



## Применение хромато-масс-спектрометрии в изучении органических материалов в художественных произведениях искусства

*Кадикова И.Ф.* — зав. лабораторией физико-химических исследований ГОСНИИР.  
*Морозова Е.А.* — научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований  
ГОСНИИР.  
*Колунтаев Д.А.* – ведущий специалист по масс-спектрометрии, ООО «Сайтегра».

### **Ключевые слова**

Газовая хромато-масс-спектрометрия, режим синхронного сканирования SIM/SCAN, метиловые эфиры жирных кислот, связующие масляных красок, техническая экспертиза предметов искусства.

### **Резюме**

Продемонстрирована возможность использования хромато-масс-спектрометрической системы Маэстро-αМС для определения типа и состава связующего масляных красок при проведении искусствоведческой экспертизы картин.

Бесконечные залы музеев и художественных галерей представляют миру огромное количество художественных картин. На картинах через разнообразные сюжеты, предметы, цвета изображена наша жизнь, наши мысли, чувства, желания. Картины различны не только содержанием, но и техникой их исполнения.

Техникой в живописи называют особенности наложения краски на холст и связанные с этим визуальные и оптические эффекты. Техники могут быть как традиционные, так и авторские или даже целые комплексы приёмов и методов. Знание техники живописи позволяет художнику создавать долговечные произведения и наилучшим образом использовать качества живописных материалов.

Говоря о технике живописи, следует отметить, что здесь важен состав красок, в особенности свойства связующих веществ, с помощью которых частицы пигмента краски скрепляются между собой и закрепляются на поверхности основы или грунта, образуя красочный слой. От связующего вещества зависит прочность красочного слоя, скорость его старения и разрушения, а также визуальные эффекты (пастельная бархатистость, лаковая прозрачность, блеск, фактура).

Помимо эстетического восприятия, произведения живописи представляют собой интерес и с финансовой точки зрения, главным образом, как эффективность вложения капитала. Стремясь застраховаться от финансовых потерь, собиратели новой формации, обращаются в музеи и экспертные организации за подтверждением ценности приобретаемых картин [1]. Однако практика показывает, что искусствоведческая экспертиза, ограничивающаяся только традиционными приемами атрибуции картин, как правило, не всегда представляет возможность отличить подделку, от подлинного произведения. Только детальная технологическая экспертиза, включающая в себя всесторонний анализ картин с использованием комплекса аналитических методов, таких как электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ и др., проводимая специалистами с большим научным опытом лабораторного исследования картин и знанием художественных материалов, действительно в состоянии дать ответ на вопрос о времени создания конкретного произведения. Возможные ошибки в определении возраста картин объясняются, как правило, с одной стороны, недостаточным знанием художественных материалов, характерных для разных периодов времени, а с другой – исследованиями, не раскрывающими до конца их специфических особенностей.

Последняя проблема может быть успешно решена за счёт использования газовой хромато-масс-спектрометрии для дополнительного детального анализа маркерных веществ в составе картин. Такой метод позволяет определять многие материалы живописи, особенности связующих красок, природные и технологические примеси, а также оценить степень полимеризации связующего материала.

Наиболее распространенной техникой живописи уже на протяжении нескольких столетий является *масляная живопись*, использующая в качестве основного связующего *масла растительного происхождения*, способные высыхать на воздухе и обращаться в твердое вещество. Добываются такие масла из семян различных растений (лён, мак, орешник и др.). Наиболее распространенным способом получения масел является способ холодного прессования семян.

Во второй половине XX века в связи с развитием отечественной лакокрасочной промышленности и синтезом новых материалов состав красок для живописи претерпел существенные изменения. На рынке стали появляться краски на основе пентаэритритовых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, получивших название «пентамасляные краски» (1963 год), а также на основе дегидратированного касторового масла реноль (ДКМ) (1970 год). Несмотря на то, что касторовое масло относится к группе невысыхающих растительных масел, подвергнутое дегидратации (обезвоживанию), оно приобретает способность к высыханию, что также позволяет

использовать его в качестве связующего красок. Таким образом, масляные краски можно разделить на три основных типа:

- краски на основе высыхающих растительных масел,
- краски на основе пентаэритритовых эфиров жирных кислот (пентамасляные),
- краски на основе дегидратированного касторового масла (ДКМ).

В ходе настоящего исследования изучали возможность использования метода газовой хромато-масс-спектрометрии для определения типа связующего вещества в масляной живописи и возможность детектирования дополнительных компонентов для датировки картин, а также определения их подлинности.

### Состав и свойства растительных масел

Растительные масла в основном состоят из триглицеридов (93–96,5%), представляющих собой эфиры трехатомного спирта глицерина (в виде структурного скелета) и высших жирных кислот (рис. 1). Состав кислот в масле является вариативным и полностью обуславливает его свойства и разновидность, глицерин же для всех масел является неизменным составляющим.

Жирные кислоты масел разделяются на *жидкие непредельные (ненасыщенные)* - линолевую, линоленовую, олеиновую и другие, и на *твердые предельные (насыщенные)* - пальмитиновую, миристиновую, стеариновую и другие кислоты. В процентном соотношении в маслах содержится примерно 85–90% непредельных кислот и 7–10% предельных. Структурные формулы некоторых распространенных жирных кислот в масляном связующем красок представлены на рисунке 2.

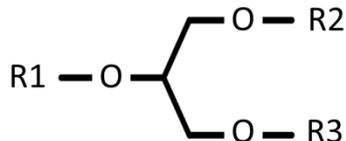
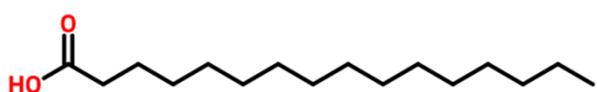
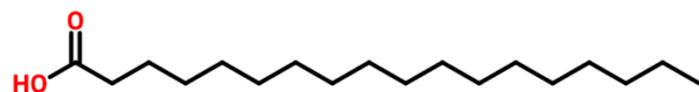


Рис. 1. Структурная схема строения триглицерида. R1, R2 и R3 могут образовывать комплексы с жирными кислотами.

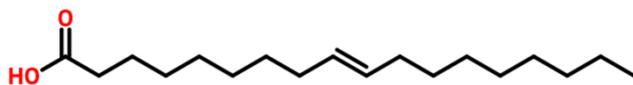
Рис. 2. Распространённые жирные кислоты в составе растительных масел, использующихся в качестве связующих красок.



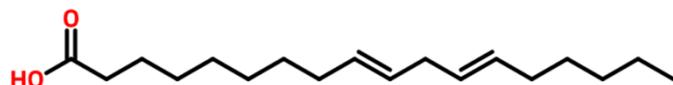
Пальмитиновая к-та (C16:0)



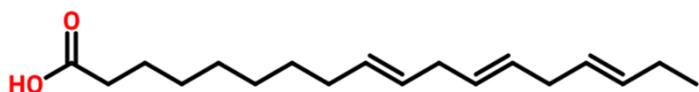
Стеариновая к-та (C18:0)



Олеиновая к-та (C18:1)



Линолевая к-та (C18:2)



α-Линоленовая к-та (C18:3)

Различия в содержании насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в структуре триглицерида являются основным признаком, отличающим различные растительные масла, и,

соответственно, связующие красок друг от друга [2]. В зависимости от того, какие жирные кислоты и в каких количественных соотношениях находятся в маслах, они бывают: высыхающие, например, льняное, конопляное, ореховое, маковое; полувсыхающие, например, хлопковое, маисовое, кунжутное, подсолнечное; невысыхающие, например, касторовое, миндальное, оливковое и фисташковое.

Качество того или иного используемого масла всецело определяется стойкостью его связующего эффекта, а именно его масляной пленки к различным внешним воздействиям среды. Стойкость связующего эффекта характеризуется сроком, характером и видом процесса высыхания масла, и сам по себе такой процесс чрезвычайно сложен.

На свету и в присутствии воздуха масло высыхает (окисляется) с поверхности и затвердевает. На поверхности образуется сначала мягкая, а потом постепенно твердеющая масляная пленка, которая удерживает пигменты и препятствует свободному доступу кислорода, сильно замедляя при этом процесс просыхания нижележащих слоев масла. Такой процесс не прекращается в течение 2–3 лет, за которые картина сначала существенно прибавляет в весе, а затем снова его теряет. Полностью сухое масло представляет собой очень хрупкий слой, который легко трескается при малейшем изгибе.

Линоленовая кислота больше всех способствует скорости высыхания масел (в меньшей степени – линолевая). Поэтому льняное масло, содержащее больше всего линоленовой кислоты, высыхает быстрее других масел. Ореховое масло, в состав которого входит небольшое количество линоленовой, но много линолевой кислоты, высыхает несколько медленнее льняного. Маковое же масло, состоящее из линолевой и олеиновой кислот при отсутствии в нем линоленовой, высыхает очень медленно.

### **Исследование жирнокислотного состава связующих масляных красок**

Характеризация связующих (или высыхающих) масел, используемых в живописи, всегда была одной из основных задач в вопросах реставрации и датировки картин [3]. В настоящее время один из наиболее широко используемых подходов основан на определении индекса соотношения содержания пальмитиновой и стеариновой кислот (C16/C18 или P/S) в составе связующего с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии [4 - 9]. Такое соотношение не зависит от процесса старения красок и таким образом является идеальным маркером идентификации масла [3]. Впервые этот подход был установлен Миллсом в 1996 г. [10]. Основная проблема использования такого подхода - большой разброс значений индексов, опубликованных в литературе (табл. 1).

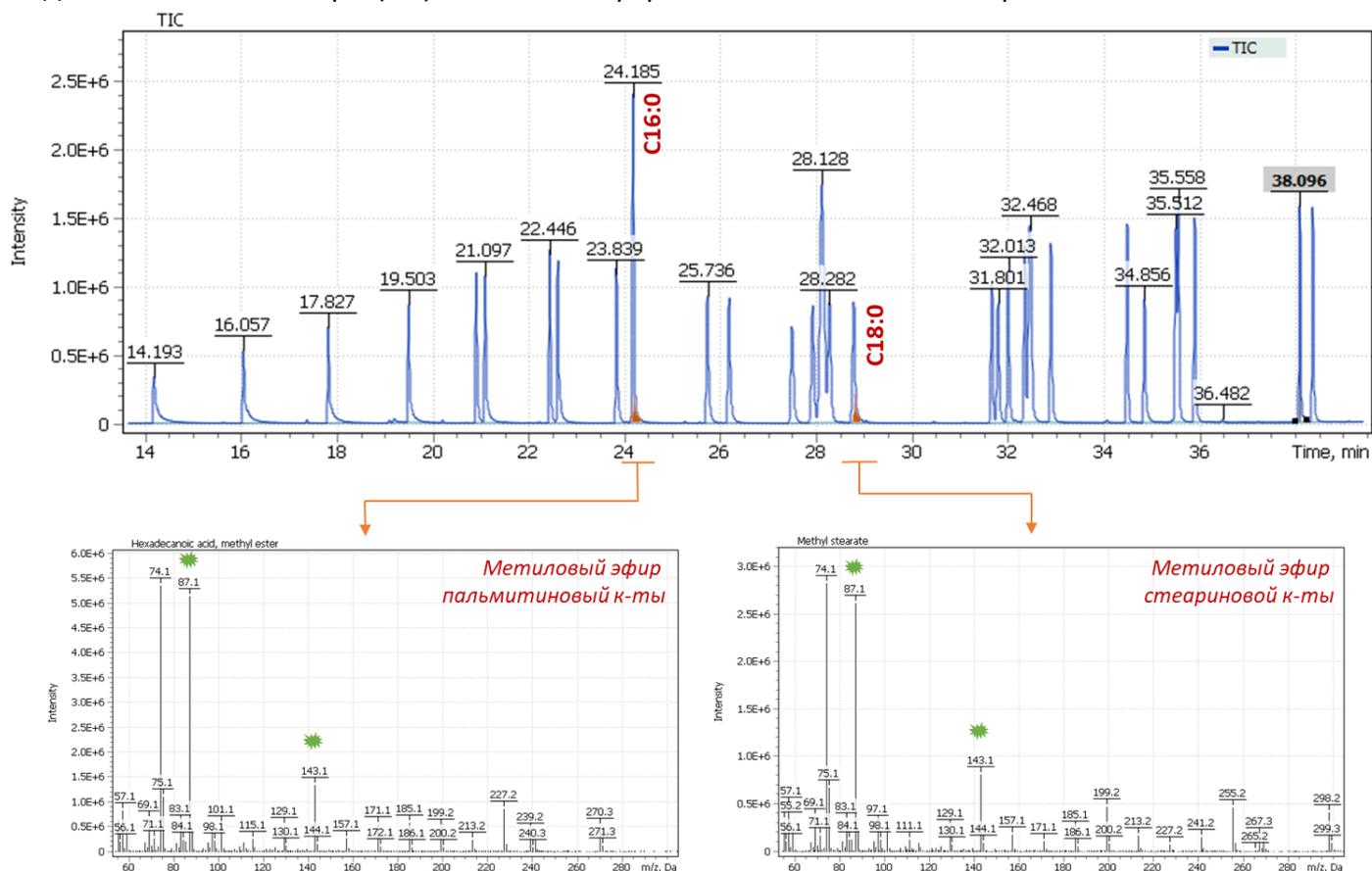
**Табл. 1.** Средние значения и стандартные отклонения (в скобках) отношения площадей C16/C18 для различных масляных связующих, представленные в литературных источниках [3].

