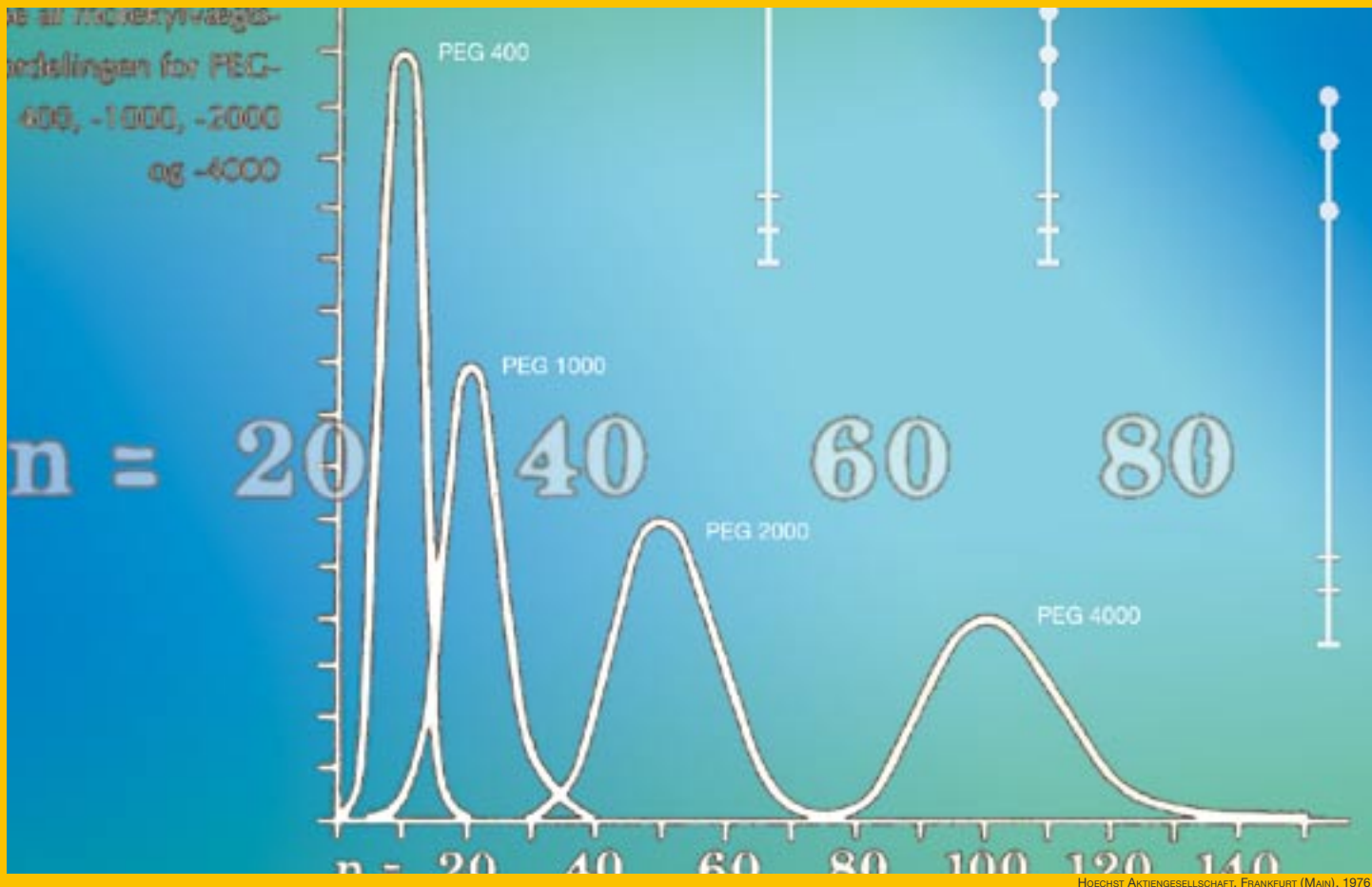


# Undersøgelser af polyethylenglykol (PEG)



Moegård Museum

*Jesper Frederiksen og Inge Gry Hyldkrog*



KONSERVERINGS- OG NATURVIDENSKABELIG AFDELING

Nr. 12 2002

# Undersøgelser på polyethylenglykol (PEG)

---

*Jesper Frederiksen og Inge Gry Hyldkrog*

## Indholdsfortegnelse

### Problemformulering

#### 1. Standarddrække

Rf-værdier og pletlængder af standarddrække.

- Rene PEG-stoffer uden påvirkning fra opvarmning, tørring, syre, ioner og elektrisk spænding.

#### 2. Varmepåvirkning

Rf-værdier og pletlængder af standarder.

- PEG-4000, 2000, 400 efter opløsning og tørring i ovn ved 80°C.
- PEG-4000, 2000, 400 efter opløsning, men uden opvarmning og tørret ved stuetemperatur.
- PEG-4000, 2000, 400 rene ubehandlede stoffer.
- PEG-2000 under påvirkning af forskellige varmegrader 0-100°C og tørret ved stuetemperatur.

#### 3. Syrepåvirkning

Rf-værdier og pletlængder af standard.

- PEG-2000 under påvirkning af forsk. konc. syre. 0-10%, 15% og 20%.

#### 4. Ion- og spændingspåvirkning

Rf-værdier og pletlængder af standarder.

- PEG-4000, 2000, 400 under påvirkning af iongenerator.

#### 5. Laboratoriestyret kontrolforsøg

Tidskontrol af PEG-2000-opløsning fra laboratoriet.

- Under påvirkning af opvarmning, 1-1,5% eddikesyre (80%), og hhv. tørring ved 80°C og tørring ved stuetemperatur.

#### 6. Processkontrol

Kontrol af PEG-2000-opløsninger fra kar.

- Koncentrationsbestemmelse og nedbrydning.

### Konklusion

## Problemformulering

For at imprægnere arkæologisk-vanddrukkent træ, benyttes polyethylenglykol (PEG)-2000.

Dette foregår i store væskefyldte kar ved ca. 35-40°C.

På grund af temperaturen og de store mængder kulhydrater har dette sted de ideelle levebetingelser for mikroorganismer.

For at hindre denne vækst, som er skadelig for træet, bliver der brugt en iongenerator, der udskiller kobber- og sølvioner over et elektrisk felt.

Disse ioner nedbryder mikroorganismernes cellevæg.

Dette har i praksis vist sig ikke at være tilstrækkeligt, hvorfor der forsøgs-mæssigt er tilsat eddikesyre 80%. Fortyndet i karrene til en koncentration på ca. 1-1,5%.

