

Stratégie analytique de l'identification des colorants naturels dans les objets du patrimoine

Witold Nowik, Sylvie Héron, Laure Raffaëly-Veslin et Alain Tchaplà

Résumé

Les extraits de certaines plantes et animaux fournissent la matière colorante pour la teinture, la peinture et la coloration de diverses matières. Ces colorants naturels sont pratiquement omniprésents dans les objets du patrimoine culturel. Leur analyse et leur identification sont source d'informations sur la localisation géographique, le niveau technologique et l'authentification des cultures anciennes. Mais en raison de leur instabilité dans le temps et parfois de la taille minuscule des échantillons prélevés, leur identification est difficile. Aussi plusieurs techniques de caractérisation ont été appliquées, les techniques séparatives semblant les mieux adaptées compte tenu du fait que ces colorants sont composés de plusieurs espèces moléculaires : la chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectroscopie UV-visible ou à la spectrométrie de masse. Cette technique appliquée à deux teintures de référence sur la laine avec deux plantes tinctoriales a permis d'identifier un colorant : le nordamnacanthal.

Mots-clés

Archéométrie, colorant, chromatographie en phase liquide, détecteur à barrette de (photo)diodes, spectrométrie de masse, électrospray.

Abstract

Analytical strategy to identify natural dyestuffs in cultural heritage artefacts

The extracts from some plants and animals provide dyestuffs for painting, dyeing and staining of various materials. These natural dyes are widely present in the cultural heritage artefacts. Their analysis and identification can give a lot of information on the geographical origin and the technological development level of ancient cultures. But due to their easy decomposition (ageing) and the extremely small samples available, their identification is difficult. Many analytical techniques were already applied, in particular separative methods because the dyestuffs are complex and composed of many colouring molecules from various families of compounds: high performance liquid chromatography hyphenated with UV-visible or mass spectrometry. The method applied to two dyed wool standards allowed the identification of a compound: the nordamnacanthal.

Keywords

Archaeometry, dyestuff, liquid chromatography, (photo)diode array detector, mass spectrometry, electro spray.

L'analyse de colorants naturels dans les objets du patrimoine fait partie intégrante de l'investigation scientifique des œuvres anciennes, essentiellement tissées et peintes. Elle permet d'élargir nos connaissances concernant les matières premières et leur mode d'emploi tout au long de l'histoire de l'humanité. Les colorants utilisés jusqu'au XIX^e siècle provenaient de sources tinctoriales d'origine végétale (gaude, garance, indigo, etc.) ou animale (cochenille, pourpre des coquillages, etc.). Ils appartiennent à plusieurs familles chimiques : flavonoïdes (jaunes, mais aussi rouges et bleus), anthraquinoïdes (rouges, orangés), indigoïdes (bleus et pourpres) et autres (*figure 1*) [1-4]. Ces molécules sont souvent rencontrées dans les objets du patrimoine, même très anciens – certains colorants identifiés remontent au temps des pharaons !

Les colorants sont des composés organiques qui possèdent la faculté d'absorber des ondes électromagnétiques du domaine visible (380-700 nm). Ceci est possible grâce à la présence de groupements chromophores (groupements possédant des doubles liaisons conjuguées ou des noyaux aromatiques) et auxochromes (groupements donneurs ou accepteurs d'électrons : -OH, -COOH, -CHO, -Br,

etc.). Leurs solutions dans les solvants et liants de la peinture tels que les huiles ou les résines sont transparentes, à l'opposé des pigments qui forment dans les mêmes conditions des suspensions ou des dispersions opaques. La plupart des pigments sont de nature minérale ou organométallique. Les pigments minéraux sont des sels ou des oxydes de plusieurs cations, d'origine géologique ou synthétique. Les pigments organométalliques sont souvent le résultat de synthèses, mais sont également présents dans le monde vivant, comme par exemple la chlorophylle (pigment vert des plantes) et l'hème (globules rouges du sang), porphyrines contenant respectivement le magnésium et le fer comme ion central.

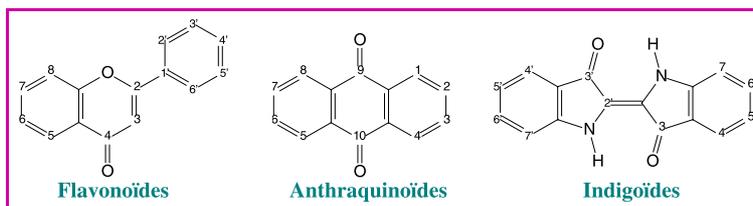


Figure 1 - Structures génériques de quelques composés colorés.