<b>Индекс отношения сигналов C16/C18</b>					Лит. источник
Льняное масло	Ореховое масло	Маковое масло	Яичный желток	Яйцо/льняное масло	
1,9 ± (0,5)	3,3 ± (1,1)	5,5 ± (2,5)	-	-	[10]
1,2 ± (0,2)	2,2 ± (0,3)	-	2,4 ± (0,3)	-	[9]
1,5 ± (0,1)	2,5 ± (0,4)	3,0 ± (0,5)	1,9 ± (0,2)	-	[11]
1,6 ± (0,1)	3,3 ± (0,1)	3,9 ± (0,1)	2,5 ± (0,1)	1,8 ± (0,4)	[7]

Пригодность использования соотношения C16/C18 также обоснована постоянством фактора отклика - *интеграл пика : концентрация* для обеих жирных кислот [3]. При этом стоит отметить, что пальмитиновая и стеариновая кислоты являются относительно близстоящими соединениями на хроматограмме и имеют при этом довольно схожую структуру, обладают схожими характеристиками сечения ионизаций молекул и схожими путями фрагментации в источнике ионизации. Подобные

зависимости позволяют использовать выборочные сигналы схожих фрагмент-ионов (*Прим. отмечены зелёными маркерами на масс-спектрах ниже*) для расчёта соотношения присутствия кислот в экстракте образца. На рисунке 3 представлена хроматограмма по полному ионному току стандартных веществ 37 метиловых эфиров жирных кислот, в том числе сигналы метиловых эфиров пальмитиновой (C16:0) и стеариновой (C18:0) кислот, а также их масс-спектры.

**Рис. 3.** Хроматограмма по полному ионному току 37 метиловых эфиров жирных кислот, а также выделенные масс-спектры (ЭИ) метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот.



Большая вариабельность литературных значений индекса соотношения C16/C18 предположительно является эффектами нелинейности аналитических систем, когда отклик отношения кислот становился зависимым от разбавления образца. Подобные наблюдения были продемонстрированы группой исследователей под руководством профессора Tsakalof et al. и детально описаны в его работе [12]. В описанном в статье случае нелинейный отклик прибора был связан с неполным испарением пробы в испарителе хроматографа. Использование лайнера с деактивированной стекловатой позволило улучшить испарение образца и обеспечило линейность отклика системы и независимость соотношения P/S от степени разбавления образца [12].

Анализ таблицы индекса соотношений кислот (табл. 1) показывает, что отличия в соотношениях носят достаточно закономерный характер. В ореховом масле соотношения кислот практически в два раза выше, чем в льняном масле, а индекс соотношения в маковом масле также очевидно выше (среднее значение индекса 4), чем в ореховом масле (среднее значение индекса 2,8). Единственным неочевидным отличием является вероятность ошибки при идентификации связующих на чистом льняном масле или же смеси льняного масла с жирами животного происхождения (яйцо/льняное масло). Согласно литературным данным, в связующих, содержащих жиры животного происхождения, в профиле хроматограммы должен присутствовать также и сигнал полициклического спирта – холестерина, что позволяет данный вид связующего также легко идентифицировать и отделить [13].

В процессе старения красок происходит потеря ненасыщенных монокарбоновых кислот с одновременным образованием дикарбоновых кислот, особенно азелаиновой кислоты, что также может быть проанализировано хромато-масс-спектрометрическим методом [10]. В частности, высокие сигналы дикарбоновых кислот (в основном субериновой, азелаиновой и себаценовой) указывают на присутствие в картине выдержанных масел. Подобный эффект связан с тем, что дикарбоновые кислоты, из которых азелаиновая кислота является наиболее распространенной, образуются во время самоокисления полиненасыщенной ациловой цепи, присутствующей в связующих маслах [14]. Оценка соотношения содержания азелаиновой кислоты к пальмитиновой (индекс A/P) позволяет различать разные источники триглицеридов (растительного или животного происхождения), поскольку количество дикарбоновой кислоты, образующейся при старении жиров животного происхождения, значительно меньше, чем в маслах растительного происхождения [14]. Значения индекса  $A/P > 1$  указывают на присутствие растительных масел в составе связующих красок, значения же индекса  $A/P < 0,3$  типичны для триглицеридов животного происхождения, например, для яичного желтка. Промежуточные значения индекса  $A/P$  ( $0,3 < A/P < 1$ ) наблюдаются для искусственной темперы, где в качестве эмульсии использовали смесь высыхающего масла и яичного желтка.

Также сумма дикарбоновых кислот  $SUM(D)$  может использоваться в качестве индекса для определения типа масляного связующего. Согласно литературным данным, если суммарное содержание дикарбоновых кислот составляет более 30% относительно общего содержания всех остальных кислот в пробе, то в таком случае делают предположительное заключение, что идентифицированное связующее в рецептуре художника исключительно растительного происхождения. Если же сумма дикарбоновых кислот составляла менее 10%, то делается заключение об отсутствии масла растительного происхождения и предполагается использование жиров животного происхождения [14].

В данном пункте стоит также отметить, что анализ дикарбоновых кислот должен проводиться исключительно через количественные расчёты концентраций, с использованием калибровочных зависимостей относительно аналитических стандартов. Согласно литературным данным, азелаиновая кислота склонна к нелинейности отклика сигнала, особенно в высоких концентрациях, что может приводить к большей вариабельности результатов отношения  $A/P$  [3]. Также очевидно, что количественные значения индексов  $A/P$  и  $SUM(D)$  сильно зависят от уровня окисления, разложения и полимеризации масляного связующего, поэтому на такие показатели влияют многие факторы, в частности - предварительный нагрев масляной основы перед использованием, возраст краски, условия хранения картин и взаимодействие масляного связующего с пигментами [14].

Количественное определение глицерина, помимо жирных кислот и дикарбоновых кислот, также является полезным индексом, а именно, подсчёт отношения пальмитиновой кислоты к глицерину ( $P/G$ ) и азелаиновой кислоты к глицерину ( $A/G$ ) помогают интерпретировать химические превращения, происходящие во время отверждения и старения масляного связующего [15].

И наконец значение отношения содержания олеиновой кислоты к стеариновой кислоте ( $O/S$ ) - еще один дополнительный значимый индекс, используемый для оценки степени старения масляного связующего (окисления связующего), потому как двойная связь олеиновой кислоты особенно чувствительна к окислению и, следовательно, её содержание в старых картинах будет находиться на низком уровне. Индекс  $O/S \approx 0,1-0,2$  будет характеризовать высокую степень окисления связующего красок и тем самым предполагать возможный возраст исследуемых картин [16].

Во второй половине XX века при изготовлении художественных масляных красок вместо натуральных высыхающих масел в качестве связующего стали использовать их синтетические аналоги: переэтерифицированные, в том числе пентамасляные, алкидные масла и

дегидратированное касторовое масло (ДКМ). Идентификация этих новых связующих привычными химическими и физико-химическими методами оказалась практически невозможной, особенно в образцах красочного слоя с многокомпонентным составом. Оптимальным методом для идентификации новых синтетических масел оказалась газовая хромато-масс-спектрометрия с предварительным кислотным метанолизом исследуемого материала [17]. Учитывая при этом тот факт, что данные связующие выпускались только в отечественной лакокрасочной промышленности, они могут служить не только временными, но и неким географическим маркером при экспертизе произведений живописи.

### ***Анализ связующих на основе пентаэфиров жирных кислот подсолнечного масла***

Подсолнечное масло, как и все жирные масла, также состоит из глицеридов. Путем специальной обработки в автоклавах при температуре свыше 200 градусов и давлении 25 атмосфер в присутствии воды происходит процесс расщепления глицеридов подсолнечного масла на глицерин и жирные кислоты. Далее производят этерификацию жирных кислот подсолнечного масла путем соединения их с четырехатомным спиртом - пентаэритритом, то есть замещение глицерина более активным веществом пентаэритритом, в результате чего и образуются пентаэфиры жирных кислот подсолнечного масла.

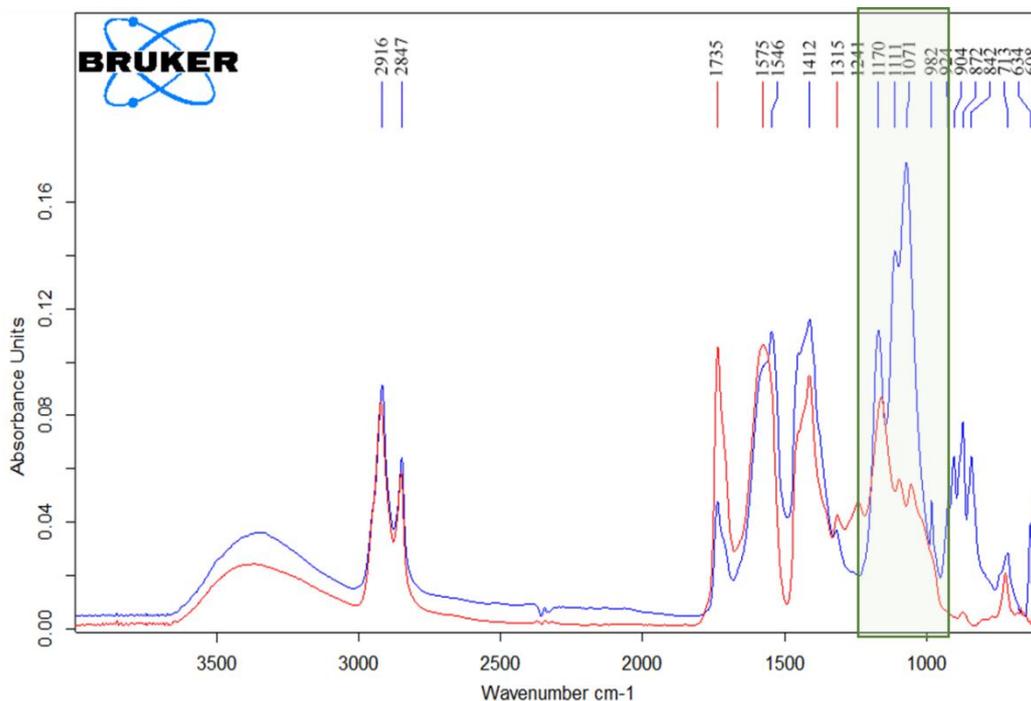
Пентаэфиры в сравнении с обычным подсолнечным маслом приобретают ряд новых свойств, которые играют важную роль при использовании в качестве связующего красок:

- Увеличивается скорость высыхания масла практически в два раза.
- Масло формирует эластичные пленки, не уступающие по прочности пленкам льняного масла.
- Масло с пигментом приобретает хорошую пастозность без добавления воска или стеаратов алюминия.
- Пленка такого масла практически не желтеет.

