



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Kleurrijk onderzoek: de analyse van natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten in kunstvoorwerpen

van Bommel, M.R.

Publication date

2003

Document Version

Author accepted manuscript

Published in

Stichting textielcommissie Nederland, jaarboek 2003

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

van Bommel, M. R. (2003). Kleurrijk onderzoek: de analyse van natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten in kunstvoorwerpen. In *Stichting textielcommissie Nederland, jaarboek 2003: Textielonderzoek, Textielonderzoekers en Faciliteiten* (pp. 42-50). Haveka B.V..

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Kleurrijk onderzoek: de analyse van natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten in kunstvoorwerpen

Maarten van Bommel

Instituut Collectie Nederland, Postbus 76709, 1071 KA, Amsterdam

Tel 020-3054780, fax 020-3054700, e-mail: Maarten.van.Bommel@icn.nl

Samenvatting

In dit artikel wordt een overzicht gegeven van het onderzoek aan natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten zoals dit wordt uitgevoerd in het Instituut Collectie Nederland (ICN). In het artikel wordt ingegaan op het doel van dit soort analyses, de monsterneming en monstervoorbereiding, de analyse zelf en er wordt beschreven hoe de resultaten worden geïnterpreteerd.

Daarnaast wordt aandacht besteed aan recente ontwikkelingen, zoals het opzetten van een nieuwe, meer gevoelige analysemethode met behulp van fluorescentiedetectie, zodat met kleinere monsters kan worden gewerkt. Tevens worden momenteel verschillende monstervoorbereidingstechnieken getest op hun bruikbaarheid voor de verschillende kleurstoffen.

Inleiding

Op aanvraag van restauratoren en conservatoren worden regelmatig analyses van kleurstoffen en organische pigmenten uitgevoerd aan voorwerpen die behoren tot het culturele erfgoed. Het ICN analyseert jaarlijks 100 tot 150 monsters die kleurstoffen of organische pigmenten bevatten. Meestal betreft het textiel (kleurstoffen), maar regelmatig worden ook verfmonsters van schilderijen en afwerkklagen van meubels en interieur (organische pigmenten) onderzocht. De monsters die organische pigmenten bevatten, zijn vaak eerst onderzocht met behulp van microscopie waarbij de opbouw van de verflagen en de aard van anorganische pigmenten wordt bepaald. Alhoewel organische pigmenten kunnen worden onderscheiden van anorganische pigmenten, is identificatie van de organische pigmenten niet mogelijk met microscopie.

Dit soort analyses wordt meestal uitgevoerd in verband met een kunsthistorische of materiaalhistorische vraagstelling: men wil weten welke stoffen zijn gebruikt. Bij archeologische textiel of bij sterk verkleurde objecten wil men vaak een indicatie hebben van de oorspronkelijke kleur. Na analyse kan inderdaad slechts een indicatie van de kleur worden gegeven; de oorspronkelijke kleur hangt namelijk niet alleen af van de gebruikte kleurstof maar ook van de concentratie en van de gebruikte beits. Kleurstofanalyses kunnen ook worden uitgevoerd met als doel een object in de tijd te plaatsen of de herkomst te duiden. Dit is echter vaak lastig omdat veel bekende kleurstoffen, zoals bijvoorbeeld meekrap, indigo en wou, al zeer lang gebruikt worden en wijd verspreid zijn. Toch kan in een aantal gevallen kleurstofanalyse hierin meer inzicht verschaffen.

Ook worden kleurstofanalyses uitgevoerd ten behoeve van de restauratie; een object kan eventueel worden gerestaureerd met materialen geverfd met de oorspronkelijke kleurstoffen. Overigens moet dan wel rekening worden gehouden met de verkleuring die al is opgetreden aan een object en die nog zal optreden aan het nieuwe materiaal.

Monsterneming en -voorbereiding

De benodigde monstergrootte wordt bepaald door de hoeveelheid kleurstof die in het monster aanwezig is. Voor textiel blijkt een draad van 0,5 tot 1 cm lengte voldoende te zijn. Vaak kan een dergelijke draad worden weggenomen van een plek die niet duidelijk zichtbaar is, zoals de zoom of de achterkant. Natuurlijk moet de monsterplek wel representatief zijn voor het voorwerp en de te onderzoeken kleur. Het is van groot belang de monsterplaats goed te documenteren en te bepalen of de ketting- dan wel de inslagdraad wordt genomen. Indien mogelijk wordt er zowel van de ketting als van de inslag een draad geanalyseerd. Bij meubels en interieur wordt vaak wat van de afwerklaag afgeschraapt, bij voorkeur weer op een plek waar het niet duidelijk zichtbaar is zoals onder of in het meubel. Verfmonsters van schilderijen zijn vaak veel kleiner en worden bij voorkeur genomen onder de lijst of bij een reeds bestaande beschadiging.