Encadré 1**Classification technologique
des colorants naturels**

La plupart des pigments organiques traditionnels sont des complexes de coordination entre des molécules de colorants et des cations comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , etc. Ces mêmes cations sont employés comme « mordants » en teinture. Le rôle du mordant est « d'accrocher » le colorant en constituant un « pont » entre la fibre et, pour les cations chromogènes (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}), de nuancer la coloration obtenue par ajout de sa propre composante d'absorption. Ce « pontage » conduit aux systèmes fibre/mordant/colorant stable, résistant à l'usure mécanique et au lavage, et augmente la résistance des colorants au vieillissement à la lumière. En technologie de la teinture, les colorants nécessitant l'utilisation des mordants portent le nom de *colorants à mordant*. Les familles de structures agissant de telle manière sont principalement les flavonoïdes, les anthraquinoides ou encore les tannins.

Il existe également des colorants pouvant se fixer sur les fibres sans mordantage préalable. Il s'agit surtout des indigoïdes (*colorants de cuve*) et caroténoïdes (*colorants directs*). La coloration avec ces composés se fait par la pénétration du colorant dans la structure de la fibre et l'ancrage au moyen de liaisons Van der Waals (liaisons hydrogène, forces de London...). L'orcéine, la berbérine et les autres colorants possédant des hétérocycles azotés (*colorants basiques*) utilisent leur azote quaternaire pour se fixer par liaison ionique sur les matériaux protéiques (laine, soie) riches en groupements carboxyle disponibles (colorant- N^+ OOC-fibre).

Bien évidemment, le mode de fixation des colorants est habituellement mixte, car les molécules mises en jeu possèdent parfois plusieurs groupements « actifs » pouvant agir différemment en fonction de la technologie et du substrat utilisé : protéique, cellulosique ou minéral.

Après une mise en solution préalable, les colorants extraits de leurs sources (plantes, animaux) peuvent être utilisés pour la teinture (bain de teinture) ou pour la fabrication des pigments « organiques » (encadré 1).

Les colorants sont omniprésents dans les objets du patrimoine culturel. Ils ont servi dans la teinture des fils de tapisseries (figure 2), tapis, vêtements, dans la coloration du cuir, du parchemin, de la fourrure et d'autres matières. Leur présence dans la peinture et la polychromie est également assez courante, surtout comme glacis à l'huile ou pigments pour aquarelle. Ils ont aussi été utilisés pour colorer diverses matières insolites : plumes, œufs de Pâques (dans la tradition de l'Europe centrale), piquants de porc-épic (Amérique du Nord), etc.

Les sources de colorants sont souvent d'origine locale, mais plusieurs matières ont fait l'objet de commerce entre l'Europe et les pays lointains à cause de leur faculté de coloration exceptionnelle (indigo, bois rouge, cochenille américaine) [3, 5]. Leur identification permet de retracer l'histoire de l'utilisation des colorants à travers les siècles, témoignant du niveau de technologie des cultures, et de matérialiser les routes d'échange des matières premières, comme, par exemple la Route de la Soie.

**Problématique spécifique de l'analyse
des colorants**

L'objectif des analyses est la reconnaissance de la source du colorant avec la précision de l'espèce. Ceci est souvent difficile à atteindre dans le cas des objets anciens pour plusieurs raisons : d'un côté, la complexité et la stabilité

de la matière analysée, de l'autre, les performances des méthodes analytiques utilisées.

Les colorants sont des matières complexes contenant plusieurs molécules colorées ; par exemple, dans les extraits de racine de la garance des teinturiers *Rubia tinctorum* L. – source très répandue en Europe et très couramment utilisée –, il en existe plus d'une vingtaine [3]. Le colorant de la garance contient des dérivés d'anthraquinone, dont plusieurs sont également présents dans d'autres espèces de *Rubiaceae*. La différenciation des espèces ne peut être faite qu'en tenant compte de deux critères : la présence de composés caractéristiques (marqueurs sans ambiguïté d'une origine), souvent minoritaires, et les quantités relatives des composants. Il existe en effet très peu de colorants dont la composition qualitative est propre à une seule source. De plus, les colorants peuvent changer de composition quantitative par élimination partielle de certains de leurs composants lors de l'extraction initiale de la teinture, de la préparation des pigments ou du vieillissement [6]. Il est pertinent de noter ici que les colorants sont probablement la famille chimique la plus vulnérable au vieillissement de toute la matière organique rencontrée dans les objets patrimoniaux.

