Anna Baran, Marta Winiarczyk, Małgorzata Barańska

Zastosowanie spektroskopii ramanowskiej do analizy włókien barwionych indygo

Application of Raman spectroscopy to analysis of fibres dyed with indigo

1. Wstęp

Analiza chemiczna restaurowanego obiektu jest jednym z kluczowych elementów procesu konserwacji. W szczególności analiza barwników i pigmentów jest niezwykle istotna zarówno w kontekście identyfikacji i datowania obiektu, jak i zaplanowania dalszej jego ochrony. Do niedawna jedynymi metodami analitycznymi pozwalającymi na identyfikację barwników na włóknie były różnorodne techniki chromatograficzne. Metody te cieszą się ciągle dużą popularnością, niestety ich główną wadą jest konieczność izolacji analitu, a co za tym idzie, zniszczenie próbki.

Jako pewna alternatywa może być traktowana spektroskopia ramanowska, która staje się coraz popularniejszą techniką ze względu na prostotę pomiarów, możliwość pomiarów *in situ* oraz fakt, że jest to technika nieniszcząca i niewymagająca wcześniejszego przygotowania próbki. Zastosowanie mikroskopii ramanowskiej umożliwia dodatkowo precyzyjną analizę w skali mikro, np. ziaren mieszaniny pigmentów czy zróżnicowanej powierzchni próbki.

Rozwój technik spektroskopowych w ciągu ostatnich 15 lat zaowocował pojawieniem się nowych możliwości wykorzystania tych metod, zwłaszcza w badaniach konserwatorskich. Systematycznie pojawiające się doniesienia w literaturze fachowej – zarówno chemicznej, jak i konserwatorskiej – świadczą o ciągłym zainteresowaniu analizą spektroskopową. Publikowane badania dotyczą zarówno analizy pigmentów malarskich wy-

1. Introduction

Chemical analysis of the restored object is one of the key elements of the conservation process. The analysis of dyes and pigments is particularly significant both in the context of object identification and dating, and planning its further protection. Until recently, the only analytical methods allowing for identification of dyes on fibres were various chromatographic techniques. Those methods are still very popular, unfortunately their main drawback is the necessity to isolate the analyte and, in consequence, destroying the sample.

Raman spectroscopy, which has become an increasingly popular technique because of the simplicity of measurement taking, the possibility of measurements *in situ* and the fact that it is a non-destructive technique which does not require earlier preparation of the sample, can be treated as an alternative. Using Raman microscopy additionally allows for a precise analysis in micro scale e.g. of grains of a pigment mixture or varied surface of the sample.

Within the last 15 years, the development of spectroscopic techniques has resulted in the appearance of new possibilities of applying those methods, particularly in the area of conservation research. Reports appearing systematically in the literature of the subject, both chemical and conservation, confirm continuing interest in spectroscopic analysis. Published research results concern the analysis of painting pigments discovered in manuscripts, wall paintings or pictures, as well as in lithography, ceramics, glass and metal objects.

Praca dopuszczona do druku po recenzjach *Article accepted for publishing after reviews*

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

krywanych w manuskryptach, malowidłach ściennych czy obrazach, jak też litografii, ceramice i szkle, oraz przedmiotach metalowych. Jednocześnie prowadzone są badania nad wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej do analizy materiałów organicznych, takich jak tkaniny i skóra, żywice i gumy, woski, drewno, grunty i podkłady malarskie czy barwniki organiczne [1, 2].

O popularności metod spektroskopowych świadczy powstawanie baz danych zawierających wzorcowe widma substancji, szczególnie związków nieorganicznych, pojawiających się w obiektach poddanych konserwacji, co jest dużym ułatwieniem w trakcie analizy [3, 4].

