



**Dokumentace funkčního vzorku Gfunk DG16P02M050-2 (Analytický set pro in-situ stanovení obsahu solí v historickém zdivu a omítkách)**

**KONCEPČNÍ NÁVRH, POPIS VZORKU**

Cílem funkčního vzorku pro stanovení obsahu vodou rozpustných solí (chloridové anionty, dusičnanové anionty, síranové anionty) ve vlhkém zdivu či omítce in situ je zavedení takových měření, která omezují odběr vzorků omítek destruktivní metodou odvrtáním. Dalšími kritérii pro výběr vhodných metodik byla dostatečná analytická přesnost v rámci kolorimetrických metod (stanovení vysoké hodnoty zasolení a velmi vysoké hodnoty zasolení, viz dále **Tab. 1.**), jednoduchost a rychlost realizace s využitím minimálního množství chemikálií.

Na základě stanovených kritérií byly ověřovány účinnosti ryze selektivních srážecích reakcí (tvorby sraženiny) a reakčních reakcí za tvorby kolorimetricky nejvýraznějších produktů vlastní reakce. Důležitým kritériem pro volbu vhodné metody byla právě úzce průkazná selektivnost metody, tedy účinnost kolorimetrické detekce vodorozpustného aniontu bez omezení interakce ostatních vodorozpustných aniontů nebo kationtů, které rovněž mohou být obsaženy ve vodném výluhu omítky či zdiva ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , minoritně případně další).

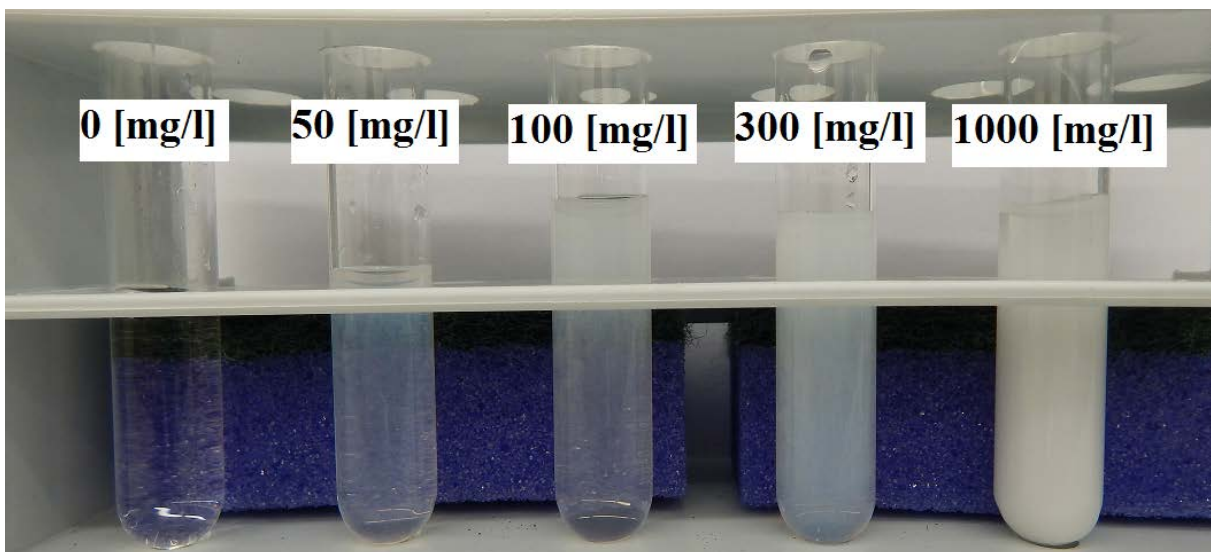
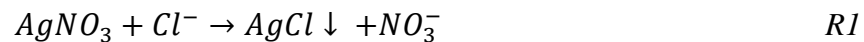
Detekční limity vymezující úroveň zasolení uvedenými vodou rozpustnými anionty ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_3^-$ ) deklaruje ČSN P 730610 [1]. Pro ověřovací zkoušky a zavedení popisu tří metod stanovení jednotlivých aniontů ve vodných výluzích omítek či zdiva bylo složení zkušebních roztoků z hmotnostních zlomků [hm. %] přepočteno na koncentrace [mg/l] – viz **Tab. 1.**