Таким образом, пентаэфиры жирных кислот подсолнечного масла не только не уступают лучшим образцам льняного масла, но даже превосходят их по самым важным и ценным для живописи свойствам [18]. Первые цинковые белила на основе пентаэфиров жирных кислот подсолнечного масла были выпущены в 1960 году, поэтому детектирование пентаэритрита является удобным маркером датировки картин.

Впервые метод идентификация пентаэритрита в составе связующего вещества красок предложила И. А. Григорьева [27]. Она отметила, что в ИК-спектрах образцов пентамасляных красок полоса поглощения в области  $1100\text{ см}^{-1}$ , отнесенная в маслах к валентным асимметричным колебаниям С-О группы эфиров триглицеридов, имеет более низкую интенсивность по сравнению с колебаниями С-О групп в высокочастотных областях и регистрируется в виде характерного плеча. Кроме того, в ИК-спектрах пентамасляных красок в области  $1060\text{-}1018\text{ см}^{-1}$  присутствует ряд полос низкой интенсивности, которые можно отнести к колебаниям С-О-Н групп. Несмотря на то, что такие характеристические пики наблюдаются только в картинах, созданных после начала 1960-х гг. (т.е. после того, как пентамасляные краски появились на отечественном рынке), для того, чтобы однозначно соотнести данные спектроскопических характеристик и наличие в связующем пентаэфиров жирных кислот подсолнечного масла необходимо провести ряд экспериментов с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии, который позволяет точно идентифицировать составляющие связующего вещества. Кроме того, метод ИК-спектроскопии имеет еще один недостаток: поскольку состав красочного слоя зачастую является многокомпонентным, интенсивные полосы поглощения некоторых пигментов или инертных наполнителей (например, барит, каолин и др.) могут перекрывать интересующую область ИК-спектра (Рис. 4). В частности, на рисунке 4 наглядно представлено, как интенсивное поглощение сульфата бария в области  $1200\text{-}900$

см<sup>-1</sup> перекрывает область ИК-спектра, в которой регистрируются полосы поглощения, относящиеся к пентаэритритам. Поэтому метод газовой хромато-масс-спектрометрии, результаты которого не зависят от состава красочного слоя, является наиболее точным при идентификации рассматриваемого связующего [27].



**Рис. 4.** ИК-спектры пентамасляной краски на основе цинковых белил (спектр красного цвета) и краски, в состав которой входят инертные наполнители и пигменты (спектр синего цвета).

Для детектирования присутствия в составе связующего четырёхатомного спирта пентаэритрита с помощью газовой хромато-масс-спектрометрической системы, в ходе процедуры подготовки пробы многоатомные спирты (глицерин и пентаэритрит) превращают в полные либо частичные триметилсилильные производные, что дает возможность надежно зарегистрировать их присутствие в органической фракции экстракта пробы красок. Единственным ограничением при проведении подобных анализов является сложность в реализации поэтапной подготовки пробы, а также длительность их хроматографического разделения.

### **Анализ связующих на основе дегидратированного касторового масла (ДКМ)**

При идентификации дегидратированного касторового масла (ДКМ) методом ИК-спектроскопии наблюдаются схожие проблемы, что и при исследовании пентамасляных красок. На сегодняшний день на основе ИК-спектра мы можем лишь предполагать присутствие ДКМ по характеристическому поглощению в области 1600-1400 см<sup>-1</sup>, близкой интенсивности полос поглощения 1165 и 1100 см<sup>-1</sup>, а также низкой интенсивности полосы поглощения 1240 см<sup>-1</sup> (регистрируется в виде плеча) [27] (рис. 17). Однако указанные области часто бывают перекрыты входящими в состав краски компонентами (например, кальцитом/мелом или свинцовыми белилами, для которых характерно интенсивное поглощение в этой области). Поэтому метод газовой хромато-масс-спектрометрии является наиболее перспективным при исследовании данного типа масляного связующего.

Масло касторовое дегидратированное получают нагреванием касторового масла при 180 - 200°С с добавлением различных реагентов. Сырьё выделяют из семян клещевины прессованием или экстракцией органическими растворителями. Касторовое негидратированное масло относится к невысыхающим маслам, дегидратированное же способно образовывать твёрдые плёнки [19].

Как уже было отмечено ранее, в СССР во второй половине XX века для частичной или полной замены льняного и других растительных масел многие производители художественных красок стали

применять дегидратированное касторовое масло. Такое связующее образует достаточно пластичную плёнку уже при комнатной температуре и в отличие от других масел подобные плёнки не желтеют [19].

Большую долю касторового масла (80 %) составляют глицериды вязкой рицинолевой кислоты, содержащей в огромной молекуле только одну ненасыщенную связь. Остальное приходится на глицериды линолевой и олеиновой кислот. При дегидратации и удалении ОН-группы каким-либо дегидратирующим агентом, например, серной кислотой, образуется смесь дважды ненасыщенных линолиевых кислот, которые очень похожи по своим свойствам на льняное масло.

Соответственно, определить, что в роли связующего используется не исходное высыхающее масло, а синтетическое дегидратированное касторовое становится достаточно сложно. К счастью, процессы в органической химии не идут до конца, и какое-то количество рицинолевой кислоты в триглицеридах оказывается не дегидратированным, и именно такие следовые количества рицинолевой кислоты могут быть определены с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии в виде метилового эфира рицинолевой кислоты, силилированной по ОН-группе. Рицинолевая кислота идентифицирована только в касторовом масле и в других маслах не присутствует.

### Объекты исследования

К изучению были приняты три картины, проходящие реставрацию, экспертизу и исследование в Государственном научно-исследовательском институте реставрации (ГОСНИИР, Москва) (рис. 5):

1. Картина «*Гуляка. Олег Сатаев*», художник В. Зубарев. Подпись и дата 1972 г. Картина написана на холсте с применением смешанной техники, 66,0x79,0 см. Собрание Фонда русского абстрактного искусства.
2. Картина «*Песня души*», неизвестный автор. Подпись и дата 1967 г. Холст, масло, 86,0x116,0 см. Частное собрание.
3. Картина «*Ребяти. Портрет девушки на фоне водопада*», художник С. Н. Рерих. Подпись и дата 1936 г. Холст, смешанная техника (?), 61,5x92,0 см. Собрание Государственного музея искусства народов Востока.

На всех работах присутствуют подписи и/или даты их написания. Предварительно грунт и красочный слой картин были исследованы методами поляризационной микроскопии, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии в Лаборатории физико-химических исследований ГОСНИИР, что позволило идентифицировать пигментный состав красочных слоев, а также сделать первоначальные предположения о типах масляных связующих.

Рис. 5. Художественные произведения в роли объектов исследования.

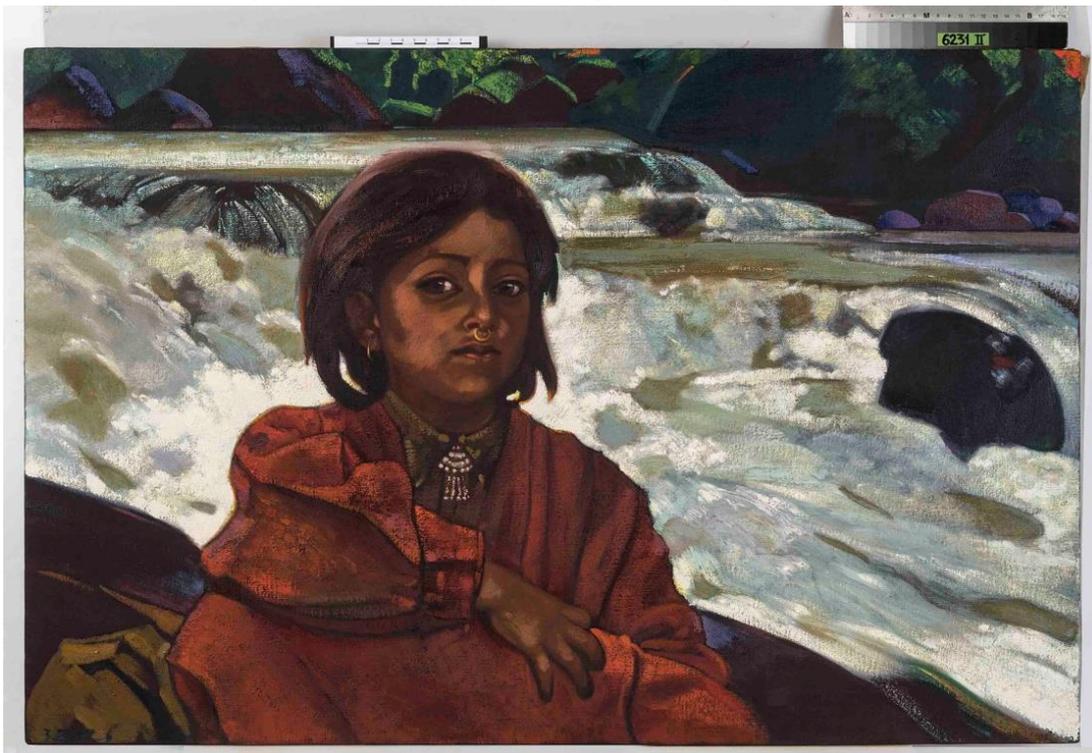
В. Зубарев «Гуляка. Олег Сатаев».



Неизвестный автор «Песня души».



**С. Н. Рерих «Рехти. Портрет девушки на фоне водопада».**



**Материалы и методы**

Существует большое разнообразие методических подходов к проведению хроматографического анализа органических компонентов живописи, которые в итоге сводятся к применению различных вариантов кислотного гидролиза и дериватизации [20] как неорганической (липидной), так и органической фракции экстракта пробы. Полученные в результате производные метиловых эфиров (МЭЖК, FAMES) обладают высокими свойствами летучести, что является одним из условий для использования газовой хромато-масс-спектрометрии. Также в литературе можно встретить и другие протоколы подготовки проб, в частности, реакция с алкилхлорформиатами [5, 6, 21] или же переэтерификация триглицеридов [22 – 26].

В ходе выполнения процедуры пробоподготовки в настоящем исследовании проба подвергалась кислотному метанолизу с образованием метиловых эфиров жирных кислот с помощью подкисленного раствора метанола (1,2М HCl/MeOH) с последующей экстракцией гексаном. Как слой гексана, так и слой органического растворителя высушивали и высушенные остатки дериватизировали смесью N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамидом (BSTFA) с 1% TMCS (триметилхлорсилан) при 80°C для получения TMS-производных гидроксикислот, спиртов, углеводов и стероидов с последующим разбавлением дихлорметаном.

Гексан, метанол, дихлорметан, концентрированная соляная кислота (37%) - все используемые в эксперименте реагенты имели классификацию, как особо чистые или марку качества «HPLC grade». В качестве набора стандартных веществ использовали коммерческую смесь метиловых эфиров жирных кислот (*Nu-Check-Prep GLC-Nestle36, USA*), чистота каждого индивидуального вещества не менее 99%. Хроматограмма смеси стандартных вещества представлена на рисунке 3.

Рис. 6. Схема пробоподготовки, экстракции и дериватизации образцов в ходе исследования.