Méthodologie analytique

Plusieurs méthodes analytiques ont été appliquées à l'identification des colorants avec un succès variable [7].



Figure 2 - Exemple de la présence des colorants dans les objets du patrimoine : La servante d'Élisabeth. Détail de la tapisserie « La Visitation » (Cycle « Vie de la Vierge »), XVII^e siècle, cathédrale Notre-Dame de Strasbourg (Bas-Rhin). © LRMH/J.-P. Bozellec.

Les techniques non invasives*, comme les spectroscopies UV-Vis* (en mode réflexion), de fluorescence et Raman, ont l'avantage d'être appliquées directement sur les objets. Néanmoins, le spectre obtenu est la somme des réponses des différentes espèces chimiques constituant et leur lecture conduit généralement à l'identification des familles de colorants présentes et donc du type de source. L'utilité de la spectroscopie Raman a été démontrée particulièrement pour les indigoïdes.

La spectroscopie infrarouge, bien qu'elle soit une technique non destructive*, présente l'inconvénient supplémentaire de la détection du signal du support, souvent plus fort que celui du colorant lui-même.

Parmi les techniques destructives*, c'est-à-dire celles qui requièrent une extraction préalable de la matrice [8-11], nous pouvons signaler les techniques séparatives et la spectrométrie de masse dans la plus grande majorité de ses appareillages. La spectrométrie de masse (dans ses versions MALDI-TOF* et DTMS*) est une technique très sensible, mais la différenciation des isomères de position reste difficile et contribue à la perte d'information précise sur la composition. Grâce à la séparation préalable des composants des colorants, le couplage des méthodes séparatives (chromatographie et électrophorèse capillaire) aux techniques spectroscopiques ou spectrométriques (en général UV-Vis et spectrométrie de masse (SM) [12-13], mais aussi fluorescence* et infrarouge [14]), donne une information plus précise et permet d'atteindre l'objectif énoncé au début de cet article.

Une fois les composés séparés par chromatographie, l'identification de leurs structures moléculaires est nécessaire. Habituellement, elle est obtenue par l'injection de standards commerciaux suivie de la mesure de leurs paramètres chromatographiques et spectraux. Malheureusement, très peu de molécules rencontrées dans la nature sont disponibles commercialement, d'où une grande difficulté d'identification de la majorité d'entre elles. Cependant, pour l'identification des sources, la connaissance exacte des structures n'est pas nécessaire. Dans ce cas, il suffit de les décrire en attribuant le temps de rétention caractéristique de la séparation chromatographique et le spectre de chacun des constituants sachant que, dans les conditions optimisées, il est peu probable d'avoir deux ou plusieurs composés ayant simultanément ces deux paramètres identiques. La détermination des structures devient nécessaire pour la compréhension et la modélisation du vieillissement du colorant qui implique un changement de structures de ses composants. Elle permet d'attribuer la source originelle pour les colorants décomposés partiellement ou exhaustivement. La grande majorité des colorants analysés, de par l'ancienneté des objets surtout archéologiques, présentent des profils chromatographiques assez éloignés de ceux obtenus avec les références préparées de nos jours. L'intérêt est donc réel.

De manière générale, la caractérisation des composés peut être faite avec d'autres techniques spectroscopiques puissantes (surtout la RMN ^1H et ^{13}C), mais l'isolement des composés en quantités suffisantes, à partir d'un prélèvement minuscule de fibres ou de couche picturale (inférieur à 1 mg), la rend pratiquement impossible. Par ailleurs, la matrice (substrat : fibre, liant ou pigments accompagnateurs) étant en large excès par rapport à la quantité réelle de colorant, cela ne facilite pas la détection du produit cible. La chromatographie couplée aux spectroscopies apparaît donc actuellement comme le moyen le plus puissant pour la caractérisation moléculaire des colorants dans le cas des objets anciens.