Dette skulle så, pga. den lave pH – ca. 4, hindre mikroorganismevækst.

Da det har været usikkert, om alle disse tiltag har nogen nedbrydende effekt på selve PEG-molekylerne, kører der en række forsøg for at afdække dette spørgsmål.

For at undersøge de forskellige påvirkninger, såsom varme, elektrisk spænding, kobber- og sølvioner, eddikesyre og konserveringstid, er der kørt en forsøgsrække med rene, ubrugte standardstoffer.

Der er samtidig kørt en kontrolrække over selve processen i konserveringskarrene, hvor den samlede påvirkning sker i praksis.

Undersøgelsesmetoderne, der er brugt, er:

- Refraktometri og tørstofbestemmelse – til kontrol af PEG-koncentrationen, og
- Tyndtlagschromatografi (TLC) – til kontrol af molekylenedbrydningen.

## KAP. 1 Standardrække

For at have et sammenligningsgrundlag til de øvrige forsøg er der lavet en standardrække på rene stoffer uden påvirkning fra opvarmning, tør-ring, syre og ioner:

PEG-400, 600, 800, 1000, 1500, 2000, 3000 og 4000, som er opløst i demineraliseret vand ved stuetemperatur, er derefter påsat kiselgelpalder til tyndtlagschromatografi (TLC).

Derved kan man bestemme Rf-værdierne (relativ vandringslængde) og pletlængder.

### Resultater

PEG	400	600	800	1000	1500
Rf-værdi	0,78-0,80	0,74-0,76	0,72-0,75	0,69-0,71	0,63-0,67
Gennemsnit*	0,79	0,75	0,74	0,70	0,65
Pletlængde, mm	8	4	12	13-14	16
Gennemsnit**	8	4	12	14	16

PEG	2000	3000	4000	Blanding
Rf-værdi	0,56-0,59	0,46-0,52	0,37-0,43	0,68-0,70
Gennemsnit*	0,58	0,49	0,40	0,69
Pletlængde, mm	17-18	17-21	17-22	36-37
Gennemsnit**	17	19	20	37

Ca. værdier:  $Væskefrontens\ vandringslængde = (57-60) \approx 59\text{ mm} \pm 3\text{ mm}$ .

\* Gennemsnitsværdi  $\pm 0,03$ .

\*\* Gennemsnitsværdi  $\pm 3\text{ mm}$ .

Se kurve på bilag.

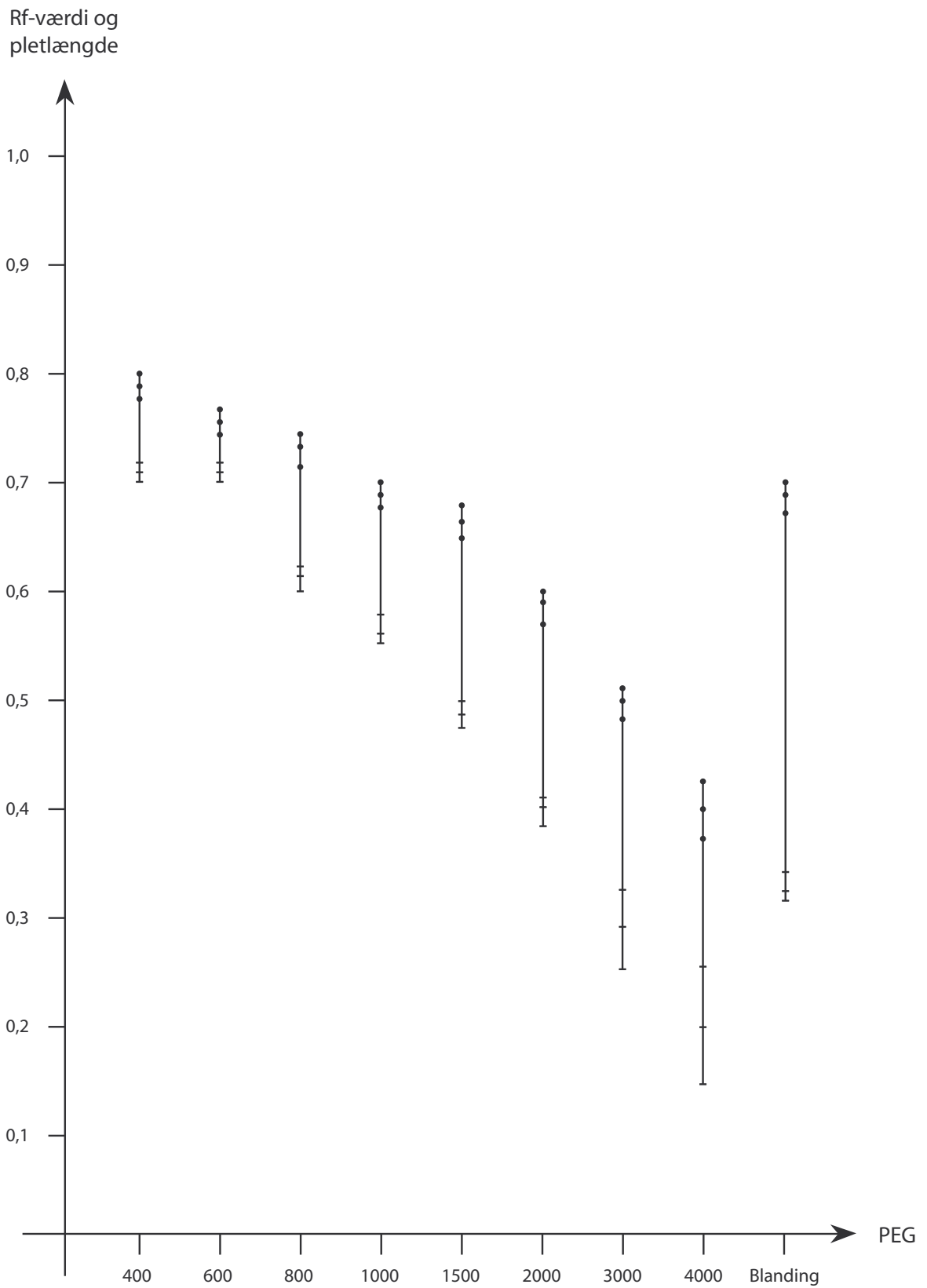
$$\text{Beregning af Rf-værdi} = \frac{\text{vandringslængde prøve (fra øverste kant)}}{\text{vandringslængde mobil fase}}$$

### Delkonklusion

Standardrækken har tydelige og afgrænsede størrelser for hvert stof (se kurve), men som det også ses (se skema), er afvigelsen på de enkelte resultater for høje til præcise målinger/forsøg:

$$\begin{aligned} \text{Rf-værdi afvigelse} &= \pm 0,03 \approx 0,06/\text{Rf-værdi.} \\ \text{Pletlængdeafvigelse} &= \pm 3\text{ mm} \approx 6\text{ mm/Pletlængde.} \end{aligned}$$

# Rf-værdier og pletlængder af standardrække (Kap. 1)



Prøver afsat tre gange og angiver afvigelser indenfor det enkelte stof.

