TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

STANOVENÍ CHLORIDOVÝCH IONTŮ V ROZTOKU POMOCÍ DUSIČNANU STŘÍBRNÉHO

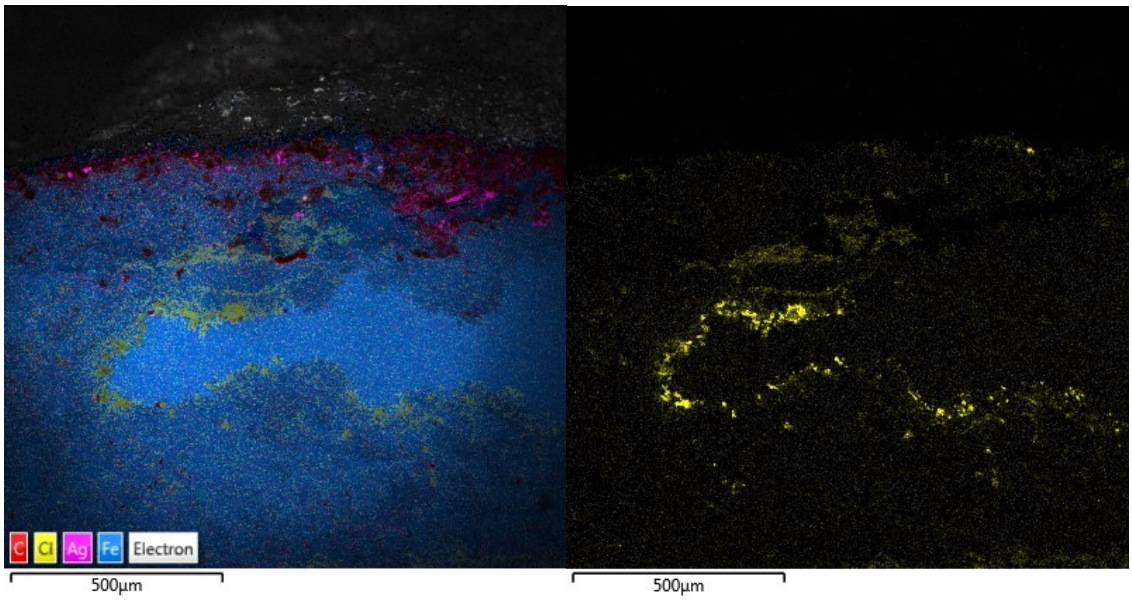
METODICKÝ MATERIÁL M 4/2018

1. Úvod

V rámci dlouhodobého uchovávání předmětů zhotovených z různých kovů a jejich slitin je nutné zajistit jejich korozní stabilitu. Součástí protikorozní ochrany je sledování a regulace mikroklimatických parametrů a omezení stimulátorů koroze, mezi které patří zejména oxidy dusíku, ozón, oxid siřičitý, amoniak, těkavé organické látky (VOC) a chloridové ionty. Kontaminace chloridovými ionty nebo solemi těchto iontů způsobuje poškozování zejména železných archeologických nálezů. Chloridové ionty se hromadí na rozhraní kovu a korozní vrstvy (obr. 1) a po odkrytí nálezů dochází jejich vlivem k značnému urychlování korozních dějů. Kromě chemického poškozování vlivem probíhajících korozní reakcí, při nichž vznikají rozpustné soli s chloridovými a železnatými ionty, se uplatňuje též fyzikální způsob poškozování. Nově vytvořené pevné látky oxid-hydroxidů železa uvnitř korozních vrstev mají zhruba třikrát větší molární objem než železo, čímž dochází k praskání a odlupování jednotlivých korozních vrstev.[1] Koncentrace chloridů se může značně lišit nejen předmět od předmětu z jedné nálezové situace, ale bývá též nehomogenní v rámci jednoho samotného předmětu. Znečištění chloridy může být rovněž způsobeno kontaktem s lidským potem, exteriérovým prachem nebo různými čisticími a dezinfekčními prostředky obsahujícími sloučeniny chloru (např. Savo – NaClO).