Projekty dotyczące analizy substancji organicznych nie są tak popularne, głównie ze względu na pojawiającą się w trakcie pomiarów spektroskopowych fluorescencję związków organicznych [5]. Efekt ten pojawia się głównie przy wzbudzeniu próbki światłem laserowym z zakresu widzialnego i jest możliwy do uniknięcia m.in. za pomocą zmiany zakresu wzbudzania na bliską podczerwień (NIR). Temat analizy spektroskopowej barwników organicznych na włóknach, w szczególności barwników naturalnych, jest poruszany w literaturze fachowej tylko przez nieliczne ośrodki badawcze [6, 7]. Znane są wyniki prac dotyczące analizy indygo na bawełnie [8], jednak nie było do tej pory publikacji na temat analizy włókien jedwabnych barwionych indygo.

W niniejszej pracy przedstawiono część badań dotyczących indygo zarówno w formie wyizolowanej, jak i na tkaninach użytkowych i artystycznych z użyciem spektroskopii ramanowskiej z zakresu NIR. Analizie zostały poddane włókna jedwabne, barwione na niebiesko z oprawy thanek mongolskich pochodzących z prywatnej kolekcji. Thanki – historycznie wywodzące się z Indii – są formą malarstwa rozpowszechnioną w rejonie Himalajów – w Tybecie, Nepalu, Bhutanie, Sikhanie. Thanki mongolskie, z których pobrano próbki, były przedmiotami kultu, służąc jako przedstawienia religijne na ołtarzykach domowych czy świątynnych, o czym świadczą charakterystyczne dla tego rodzaju malarstwa zniszczenia.

Thanka Maitrei może być datowana na przełom XIX i XX wieku i jest najbardziej modelowym przykładem thanki, której bardzo staranne wykonanie i budowa są ściśle skodyfikowane. Thanka Białej Tary jest ciekawym przykładem odbitki graficznej (drzeworytu) na naturalnym jedwabiu. Nie ma przesłanek do datowania jej wcześniej niż na pierwszą połowę XX wieku.

Dodatkowo wykonano pomiar dla niebieskiej współczesnej nitki jedwabnej produkowanej przez Jedwab Polski sp. z o.o. z Milanówka.

Simultaneously, research is conducted on using Raman spectroscopy for analysing organic materials such as textiles, leather, resins, rubber, wax, wood, painting primers and base coats or organic dyes [1, 2].

The popularity of spectroscopic methods can be confirmed by creation of databases containing model spectra of substances, particularly inorganic compounds found in objects subjected to a conservation treatment, which is of invaluable help during the analysis [3, 4].

Projects concerning the analysis of organic substances are not so popular, mainly because of the fluorescence of organic compounds occurring during spectroscopic measurements [5]. This effect appears mostly when the sample is subjected to excitation with visible laser light, and is possible to avoid e.g. by changing the range of excitation into near infrared (NIR). The topic of spectroscopic analysis of organic dyes on fibres, particularly natural dyes, has been discussed in professional literature only by a few research centres [6, 7]. The results of work concerning an analysis of indigo on cotton are known [8], but so far there has been no publication concerning the analysis of silk fibres dyed with indigo.

This work presents a part of research concerning indigo, both in its isolated form and on functional and artistic textiles, with the use of NIR Raman spectroscopy. Silk fibres dyed blue, obtained from the border of Mongolian thangkas from a private collection, were analysed. Thangkas – historically originating from India – are a form of painting popular in the Himalaya region – Tibet, Nepal, Bhutan and Sikhan. Mongolian thangkas, from which the samples were taken, were cult objects and served as religious representations in home or temple altars, which is confirmed by damage characteristic for this type of painting.

Maitreia thangka can be dated back to the turn of the 19th and 20th century, and is the model specimen of a thangka, whose meticulous workmanship and structure are precisely codified. White Tara thangka is an interesting example of a graphic copy (woodcut) on natural silk. There are no reasons to date it back earlier than to the first half of the 20th century.

Additionally, measurements were taken for a modern blue silk thread produced by Jedwab Polski sp. z o.o. from Milanówek.