Caractérisation moléculaire par couplage CLHP-SM

Les études de colorants naturels provenant des objets du patrimoine par chromatographie liquide haute performance (CLHP) ont été initiées au milieu des années 1970 [15]. Elles ont été reprises dix ans plus tard avec un couplage CLHP-DAD* (spectrométrie UV-Vis) [11]. Cette technique a déjà fait ses preuves ; elle reste sensible et relativement peu onéreuse, mais ne permet pas de reconnaître les structures non référencées au préalable. Le couplage CLHP-SM appliqué à ce type d'analyses a été développé depuis quelques années [16-19]. D'après la littérature, la détection des composés est faite usuellement en utilisant une source électrospray (ESI) en mode négatif et leur caractérisation par leurs spectres de masse.

Notre expérience récente s'est focalisée sur l'utilisation du couplage SM-SM (SM^n) combinée aux paramètres chromatographiques dans le cas d'analyse de colorants dérivés d'antraquinone [20]. Nous avons utilisé un système chromatographique à polarité inversée de phases. Le chromatographe a été couplé au spectromètre de masse avec une source électrospray en mode négatif. Le système a été optimisé, tant au niveau chromatographique (phase stationnaire, composition de l'éluant) que spectrométrique (additifs post-colonne, températures et tensions dans la source ESI) (*encadré 2*) pour une vingtaine de standards disponibles. La caractérisation de ces derniers a nécessité l'étude des fragmentations en cascade sur trois étapes successives (SM^3) montrant, pour certains composés isobares, l'utilité de cette approche (*tableau 1*). Parallèlement, la nature de l'acide (acétique ou formique) ajouté dans la

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

CLHP : chromatographie en phase liquide haute performance.

DAD : détecteur à barrette de (photo)diodes (spectromètre UV-Vis) (en anglais : « diode array detector »).

DTMS : spectrométrie de masse par introduction directe à résolution thermique (en anglais : « direct temperature-resolved mass spectrometry »).

Fluorescence : spectroscopie de fluorescence excitée par le rayonnement UV-Vis.

MALDI-TOF : désorption laser assistée par une matrice liquide couplée à la spectrométrie de masse de temps de vol (en anglais : « matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry-time of flight »).

Technique destructive : conduit à la perte de l'intégrité de l'échantillon suite aux modifications physiques ou chimiques (extraction, dérivation) permettant son analyse. Les techniques nécessitant l'utilisation des prélèvements de la taille microscopique sont considérées comme destructives. Cette notion est relative à la taille d'objet et non absolue.

Technique non destructive : permet d'effectuer les analyses sans modification de l'aspect physique et chimique sur un échantillon prélevé sur l'objet.

Technique non invasive : permet d'identifier les substances ou leurs éléments directement sur l'objet grâce aux instruments (trans)portables ou au transport des œuvres mobiles vers l'appareillage. Ce terme décrit donc le travail sans prélèvement, c'est-à-dire sans détachement d'un fragment de la matière originale de l'objet.

UV-Vis : spectroscopie d'absorption dans le domaine UV et visible.

Encadré 2

Matériel et conditions optimisées de la caractérisation des anthraquinoides

La chromatographie en phase liquide (CLHP) est une méthode de séparation où les composés d'un mélange sont entraînés par un liquide (la phase mobile) dans une colonne contenant une substance immobilisée appropriée (la phase stationnaire) qui retient différemment les constituants du mélange. Ainsi, dans des conditions données, un composé sortira toujours de la colonne au même temps de rétention, ce qui permet de le repérer.

La spectrométrie de masse (SM) est une méthode d'analyse structurale qui repose sur la production d'ions à partir d'un échantillon. Ces ions sont ensuite séparés en fonction du rapport masse sur charge (m/z) et détectés. Leur identification permet d'obtenir des informations sur la structure des molécules. En spectrométrie de masse multi-étages SM^n , un ion d'une masse donnée est confiné dans une source où il est bombardé pour se fragmenter en ions de masse plus faible qui sont séparés comme expliqué ci-dessus. Ainsi, deux ions de même masse (isobares) mais de structures moléculaires différentes sont susceptibles de se fragmenter différemment, ce qui permet de différencier et d'identifier de telles molécules.

Le couplage CLHP-SM permet une identification des molécules séparées par chromatographie. La source electrospray (ESI), très couramment utilisée dans ce type de couplage, permet une

ionisation douce et dans notre cas d'obtenir l'ion pseudo-moléculaire $[M-H]^-$.