## KAP. 2 Varmepåvirkning

For at undersøge om opvarmning har en nedbrydende effekt på PEG-molekylerne, er der lavet en standardrække på rene stoffer:

- PEG-4000, 2000, 400 efter opløsning og tørring i ovn ved 80°C.
- PEG-4000, 2000, 400 efter opløsning, men uden opvarmning og tørret ved stuetemperatur.
- PEG-4000, 2000, 400 rene ubehandlede stoffer.
- PEG-2000 under påvirkning af forskellige varmegrader fra 0-100°C og tørret ved stuetemperatur.

Derefter påsat TLC-plader til sammenligning med standardrækken.

### Resultater

Gennemsnitlig Rf-værdi og pletlængde af standardstoffer tørret ved hhv. 80°C og 20°C,  $\pm 0,03$  og 3mm:

	Gennemsnit*	St. række**	Ubehandlet	Koldtørret	Ovntørret
PEG 4000	Rf-værdi	0,40	0,43	0,57	0,70
	Pletlængde, mm	20	19	26	35
PEG 2000	Rf-værdi	0,58	0,59	0,62	0,69
	Pletlængde, mm	17	17	17	23
PEG 400	Rf-værdi	0,79	0,76	0,79	0,72
	Pletlængde, mm	8	7	7	7
PEG Blanding	Rf-værdi	0,69	0,73	0,73	0,77
	Pletlængde, mm	37	33	35	39

\* Gennemsnit  $\pm 0,03$  og 3 mm.

\*\* Standardrækkens værdier er fra Kap. 1.

Se kurve på bilag.

- PEG-4000 rent. – Svag opdeling i PEG-4000 og 2000.
- PEG-blanding rent. – Kun opdelt i PEG-2000 og 400.
- PEG-4000 tørret v. 80°C. – Tydelig opdeling i PEG-4000 og 2000.
- PEG-blanding ovntørret. – Tydelig opdeling i PEG-4000, 2000 og 400.
- PEG-opløsning ovntørret. – Tydelig fraktionering/nedbrydning af både PEG-4000, 2000, 400 og blandingen.

Gennemsnitlig Rf-værdi og pletlængde af standardstof opvarmet fra 0-100°C,  $\pm 0,03$  og 3 mm:

Temperatur	Rf-værdi	Pletlængde, mm
5°C	0,60	16
10°C	0,60	16
15°C	0,60	16
20°C	0,62	17
25°C	0,63	17
30°C	0,63	17
35°C	0,63	17
40°C	0,63	17
45°C	0,62	17
50°C	0,62	17
55°C	0,62	17
60°C	0,62	16
65°C	0,61	16
70°C	0,61	16
75°C	0,63	16
80°C	0,63	17
85°C	0,64	17
90°C	0,64	18
95°C	0,62	17
100°C	0,62	17

## Delkonklusion

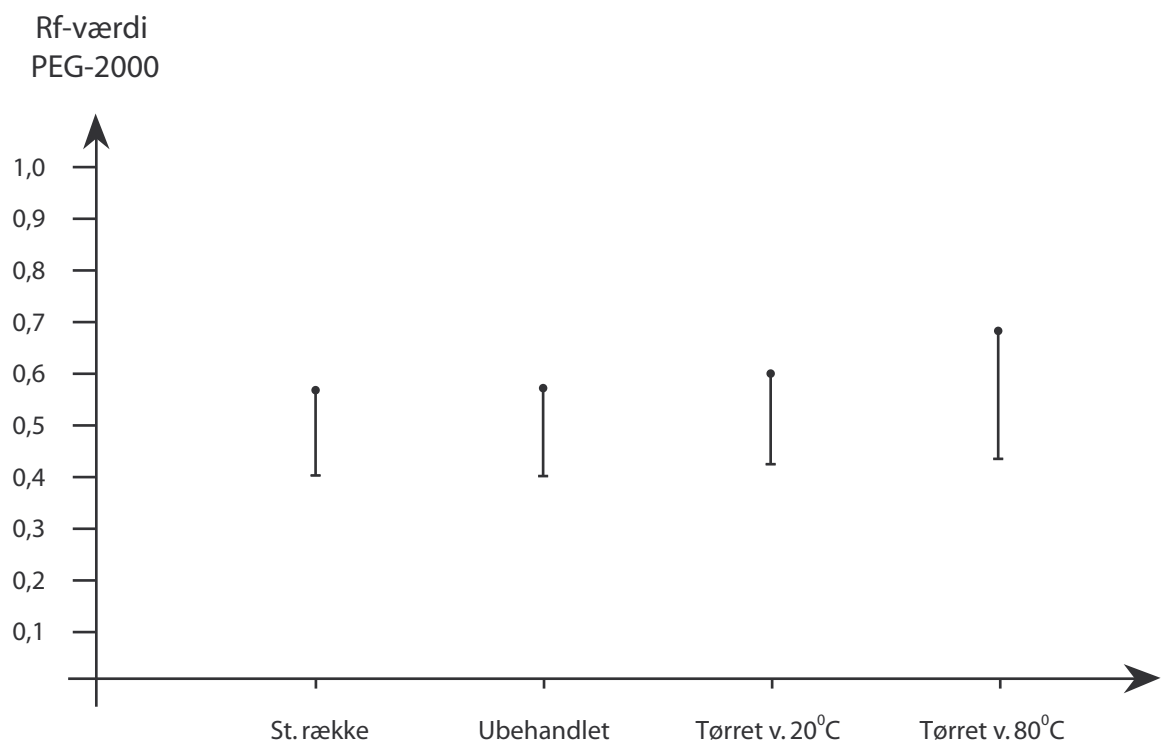
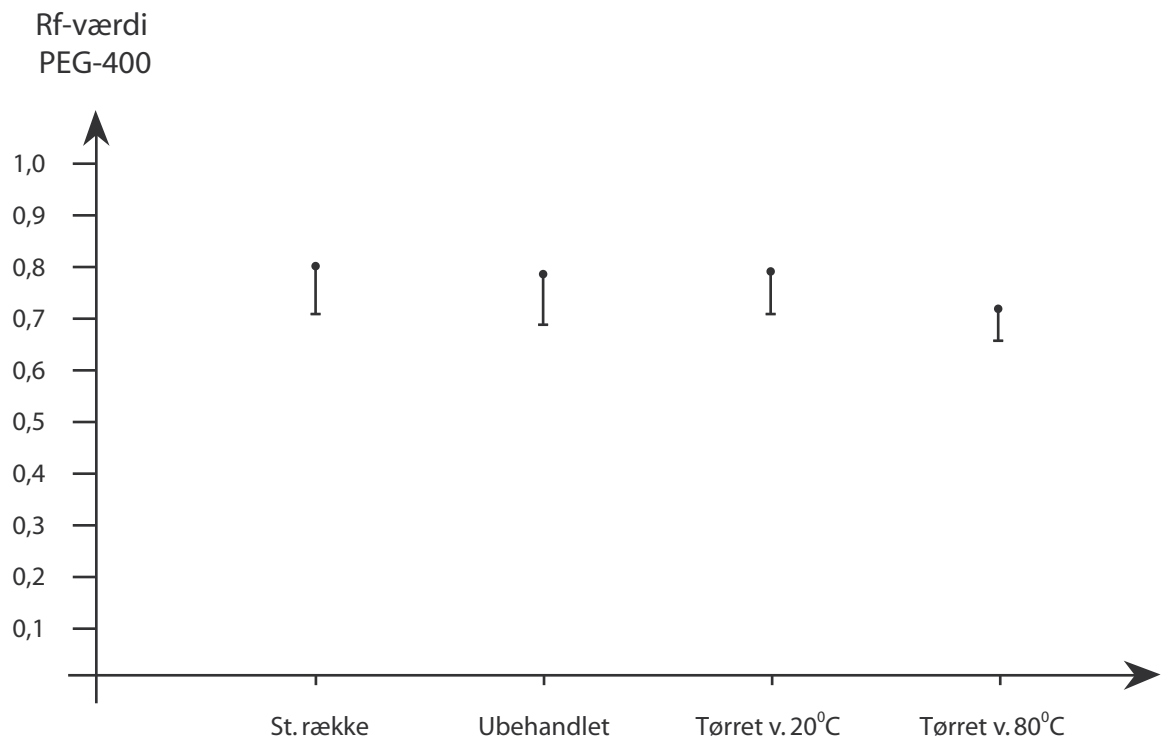
Som det ses af kurverne for de enkelte PEG-stoffer, er der en klar nedbrydning af PEG-opløsningernes molekyler, når de ovntørres ved 80°C.

