



Opgemerkt

Het volgende artikel is met welwillende medewerking van de uitgever overgenomen uit het maandblad 'lab instrumenten', 30ste jaargang, nummer 7/8, blz. 150-151.

Dr. D. Bax, Faculteit Scheikunde,
Universiteit Utrecht.

Thais hebben de gewoonte alles wat voor hen heilig of dierbaar is te beplakken met bladgoud. Beelden van Boeddha worden soms met zoveel lagen bladgoud beplakt, dat een vormeloze massa ontstaat waarin het oorspronkelijke beeld nauwelijks meer te herkennen is. Ook portretten van geliefde voorouders, beelden van olifanten en grafmonumenten worden vaak met bladgoud beplakt. Gezien het aantal inwoners van Thailand en de verbreidheid van de gewoonte zou hiermee jaarlijks een indrukwekkende hoeveelheid goud gemoeid moeten zijn.

Een velletje Thais bladgoud van $\pm 4 \text{ cm}^2$ weegt slechts 1 mg en kostte in 1990 1 Baht (f0.08). Omgerekend komt Thais bladgoud dus op f80.- per gram, terwijl in Nederland bladgoud ongeveer f180,- per gram kost. Aangezien de internationale goudprijs ruim f20.- per gram bedraagt, wordt de prijs van bladgoud kennelijk voornamelijk door de arbeidskosten bepaald. Arbeid is in Thailand zeer goedkoop, dus de prijs lijkt alleszins redelijk. Bovendien wordt Thais bladgoud verkocht in een omslagpapiertje dat voorzien is van een vage maar indrukwekkende stempelafdruk met een olifant en een onleesbare Thaise tekst die echtheid suggereren. Dit omslagpapier moet ook het aanbrengen, door opstrijken van het bladgoud vergemakkelijken. Als verantwoordelijk leider van het Practicum Instrumentele Analyse van de Faculteit Scheikunde aan de Universiteit Utrecht ben ik altijd geïnteresseerd in analyseproblemen die geschikt zijn om, ter oefening, op mijn practicum te laten

oplossen. Bij mijn bezoek aan Bangkok in december 1989 raapte ik een paar stukjes bladgoud, die van een beeld afgewaaid waren, op en nam ze mee voor analyse. Uiterlijk onderscheidde dit bladgoud zich niet van dat wat in Nederland te koop is, en op dat moment was ik mij er dan ook totaal niet van bewust dat er iets bijzonders aan dit bladgoud was. Ik kon toen niet bevroeden dat ik een complex probleem in huis gehaald had.

Voor de analyse van metalen is AAS de eerst aangewezen analysetechniek. Voor de analyse van Thais bladgoud met AAS was het noodzakelijk het op te lossen in koningswater, een mengsel van geconcentreerd zoutzuur en salpeterzuur. Merkwaardig genoeg bleek het slechts na zeer langdurig koken op te lossen. De standaard goudoplossing (uit zuiver gouddraad) was daarentegen zeer snel gemaakt. Uit de goudbepaling met AAS (Varian SpectrAA 10) met acetyleen-lucht vlam bleek zonneklaar dat Thais bladgoud geen spat goud bevat. Echt goud lost vlot op in kwik. Thais bladgoud daarentegen bleef als een schilferige film op het kwik liggen. Het is géén goud, maar wat is Thais bladgoud dan wel.?

Het materiaal vertoonde een gedrag dat deed vermoeden dat het deels van organische oorsprong was. Bij de volgende destructie werd daarom perchloorzuur gebruikt, om het oplossen te versnellen. Twee velletjes Thais bladgoud werden opgelost in kokend geconcentreerd salpeterzuur, waaraan zoveel druppels perchloorzuur waren toegevoegd als nodig was om het op te lossen. Door ICP-analyse met een ARL 34000 ICP (Applied Research Laboratories) met een 30-kanaals simultaan spectrometer werd vastgesteld dat het materiaal (weinig) aluminium bevatte, maar geen andere metalen. Door AAS analyse met een reducerende acetyleen-lachgas vlam werd vastgesteld dat het materiaal $\pm 2.5\%$ g/g aluminium bevatte. In het algemeen is infraroodspectrometrie een goede methode voor onderzoek van een organische stof. Opname van een transmissie-IR spectrum van het materiaal was echter niet mogelijk, omdat het slechts zeer weinig IR stra-