Důležitou součástí konzervátorských postupů je proto odstranění nežádoucích chloridových aniontů z korozních vrstev kontaminovaných předmětů. V praxi je zavedena poměrně jednoduchá metoda odsolování *(desalinace)* železných předmětů na principu vymývání vodou rozpustných chloridových solí ve vyměňované demineralizované vodě (popř. alkalickém roztoku) na principu difúze. Obecně je doporučováno ukončit desalinaci při naměřené koncentraci chloridových iontů pod 5 ppm. Pro měření chloridových aniontů lze využít poměrně jednoduchou **semikvantitativní metodu za pomoci dusičnanu stříbrného.**

[1] Podobně dochází i k poškozování porézní zasolené keramiky či kamene důsledkem krystalizace některých solí při poklesu vlhkosti.



Obr.1 Názorná ukázka hromadění chloridů (žlutá oblast) na rozhraní kovového jádra (světle modrá oblast) a korozní vrstvy, totožné zobrazení vlevo se žlutě zvýrazněným výskytem chloridů. Snímek SEM/ EDX prvkové mapy na průřezu železného předmětu poškozeného půdní korozí

2. Princip semikvantitativního stanovení chloridových iontů pomocí dusičnanu stříbrného

Pokud přidáme roztok $AgNO_3$ do roztoku obsahujícího chloridové anionty (Cl^-), dojde k precipitaci bílé sraženiny chloridu stříbrného (AgCl). Platí, že čím vyšší koncentrace iontů stříbra a chloridů do reakce vstupují, tím větší množství precipitátu se vytvoří. Reakci můžeme zjednodušeně popsat následovně:

$$\mathbf{Cl^-(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow AgCl\ (s)\ (bílá\ sraženina)}$$

Testovaný roztok je vhodné nejprve okyselit zředěnou kyselinou dusičnou (HNO_3), aby se zabránilo vysrážení jiných solí stříbra, než je chlorid stříbrný. V neutrálních roztocích by se mohl vytvořit například fosfát nebo uhličitan stříbrný. Pokud má testovací roztok pH vyšší než přibližně 8, stříbrné ionty z dusičnanu stříbrného reagují s hydroxidovými anionty (OH^-) za vzniku hydroxidu stříbrného (AgOH) nebo oxidu stříbrného (Ag_2O). Reakce s hydroxidovými ionty probíhá následovně:

$$\mathbf{AgNO_3 + OH^- \rightarrow AgOH\ (světle\ hnědá) + NO_3^-}$$

$$\mathbf{2AgOH \rightarrow H_2O + Ag_2O\ (tmavě\ hnědá\ nebo\ černá)}$$

3. Postup stanovení chloridových aniontů

Příprava analytického činidla

2% roztok $AgNO_3$ (2 g $AgNO_3$ a 98 ml destilované vody; tj. cca 0,1 mol l^{-1})[2]. Roztok dusičnanu je zbytečné připravovat ve velkém množství. Pro potřeby důkazových reakcí stačí objem 100 ml na přibližně 100 důkazových testů. Pro uchovávání roztoku použijte nádobu z hnědého skla, kterou správně označte a umístěte mimo dosah denního světla.

Příprava zředěné kyseliny dusičné

Cca 5% HNO_3 (7 ml konc. HNO_3 a 93 ml destilované vody). Pracujte v digestoři. Za stálého mícháni skleněnou tyčinkou přilijte 68% HNO_3 do nádoby s destilovanou vodou (vždy přidávejte koncentrovanou kyselinu do vody a ne opačně!). Nádobu s roztokem kyseliny označte a uschovejte.

Příprava kalibračních roztoků

Vzorek se srovnává se standardy o známých koncentracích: 5, 15, 30 a 100 ppm chloridových aniontů. Ty připravíte postupným ředěním. Navážíte 0,49 g NaCl, které rozpustíte v destilované vodě v odměrné baňce o objemu 100 ml. Vzniklý roztok o koncentraci 3000 ppm Cl^- označte *Roztok A* a uschovejte.

Z *Roztoku A* odeberete 10 ml a zředěním destilovanou vodou v odměrné baňce na 100 ml připravíte roztok o koncentraci 300 ppm. Ten označte *Roztok B* a taktéž uschovejte.