Alle monsters worden in het ICN eerst microscopisch onderzocht. Daarbij wordt gelet op de samenstelling van het monster: is het bijvoorbeeld homogeen van kleur of is het een stukje dat is

samengesteld uit meerdere kleuren. Als er sprake is van een getwijnde draad of een stukje weefsel dat bestaat uit meerdere kleuren, wordt getracht deze onder de microscoop van elkaar te scheiden om ze vervolgens apart te analyseren. Daarnaast wordt bekeken of een weefsel aan één stuk is geleverd of dat de draden zijn geleverd vóór het weven. Bovendien kan onder de microscoop vaak worden bepaald of er sprake is van verkleuring. Indien nodig wordt het type vezel bepaald. Van monsters van schilderijen, meubels en interieur wordt een verfdwarsdoorsnede gemaakt om inzicht te krijgen in de laagopbouw.

Afhankelijk van de vraagstelling wordt de beits (de stof waarmee de textiel wordt voorbehandeld en waarop de kleurstof wordt neergeslagen onder vorming van het pigment), indien aanwezig, onderzocht met röntgenfluorescentiespectrometrie (XRF) of met scanning elektronenmicroscopie met daaraan gekoppeld energiedispersieve röntgenspectrometrie (SEM-EDS). Hierbij is het van belang dat de monsters goed schoon zijn. Gebleken is dat archeologische monsters vaak dusdanig verontreinigd zijn dat de bepaling van de beits niet mogelijk is. Microscopie, XRF en SEM-EDS zijn niet-destructief voor het monster; de monsters zijn dus nog steeds te gebruiken voor vervolganalyses.

Na microscopie en eventueel XRF en SEM-EDS worden de monsters overgebracht in kleine monsterflesjes. Vervolgens wordt daaraan een oplossing van zoutzuur, methanol en water in de verhouding 2:1:1 toegevoegd. Het volume van deze oplossing hangt af van de grootte van het monster en varieert tussen de 50 en 200 µl. De monsterflesjes worden vervolgens 10 minuten verhit tot 100 °C in een waterbad. Hierdoor worden de kleurstoffen van de textielvezel geëxtraheerd, het metaal-kleurstof-complex wordt verbroken. Ook in het geval van organische pigmenten wordt het metaal-kleurstof-complex verbroken zodat de organische component in oplossing gaat. De oplossing kan niet direct worden geanalyseerd, het zoutzuur verstoort de analyse. Daarom wordt het monster drooggedampt met behulp van stikstof. Vervolgens wordt 20 tot 50 µl dimethylformamide (DMF) toegevoegd, waarin de kleurstoffen weer oplossen.

Analyse

Kleurstoffen en organische pigmenten worden geanalyseerd met hoge prestatie vloeistofchromatografie (HPLC, high performance liquid chromatography) met een fotodiode-array detector (PDA) eraan gekoppeld.^{1, 2} HPLC is een analysemethode waarmee componenten die oplosbaar zijn in water en/of organische oplosmiddelen, van elkaar gescheiden kunnen worden. Deze techniek heeft een zeer brede toepassing; in principe is alles wat oplosbaar is, te analyseren met behulp van HPLC. Het monster moet dus eerst in oplossing worden gebracht. Deze oplossing wordt in een vloeistof gebracht (de mobiele fase) die vervolgens door een kolom met een vaste fase wordt gepompt. In het geval van kleurstoffen worden de componenten van elkaar gescheiden door verschil in polariteit. De polariteit heeft te maken met de manier waarop de elektrische ladingen (plus en min) in een molecuul zijn verdeeld.