ling doorliet. Daarom werd gekozen voor een IR-spectrum met de 'Attenuated Total Reflection' techniek. Hierbij wordt het monster op twee vlakken van een kristal met een hoge brekingsindex aangebracht. De straling dringt vanuit het kristal over een geringe afstand in het te analyseren materiaal door, zodat een geringe (karakteristieke) absorptie optreedt. Doordat de straling herhaalde malen door de monstervlakken gereflecteerd wordt, wordt een bruikbaar reflectiespectrum verkregen. Deze analyse werd uitgevoerd op een Perkin Elmer 1720-X FTIR-spectrometer. Uit het verkregen spectrum bleek, dat Thais bladgoud amide en estergroepen bevatte, hetgeen wijst op een mengsel van polymeren, polyester en een polyamide, bij voorbeeld nylon, of op een copolymer. Thais bladgoud bestaat dus kennelijk uit plastic dat tweezijdig met aluminium is gecoat, dit ter verkrijging van een metaalglans.

De dikte van echt bladgoud is simpel te berekenen uit het oppervlak en het gewicht van bladgoud en de dichtheid van goud. De berekende dikte van bladgoud blijkt zo $\pm 0.16 \mu\text{m}$ te zijn. De dikte van Thais bladgoud blijkt te kunnen worden bepaald uit het IR-spectrum. Het transmissiespectrum bleek wel bruikbaar om de dikte te berekenen uit het interferentiepatroon dat ontstaat door herhaalde reflecties tegen voor en achterzijde van de folie (analoog aan een interferentiefilter). Maxima in het IR spectrum treden op als $2 \cdot n \cdot d = k \cdot \lambda$ waarin n de brekingsindex van de folie, d de dikte, k het ordegetal en λ de golflengte. Voor de brekingsindex is het gemiddelde genomen van de brekingsindices van polyester en van nylon. Thais bladgoud blijkt zo \pm ca $1.4 \mu\text{m}$ dik te zijn, $8.7 \times$ zo dik als echt bladgoud, waardoor het gewicht per cm^2 van Thais bladgoud aardig in de buurt van echt bladgoud komt. De dikte maakt de mechanische sterkte van Thais bladgoud beduidend groter dan die van echt bladgoud. Dit vereenvoudigt ook het aanbrengen ervan op voorwerpen.

De kleurstof waarmee de goudkleur werd verkregen bleef nog onbekend. De goudkleur was uiteraard onoplosbaar in (re-

gen) water, maar loste vlot op in aceton, methanol en tetrahydrofuraan. Door massaspectrometrische analyse met een JEOL SX 102A, dubbelfocuserende massaspectrometer, werd getracht meer informatie over de kleurstoffen te verkrijgen. Met deze techniek is het mogelijk reeds bij zeer kleine (orde van grootte 10^{-9} g) hoeveelheden stof informatie te verkrijgen over het molecuulgewicht en bij wat grotere hoeveelheden stof ook over de moleculaire structuur. De verbindingen werden geïoniseerd door middel van 'Fast Atom Bombardment'. Bij deze techniek wordt een kleine hoeveelheid monster in een viskeuze matrix gebracht, bij voorbeeld glycerol, waarna ionisatie plaatsvindt door beschieting van het matrixoppervlak met versnelde atomen. De gevormde ionen worden vervolgens massaspectrometrisch geanalyseerd.

Bij de kleurstoffen uit Thais bladgoud bleek de oppervlakte-activiteit van het analyt in de matrix zo groot, dat deze grotendeels op de matrix bleef liggen. Daardoor bleef het monster gedurende een te korte tijd beschikbaar voor de analyse en kon slechts een zeer beperkte hoeveelheid gegevens verkregen worden. Massaspectrometrische analyse van het mengsel van geëxtraheerde kleurstoffen gaf geen bruikbare informatie omdat de hoeveelheid monster te klein was en de samenstelling te complex. Verder onderzoek was destijds onmogelijk door gebrek aan monster.