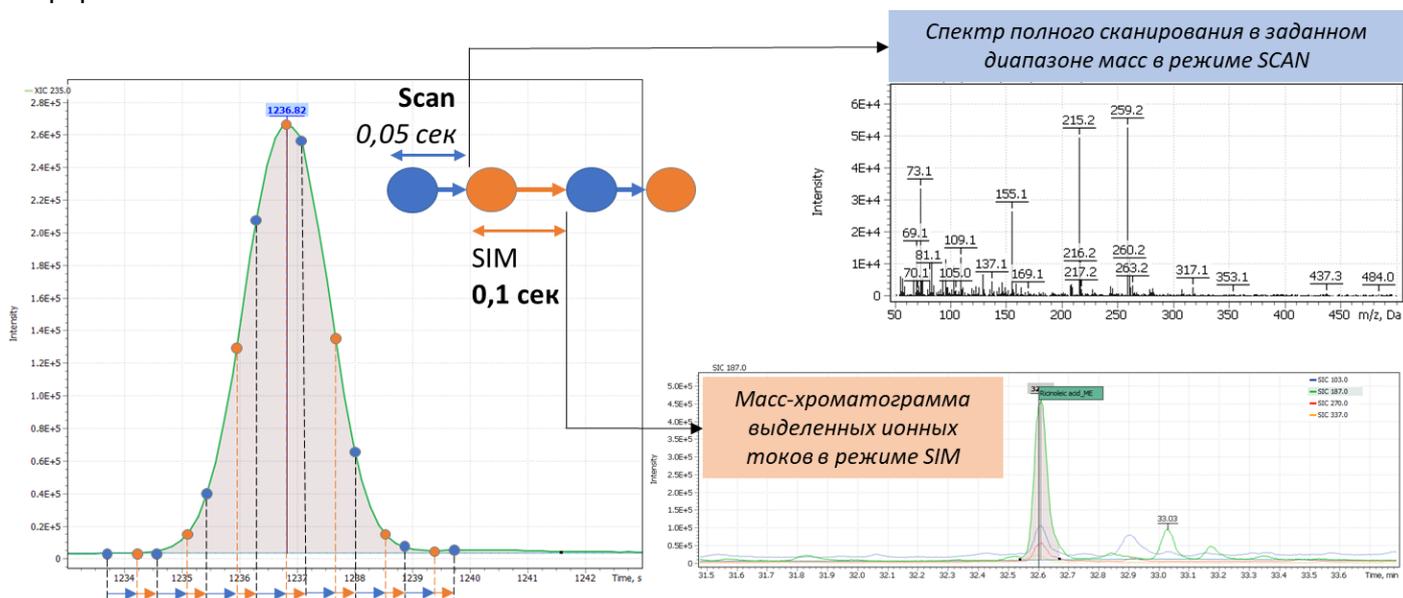


### Инструмент и режимы экспериментального метода

Анализ полученных экстрактов образцов был выполнен с применением хромато-масс-спектрометрической системы Маэстро-αМС («Интерлаб», Россия). Ионизацию молекул выполняли в источнике ионов электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов 70 эВ при температуре 230°C. В экспериментах использовали хроматографическую капиллярную колонку Mega-5MS (Mega, Италия) длиной 30 м, с внутренним диаметром 250 мкм и толщиной фазы 0,25 мкм.

В зависимости от аналитической задачи, в текущем исследовании использовали различные режимы работы квадрупольного масс-филтра. Для анализа жирнокислотного состава и пентаэфиров жирных кислот использовали стандартное сканирование ионов в указанном массовом диапазоне (SCAN). Для дополнительного детектирования следовых количеств рицинолевой кислоты использовали режим смешанного (циклического) сканирования (SCAN/SIM), при котором масс-филтр помимо сканирования ионов в указанном массовом диапазоне также выполнял и селективное сканирование строго выделенных характеристических ионов рицинолевой кислоты. Принцип работы квадрупольного масс-филтра представлен на рисунке 7. Параметры работы хроматографической системы и режимы работы масс-детектора представлены в таблице 2.

**Рис. 7.** Принцип работы квадрупольного масс-филтра в режиме SCAN/SIM. Подобный подход представляет собой поочерёдную смену режимов сканирования масс-филтра с целью получения данных в широком динамическом диапазоне концентраций без существенной потери информативности анализа.



**Табл. 2.** Режимы хроматографического разделения.

Параметры	Неполярный слой (детектирование МЭЖК и ДКМ)	Полярный слой (детектирование пентаэритрита)
Хроматографическая колонка	Mega-5MS (30 м, 0.25 мм I.D.; 0,25 мкм)	
Испаритель	Split/Splitless (лайнер «Single Taper»: Restek 4 мм x 6,3 x 78,5)	
Объём инжектируемой пробы	1 мкл	
Соотношение деления пробы	Splitless, время работы режима 1 мин, далее 70 мл/мин	
Температура испарителя	290°C	
Градиент температуры печи	60°C/мин – 3,0 мин; 7.0°C/мин до 200°C – 5,0 мин; 7.0°C/мин до 290°C – 30,0 мин	
Тип и скорость газ-носителя	(гелий) 1 мл\мин	
Температура интерфейса МС	280°C	
Температура источника	230°C	
Режима работы масс-спектрометрической системы	SCAN/SIM	SCAN
Диапазон сканирования	50 – 350 Да	50 – 500 Да
Структурно-характеристические ионы для анализа метилового эфира рицинолевой кислоты (в скобках - Dwell Time, мсек)	Ион 1 = 187 Да (24 мсек) Ион 2 = 103 Да (24 мсек) Ион 3 = 270 Да (24 мсек) Ион 4 = 337 Да (24 мсек)	-
Время задержки на выход растворителя	12 мин	10 мин

Предварительное исследование связующего вещества красок проводили с помощью ИК-микроскопа LUMOS (Bruker, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, Ge кристалл) в спектральном диапазоне от 4000 до 600 см<sup>-1</sup>.

### **Анализ модельных объектов и коммерческих красок на основе масляного связующего**

Для проработки, верификации и апробации метода характеристики масляного связующего художественных красок было использовано несколько модельных объектов. В частности, чистое льняное масло из местной аптеки, образцы свежей краски на основе льняного масляного связующего (Georgian), а также два образца накрások (высушенные цинковые белила) из коллекции лаборатории (1967 г). Места отбора проб накрások указаны синими стрелками на рисунке 8.

**Рис. 8.** Модельные образцы красок на основе растительного масляного связующего.

*Краска на основе масляного связующего  
(Georgian), Англия*



*Цинковые белила  
(накрások №6 и накрások №3), 1967 г*

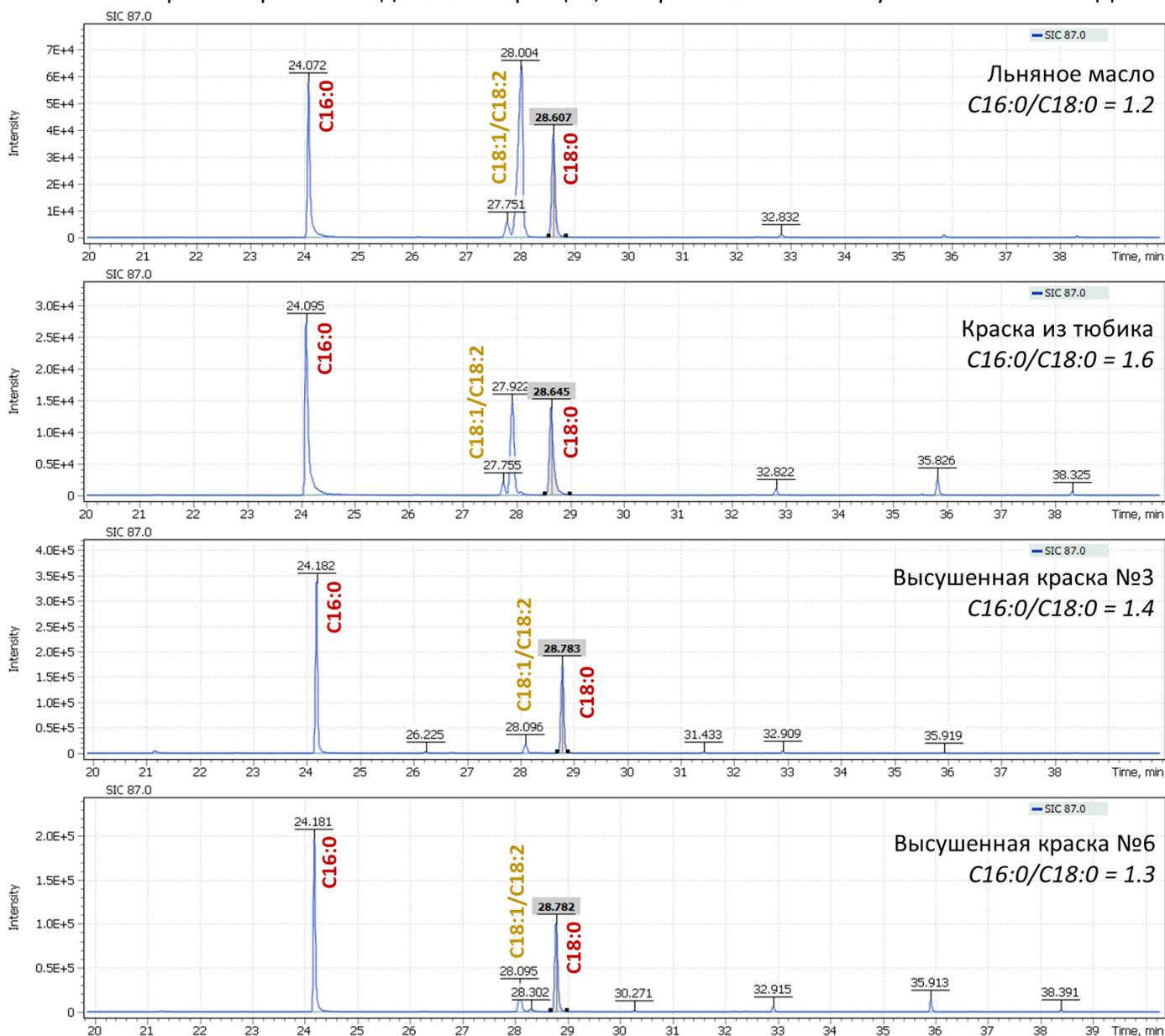


Полученные индексы соотношения содержания пальмитиновой (С16) и стеариновой (С18) кислот в модельных образцах представлены в таблице 3. Из таблицы видно, что все масла, используемые для приготовления связующих, относятся к виду льняного масла. При этом, в отличие от чистого льняного масла, в красках наблюдается незначительное увеличение индекса соотношения P/S. Стоит отметить, что такая же зависимость была отмечена и в публикации Colombini et al (1999), в которой было сделано предположение, что белый пигмент увеличивает соотношение P/S кислот в льняном и маковом масле и, следовательно, может быть причиной того, что используемый индекс в анализируемых образцах красок немного выше, чем в образце свежего масла [2, 3]. В любом случае, полученные на модельных образцах значения полностью согласуются с литературными значениями индексов P/S [2].

**Табл. 3.** Полученные индексы соотношений содержания пальмитиновой (C16) и стеариновой (C18) кислот в модельных образцах

Индекс	Льняное масло	Краска из тюбика (Georgian), Англия	Цинковые белила, накрaska №6. (1967)	Цинковые белила, накрaska №3. (1967)	Литература Colombini et al. (1999) [2]
P/S	1.2	1.6	1.4	1.3	1.4

**Рис. 9.** Масс-хроматограммы модельных образцов, построенных по сигналу иона с массой 87 Да



На рисунке 9 хорошо проиллюстрирована и степень высыхания масел, когда наблюдается снижение содержания в профиле олеиновой кислоты (C18:1), а также линоленовой кислоты (C18:2), при этом интенсивности сигналов C16:0 и C18:0, характерные для льняного масла находятся в постоянном соотношении. Это ещё одно объяснение того, что предложенный подход характеристики масел может быть использован как для свежих масел, так и для характеристики уже состаренных связующих на основе растительного масла.