Příprava kalibračních roztoků je následující:

- 100 ppm: odměřte 30 ml *Roztoku B* a doplňte destilovanou vodou na 100 ml
- 30 ppm: odměřte 10 ml *Roztoku B* a doplňte destilovanou vodou na 100 ml
- 15 ppm: odměřte 5 ml *Roztoku B* a doplňte destilovanou vodou na 100 ml
- 5 ppm: odměřte 1,7 ml *Roztoku B* a doplňte destilovanou vodou na 100 ml

Odběr a úprava vzorku pro analýzu

Pro odběr používáme ideálně analytickou pipetu s balónkem nebo čistou injekční stříkačku s jednoduchým filtrem. Desalinační roztok je vhodné před odběrem promíchat. Při odběru by se do vzorku neměla dostat sekundární koroze nebo jiné pozorovatelné tuhé částice. Ideální je provést jednoduchou filtraci (pozor na kvalitu filtračního papíru – nesmí být kontaminován chloridovými anionty). V tomto bodě je možné ještě odstranit rušivé ionty, zejména kationty železa (viz kapitola 4). Druhým krokem je úprava pH vzorku pro provedení důkazové reakce. Přidejte dvě kapky zředěné 5% kyseliny dusičné. Změřte pH roztoku indikačním papírkem – pH by mělo být mezi 2 až 3.

Provedení přímého důkazu

Spočívá v přikápnutí analytického činidla (2% roztok $AgNO_3$) do dostatečného objemu okyseleného vzorku (5 ml). Sraženina AgCl se bude tvořit v přítomnosti Cl^- na rozhraní mísení obou roztoků a klesat dolů. Je dobré zaměřit pozornost právě na toto rozhraní během přikapávaní roztoku při pohledu kolmo na zkumavku nebo kyvetu proti tmavému pozadí. Po krátkém časovém úseku se oba roztoky promíchají a sraženina AgCl se rozptýlí do celého objemu

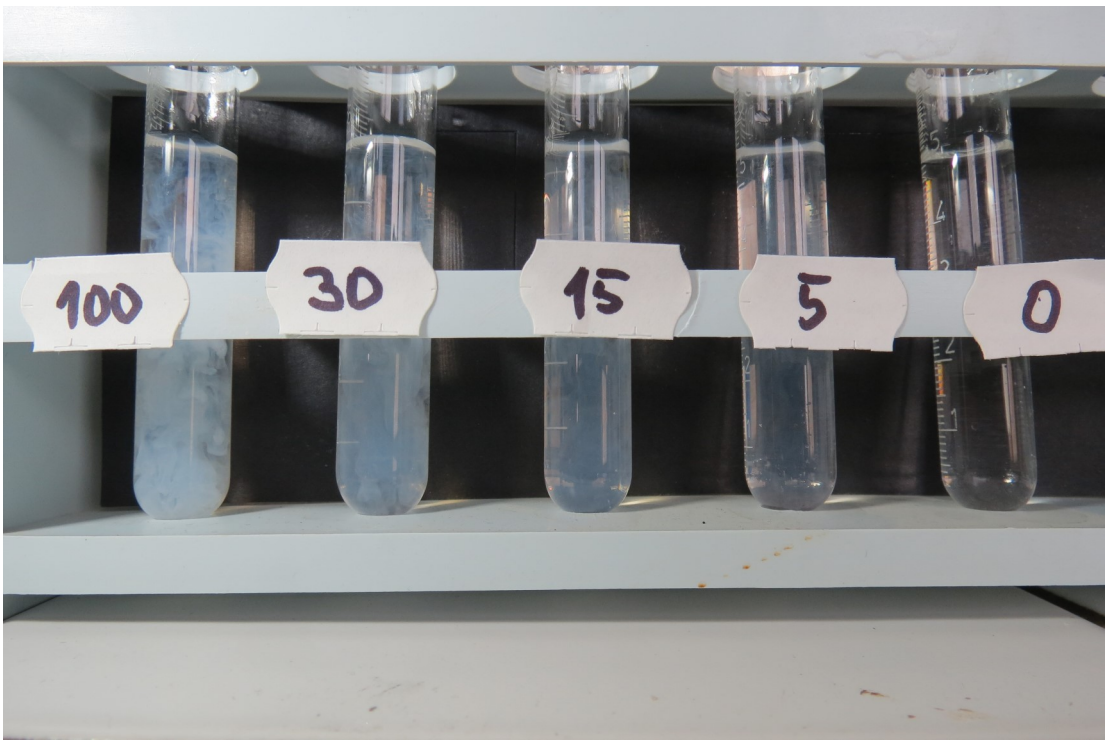
---

[2] Receptura uváděná v publikaci Konzervování a restaurování kovů, 2011, s. 80–81 doporučuje vyšší koncentraci 0,2 mol $^{l-1}$ roztoku $AgNO_3$ tj. 3,4 % (w/v). Test však lze úspěšně aplikovat i při nižší uváděné koncentraci 0,1 mol l^{-1} (w/v).