Het verkrijgen van nieuwe monsters bleek minder problematisch dan we dachten. Een publikatie van voorlopige resultaten in NRC Handelsblad (Rubriek Wetenschap & Onderwijs, 18 juli 1991) bracht zo'n 22 reacties van lezers. Zij stuurden monsters Thais bladgoud uit alle delen van Thailand, gelukkig vaak met vermelding van het aankooppunt. Daarmee kregen we de beschikking over circa 200 vel Thais bladgoud. Dat lijkt veel, maar het is niet meer dan 0.2 g. Aangezien de kleurstof daar nog maar een kleine fractie van is, hadden we nog steeds maar erg weinig monster. Alle monsterzendingen werden afzonderlijk bekeken, omdat niet zeker was dat alle materiaal hetzelfde

was. Het bleek dat alle monsters van globaal dezelfde samenstelling waren. Echt bladgoud hebben wij niet aangetroffen.

De kleurstof werd, per inzending bladgoud apart, opgelost in methanol. De zo verkregen vloeistof was roodachtig van kleur. Een absorptiespectrum van deze vloeistof in zichtbaar licht, opgenomen met een Hitachi U-2000 spectrofotometer leverde een tweetal duidelijke absorptiemaxima op bij 445 en 555 nm. De kleurstofextracten werden daarna onderzocht met HPLC met een 'Reversed Phase' RP18 kolom met UV-VIS detectie (Pharmacia) bij de twee eerder genoemde golflengtes. Als loopmiddel werden mengsels van methanol en water gebruikt. Het bleek noodzakelijk een gradiënt in de eluenssamenstelling van 40 tot 75% v/v methanol aan te brengen om een, naar we dachten, redelijke scheiding te verkrijgen. Aanvankelijk vonden we een zevental kleurcomponenten. Later werd de scheiding ook nog uitgevoerd met als loopmiddel acetonitril-water met een gradiënt van 40 tot 75%. Deze scheiding werd uitgevoerd bij twee verschillende pH's, nl. 5.30 en 2.24. Toen bleek dat er in het kleurstofmengsel minstens 28 componenten zitten, waarvan een drietal hoofdcomponenten, en de rest nevencomponenten of sporen. De zuivere (?) fracties werden uit de HPLC opgevangen. Door herhaalde injecties werd een kleine hoeveelheid van vermoedelijk zuivere kleurstoffen, opgelost in het loopmiddel van de HPLC, verkregen. Het loopmiddel werd in een vacuümcentrifuge verwijderd. De hoeveelheid kleurstof in de afzonderlijke fracties was zo klein, dat spectrofotometrisch geen spectrum meer kon worden verkregen. Het bleek nu wel mogelijk door massaspectrometrische analyse de molmassa van twee hoofdcomponenten van het kleurstofmengsel vast te stellen: een gele kleur met molmassa 693 en een rode kleur met molmassa 337. De hoeveelheid stof was onvoldoende om structuurinformatie te verkrijgen. Verder zijn de oplosbaarheden van de kleurstoffen in verschillende oplosmiddelen bekend. In een lange lijst van kleurstoffen met bijbehorende molmassa's [1] bleken geen

kleurstoffen te staan die aan dit signalement voldoen. Indien U kleurstoffen kent die aan bovengenoemde signalementen voldoen, dan wordt U verzocht dit te melden aan de schrijver. Het adres is: Universiteit Utrecht, Faculteit Scheikunde, Postbus 80083, 3508 TB Utrecht, telefoon 030- 537654, fax 030-518219.

In principe is het mogelijk door verdere analyse meer informatie over de kleurstoffen te verkrijgen. Het is dan noodzakelijk de scheiding van de verschillende componenten op veel grotere schaal aan te pakken. Wetenschappelijk en didactisch is dat weinig interessant meer. We hebben dan ook besloten het onderzoek voorlopig hiermee af te sluiten. Er zijn echter al wel twee conclusies te trekken:

1. De samenstelling van 'Thais bladgoud' is zo, dat er waarschijnlijk een High Tech bedrijf nodig is voor de fabricage.
2. Er wordt goud verdiend aan de verkoop van Thais bladgoud.

Literatuur:

[1] Floyd J.Green, 'The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators', Aldrich Chemical Company. Milwaukee, Wis. (1990).