* Conditions utilisées :

- Colonne Hypersil BDS C_{18} , 100 mm x 2,1 mm, 3 μm munie d'une pré-colonne 10 mm x 2,1 mm de même remplissage (Thermo, Runcorn, R.-U.), à température ambiante.

- Phase mobile constituée essentiellement de (A) H_2O (contenant de l'acide acétique ou formique à 0,1 %) et (B) acétonitrile.

- Gradient linéaire : 0-1 min 5 % B, 1-41 min augmentation linéaire jusqu'à 60 % B, 41-50 min 60 % B. Débit : 0,3 mL/min.

- Un ajout post-colonne d'acétonitrile a été effectué avec un débit de 0,2 mL/min.

- Système CLHP-SM : TSP SpectraSystem comprenant un contrôleur SN4000, une pompe quaternaire P1000XR, un dégazeur SCM1000 et un spectromètre de masse de type trappe ionique Finnigan LCQ équipé d'une source ESI (« electrospray ionisation ») (Thermo, Runcorn, R.-U.). Les données ont été acquises grâce au système d'acquisition Xcalibur de Finnigan.

- La source ESI a été utilisée en mode négatif avec les paramètres suivants : flux de gaz nébuliseur : 80 unités arbitraires (environ 1,2 L/min) ; flux de gaz auxiliaire : 45 unités arbitraires (environ 13,5 L/min) ; tension de spray : 4,5 kV ; température du capillaire : 200 °C ; tension du capillaire : - 15 V ; « tube lens offset » : - 5 V.

Tableau I - Fragmentation de quelques anthraquinoides isobares de masse moléculaire 240, 254 et 256 g/mol.

uma : unité de masse atomique.

Nom	M (g/mol)	$[M-H]^-$ (uma)	MS \rightarrow MS ² \rightarrow MS ³ (uma)
Alizarine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 183
Hystazarine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 167
Quinizarine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 167
Xanthopurpurine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 167
3-MeO-hystazarine	254	253	253 \rightarrow 238 \rightarrow 210
Chrysophanol	254	253	253 \rightarrow 238 et 225 \rightarrow 210
Anthragallol	256	255	255 \rightarrow 227 \rightarrow 183
Purpurine	256	255	255 \rightarrow 227 \rightarrow 199 et 171

phase mobile comme suppresseur d'ionisation des molécules en solution aqueuse a permis d'observer un changement de comportement chromatographique (temps de rétention) uniquement pour les molécules dotées de groupements carboxyle.

En application, deux colorants anthraquinoniques extraits de laine standard teinte avec des plantes de la famille des *Rubiaceae* – la garance des teinturiers (*Rubia tinctorum* L.) et le caille-lait jaune (*Galium verum* L.) – ont été étudiés. Dans les deux cas, mis à part les composés identifiés grâce aux standards en notre possession, nous avons détecté un composé non identifié X (figure 3) de masse moléculaire 268 g/mol et dont la rétention est supérieure à la xanthopurpurine. Cela nous a amenés à proposer soit le nordamcanthal, soit le diméthyléther de purpuroxanthine, dont les formules sont données dans le tableau II. Dans les deux cas, le temps de rétention est cohérent avec l'ordre de sortie attendu en CLHP. En effet, la rétention du nordamcanthal peut être comparée à celle du standard de la xanthopurpurine. La présence du groupement aldéhydique en position 2 augmente le volume hydrocarboné de la molécule et diminue sa polarité par la mise en jeu de liaisons