Det kan også ses, at bare det at opløse stoffet og gentørre det har haft en nedbrydende effekt i forhold til det rene ubehandlede stof. Hvor PEG-4000 har den tydeligste nedbrydningsgrad.

Opvarmningsforsøget mislykkedes, som det ses af skemaet.

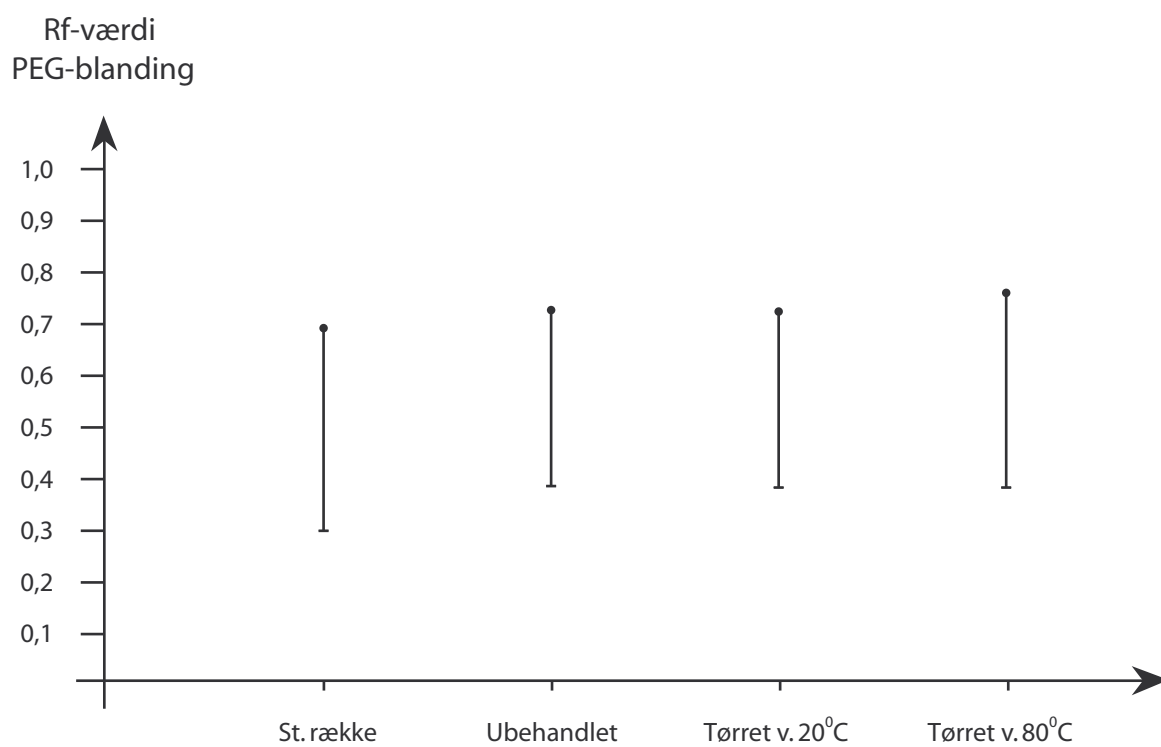
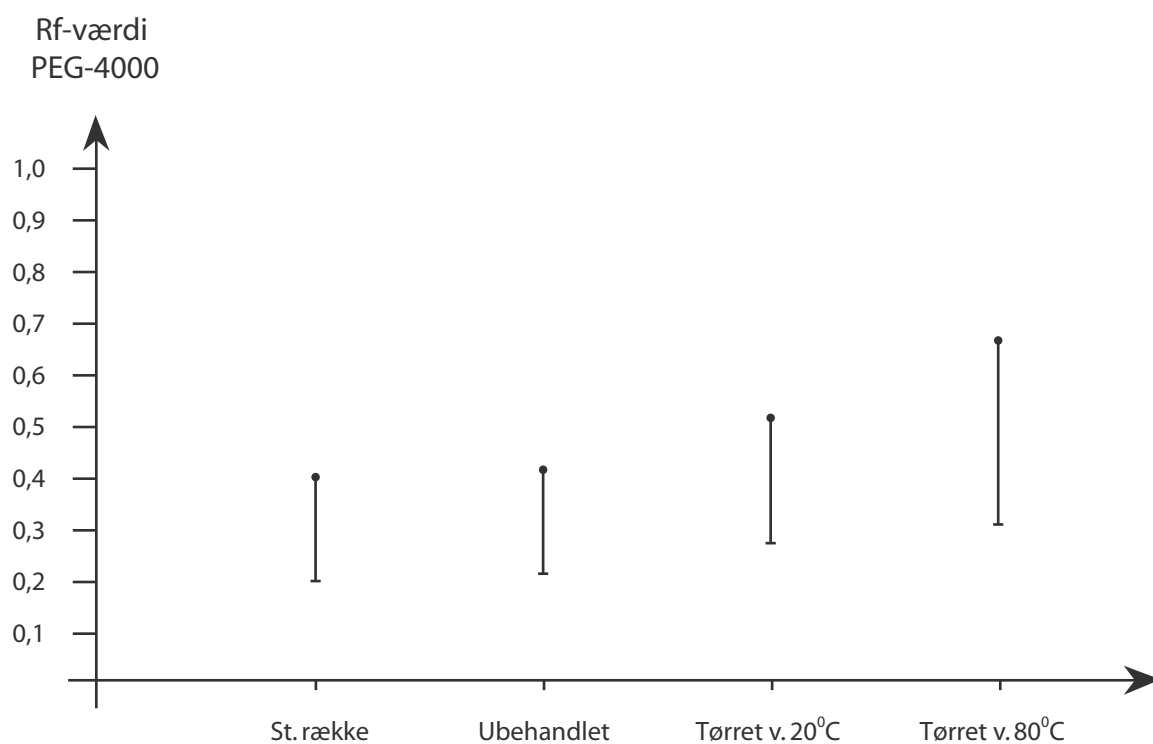
Der skal bruges en længere opvarmningsperiode, da de afsatte 10 min. ikke er nok tid til, at en nedbrydning kan nå at ske.