В ходе работы с модельными образцами также был выполнен анализ на присутствие дикарбоновых кислот, образующихся при старении масла. Для свежих красок их интенсивности

были на уровне следовых количеств или вовсе отсутствовали, в состаренных же красках дикарбоновые кислоты были успешно детектированы.

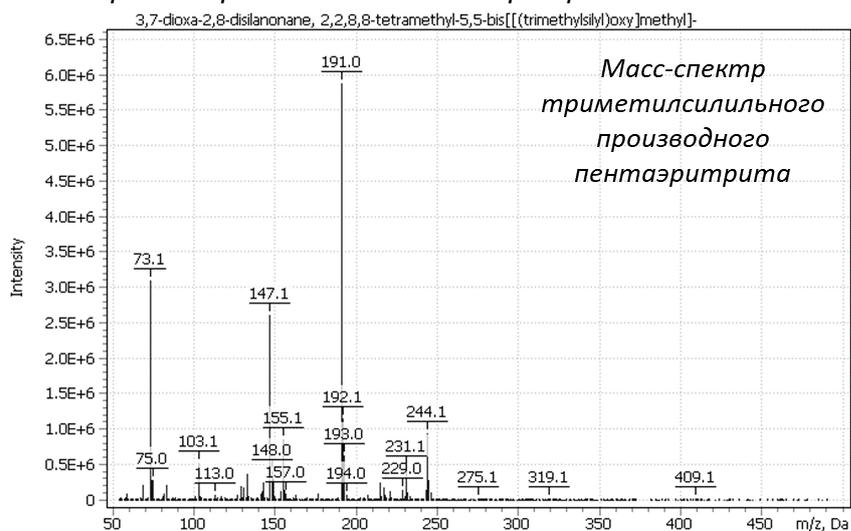
Для изучения методики анализа пентаэритрита в составе масляного связующего использовали модельный образец высушенной пентамасляной краски из тюбика (свинцово-цинковые белила на основе пентамасляного связующего, ЛЗХК). На рисунке 10 представлен подготовленный образец краски, спектр полученного триметилсилильного производного пентаэритрита, а также положение целевого сигнала на хроматограмме полного ионного тока модельного образца, относительно сигнала глицерина.

**Рис. 10.** Модельный образец пентамасляной краски (спектр и положение на ТИС-хроматограмме).

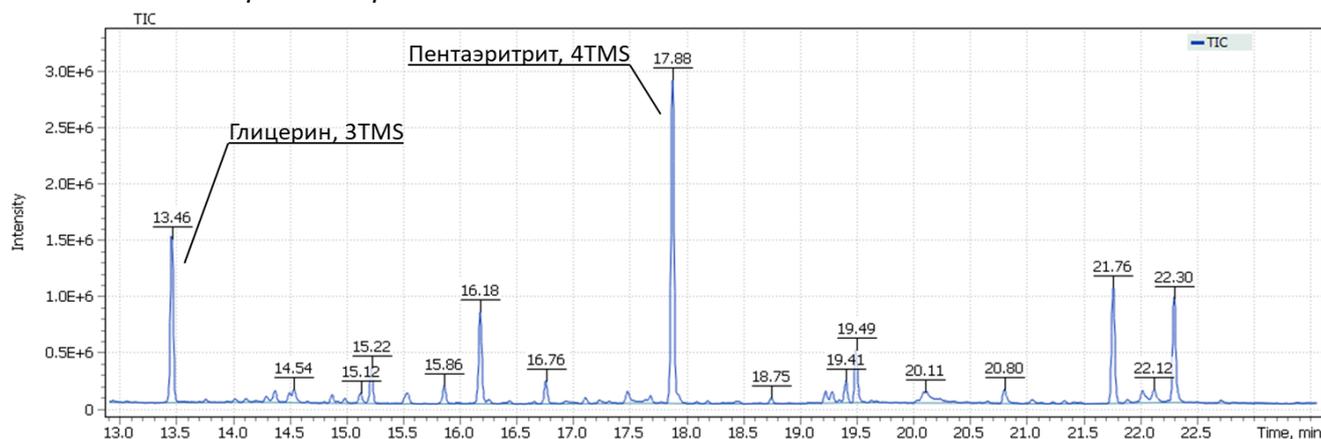
- модельный образец краски



- спектр ТМС-производного пентаэритрита



- Положение на хроматограмме



## Результаты исследования картин

### Картина «Гуляка. Олег Сатаев» (В. Зубарев), 1972 г.

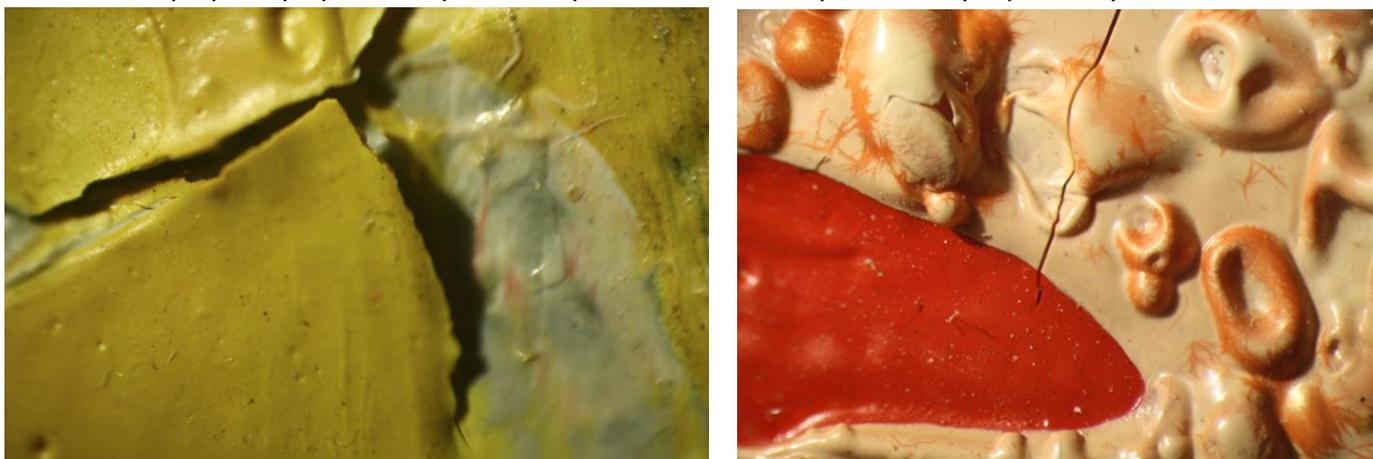
Картина В. Зубарева «Гуляка. Олег Сатаев» поступила на реставрацию в Отдел научной реставрации станковой масляной живописи ГОСНИИР в очень плохом состоянии сохранности. Красочный слой картины сильно пострадал в процессе бытования, что может быть обусловлено несколькими причинами:

1. Использование красок низкого качества. Известно, что участники студии «Новая реальность», в которую входил и В. Зубарев, были ограничены в средствах, их не

поддерживал Союз художников, поэтому многие из них использовали более дешевые эскизные и малярные краски.

2. Нарушение художником технологии при написании картины, что подтверждается, например, плохой адгезией красочных слоев между собой и многочисленными отслоениями (Рис. 11, слева).
3. Характер поверхности красочного слоя, например, сгребливание (усадка) красочного слоя (Рис. 11) предполагает, что художник мог добавить в краску сиккативы, ускоряющие процесс её высыхания. Кроме того, возможно, что такой эффект был достигнут за счет большого количества связующего вещества, например, на рисунке 12 (точка #2) видна прозрачная пленка. Можно предположить, что художник добавил в краску связующее вещество и перемешал краску недостаточно хорошо.

**Рис.11.** Микрофотографии поверхности красочного слоя картины В. Зубарева «Гуляка. Олег Сатаев».



Таким образом предварительное исследование художественных материалов, и в первую очередь – связующего вещества, стало основной задачей для подбора наиболее подходящей методики реставрации данной картины.

Для выполнения исследования с картины были отобраны образцы цинковых белил. Места отбора пробы представлены на рисунке 12.

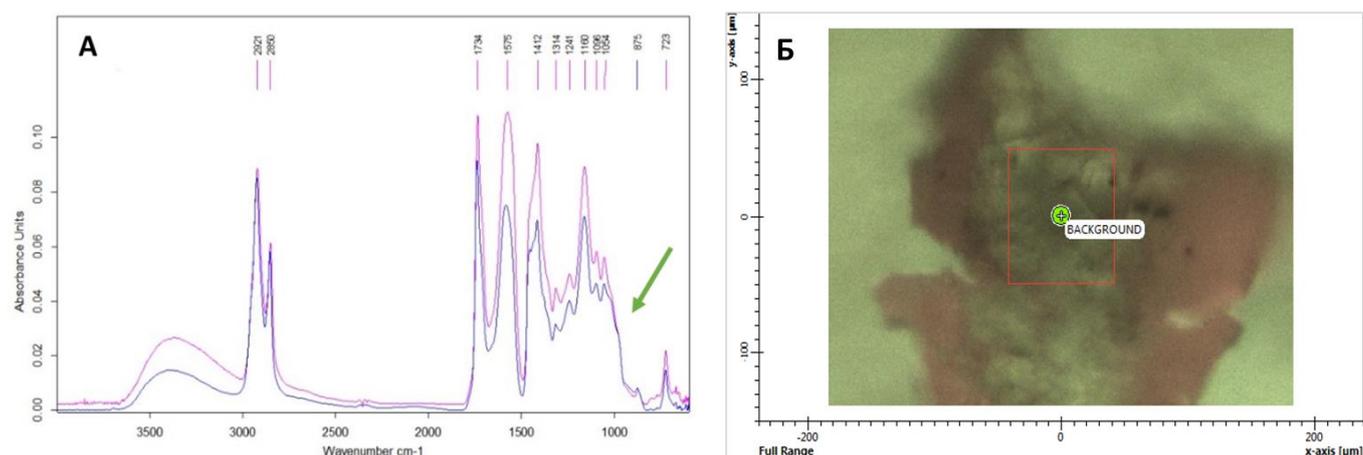
- **Образец #1** - белый красочный слой, пигментный состав: цинковые белила.
- **Образец #2** - белый красочный слой с прозрачной пленкой, пигментный состав: цинковые белила.

**Рис. 12.** Участок отбора проб на картине «Гуляка. Олег Сатаев», а также микрофотография поверхности красочного слоя с местами отбора проб (#1 и #2).