Na de scheidingskolom wordt de mobiele fase, met daarin de van elkaar gescheiden stoffen, door de PDA-detector geleid. Deze detector meet de absorptie van de stoffen in het gebied tussen 200 en 700 nm, dus zowel in het UV- als in het zichtbare gebied. Uiteraard is alleen het absorptiegedrag van de componenten in het zichtbare gebied bepalend voor de waarneembare kleur. Door echter ook naar de absorptie in het UV-gebied te kijken, kunnen componenten die in het zichtbare gebied hetzelfde absorptiegedrag vertonen maar in het UV-gebied niet, toch van elkaar worden onderscheiden. Doordat er elke seconde een absorptiescan wordt gemaakt, worden alle gescheiden componenten afzonderlijk gemeten.

Resultaat

Het uiteindelijke resultaat is een driedimensionale grafiek, met daarin verwerkt de tijd (retentietijd genoemd) waarop de componenten uit de kolom komen, en het absorptiegedrag van de gescheiden componenten, uitgezet tegen de golflengte. Meestal wordt deze informatie weergegeven in een tweetal tweedimensionale grafieken, zoals in afbeelding 1 en afbeelding 2a en 2b. In afbeelding 1 is het chromatogram van, in dit geval, cochenille (*Dactylopius coccus*) weergegeven, een kleurstof die wordt gewonnen uit schildluizen. Op de x-as staat de retentietijd, op de y-as de absorptie bij 254 nm. Er zijn verschillende onderdelen te onderscheiden in het chromatogram. Om te beginnen is daar de injectiepiek. Deze wordt veroorzaakt door componenten die onvertraagd door de kolom zijn gemigreerd. Meestal betreft dit stoffen die afkomstig zijn van bijvoorbeeld de vezel of het bindmiddel

in een monster. Het is natuurlijk van belang dat de kleurstoffen wel worden vertraagd, daar deze anders niet gescheiden worden van de componenten in de injectiepiek. Er worden verschillende componenten waargenomen die alleen in het UV-gebied absorberen. Ook dit zijn geen kleurstoffen en dus niet direct relevant voor de analyse. Sommige plantenextracten bevatten echter componenten die heel specifiek zijn voor die plant, maar niet bepalend voor de kleur. Daarom kunnen ook componenten die alleen in het UV-gebied absorberen, interessant zijn voor de identificatie. In afbeelding 1 zijn drie componenten geïdentificeerd: karmijnzuur, flavokermeszuur en kermeszuur. Het spectrum van karmijnzuur is weergegeven in afbeelding 2a. Naast absorptie in het UV-gebied is duidelijk ook absorptie te zien bij 496,7 nm; dit houdt in dat het een rode component betreft.³ Identificatie gebeurt aan de hand van referentiemateriaal, materiaal waarvan de samenstelling exact bekend is. Het ICN heeft momenteel meer dan 8000 referentiematerialen in bezit, waarvan ca. 700 natuurlijke kleurstoffen. Veel van deze kleurstoffen zijn reeds geanalyseerd; spectra en retentietijd van de geïdentificeerde componenten zijn opgeslagen in een database. Tijdens de analyse van monsters, worden de spectra en retentietijden van componenten in dat monster vergeleken met die uit de database zodat ze kunnen worden geïdentificeerd. Alhoewel referenties van de belangrijkste kleurstoffen zijn geanalyseerd, kunnen in dit chromatogram niet alle componenten worden geïdentificeerd. Zo zijn de componenten die zijn gelabeld met 1, 2 en 3, componenten die alleen in schildluizen voorkomen maar waarvan de exacte structuur niet bekend is. Wel is bekend dat dit allemaal rode kleurstoffen betreft. In afbeelding 2b is het spectrum weergegeven van component 2, het is duidelijk te zien dat het absorptiegedrag sterk lijkt op dat van karmijnzuur, zoals te zien is in afbeelding 2a.

Er worden regelmatig onbekende componenten aangetroffen in zowel referenties als monsters. Soms kan dit worden herleid tot een specifieke kleurstofbron, terwijl de exacte structuur dus onbekend blijft. Wel kunnen onbekende kleurstoffen aan de hand van hun spectra worden herleid tot bepaalde klassen, zoals de gele flavonoiden, rode anthraquinonen en blauwe indigoïden.

Voor- en nadelen van HPLC-PDA

HPLC-PDA is een zeer gevoelige en selectieve techniek. Kleurstoffen in oplossing waarvan de kleur met het blote oog niet meer waarneembaar is, kunnen met behulp van deze techniek toch worden geïdentificeerd. Door de combinatie van retentietijd en UV-VIS-absorptie kunnen alle belangrijke natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten worden geïdentificeerd aan de hand van referentiemateriaal. De analysetechniek is volledig geautomatiseerd waardoor er zelfs 's nachts en gedurende het weekend analyses kunnen worden uitgevoerd. Bovendien is de monstervoorbereiding zo aangepast dat meerdere monsters tegelijkertijd kunnen worden bewerkt. Daardoor kunnen ongeveer 20 monsters per 24 uur worden geanalyseerd. De interpretatie blijft echter mensenwerk en kan tijdrovend zijn, zeker als het archeologische monsters betreft.