## Rf-værdier og pletlængder af standardrække (Kap. 2)





## Rf-værdier og pletlængder af standardrække (Kap. 2, fortsat)



## KAP. 3 Syrepåvirkning

For at undersøge om eddikesyre har nogen nedbrydende effekt på PEG-molekylerne, er der lavet en række PEG-2000 prøver (rent stof) i forskellige koncentrationer eddikesyre opløsning:

1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 15% og 20%.

De er derefter påsat TLC-plader til sammenligning med standardrækken.

### Resultater

Gennemsnitlig Rf-værdi og pletlængde af PEG-2000 påvirket af forskellige syrekoncentrationer,  $\pm 0,03$  og 3mm:

Syrekonc.	1%	2%	3%	4%	5%	6%
Rf-værdi	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
Pletlængde	16	16	16	16	16	16

Syrekonc.	7%	8%	9%	10%	15%	20%
Rf-værdi	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
Pletlængde	16	16	15	16	16	16

Se kurve 1 på bilag.

Gennemsnitlig Rf-værdi og pletlængde af PEG-2000 pr. forsøg (datoer hvor prøver er udtaget af opløsningerne),  $\pm 0,03$  og 3mm:

Forsøg	28/8	29/8	4/9	11/9	1/10	11/11	Gennemsnit
Rf-værdi	0,57	0,59	0,58	0,60	0,59	0,62	0,59
Pletlængde	16	15	16	17	15	16	16

Se kurve 2 på bilag.

### Delkonklusion

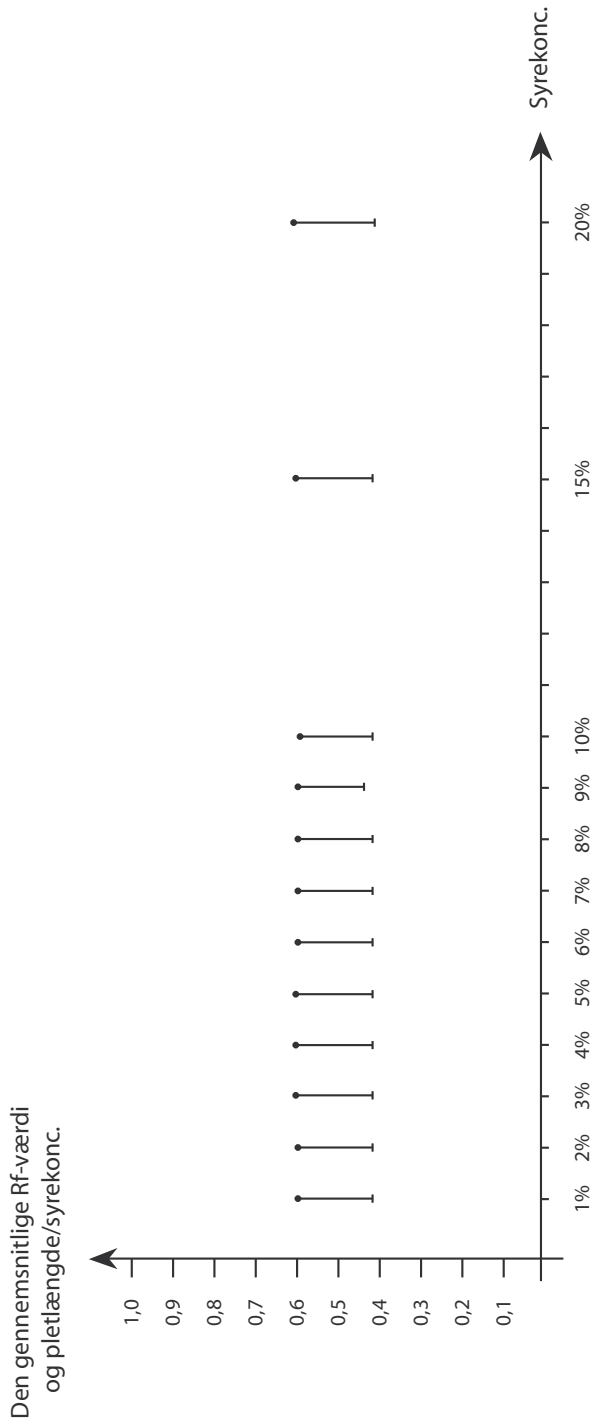
Som det ses af resultaterne, er der ingen nedbrydning af betydning, selv ikke i de høje syrekoncentrationer.