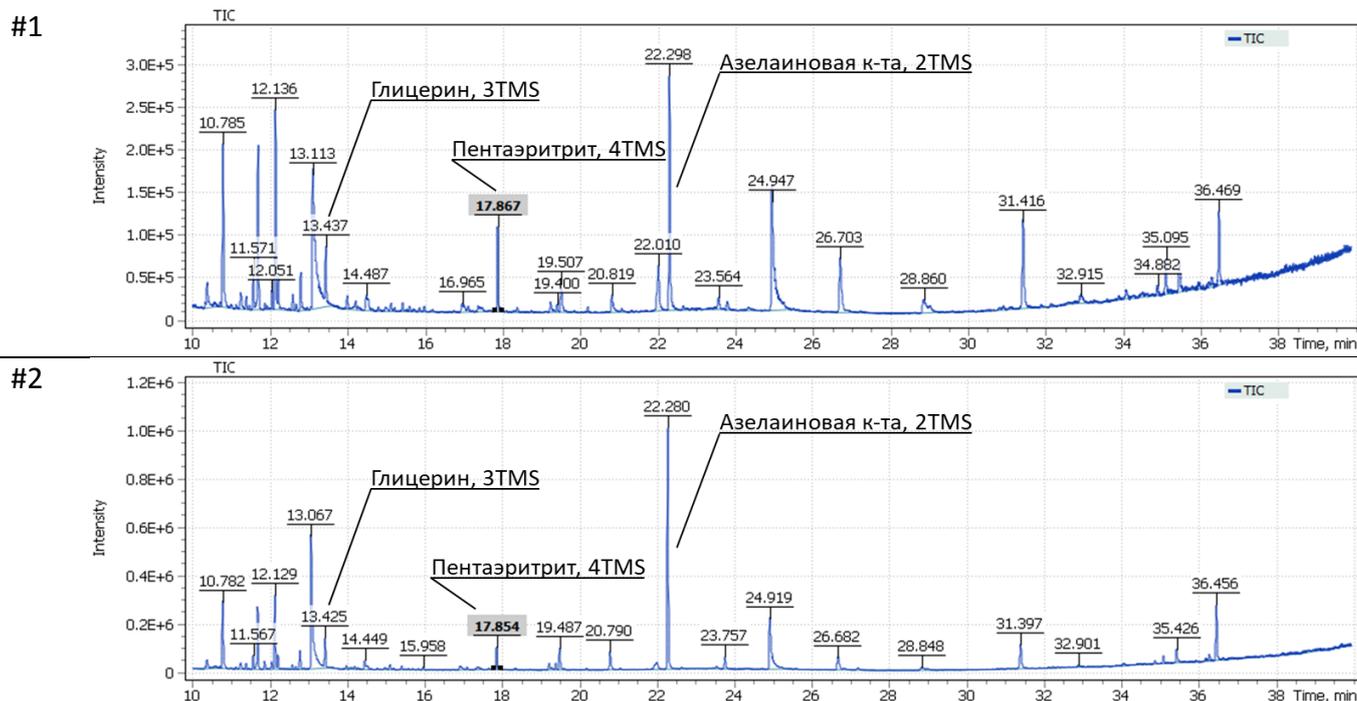
Наличие в ИК-спектрах образцов **#1** и **#2** полос поглощения 2921, 2850, 1734, 1241, 1160, 1096, 1054 и 723  $\text{см}^{-1}$  позволяет сделать предположение, что связующим веществом белого красочного слоя является пентаэритритовый эфир жирных кислот масла (рис 13). Полоса поглощения 1575  $\text{см}^{-1}$  относится к карбоксилатам цинка – продукту взаимодействия цинковых белил и связующего вещества.

**Рис. 13.** Исследование связующего вещества белого красочного слоя методом ИК-спектроскопии: (А) ИК-спектры проб **#1** (синий цвет) и **#2** (розовый цвет), зеленой стрелкой указана характеристическая полоса поглощения пентаэритрита; (Б) фотография пробы **#2**, красной рамкой обозначена область прозрачной пленки, с которой регистрировался ИК-спектр.



Хромато-масс-спектрометрический анализ выполняли для подтверждения идентификации пентаэритрита. В ходе экстракции образца целевое соединение концентрировалось в полярной фракции экстракта, которую в свою очередь аккуратно испаряли на твердотельном термостате при температуре 60°C. Далее высушенный остаток пробы дериватизировали с получением триметилсилильных производных. На рисунке 14 показаны полученные хроматограммы по полному ионному току компонентов пробы картины с места отбора **#1** и **#2**.

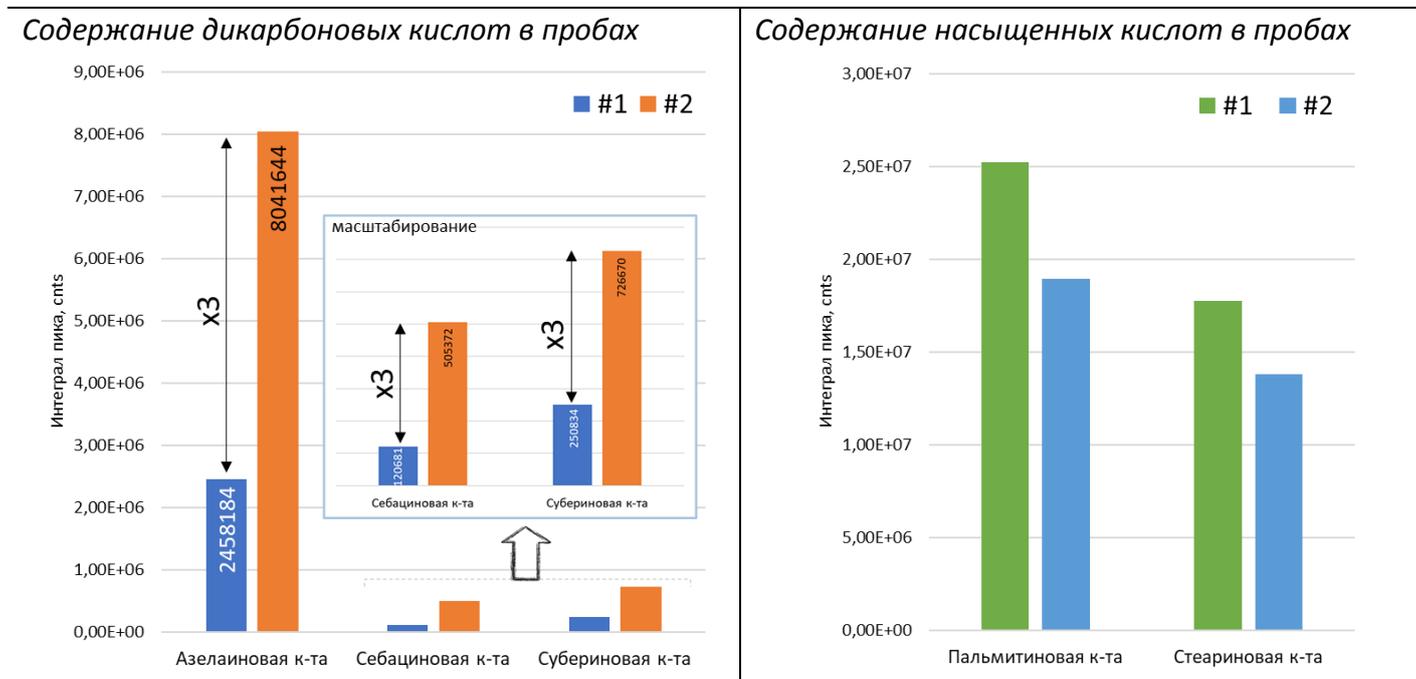
**Рис. 14.** Хроматограммы по полному ионному току компонентов пробы с места отбора **#1** и **#2**.



Полученные результаты подчеркивают сложность исследуемого состава проб. На хроматограммах по полному ионному току выделены сигналы глицерина, а также целевое соединение пентаэритрит в обеих пробах (с места #1 и #2).

Также на рисунке 14 можно выделить сигналы дикарбоновых кислот, в частности, мажорный сигнал триметилсилильного производного азелаиновой кислоты. Интересным наблюдением является то, что интенсивности дикарбоновых кислот для пробы, отобранной с места #2 (наличие прозрачной плёнки) в три раза выше, чем для пробы, отобранной с места #1 (рис. 15).

**Рис. 15.** Различия в интенсивности дикарбоновых кислот для проб, отобранных с места #1 и #2.



При этом с целью исключения различий в первоначальном весе анализируемой пробы, был также проведён анализ неполярной фракции экстрактов. Исследование подтвердило приблизительную схожесть в интенсивностях метиловых эфиров пальмитиновой (C16) и стеариновой (C18) кислот, что предполагает и изначальный схожий вес проб. Подсчёт соотношения содержания (C16/C18) в составе связующего показал, что в пробе #1, как и в пробе #2 детектировано присутствие льняного масла ( $P/S = 1,49$  для пробы #1 и  $1,46$  для пробы #2). Наблюдаемое различие в интенсивностях дикарбоновых кислот позволяет предположить возможное использование нескольких различных масляных красок (белил) или же их неравномерное перемешивание, что и могло привести к наличию участков с более старыми (состаренными) масляными связующими (прозрачные плёнки).

Картина «Песня души», неизвестный автор, 1967 г.

Картина «Песня души» (неизвестный автор) поступила в лабораторию физико-химических исследований ГОСНИИР (Москва) на технологическую экспертизу. В нижнем правом углу имеется подпись и дата – 1967 г. Сложность экспертизы картин второй половины XX века заключается в том, что в это время советская лакокрасочная промышленность производила уже достаточно большой ассортимент художественных материалов, поэтому точная идентификация состава как пигментов, так и связующего вещества может стать ключевым фактором при определении подлинности произведения.

Для выполнения хромато-масс-спектрометрического анализа связующего масла картины был отобран образец голубого красочного слоя с изображения одежды. Предварительный анализ методами поляризационной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-

спектрологии позволили идентифицировать в образце следующие пигменты: синий кобальт спектральный, искусственный ультрамарин, изумрудная зеленая, стронциановая желтая, цинковые белила, красный сульфид-селенид кадмия, красная охра, кобальт зеленый, желтый марс, барит, каолин, угольная черная. Место отбора пробы отмечено на Рис. 16Б красной рамкой.

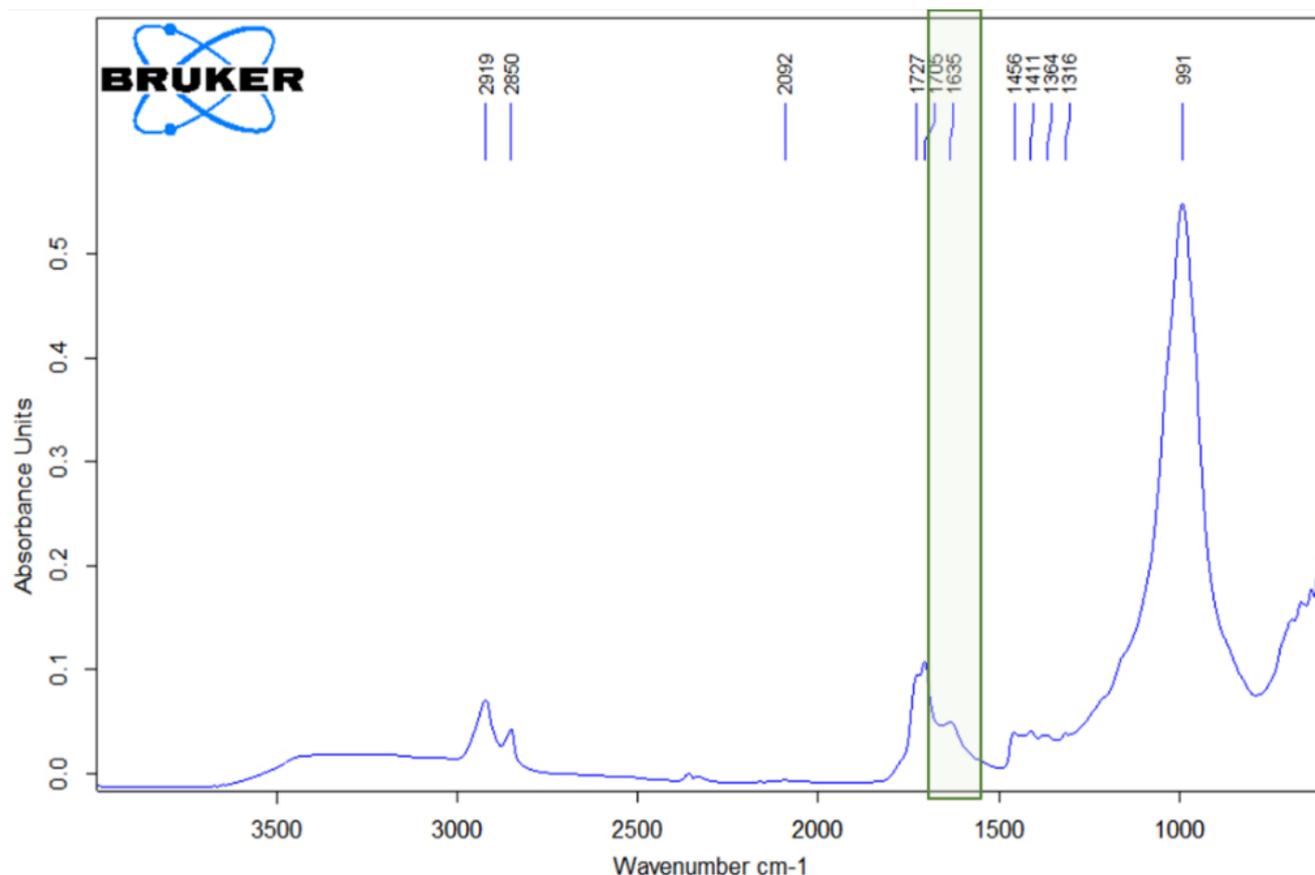
**Рис 16.** Отбор пробы голубой краски с картины «Песня души» для выполнения хромато-масс-спектрометрического анализа связующего вещества.