Een belangrijk nadeel van deze techniek is dat het monster bij de bewerking wordt verbruikt. Daarom vindt deze analyse pas plaats na microscopisch onderzoek en eventueel XRF of SEM-EDS. Een ander nadeel is dat de techniek alleen kan worden uitgevoerd in gespecialiseerde laboratoria. Alhoewel er in Nederland meerdere laboratoria zijn die apparatuur voor HPLC-PDA hebben, is het ICN momenteel de enige instelling die natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten van kunstvoorwerpen analyseert ten behoeve van restauratoren, historici en onderzoekers.

Recente ontwikkelingen

Nieuwe extractiemethoden

De methode die normaal wordt gebruikt voor het extraheren van natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten, voldoet niet in alle gevallen. Een aantal kleurstoffen, zoals brasileïne, kurkuma, saffraan en orleaan (synoniem: anatto) blijken niet bestand te zijn tegen het zoutzuur. Daarom wordt er in het ICN onderzoek gedaan naar alternatieve extractiemiddelen. Kurkuma, saffraan en orleaan zijn directe kleurstoffen die behoren tot de klasse der carotenen. Met een directe kleurstof kan textiel worden geverfd zonder dat er eerst wordt gebeitst. Uit onderzoek is gebleken dat deze kleurstoffen wel bestand zijn tegen 100% azijnzuur dat wordt verhit tot 100 °C en dat dit een methode is om de kleurstoffen goed van de vezel te extraheren. Vervolgens worden de monsters drooggedampt en opnieuw opgelost in DMF waarna ze kunnen worden geanalyseerd. Brasileïne, afkomstig van roodhout, is echter wel een beitskleurstof. De azijnzuurextractie blijkt niet geschikt te zijn voor deze kleurstof. Deze kleurstof

blijkt echter goed te extraheren te zijn met de zoutzuuroplossing die normaal wordt gebruikt, zolang er niet wordt verhit.

Naast kleurstoffen die niet stabiel zijn tijdens de zoutzuurextractie, zijn er ook kleurstoffen die niet van de vezel komen. Dit betreft met name indigoïden, zoals indigotine, (di)bromo-indigotine (echt purper) en carthamine, de hoofdcomponent van saffloer. Ook dit zijn geen beitskleurstoffen: indigoïden zijn kuipkleurstoffen en saffloer is een speciale vorm van een directe kleurstof die neerslaat op de textiel na het toevoegen van zuur aan het verfbad.⁴ De zoutzuurextractie heeft alleen effect op beitskleurstoffen, niet op de bovenstaande kleurstoffen. Er zijn echter verschillende oplosmiddelen mogelijk waarbij deze kleurstoffen toch van de vezel komen. In het ICN is een methode opgezet waarbij DMF direct aan de textiel wordt toegevoegd, waarna gedurende 10 minuten wordt verhit tot 140 °C. Hierdoor blijken zowel de indigoïden als carthamine in oplossing te komen. De oplossing kan na afkoelen direct worden geanalyseerd.

Uiteraard is vóór de analyse niet bekend of een kleurstof stabiel is en of deze goed van de vezel afkomt. Daarom wordt momenteel onderzocht of het mogelijk is verschillende extractiestappen na elkaar uit te voeren aan hetzelfde monster. Zo kan men beginnen met een extractie met azijnzuur, vervolgens een extractie met zoutzuur zonder te verhitten, daarna een extractie met zoutzuur waarbij wel wordt verhit, en ten slotte de extractie met DMF. Alle fracties kunnen of afzonderlijk worden geanalyseerd of worden samengevoegd. Het effect van de verschillende extractiestappen op de verschillende kleurstoffen moet echter nog verder worden onderzocht.