De forskellige opløsningers pH:

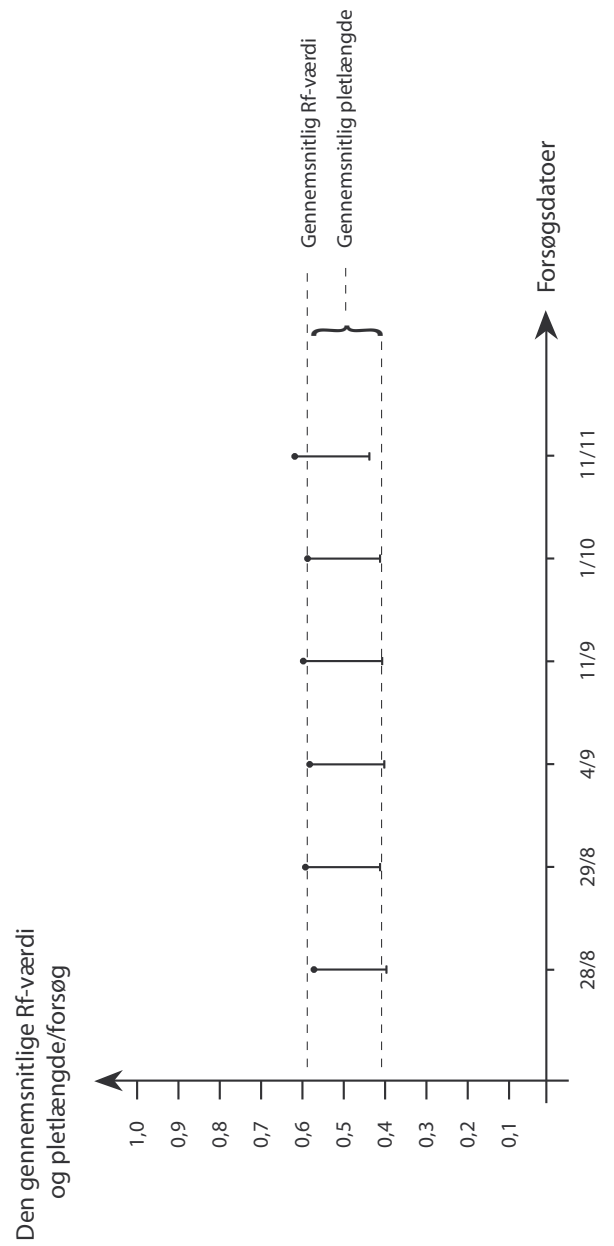
Demineraliseret vand:	4
Postevand:	7
80% Eddikesyre:	1
1-20% Eddikesyre:	2-3
Rent, smeltet PEG-4000, 2000, 400 og blanding:	5
PEG opløst i dem. vand:	4-4,5
PEG opløst i postevand:	6
PEG tørret og genopløst i dem. vand:	3-4
PEG-opløsning fra laboratoriet:	4,5
PEG-opløsninger fra imprægneringskar:	4

# Rf-værdier og pletlængder af standardrække (Kap. 3)

Kurve 1



Kurve 2



## KAP. 4 Ion- og spændingspåvirkning

For at undersøge om iongeneratoren (elektrisk spænding, kobber- og sølvioner) har nogen nedbrydende effekt på PEG-molekylerne, er der lavet en standarddrække på rene stoffer, PEG-4000, 2000 og 400, opløst i en vandprøve, hvori iongeneratoren har kørt en vis tid.

De er derefter påsat TLC-plader til sammenligning med standardrækken.

### Resultater

Dette forsøg er ikke kørt, da resultaterne fra opløsningerne i karrene (Kap. 6) viser sig ikke at have nogen påvirkning fra iongeneratoren.

Derudover ville mængden af opløsninger, der skulle bruges til forsøget, blive for store, da der skal en hel del opløsning til for at kunne få iongeneratoren til at køre.

## KAP. 5 Laboriestyret kontrollforsøg

Der er foretaget en tidskontrol af en PEG-opløsning, der er opstillet under kontrollerede forsøgsbetingelser i laboratoriet:

50% PEG-2000, 1-1,5% eddikesyre(80%), 72°C varmepåvirkning, 2 gange tørring ved 80°C samt tørring ved stuetemperatur.

Under processen foretages der bestemmelse af nedbrydningsgrad pr. tid.

### Resultater

Rf-værdier ( $\pm 0,03$ ) af den laboratoriekontrollerede PEG-opløsning:

Opløsning	1. dag	2. uge	4. uge	6. uge	8. uge	10. uge
1. ovntørring	0,68	0,65	0,67	0,72	0,71	0,74
2. ovntørring	0,64	0,69	0,69	0,71	0,71	0,70
Tørret v. 20°C	-	-	-	-	-	-

Opløsning	12. uge	14. uge	16. uge	18. uge	20. uge
1. ovntørring	0,75	-	-	-	-
2. ovntørring	0,71	0,75	-	-	-
Tørret v. 20°C	-	0,86	0,88	0,88	0,86

Pletlængder (i mm  $\pm 3$  mm) af den laboratoriekontrollerede PEG-opløsning:

Opløsning	1. dag	2. uge	4. uge	6. uge	8. uge	10. uge
1. ovntørring	24	20	21	24	30	29
2. ovntørring	23	24	23	24	27	25
Tørret v. 20°C	-	-	-	-	-	-

Opløsning	12. uge	14. uge	16. uge	18. uge	20. uge
1. ovntørring	29	-	-	-	-
2. ovntørring	27	27	-	-	-
Tørret v. 20°C	-	33	33	34	33