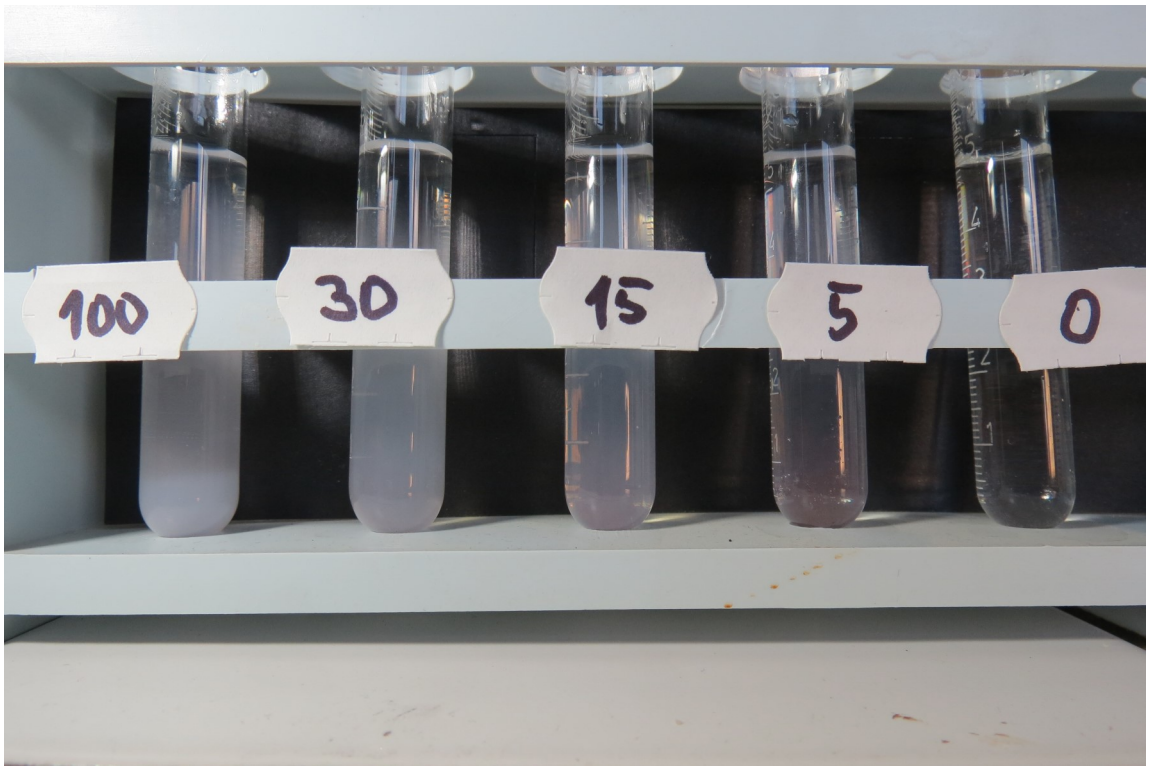
vzorku a je hůře detekovatelná ve formě bílého zákalu, který je pozorovatelný pouze při dobrém prosvětlení vzorku (týká se zejména koncentrací Cl^- pod 5 ppm). Vhodné je porovnat testovaný vzorek s paralelním slepým pokusem na vzorku čisté vody použité pro desalinaci.

Porovnáním s kalibrační sadou

Provedením důkazových reakcí neznámého vzorku a roztoků o známých koncentracích chloridových iontů (obr. 2). Toto je výhodné pro vyloučení rušivých faktorů, chyb v postupu (opomenutí okyselení vzorku) a možnosti empirického porovnání množství chloridových aniontů na základě jednoduchého posouzení sytosti zákalu nebo množství sraženiny AgCl.



Obr. 2 Kalibrační sada, o koncentracích 100, 30, 15, 5 a 0 ppm Cl^-, 30 s po přidání 2 kapek 2% roztoku $AgNO_3$



Obr. 3 Kalibrační sada, o koncentracích 100, 30, 15, 5 a 0 ppm, 30 min. po přidání 2 kapek 2% roztoku $AgNO_3$

Ověřovací reakce

Je vhodné provést, pokud hrozí kontaminace jinými ionty a využívá se nepřímá sekundární identifikace chloridů:

a) Fotochemickou reakcí bílé sraženiny nebo zákalu AgCl na redukované stříbro, kterou provází výraznější barevná změna. Po 15 až 30 minutách při běžném osvětlení nastává barevný posun z bílé, přes tmavě růžovou do tmavých odstínů hnědé až černé, sraženina se časem usazuje na dně.

b) Druhá varianta vychází z velmi dobré rozpustnosti AgCl v roztoku amoniaku a je vhodná při vyšších koncentracích. Přidáním roztoku amoniaku se bílá sraženina AgCl rozpouští a opětovným okyselením kyselinou dusičnou se znovu sráží.