Кроме того, предварительный анализ пробы с использованием ИК-спектрометрии позволил предположить, что в качестве связующего вещества в красочном слое использовано дегидратированное касторовое масло (ДКМ) (Рис. 17). Как было сказано выше (*введение*), краски на основе такого связующего начали производить в СССР не ранее 1970-х гг., что противоречит указанной на картине дате 1967 г. Таким образом, подробное и точное исследование было необходимо для определения нижней границы создания этого произведения.

В ходе процедуры подготовки пробы к хромато-масс-спектрометрическому анализу проводили кислотный метанолит пробы с образованием метиловых эфиров жирных кислот и последующей их экстракцией в гексановую фракцию. Процедура силилирования высушенного осадка гексановой фракции позволила получить TMS-эфир (по гидроксогруппе) метилового эфира рицинолевой кислоты, который и является целевым маркером использования пентамасляной кислоты в качестве связующего красок.

**Рис. 17.** ИК-спектр образца голубой краски. Зеленым контуром выделена область поглощения, на основе которой было выдвинуто предположение о присутствии в составе краски ДКМ.

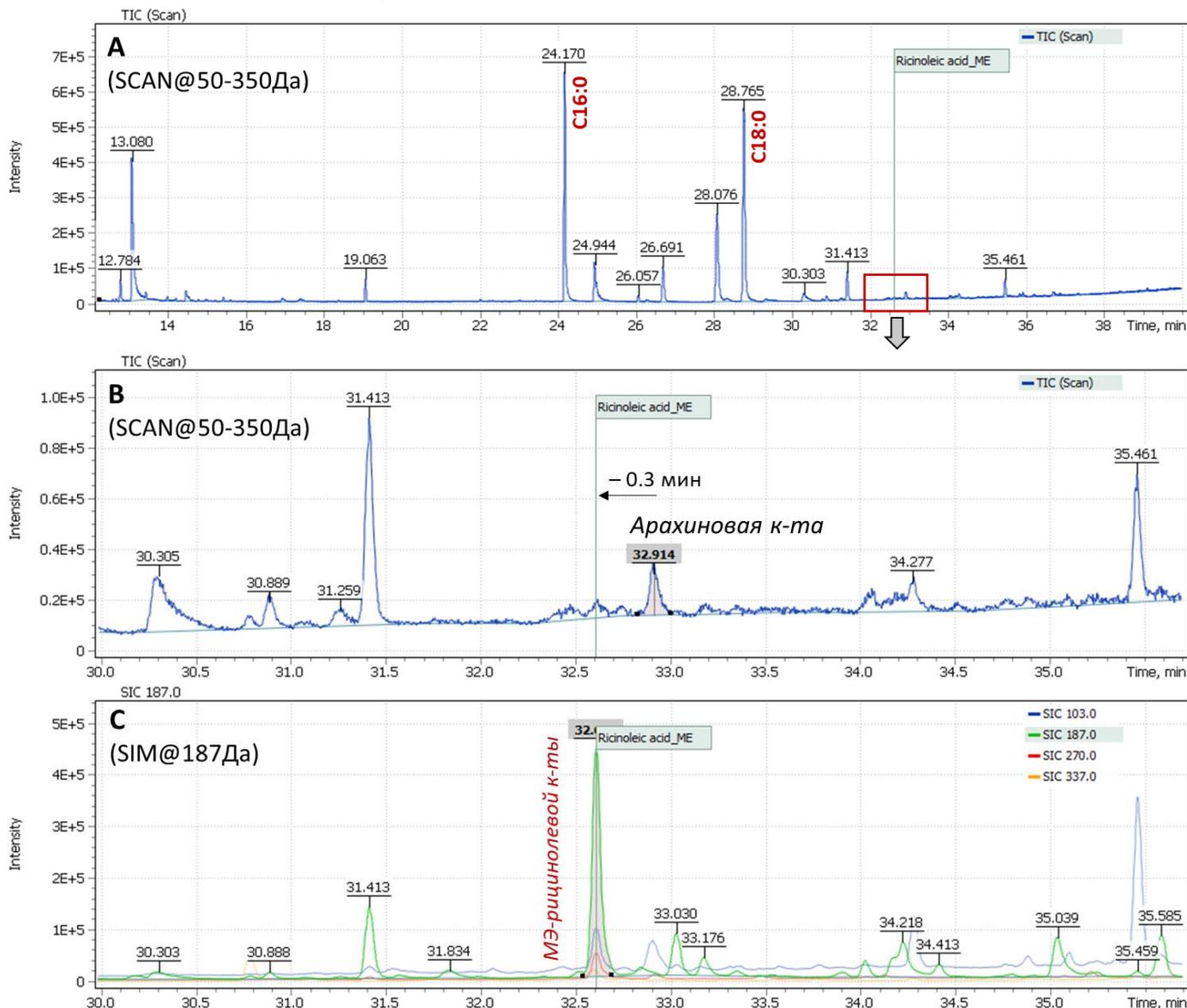


Содержание рицинолевой кислоты в пробе обычно находится на уровне следовых концентраций, таким образом требуется использование наряду со сканирующим режимом работы квадрупольного масс-фильтра, также и применение чувствительного метода селективного выбора ионов (SCAN/SIM). Основные массы структурно-характеристических ионов TMS-метилового эфира рицинолевой кислоты - 187,0 Да, 270,0 Да, а также 103,0 Да. Для структуризации времени выхода сигнала, можно отметить, что пик TMS-эфира на хроматограмме имеет время элюирования за 0,3 мин до арахидиновой кислоты C20:0 (сигнал арахидиновой кислоты присутствует в пробах масляных связующих красок практически всегда).

Результаты анализа картины «Песня души» представлены на рисунке 18: (А) представлена хроматограмма по полному ионному току неполярной фракции экстракта краски, (В) представлен увеличенный участок времени элюирования арахидиновой кислоты и рицинолевой кислоты, на масс-хроматограмме (С) представлены сигналы характеристических фрагментных ионов TMS-метилового эфира рицинолевой кислоты, собранные в режиме SIM. На рисунке наглядно представлено, что сигнал имеет высокую интенсивность и надёжно детектируется на масс-хроматограмме.

Подсчёт соотношения содержания пальмитиновой и стеариновой кислот (C16/C18) в составе анализируемого связующего показал индекс P/S = 0,85. Такое низкое значение позволяет предположить также присутствие стеаратов, как эмульгаторов в составе масляного связующего, что в дальнейшем должно быть подтверждено либо дополнительным исследованием с помощью ИК-спектроскопии, либо же дополнительным анализом на присутствие стеаратов в новом образце пробы (*целевое соединение исследования – метилстеарат*).

**Рис. 18.** Хроматограммы исследования образца картины «Песня души».



**Картина С. Н. Рериха «Ребти. Портрет девушки на фоне водопада», 1936 г.**

Одним из направлений в исследовании произведений живописи является установление приемов работы художников, их технологический «почерк». Лаборатория ГОСНИИР в настоящее время проводит совместную работу с Музеем Востока по изучению картин художника Святослава Рериха, сына Николая Рериха. Исследование наследия Рерихов представляет особый интерес, поскольку известно, что эти художники любили экспериментировать с техникой живописи, а также использовали в своей палитре редкие пигменты.

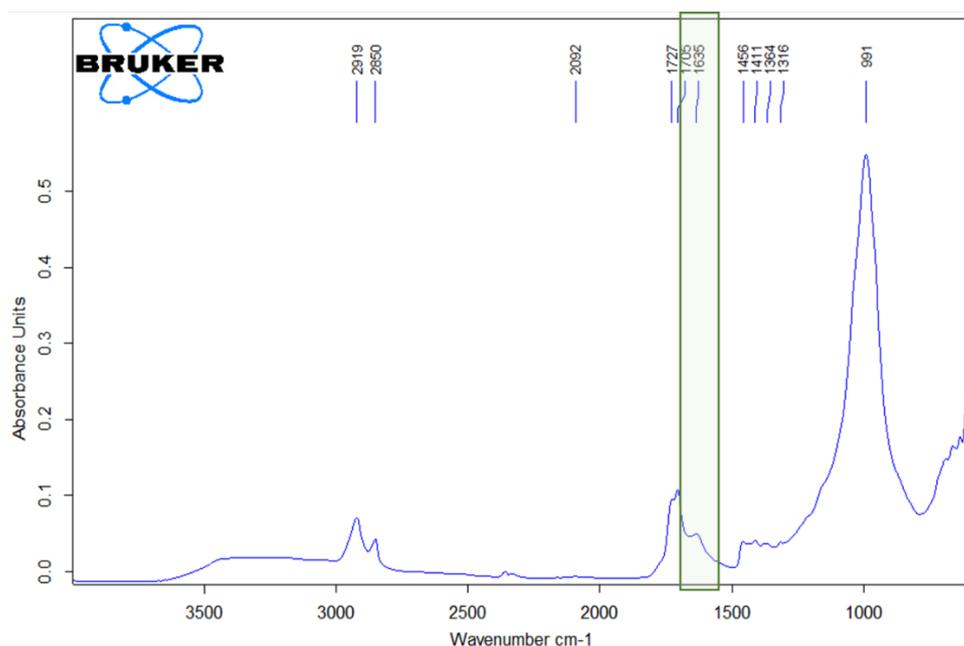
Картина С. Рериха «Ребти. Портрет девушки на фоне водопада» (Рис. 5) поступила на исследование с целью уточнения техники живописи, поскольку различные участки картины отличались по фактуре и имели матовую или глянцевую поверхность. Таким образом было выдвинуто предположение о работе художника в смешанной технике, то есть использовании им в одной картине нескольких видов связующих веществ.

Исследование микропроб, отобранных с разных участков картины, методом ИК-спектроскопии показало, что живописный слой выполнен с использованием высыхающего растительного масла (Рис. 19). Однако, что касается фиолетового красочного слоя с изображения камней, то из результатов ИК-спектроскопии оставалось неясным, есть ли в составе краски другие связующие вещества, в частности белок животного происхождения или яичный желток. Этот образец

был передан для анализа методом газовой хромато-масс-спектрометрии с целью разрешить следующие вопросы:

1) Определить вид растительного масла, которое использовал в своей работе художник (основной недостаток метода ИК-спектроскопии, который является рутинным при анализе связующего картин, — это невозможность определить вид масла (льняное, маковое или ореховое), что существенно ограничивает исследователей при изучении технологических особенностей работы художников).