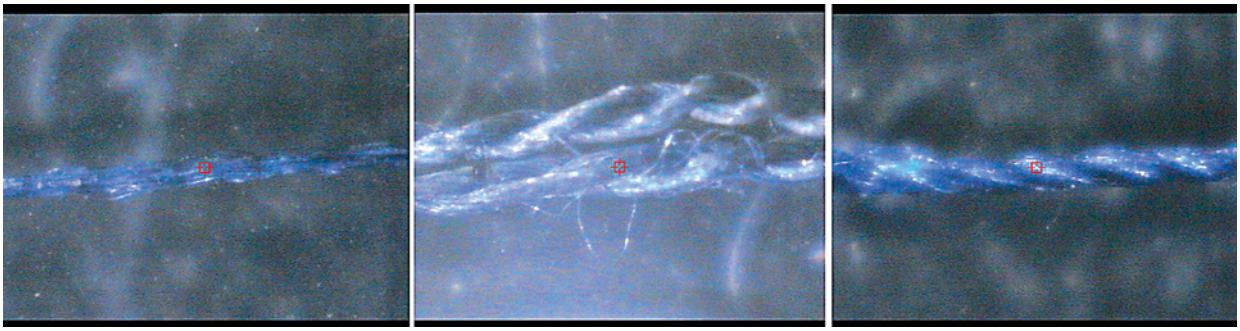
2. Experimental section

Measurements were taken with the Fourier Raman spectrometer FT-Raman NXR 9650 Series, equipped with excitation laser Nd:YAG with wave

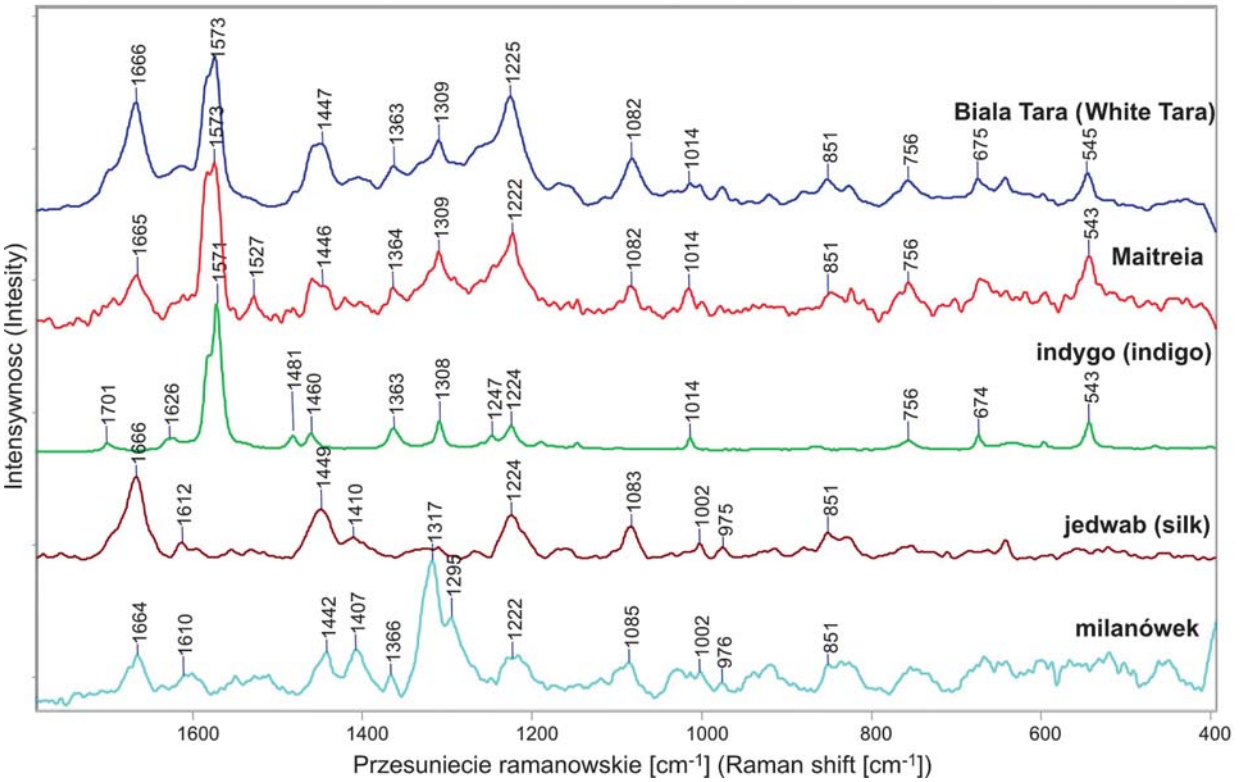
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Ryc. 1. Thanki będące przedmiotem badań: Białej Tary (po lewej) i Maitrei (po prawej)
Fig. 1. The thangkas: White Tara (left) and Maitreia (right)