4. Faktory ovlivňující stanovení

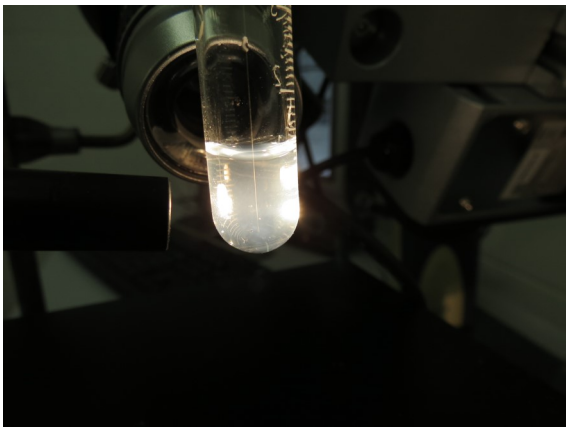
Postup stanovení chloridů na základě tvorby sraženiny AgCl je velmi známý a v analytické chemii tradiční postup. V konzervátorské praxi však dochází ke specifickým problémům, které vyplývají zejména z možnosti uvolňování různých iontů do desalinačního roztoku spolu s nežádoucími chloridy. Tyto ionty mohou negativně ovlivnit důkazovou reakci s roztokem dusičnanu stříbrného a patří sem například: SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}/Fe^{2+}.

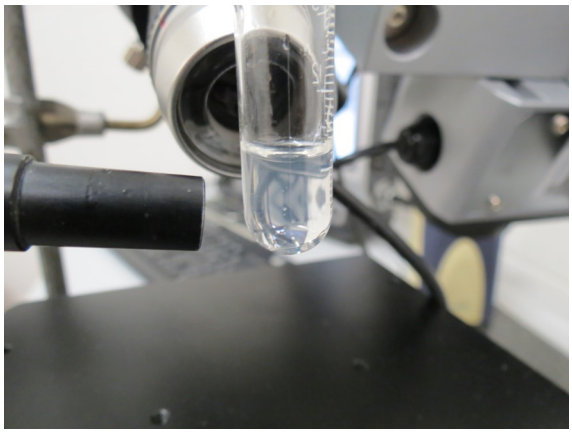
Zejména koncentrace iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} při desalinaci železných předmětů ve vodě bez úpravy pH bývá značná a pozorovatelná zbarvením desalinačního roztoku do žlutohnědé. Ionty železa však prakticky nebrání důkazové reakci při vyšší koncentraci chloridových iontů (cca do 35 ppm) ve vzorku.

Pod tuto koncentraci chloridů se doporučuje odstranění iontů železa nadbytkem roztoku amoniaku při 70 °C. Vytvoří se hnědá sraženina hydroxidu železitého, kterou dekantujeme nebo odfiltrujeme. Při tomto kroku je třeba počítat s naředěním vzorku, což je nutné zohlednit při následném stanovení. Vzorek pro důkaz chloridů po odstranění železa je nutno znovu okyselit kyselinou dusičnou do kyselé oblasti pH. Tím se také odstraní rušivý vliv uhličitanů. Interference síranů a iontů těžkých kovů detekujeme až při druhém kroku důkazu po přidání roztoku amoniaku, kdy zůstávají jejich sraženiny na rozdíl od AgCl nerozpustné nebo zčernají v případě přítomnosti kationtu Hg_2^{2+}.

