Gas Chromatographic Analysis of Amino Acids as Ethyl Chloroformate Derivatives. Part 2, Effects of Pigments and Accelerated Aging on the

(۲۰۸) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

Identification of Proteinaceous Binding Media- Journal of the American Institute for Conservation -Vol. 35, No. 2

Vandenabeele P, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, G. Van Hooydonk.(2000), Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta* 407, 261–274

Wei Shuya, Manfred Schreiner, Erwin Rosenberg, Hong Guo, Qinglin Ma, (2011).The identification of the binding media in the Tang dynasty Chinese wall paintings by using Py-GC/MS and GC/MS techniques, *International journal of conservation* ,SCI 2, 2, Apr-jun. 77-88

Westlake. Polly & Panayiotis Siozos & Aggelos Philippidis & Chryssa Apostolaki & Brendan Derham & Agni Terlixi & Vasilios Perdikatsis & Richard Jones & Demetrios Anglos, (2012).Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach, *Anal Bioanal Chem.*402:1413–1432 IRUG.ORG
<http://www.amolf.nl/research/biomineralisation/publications>