Ryc. 2. Zdjęcia mikroskopowe (50x) przedstawiające miejsce wykonania pomiaru dla próbek (od lewej): Białej Tary, Maitrei oraz „Milanówek"
Fig. 2. Microscopic pictures (50x) of measurement area for samples (from left): White Tara, Maitreia and „Milanówek"



Ryc. 3. Widma ramanowskie otrzymane dla próbek thanek: Białej Tary, Maitrei oraz „Milanówek" oraz dla substancji wzorcowych indygo i jedwabiu
Fig. 3. The comparison of the Raman spectra of samples: White Tara, Maitrei and "Milanówek" and reference substances of indigo and silk

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

2. Część eksperymentalna

Pomiary zostały wykonane na fourierowskim spektrometrze ramanowskim FT-Raman NXR 9650 Series wyposażonym w laser wzbudzający Nd:YAG o długości fali 1064 nm oraz detektor germanowy, chłodzony ciekłym azotem. Wszystkie widma składowe map zostały wykonane przy jednakowych parametrach: moc lasera 0,6 W, apertura 80, rozdzielczość 4 cm^{-1}, liczba skanów – od 1000 do 6000. Przedstawione widma zostały przeskalowane w celu ułatwienia prezentacji.

W trakcie badań analizie poddano trzy próbki nici: dwie pochodzące z oprawy thanek mongolskich z początku XX w. – Białej Tary i Maitrei (ryc. 1) oraz współczesną nić jedwabną produkowaną przez Jedwab Polski sp. z o.o. z Milanówka, nazywaną dalej „Milanówek". Zdjęcia mikroskopowe (ok. 50-krotne powiększenie) miejsc, w których został wykonany pomiar prezentuje ryc. 2.

3. Wyniki

Wyniki pomiarów zostały przedstawione na ryc. 3, gdzie zaprezentowano widma wykonane dla próbek pochodzących z thanek (od góry: Biała Tara, Maitreia), materiałów wzorcowych: indygo i jedwab oraz współczesnej nitki jedwabnej „Milanówek".

Porównując widma obydwu thanek z widmem indygo wyraźnie widać obecność pasm charakterystycznych dla tego barwnika. Pasmo najintensywniejsze dla indygo przy 1571 cm^{-1} jest również najintensywniejsze na widmie próbki Białej Tary i Maitrei. Jest to pasmo związane z drganiami rozciągającymi chromoforowego układu wiązań ν(C=C) i ν(C=O). Widoczne są również mniej intensywne pasma pochodzące od drgań kołyszących ρ(N-H) i rozciągających ν(C-N) – 1363 cm^{-1} oraz związane z drganiami deformacyjnymi i rozciągającymi pierścieni pięcio- i sześcioczłonowych: 1308 cm^{-1}, 1014 cm^{-1}, 756 cm^{-1}, 674 cm^{-1} i 543 cm^{-1} [10].

Podobna sytuacja ma miejsce przy porównaniu z widmem jedwabiu. W obydwu widmach próbek thanek wyraźnie widać pasma pochodzące od włókna jedwabnego. Przy 1666 cm^{-1} i 1224 cm^{-1} widoczne są dość intensywne pasma związane z drganiami amidowymi struktury białkowej β-kartki (odpowiednio amidowe I i III). Z kolei wyraźne pasmo przy 1449 cm^{-1} należy przypisać do drgań zginających $\rho(CH_2)$ i (CH_3), a przy 1083 cm^{-1} do drgań rozciągających ν(C-N). Pasmo obserwowane przy 851 cm^{-1} związane jest z drganiami tyrozyny, aminokwasu wchodzącego w skład jedwabiu [11].

Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że w próbce „Milanówek" wyraźnie widać wcześniej wymie-

length of 1064 nm and a germanium detector cooled with liquid nitrogen. All the component spectra of maps were measured at the same parameters: laser power 0,6 W, aperture 80, resolution 4 cm^{-1}, number of scans – from 1000 to 6000. The presented spectra were re-scaled in order to make their presentation easier.

During the research, three thread samples were analysed: two taken from the border of Mongolian thangkas from the beginning of the 20th c. – White Tara and Maitreia (fig. 1) and a contemporary silk thread produced by Jedwab Polski sp. z o.o. from Milanówek further on referred to as "Milanówek". Microscopic photographs (magnified app. 50×) of the places where measurements were carried out, are presented in fig. 2.

3. Results

Measurement results were presented in fig. 3 which show spectra made for samples obtained from the thangkas (from the top: White Tara, Maitreia), reference materials: indigo and silk, and the contemporary silk thread "Milanówek".

When comparing the spectra of both thangkas with the spectra of indigo, the presence of bands characteristic for that dye becomes clearly visible. The band which is most intensive for indigo at 1571 cm^{-1} is also most intensive in the spectrum of the White Tara and Maitreia samples. This is the band associated with the stretching vibrations of the chromophore complex bonds ν(C=C) and ν(C=O). Less intensive bands derived from rocking vibrations ρ(N-H) and stretching vibrations ν(C-N) – 1363 cm^{-1}, and connected with deformation and stretching vibrations of five- and six-segment rings: 1308 cm^{-1}, 1014 cm^{-1}, 756 cm^{-1}, 674 cm^{-1} i 543 cm^{-1} [10] are also visible.

Similar situation occurs in comparison with the silk spectrum. In both spectra of thangka samples bands deriving from silk fibre are clearly visible. At 1666 cm^{-1} and 1224 cm^{-1}, fairly intensive bands connected with amide vibrations of protein β-sheet structure (respectively amide I and III) are visible. In turn, a distinct band at 1449 cm^{-1} should be attributed to bending vibrations $\rho(CH_2)$ and (CH_3), and at 1083 cm^{-1} to stretching vibrations ν(C-N). The band observed at 851 cm^{-1} is associated with vibrations of tyrosine, an amino acid which is an ingredient of silk [11].

Simultaneously, attention should be drawn to the fact that in the "Milanówek" sample the before mentioned bands associated with the presence of silk are clearly visible, while the bands deriving from indigo cannot be distinguished. First of all, the characteristic, most intensive band at 1571 cm^{-1} is not vis-

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

nione pasma związane z obecnością jedwabiu, lecz nie są obserwowane pasma pochodzące od indygo. Przede wszystkim nie jest widoczne charakterystyczne, najintensywniejsze pasmo przy 1571 cm^{-1}, co ewidentnie świadczy o nieobecności indygo. Widoczne są za to pasma przy 1407 cm^{-1}, 1366 cm^{-1}, 1317 cm^{-1}, 1295 cm^{-1} pochodzące od nieznanego niebieskiego barwnika.

4. Wnioski

Analiza przeprowadzona z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej umożliwiła identyfikację zarówno barwnika, jak i rodzaju włókna. Analiza została przeprowadzona *in situ*, bez konieczności niszczenia próbki.

Ze względu na bardzo dużą intensywność można uznać pasmo 1571 cm^{-1} za pasmo charakterystyczne dla detekcji indygo w próbce.

Należy podkreślić, że przyjęta dla indygo metodyka wykrywania barwnika na włóknie nie musi być identyczna dla innego rodzaju próbki. Szczególnie ważne są tu specyficzne właściwości barwnika pozwalające na jego detekcję za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Rozwój techniki spektroskopowej i zainteresowanie naukowców tego typu analizą daje nadzieję na pojawienie się publikacji i baz danych dotyczących wykrywania również innych barwników.

ible, which obviously indicates the absence of indigo. Instead, bands at 1407 cm^{-1}, 1366 cm^{-1}, 1317 cm^{-1} and 1295 cm^{-1} are visible, which are derived from an unknown blue dye.