**Tab. 1. Stupně koncentrace aniontů ve zkušebních roztocích dle ČSN P 730610 [1]**

	$\text{Cl}^-$ [mg/l]	$\text{NO}_3^-$ [mg/l]	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]
nízká hodnota	$x < 75$	$x < 100$	$x < 500$
zvýšená hodnota	75-200	100-250	500-2000
vysoká hodnota	200-500	250-500	2000-5000
velmi vysoká hodnota	$> 500$	$> 500$	$> 5000$

### *Stanovení obsahu chloridových aniontů ve výluhu omítky či zdiva in situ*

Výše uvedená kritéria pro stanovení obsahu chloridových aniontů (Cl<sup>-</sup>) s kolorimetrickou detekcí stupně vysoké hodnoty zasolení a velmi vysoké hodnoty zasolení (*Tab. 1.*) splňuje detekce srážením těchto iontů pomocí AgNO<sub>3</sub> (dusičnan stříbrný). Při srážecí reakci se využívá atypická velmi omezená rozpustnost AgCl vzniklého dle reakce *R1*. Úspěšnost stanovení demonstruje zkumavkové uspořádání reakcí dle **Obr. 1**.



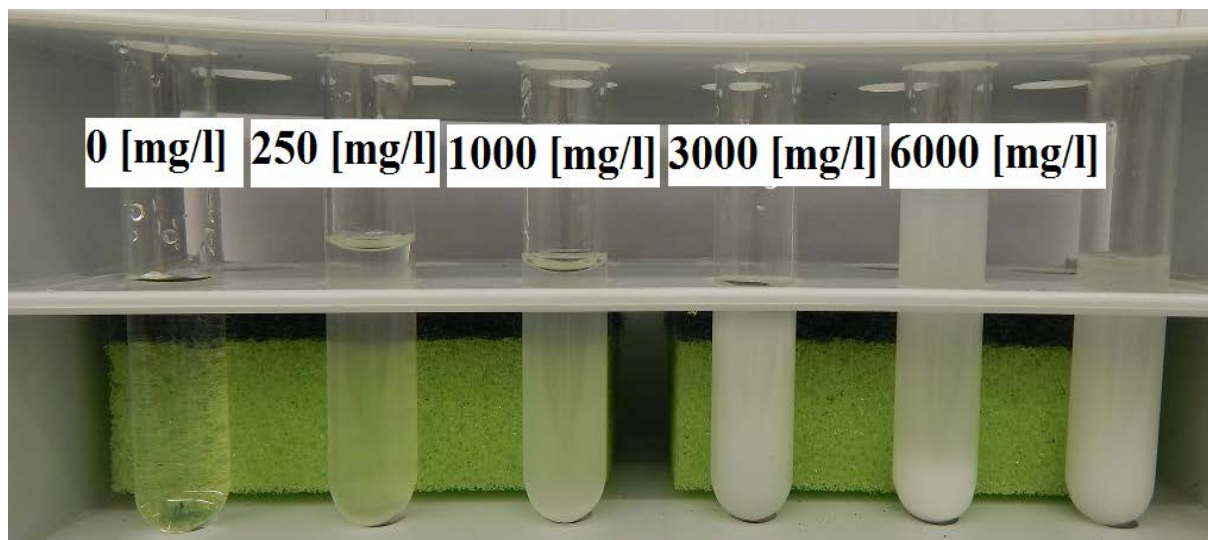
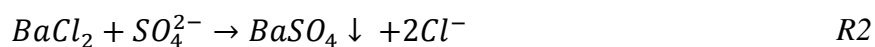
**Obr. 1.** Důkaz detekce vysoké hodnoty a velmi vysoké hodnoty zasolení omítky či zdiva chloridovými anionty (Cl<sup>-</sup>) pomocí srážecí reakce za přítomnosti AgNO<sub>3</sub>

Pro vlastní měření in situ je potřebný pouze 5 hm. % roztok dusičnanu stříbrného (AgNO<sub>3</sub>) ve vodě, injekční stříkačka s filtrem, odvrtávací zařízení a zkumavky se zátkami. Po filtraci výluhu z omítky či zdiva a použití srážecího činidla (AgNO<sub>3</sub>) je výsledek průkazný a zřejmý do 5 s.