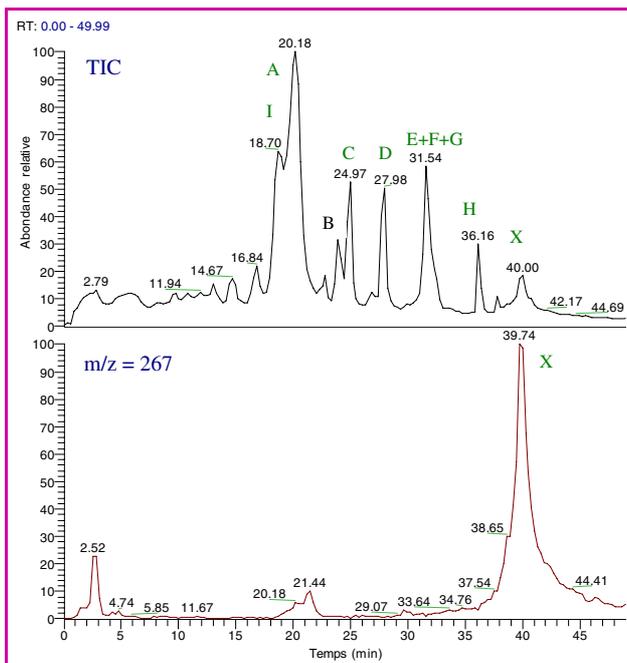
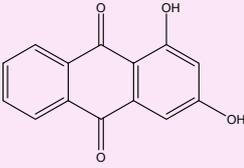
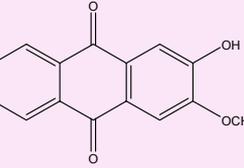
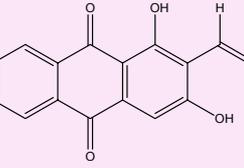
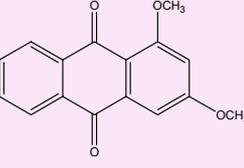


Figure 3 - Chromatogramme (TIC) et fragmentogramme (à $m/z = 267$) de l'échantillon *Rubia tinctorum* obtenu par CLHP-SM.

A : acide kermésique (colorant issu d'une autre source tinctoriale, *Kerria jacca*) ; B : hystazarine ; C : anthragallol ; D : alizarine ; E : quinalizarine ; F : xanthopurpurine ; G : purpurine ; H : emodine ; I : munjistine ; X : composé inconnu.

hydrogène intramoléculaires avec les hydroxyles en position 1 et 3. Ceci entraîne nécessairement une augmentation de la rétention par rapport à la xanthopurpurine, comme observé expérimentalement. De même, la rétention du diméthyléther de purpuroxanthine peut être comparée à celle du standard de la xanthopurpurine. Le remplacement des deux groupes méthoxyle par des groupes hydroxyle en position 1 et 3 par des groupements méthoxyle augmente le volume hydrocarboné et diminue la polarité de la molécule, conduisant ainsi à une augmentation

Tableau II - Identification du composé anthraquinonoïde X dans *Rubia tinctorum* et *Galium verum*.

Composé	M (g/mol)	Fragmentation MS (uma)	Formule
Xanthopurpurine	240	239 → 211 (- 28)	
3-MeO-hystazarine	254	253 → 238 (- 15)	
Nordamnacanthal	268	267 → 237 (- 30) (obtenue)	
Diméthyléther de purpuroxanthine	268	267 → 252 (- 15) (supposé)	

de la rétention par rapport à la xanthopurpurine. La seule information chromatographique ne permet donc pas de choisir entre les deux composés. *A contrario*, la spectrométrie de masse permet de trancher entre ces deux hypothèses. La fragmentation obtenue pour le composé inconnu (267 → 237) conduit à une perte de 30 uma, ce qui est en faveur de la présence du composé comportant un groupement aldéhydique (perte de $H_2C=O$) et non de celui comportant des groupements méthoxyle dont la fragmentation attendue serait une perte de 15 uma (perte de CH_3) que nous avons déjà observée pour le standard de 3-méthoxyhystazarine. Ces observations conduisent à proposer la présence du nordamnacanthal dans les échantillons.

Conclusion et perspectives

La seule information de la simple spectrométrie de masse ne garantissant pas une identification non ambiguë des composés isobares, l'étude supplémentaire du comportement structure-propriétés chromatographiques est un moyen efficace de reconnaissance moléculaire. D'autre part, les prévisions de rétention, basées sur la série de composés étudiés, ne suffisent pas et la spectrométrie de masse en série SM^n peut apporter des précisions essentielles. La complémentarité des deux approches semble alors absolument pertinente.

Les résultats obtenus sont novateurs et extrêmement encourageants. Cette voie sera donc poursuivie dans nos travaux pour d'autres familles de colorants et appliquée à la problématique de leur vieillissement. De surcroît, grâce à la grande sélectivité et sensibilité du couplage CLHP-SM, la méthode est très intéressante dans le cas de son application aux objets patrimoniaux, dont le prélèvement de matière originale devrait être le plus petit possible pour garder

l'intégrité des œuvres. Partant de cette perspective, nous pouvons la considérer comme une méthode microdestructive et performante.