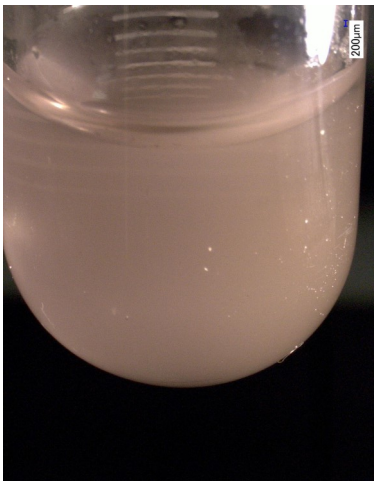
Významným faktorem, který má vliv na důkaz a desalinační postup, je kvalita použité vody. Jedná se zejména o přítomnost chloridů ve vodě pro desalinaci a tedy i pro detekci přítomnosti Cl^-. Často se využívá k těmto potřebám demineralizované vody vyrobené pomocí iontoměničových kolon. U takto upravované vody mohou zůstat rezidua chloridů z důvodu finálního odstraňování dusičnanů v rámci demineralizačního procesu. Dusičnany se v iontoměničové koloně vyměňují za chloridové anionty, které jsou z hlediska kvality vody pro obecné užití méně závadné. Obsah chloridů je tedy úměrný koncentraci dusičnanů ve výchozí upravované vodě. Koncentrace chloridů v demineralizované vodě je sice poměrně malá, ale může způsobit zkreslení výsledků nebo ovlivnění důkazu. Z tohoto důvodu je vhodné používat tzv. slepý test na chloridy ve vzorku čisté výchozí vody použité pro desalinaci. Dalším faktorem je používaní čistého chemického skla a materiálů, které neovlivňují důkazové reakce (například kapátka a pomůcky z plastu obsahujícího chloridy – PVC). V rámci kontaminace chloridy přítomných v potu je zapotřebí používat ochranné pomůcky – rukavice. Důležitá je také kvalita analytického činidla – dusičnanu stříbrného, který je ideální míchat čerstvý nebo jej skladovat ve chladu a tmě a zásadně používat $AgNO_3$ v kvalitě p.a. (tzn. pro analýzu).

Klíčové pro vizuální detekci mléčného zákalu AgCl při nízkých koncentracích chloridových iontů jsou dobré **světelné podmínky**. Schopnost pozorovat velmi malé částečky sraženiny zejména ve formě bílého zákalu lze pouze při silném osvětlení, které prochází analyzovaným roztokem oproti černému pozadí. Pro zvýšení možnosti detekce je také vhodné počkat, až bílá sraženina AgCl zreaguje na barevně kontrastnější kovové koloidní stříbro.





Obr. 4 Porovnání detekce zákalu AgCl, při běžném osvětlení a totožný vzorek při expozici silným bodovým světlem



Obr. 5 Porovnání detekce sraženiny AgCl vlevo sraženina AgCl, vpravo vyloučené stříbro po rozkladu sraženiny světlem

Při hodnocení je vhodné pozorovat zákal či sraženinu v dostatečném **objemu vzorku**. Čím větší je pozorovaný objem roztoku se zákalem AgCl, tím vyšší je pravděpodobnost jeho detekce. Provádění důkazu na klasických kapkovacích destičkách je u nízkých koncentrací nevhodné. Vhodnější jsou kyvety pro spektrofotometrické stanovení nebo jednoduché zkumavky, kde lze pozorovat zákal v dostatečném objemu, minimálně 1 cm3.

Použité zdroje a literatura:

Selwyn, L. How to Test for Chloride Ions in Iron Treatment Solutions Using Silver Nitrate. Canadian Conservation Institute Notes 4/5. 2016 [online] dostupné z: https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/test-chloride-ions-iron-treatment-silver-nitrate.html. Citováno: 6. 4. 2020

Kolektiv autorů. *Konzervování-restaurování kovů. Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin.* Technické muzeum v Brně a Asociace muzeí a galerií, 2011, s. 80–81, ISBN 978-80-86413-70-9.

Selwyn, L. Overview of Archaeological Iron: The Corrosion Problem, Key Factors Affecting Treatment, and Gaps in Current Knowledge. In J. Ashton and D. Hallam, eds., Metal 2004: *Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*. Canberra, Australia: National Museum of Australia, 2004, pp. 294–306.

Selwyn, L. Test for chlorid ions in solution. In: Metals and *Corrosion. Handbook for the Conservation prossesional*, Canadian Conservation Institute, s. 39, ISBN 0-662-37984-5.

Vydalo: Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace, Purkyňova 105, 612 00 Brno, www.mck.technicalmuseum.cz, 2018; revidováno 2020.

Zpracovali: Mgr. Michal Mazík, Ing. Alena Selucká, Mgr. Lukáš Foret, Mgr. Karel Rapouch

Odborná spolupráce: RNDr. Richard Ševčík, Ph.D.