Fluorescentiedetectie

Alhoewel HPLC-PDA-detectie een gevoelige en selectieve methode is voor de analyse van natuurlijke kleurstoffen en organische pigmenten, blijkt de gevoeligheid van het systeem vaak niet voldoende voor de analyses van monsters van schilderijen. Dit komt omdat, in tegenstelling tot monsters van textiel, meubelen en interieurs, monsters van schilderijen vaak zo klein zijn dat ze niet genoeg kleurstof bevatten. Aangezien er veel vraag is naar de analyse van verfmonsters, is een nieuwe methode ontwikkeld in het ICN waarbij gebruik wordt gemaakt van fluorescentiedetectie. De meeste kleurstoffen en organische pigmenten fluoresceren onder de juiste condities.⁵ Daarom is er een fluorescentiedetector gekoppeld aan de PDA detector. Op deze manier wordt dus zowel met de PDA- als met de fluorescentiedetector gemeten en gaat er geen informatie verloren. Het eerste project richtte zich vooral op rode organische pigmenten; als modelstoffen zijn alizarine, purpurine, brasileïne, karmijnzuur, kermeszuur en emodin geanalyseerd. Directe fluorescentie, d.w.z. de fluorescentie gemeten in de HPLC-buffer gaf voor kermeszuur, brasileïne en xanthopurpurine (een nevencomponent van meekrap) een goed resultaat; het fluorescentiesignaal voor deze componenten was ongeveer een factor 10 groter dan het PDA-signaal. De andere componenten gaven echter minder respons. Dit komt door de samenstelling van de mobiele fase. In een vervolgonderzoek werd vervolgens direct na de PDA-detectie aluminiumchloride toegevoegd, opgelost in een mengsel van methanol en water. Van aluminium is bekend dat het sterk fluorescerende complexen vormt met deze rode kleurstoffen.⁶ Het resultaat op de respons is te zien in afbeelding 3. Na toevoeging van aluminium in oplossing geeft de fluorescentiedetector een 16 tot 50 maal hogere respons dan de PDA-detector. Dit houdt in dat monsters een factor 16 tot 50 kleiner kunnen zijn dan wanneer alleen een PDA-detector wordt gebruikt. De enige component die niet goed fluoresceert onder deze conditie, is alizarine, de hoofdcomponent van meekrap.

De resultaten van dit onderzoek zijn inmiddels gepresenteerd tijdens de 20th Annual Meeting of Dyes in History and Archaeology, op 1 en 2 november 2001 te Amsterdam en zullen worden gepubliceerd in het bijbehorende congresverslag.⁷

De nieuw ontwikkelde techniek is toegepast bij onderzoek naar organische pigmenten in schilderijen van Vincent van Gogh in de periode 1885-1888. Het Van Gogh Museum te Amsterdam is momenteel bezig, in samenwerking met het ICN, met technisch onderzoek naar deze schilderijen. Dit betreft zowel schildertechnisch onderzoek, uitgevoerd door de restauratrice Ella Hendriks, als onderzoek naar de samenstelling en opbouw van verflagen. De verzamelde informatie zal worden gepubliceerd in het tweede deel van een reeks catalogi van schilderijen van Vincent van Gogh. Tijdens het microscopisch onderzoek, uitgevoerd door Muriël Geldof van het ICN, zijn in verschillende monsters rode organische pigmenten aangetoond. Het substraat van deze pigmenten is bepaald met SEM-EDS.⁸ Vervolgens zijn de monsters, vaak met het blote oog nauwelijks te zien, geanalyseerd met HPLC-

PDA-Fluorescentie. Als voorbeeld wordt het resultaat gegeven van de analyse van een monster genomen van het schilderij 'Hoofd van een oude vrouw met witte muts', daterend uit december 1885 (Antwerpen, olie op canvas, 50 x 40 cm, F174, Van Gogh Museum, Amsterdam). Daarbij is een monster genomen langs de rand die gedeeltelijk is afgedekt geweest door papiertape. Het afgedekte gedeelte was paarsbruin terwijl het niet afgeplakte gedeelte duidelijk verkleurd was. Microscopie wees uit dat er twee verschillende rode organische pigmenten aanwezig waren, deze konden echter niet worden geïdentificeerd. In het chromatogram in afbeelding 4 is duidelijk te zien dat met de PDA-detector alleen alizarine werd gevonden. Met behulp van fluorescentiedetectie werden tevens purpurine en brasileïne gevonden, componenten die dus werden gemist door de PDA-detector. De combinatie van alizarine en purpurine wijst op het gebruik van meekrap, terwijl brasileïne voorkomt in roodhout.