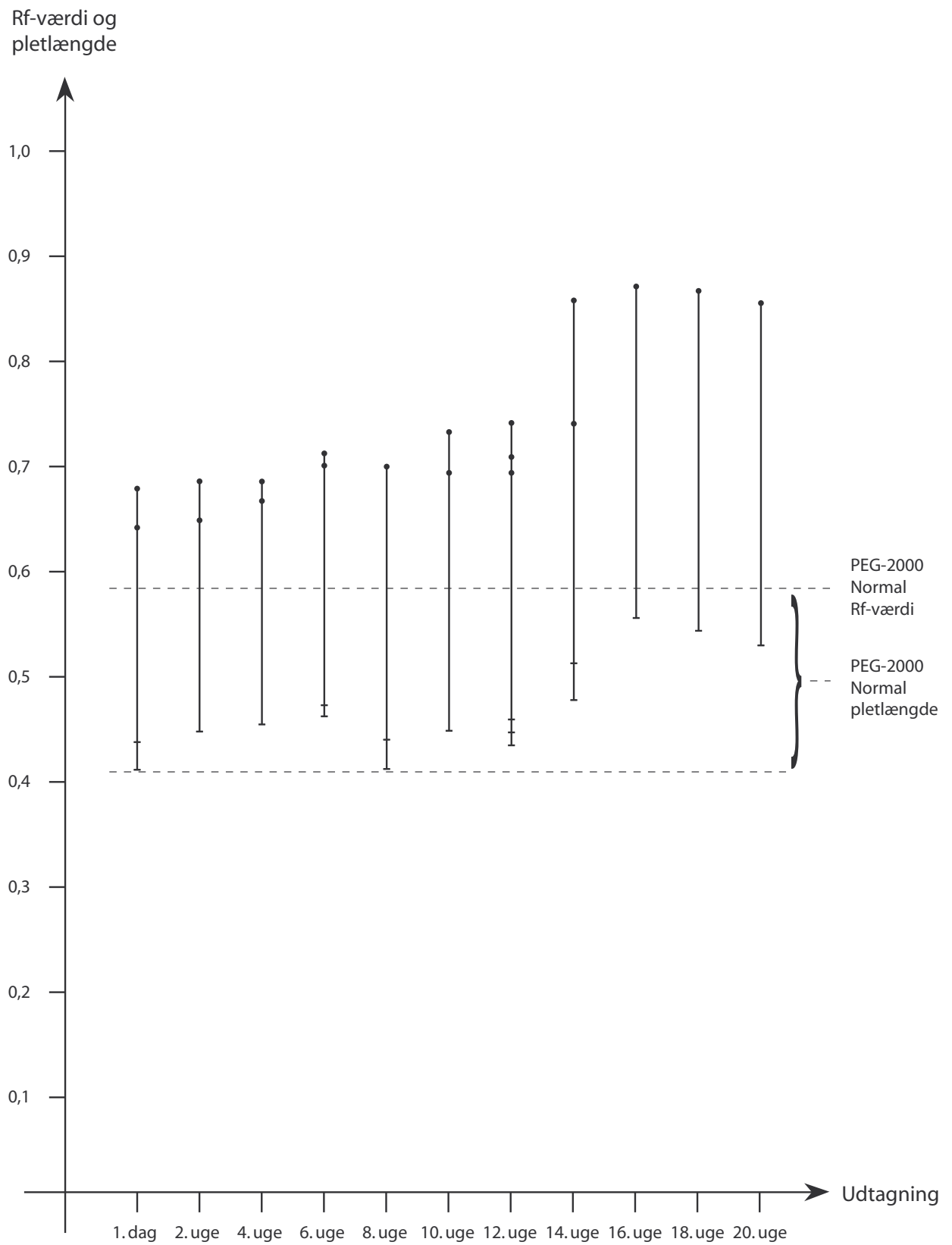
Se kurver på bilag.

### Delkonklusion

Da der i dette forsøg er for mange parametre på samme tid, er det svært at udlede nogen endelig konklusion.

Det er tydeligt, at der sker en nedbrydning allerede fra starten, og det skyldes den kraftige varme (80°C) fra ovntørringen. Men det ses, at også de prøver, der er udtaget og tørret ved stuetemperatur, er kraftigt nedbrudt. Og det skyldes sandsynligvis den alt for høje varmepåvirkning (72°C) fra varmepladen.

## Tidskontrol af opløsning fra laboratoriet (Kap. 5)



## KAP. 6 Proceskontrol

Der er foretaget en tidskontrol af PEG-opløsningerne i konserveringskarrene under hele procesforløbet (normale betingelser):

Fra 0% til ca.45% PEG-2000 koncentration, 1-1,5% eddikesyre og 35-40°C varmepåvirkning.

Under processen foretages der koncentrationsbestemmelse og nedbrydningsgrad pr. tid.

### Resultater

Resultater fra det lille plast-imprægneringskar i maskinhuset (ved 36°C):

16.05-97	Opstart	
11.06-97	(33,0-35,5%)	≈ 34,5%
11.07-97	(34,5-37,5%)	≈ 36,0%
08.08-97	(42,5-47,0%)	≈ 44,5%
10.09-97	(42,5-46,5%)	≈ 44,5%
08.10-97	(42,5-47,0%)	≈ 44,5%

Rf-værdier og pletlængder ± 0,03 og 3mm:

Dato	11.06	11.07	08.08	10.09	08.10
Rf-værdi	0,58	0,57	0,57	0,58	0,58
Pletlængde, mm	16	16	16	16	17

Se kurve 1 på bilag.

Resultater fra kobberkarret i frysetørringshallen (ved 38°C):

12.06-97	1. opstart	
09.07-97	2. opstart, pga. uheld	
11.07-97	(15,5-17,0%)	≈ 16,0%
22.07-97	3. opstart, pga. uheld	
08.08-97	(23,5-25,5%)	≈ 24,5%
10.09-97	(34,5-37,0%)	≈ 36,0%
08.10-97	(39,0-42,0%)	≈ 40,5%
10.11-97	(42,0-46,5%)	≈ 44,5%
16.12-97	(42,5-47,0%)	≈ 45,0%
12.01-98	(42,5-47,0%)	≈ 45,0%
09.02-98	(42,5-47,0%)	≈ 45,0%

Rf-værdier og pletlængder ± 0,03 og 3 mm:

Dato	11.07	08.08	10.09	08.10	10.11	16.12	12.01	09.02
Rf-værdi	0,58	0,59	0,59	0,59	0,60	0,59	0,59	0,58
Pletlængde, mm	16	17	16	17	17	17	17	16

Se kurve 2 på bilag.