Références

- [1] Schweppe H., *Handbuch der Naturfarbstoffe. Vorkommen – Verwendung – Nachweis*, Ecomed Verlag, Landsberg, 1993.
- [2] Nowik W., Dyes. Liquid chromatography, *Encyclopaedia of Separation Science*, I.D. Wilson, T.R. Adlard, M. Cooke, C.F. Poole, Academic Press, Londres, 2000, p. 2602.
- [3] Cardon D., *Le Monde des Teintures Naturelles*, Belin, Paris, 2003.
- [4] Hofenk de Graaff J.H., *The Colorful Past. Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*, Archetype Publications, Londres, 2004.
- [5] Nowik W., *Dyes in History and Archaeology*, 2001, 16/17, p. 129.
- [6] Nowik W., Desrosiers S., Surowiec I., Trojanowicz M., *Archaeometry*, 2005, 4(47), p. 835.
- [7] Wouters J., La position et l'application de la CLHP dans l'analyse des colorants et des pigments organiques dans les œuvres d'art, *Art et Chimie, la Couleur*, Éditions du CNRS, Paris, 2000, p. 180.
- [8] Wouters J., *Studies in Conservation*, 1985, 30, p. 119.
- [9] Zhang A., Laursen R.A., *Analytical Chemistry*, 2005, 77(7), p. 2022.
- [10] Sanyová J., Reisse J., *Journal of Cultural Heritage*, 2006, 7, p. 229.
- [11] Surowiec I., Nowik W., Trojanowicz M., *Dyes in History and Archaeology*, 2008, 22, sous presse.
- [12] Trojanowicz M., Wójcik L., Urbaniak-Walczak K., *Chemia Analytyczna*, 2003, 48, p. 607.
- [13] Puchalska M., Orlińska M., Ackacha M.A., Polec-Pawlak K., Jarosz M., *Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 38(12), p. 1252.
- [14] Surowiec I., Nowik W., Quye A., Lendl B., Trojanowicz M., *HPLC 2006: 30th International symposium on high performance liquid phase separations and related techniques*, 17-23 juin 2006, San Francisco, États-Unis (poster).
- [15] Roelofs W.G.T., *ICOM Committee for Conservation: 4th Triennial meeting*, Venise, 1975, 75/15/5.
- [16] White R., Kirby J., *Dyes in History and Archaeology*, 2001, 16/17, p. 167.
- [17] Ferreira E.S.B., Quye A., Hulme A.N., McNab H., *Dyes in History and Archaeology*, 2003, 19, p. 13.
- [18] Szostek B., Orska-Gawryns J., Surowiec I., Trojanowicz M., *Journal of Chromatography A*, 2003, 1012, p. 179.
- [19] Peggy D.A., Thèse de doctorat, Université d'Edinburgh, 2006.
- [20] Raffaëly L., Héron S., Nowik W., Tchaplà A., *1^{er} Symposium de chimie et biologie analytiques*, 26-29 septembre 2005, Montpellier (poster).



W. Nowik

Witold Nowik

(auteur correspondant)

est ingénieur de recherche et responsable du Pôle analytique au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH)¹.

Sylvie Héron

est maître de conférences dans le Groupe de Chimie analytique de Paris Sud².

Laure Raffaëly-Veslin

ex-stagiaire en master recherche dans le Groupe de Chimie analytique de Paris Sud, elle est actuellement doctorante au Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents (LPCML), Université Claude Bernard Lyon 1³.

Alain Tchaplà

est professeur et sous-directeur du Groupe de Chimie analytique de Paris Sud².



S. Héron



L. Raffaëly-Veslin



A. Tchaplà

¹ LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriel : witold.nowik@culture.gouv.fr

² Groupe de Chimie analytique de Paris Sud, EA 40-41, LETIAM, IUT d'Orsay, (Université Paris Sud), Plateau du Moulon, 91400 Orsay.

Courriels : sylvie.heron@iut-orsay.fr, alain.tchaplà@iut-orsay.fr

³ Université Lyon 1, CNRS UMR 5620, LPCML, Bât. Lippmann, 12 rue Ampère, Domaine scientifique de la Doua, 69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : raffaëly@pcml.univ-lyon1.fr