Dit resultaat geeft duidelijk het voordeel aan van deze techniek. Op dit moment zijn ongeveer 50 monsters van schilderijen van Van Gogh onderzocht op de aanwezigheid van rode organische pigmenten. In ongeveer 60% van de gevallen werd met fluorescentiedetectie meer informatie gekregen dan met HPLC-PDA alleen. Een belangrijk nadeel echter is dat er geen spectra worden opgenomen, zoals bij PDA detectie. De resultaten van dit onderzoek zijn gepresenteerd tijdens de 21st Annual Meeting of Dyes in History and Archaeology, op 10 en 11 oktober te Avignon 2002, Frankrijk,⁹ en worden gepubliceerd als het onderzoek is afgesloten.

Toekomstige ontwikkelingen

Zoals reeds vermeld, zal er verder onderzoek worden gedaan naar een verbeterd extractieprotocol voor textiel. Daarbij moet een methode worden ontwikkeld waarbij zowel instabiele als stabiele kleurstoffen maximaal van de textiel geëxtraheerd kunnen worden. Daarnaast zal aandacht worden besteed aan de extractie van met name verfmonsters. Hierbij moet niet alleen het organische pigment in oplossing worden gebracht, maar moet ook het bindmiddel van het monster worden afgebroken. Dit kan de analyse namelijk bemoeilijken.

De beschreven fluorescentiemethode is geschikt voor de belangrijkste rode kleurstoffen; in een vervolgonderzoek, dat momenteel gaande is, wordt ook getracht een fluorescentiemethode op te zetten voor gele en blauwe kleurstoffen. De fluorescentietechniek zal voor verschillende typen kleurstoffen steeds op een andere wijze moeten worden uitgevoerd. Het is daarom van belang om voor de analyse te weten naar welk type kleurstoffen gezocht wordt. Microscopisch onderzoek kan hierbij helpen.

Noten

1. Standard Operation Procedure no. 36: Identificatie van natuurlijke kleurstoffen met HPLC. *Instituut Collectie Nederland*, Amsterdam, Nederland (1997) 1-8.
2. Wouters, J.; Rosario-Chineros, N., Dye analysis of pre-Columbian Peruvian textiles with High Performance Liquid Chromatography. *J. Amer. Inst. Cons.* 31 (1992) 237-255.
3. De analyses worden uitgevoerd in een zuur milieu; dit heeft effect op het absorptiegedrag van de componenten.
4. Böhmer, H.; *KOEKBOYA, Natural Dyes and textiles, A Colour Journey from Turkey to India and Beyond*. Weppert, Schweinfurt, Germany, (2002) 124-125.
5. Wallert, A.; Identification of flavonoid type yellows in small paint samples by solution absorption and fluorescence spectrophotometry. *Dyes in History and Archaeology* 13 (1994) 46-58.
Wallert, A., Fluorescent assay of quinone, lichen and redwood Dyestuffs. *Studies in Conservation* 30 (1986) 145-155.
6. Zie noot 4, Wallert 1986.
7. Bommel, M.R. van, The analysis of dyes with HPLC coupled to Photo Diode Array and Fluorescence Detection. *Dyes in History and Archaeology* 20 (2001) geaccepteerd voor publicatie.
8. Het SEM-EDS onderzoek is uitgevoerd door Kees Mensch bij Shell Research and Technology Centre, Amsterdam.
9. Bommel, M.R. van, Geldof, M., Hendriks, E., Microscopic examination and HPLC-PDA-Fluorescence analysis of organic red pigments in paintings by Van Gogh in the period 1885-1888. *21st Annual Meeting of Dyes in History and Archaeology* (2002), Avignon, France. Artikel in voorbereiding.

Bijschriften bij afbeeldingen

Afbeelding 1: Analyseresultaat van cochenille na HPLC-PDA.

Afbeelding 2a&b: Spectra van respectievelijk karmijnzuur en een onbekende rode kleurstof (2), die sterk op karmijnzuur lijkt.

Afbeelding 3: Relatief signaal van rode kleurstoffen gemeten met PDA, fluorescentie en fluorescentie na toevoeging van aluminiumchloride.

Afbeelding 4: PDA- en fluorescentiesignaal van een monster van een schilderij van Vincent van Gogh, Hoofd van een oude vrouw met witte muts, december 1885, Antwerpen, olie op canvas, 50 x 40 cm, F174, Van Gogh Museum, Amsterdam