4. Conclusions

The analysis conducted with the use of Raman spectroscopy allowed for identification of both the dye and the kind of fibre. The analysis was conducted *in situ*, so there was no need to destroy the sample.

Because of its very high intensity, the band 1571 cm^{-1} can be regarded as the band characteristic for detection of indigo in the sample.

It should be emphasized, that the methodology of detecting a dye on fibres accepted for indigo does not have to be identical for a different type of sample. Specific properties of a dye, which allow for its detection with the application of Raman spectroscopy, are particularly import ant here. The development of spectroscopic technique and scientists' interest in that kind of analysis raise hopes for the appearance of publications and databases referring to detection of other dyes.

Literatura

[1] Vandenabeele P., Edwards H.G., Moens L. (2007), A *decade of Raman spectroscopy in art and archaeology*, Chemical Review, 107(3):675-686.

[2] Smith G.D., Clark R.J.H. (2004), *Raman microscopy in archaeological science*, Journal of Archaeological Science, 31:1137-1160.

[3] Castro K., Perez-Alonso M., Rodriguez-Laso M.D., Fernandez L.A., Madariaga J.M. (2005), *On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database)*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382:248-258.

[4] Burgio L., Clark R.J.H. (2001), *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 57(7):1491-1521.

[5] Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M., Van Hooydonk G. (2000), *Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art*, Analytica Chimica Acta, 407(1-2):261-274.

[6] Andreev G.N, Schrader B., Schulz H., Fuchs R., Popov S., Handjieva N. (2001), *Non-destructive NIR-FT-Raman analyses in practice*. Part I. *Analyses of plants and historic textiles*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 371(7):1009-1017.

[7] Leona M., Stenger J., Ferloni E. (2006), *Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art*, Journal of Raman Spectroscopy, 37(10):981-992.

[8] Coupry C., Sagon G., Gorguet-Ballesteros P. (1997), *Raman Spectroscopic Investigation of Blue Contemporary Textiles*, Journal of Raman Spectroscopy, 28(2-3):85-89.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[9] Van Gulik R.H. (1958), T*ibetan and Nepalese Mountings* (in:) *Chinese Pictorial Art as viewed by the Connoisseur*, Roma, 503.
[10] Baran A., Baranska M. (2010), *Spektroskopowa analiza indygo pochodzenia roślinnego*, (w:) Koroniak H. (red.), *Na pograniczu biologii i chemii*. Wydawnictwo Naukowe UAM (w druku).
[11] Shao J., Zheng J., Liu J., Carr C.M. (2005), *Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectroscopy studies of silk fibroin*, Journal of Applied Polymer Science, 96(6):1999-2004.

Streszczenie

Spektroskopia ramanowska staje się coraz bardziej popularną techniką ze względu na prostotę pomiarów, brak konieczności przygotowywania próbki oraz możliwość pomiarów *in situ.* Powoduje to ciągły wzrost zainteresowania oraz rozszerzanie możliwości zastosowania tej techniki analitycznej.

W prezentowanej pracy przedstawiono część badań dotyczących indygo zarówno w formie wyizolowanej, jak i na tkaninach użytkowych i artystycznych z użyciem spektroskopii ramanowskiej z zakresu NIR. Analizie zostały poddane włókna jedwabne, barwione na niebiesko z oprawy thanek mongolskich z początku XX wieku.

Abstract

Vibrational analysis of pigments and dyes has become a very important and increasingly popular analytical method. The main advantages of this method are a small amount of sample needed to be measured and the possibilities of in situ measurements, so it is very useful in the area of art conservation. The samples were investigated using FT-Raman spectroscopy techniques. Two Mongolian thangkas from a private collection are the subject of our research: thangka of Maitreia (a painting on canvas, with a silk border) and White Tara (a woodcut painting on silk, with a silk border). We examine samples of silk threads tinted in blue originating from the borders of these two thangkas. Additionally modern, blue, silk fibres were also examined. Finally, using Raman spectroscopy analysis, the indigo dye was detected only in thangkas samples.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