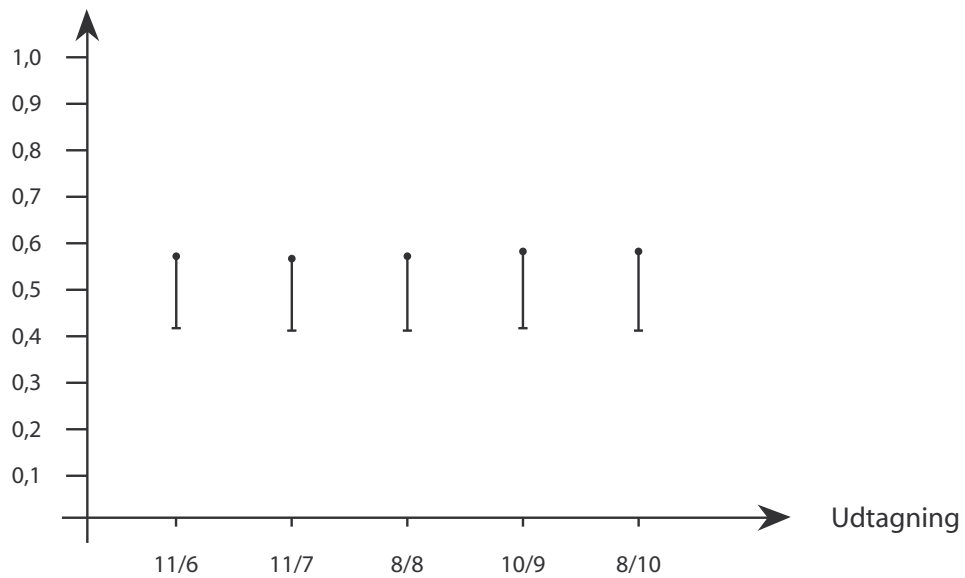
### Delkonklusion

Som det ses, er der ikke sket nogen nedbrydning af betydning af molekylerne i PEG-opløsningerne i karrene.

## Kontrol af opløsninger fra kar (Kap. 6)

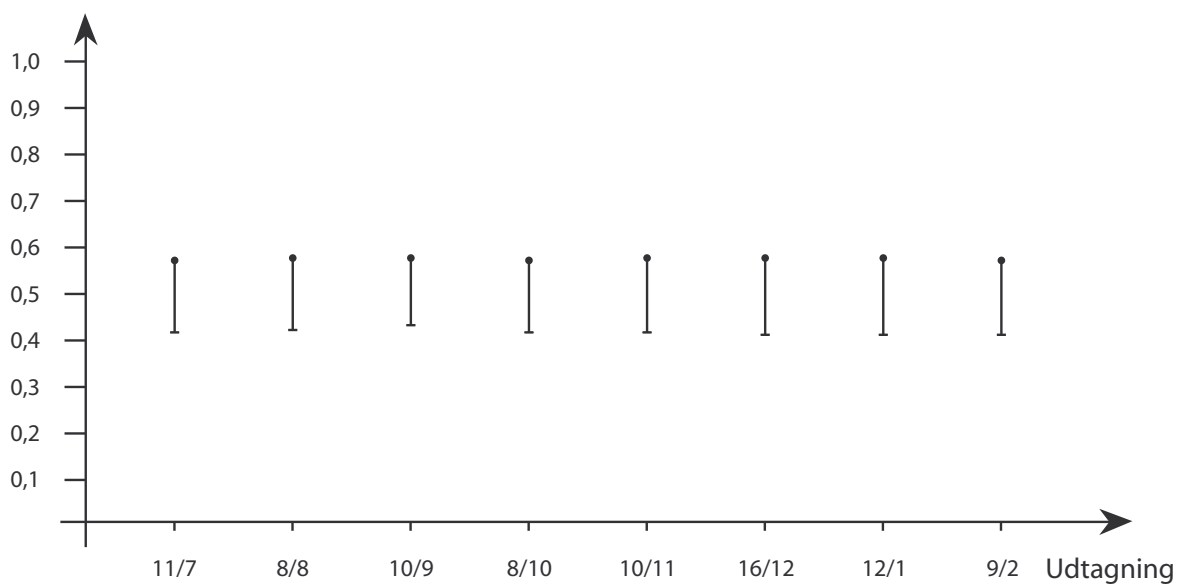
### Kurve 1

Rf-værdi og pletlængde  
fra lille kar af plast



### Kurve 2

Rf-værdi og pletlængde  
fra kobberkar





## Konklusion

Usikkerheden på resultaterne er afhængig af de små mængder, der bliver benyttet i metoden samt metodens unøjagtighed.

Og selv om den relative vandringslængde, Rf-værdien, skulle tage højde for dette, er resultaterne stadig påvirket af:

- Forskelle i eluentsammensætning og anvendt mængde pr. forsøg.
- Forsøgstidsforskelle.
- Prøvekonzentration og påsat mængde pr. forsøg.
- Prøvesammensætning.

Den samlede konklusion af de kørte forsøg er:

Standardrækken har tydelige og afgrænsede størrelser for hvert stof, men på grund af metodeusikkerheden har forsøgene et relativt stort usikkerhedsinterval:

$$\begin{aligned} \text{Rf-værdi, usikkerhedsinterval} &= \pm 0,03 \approx 0,06/\text{Rf-værdi.} \\ \text{Pletlængde, usikkerhedsinterval} &= \pm 3 \text{ mm} \approx 6 \text{ mm/pletlængde,} \end{aligned}$$

som gør, at afvigelsen på de enkelte resultater er for høje til præcise målinger/forsøg.

Tyndtlagschromatografi kan dog bruges som vejledende metode til undersøgelse af, hvilket PEG-molekyle der er i brug, og om der er sket en nedbrydning eller ikke.

Det kan dog konkluderes, at hverken påvirkning fra eddikesyre eller ion- og spændingspåvirkning fra iongeneratoren har nogen betydning for PEG-nedbrydningen.

Den eneste parameter, der nedbryder PEG-molekylerne, er kraftig varmpåvirkning i en længere periode. Og af proceskontrollen af opløsningerne i karrene kan det ses, at temperaturen mindst skal være over 45°C.



Rapporterne fra Moesgårds konserverings- og naturvidenskabelig afdeling fremlægger resultater i forbindelse med specialundersøgelser af arkæologisk genstandsmateriale.

Heriblandt kan nævnes arkæobotaniske undersøgelser, vedanatomiske undersøgelser, antropologiske undersøgelser af skeletter samt arkæozoologiske undersøgelser.

Der optræder også andre typer dokumentationsfremlæggelser, som f.eks. besigtigelse af marinarkæologiske lokaliteter og metodebeskrivelser af konserveringsteknisk karakter.

Alle rapporter kan downloades fra Moesgaard Museums hjemmeside. Eftertryk med kildeangivelse tilladt.