2) Установить наличие или отсутствие в фиолетовом красочном слое соединений животного происхождения (к примеру холестерина).



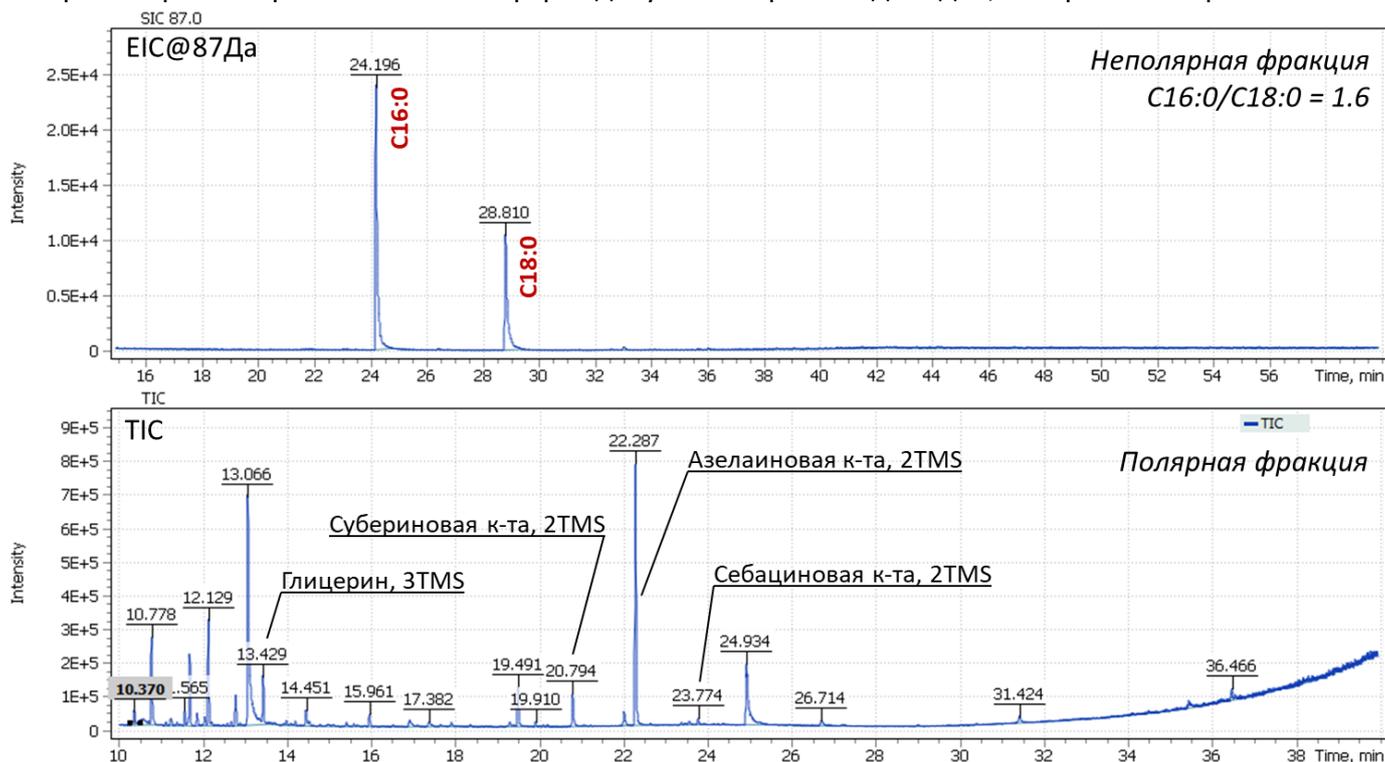
**Рис. 19.** ИК-спектр образца фиолетовой краски с изображения валунов на картине «Ревти. Портрет девушки на фоне водопада», С. Н. Рериха.

Поглощение в области 2919, 2850 и 1730-1700  $\text{cm}^{-1}$  позволяет предположить наличие высыхающего растительного масла. Однако характеристическая область поглощения сложноэфирных групп в масле (1250-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) перекрыта интенсивным и широким поглощением, обусловленным присутствием в пробе искусственного ультрамарина (полоса поглощения 991  $\text{cm}^{-1}$ ). Зеленым контуром на рисунке 19 выделена область поглощения, не относящаяся к растительному маслу, и было сделано предположение, что данная область связана с присутствием соединения белкового происхождения.

Подготовку пробы к хромато-масс-спектрометрическому анализу проводили по принципу получения двух фракций, где неполярную фракцию использовали для анализа жирнокислотного состава пробы и характеристики масла, а полярную фракцию — для детектирования спиртов и возможного присутствия пентаэфиров жирных кислот. Для обеспечения полного растворения пробы процедуру метилирования реакционной смесью проводили в течение 8 часов в твердотельном термостате при температуре 80°C и далее смесь оставляли на всю ночь при комнатной температуре. Полноту растворения по возможности контролировали визуально.

На рисунке 20 представлена хроматограмма полученных экстрактов. Соотношение интегралов масс-пиков для стеариновой и пальмитиновой жирных кислот (EIC@87Да) составляли значение P/S = 1,6, что соответствует предположительной характеристике в составе связующего льняного масла. Также следует отметить чистоту масс-хроматографического профиля и отсутствие сигналов олеиновой и линоленовой кислот, что говорит о большом возрасте связующего анализируемой пробы.

**Рис. 20.** Хроматограммы по полному ионному току полярной (сверху) и неполярной (внизу) фракций экстракта пробы картины «Ревти. Портрет девушки на фоне водопада», автора С. Н. Рериха.



Присутствие выдержанных (состарившихся) масел в пробе также было продемонстрировано и в результатах анализа органического слоя пробы. Высокие интенсивности сигналов дикарбоновых кислот образуются во время самоокисления полиненасыщенной ациловой цепи, присутствующей в связующих маслах, и является маркером полноты их старения. Сигнала полициклического спирта холестерина, как маркера присутствия яичного желтка, в образце связующего картины обнаружено не было.

## Выводы

Очевидно, что определение времени создания произведения живописи должно быть основано только на лабораторной идентификации всех материалов красочного слоя и грунта. Технологическая экспертиза, не вникающая во все «мелочи», не обращающая внимания на морфологические особенности пигментов, не проводящая идентификации связующего, обречена выдавать заведомо ложную информацию. В лабораторную практику экспертов реставрации и оценки картин необходимо внедрять новые направления, которые обеспечат проведение исследований, **необходимых и достаточных** для подтверждения выдвинутых гипотез.

Одним из таких направлений является газовая хромато-масс-спектрометрия, которая позволяет надёжно идентифицировать тип масляного связующего на основе растительного происхождения, а также новые виды связующих на основе пентаэритритовых эфиров жирных кислот подсолнечного масла («пентамасляные краски») и на основе дегидратированного касторового масла (ДКМ).

Химическая промышленность не стоит на месте и продолжает выпускать всё более и более сложные составы красок. Следовательно, эксперты вынуждены проводить новые исследования и интерпретацию новых составов красок для последующих возможных искусствоведческих экспертиз. И только подобная детальная характеристика веществ состава красок, поиск определённых

маркеров позволит и в будущем надёжно идентифицировать их состав и тем самым не только подтверждать ценность картин, но и определять правильные подходы к реставрации.

В настоящей работе представлено несколько направлений к использованию газовой хромато-масс-спектрометрии в работе искусствоведческой экспертизы. В частности, продемонстрирована возможность применения системы для поиска подходов при реставрационных работах (*картина В. Зубарева*), показана возможность применения системы для определения подлинности картин (*картина неизвестного автора*), а также продемонстрировано классическое применение газовой хромато-масс-спектрометрии для анализа типа масляного связующего и, соответственно, определение техники работы художника (*картина С. Периха*).

В дальнейшем предполагается продолжить работы для изучения и расширения методов использования газовой хромато-масс-спектрометрии в искусствоведческой экспертизе для ещё более детального анализа маркерных веществ в составе красочного слоя, грунта, холстов и непосредственно картин.

### Литература

1. Ю.И.Гренберг. Краски XX в. и экспертиза произведений русской масляной живописи.
2. Colombini, M. P., Modugno, F., Giacomelli, M. & Francesconi, S. (1999). Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 846 (1): 113-124. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00344-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00344-1).
3. E. Manzano et al. / *Talanta* 84 (2011) 1148–1154.
4. J.S. Mills, *Stud. Conserv.* 11 (1966) 92.
5. J. Peris-Vicente, J.V. Gimeno Adelantado, M.T.D. Carbo, R.M. Castro, F.B. Reig, *J.Chromatogr. A* 1101 (2006) 254.
6. A. Lliveras, I. Bonaduce, A. Andreotti, M.P. Colombini, *Anal. Chem.* 82 (2010) 376.
7. E. Kouloumpi, G. Lawson, V. Pavlidis, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 803.
8. I. Bonaduce, M. Cito, M.P. Colombini, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 5931.
9. A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, G. Gautier, F. Modugno, E. Ribechini, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4490.
10. J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2006.
11. B. Singer, R. McGuigan, *Ann. Chim. (Rome, Italy)* 97 (2007) 405.
12. A.K. Tsakalof, K.A. Bairachtari, I.D. Chryssoulakis, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 1642.
13. Colombini, M. P., & Modugno, F. (2004). Characterisation of proteinaceous binders in artistic paintings by chromatographic techniques. *Journal of separation science*, 27(3), 147P160.
14. *Organic mass spectrometry in art and archaeology* / ed. by Colombini M.P., Modugno F. - Oxford: Wiley-Blackwell, 2009. - 493 p.: [8] p. of plates: ill. - Incl. bibl. ref. - Ind.: p.483-493. - ISBN 978-0-470-51703-1.
15. Shilling M.R., Khanjian H.P., Gas chromatographic determination of the fatty acid and glycerol content of lipids. I: The effects of pigments and ageing on composition of oil paints, ICOM Committee for Conservation Preprints 11th Triennial Meeting, James and James, London, 1996: 220–227.
16. Colombini M.P., Fuoco R., Modugno F., Menicagli E., Giacomelli A., GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artefacts, *Microchemical Journal*, 2000, 67, 291–300.
17. С.Д. Колюбакин. Государственный Эрмитаж. Газохроматографическое определение синтетических связующих второй половины XX века в произведениях станковой масляной живописи.

18. М. М. Девятов. Новый метод изготовления художественных масляных красок. «Сообщение Всесоюзной центральной научно-исследовательской лаборатории по консервации и реставрации музейных художественных ценностей». М., 1963, № 7, стр. 6—19.
19. А. М. Никитин. Художественный краски и материалы. Справочник. – М.: Инфра-Инженерия, 2016. – 412 с.
20. J. Eras, F. Montanes, J. Ferran, R. Canela, J. Chromatogr. A 918 (2001) 227.
21. M.P. Colombini, F. Modugno, E. Menicagli, R. Fuoco, A. Giacomelli, Microchem. J. 67 (2000) 291.
22. K. Sutherland, J. Chromatogr. A 1149 (2007) 30.
23. A. Piccirillo, D. Scalarone, O. Chiantore, J. Anal. Appl. Pyrol. 74 (2005) 33.
24. J.M. Challinor, J. Anal. Appl. Pyrol. 61 (2001) 3.
25. J. Dron, R. Linke, E. Rosenberg, M. Schreiner, J. Chromatogr. A 1047 (2004) 111.
26. S. Watts, E.R. de la Rie, Stud. Conserv. 47 (2002) 257.
27. Григорьева И. А. Применение ИК-спектроскопии для анализа связующих красок в произведениях масляной живописи, С. 141–174. – в книге: Ю. Гренберг, С. Писарева Масляные краски XX века и экспертиза произведений живописи. Состав, открытие, коммерческое производство и исследование красок. М., 2010