### *Stanovení obsahu síranových aniontů ve výluhu omítky či zdiva in situ*

Výše uvedená kritéria pro stanovení obsahu síranových aniontů (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) s kolorimetrickou detekcí stupně vysoké hodnoty zasolení a velmi vysoké hodnoty zasolení (*Tab. 1.*) splňuje detekce srážením těchto iontů pomocí BaCl<sub>2</sub>. Při srážecí reakci se využívá atypická velmi

omezená rozpustnost  $BaSO_4$  vzniklého dle reakce R2. Úspěšnost stanovení demonstruje zkumavkové uspořádání reakcí dle **Obr. 2**.

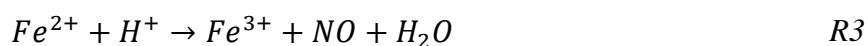


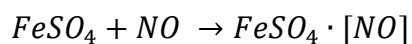
**Obr. 2.** Důkaz detekce vysoké hodnoty a velmi vysoké hodnoty zasolení omítky či zdiva síranovými anionty ( $SO_4^{2-}$ ) pomocí srážecí reakce za přítomnosti  $BaSO_4$

Pro vlastní měření in situ je potřebný pouze 5 hm. % roztok chloridu barnatého ( $BaCl_2$ ) ve vodě, injekční stříkačka s filtrem, odvrtávací zařízení a zkumavky se zátkami. Po filtraci výluhu z omítky či zdiva a použití srážecího činidla ( $BaCl_2$ ) je výsledek průkazný a zřejmý do 5 s.

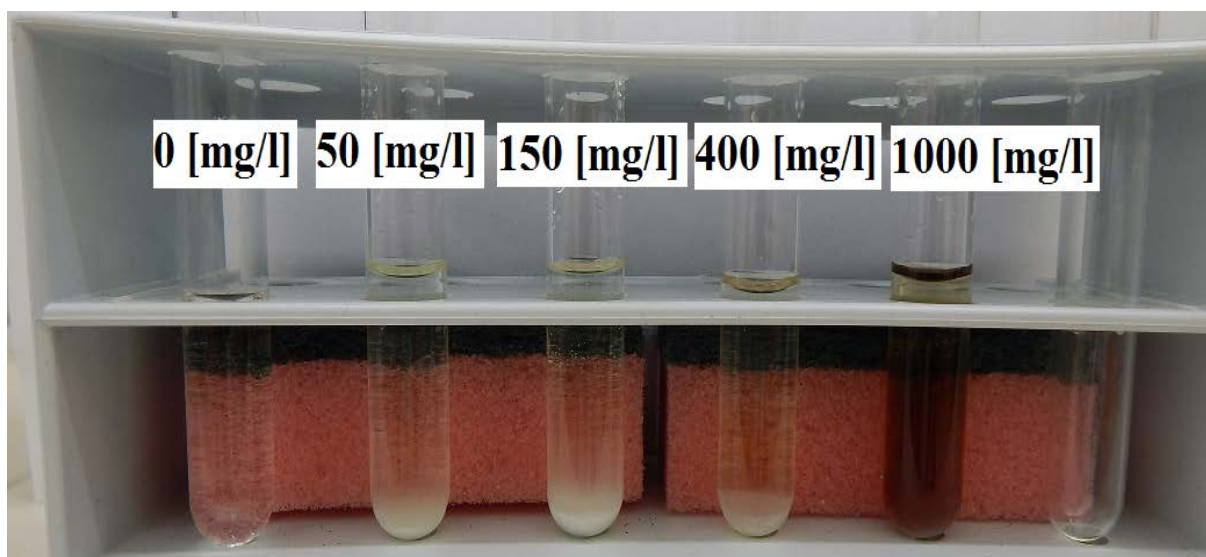
#### *Stanovení obsahu dusičnanových aniontů ve výluhu omítky či zdiva in situ*

Výše uvedená kritéria pro stanovení obsahu dusičnanových aniontů ( $NO_3^-$ ) s kolorimetrickou detekcí stupně vysoké hodnoty zasolení a velmi vysoké hodnoty zasolení (*Tab. 1.*) splňuje detekce reakční proužkové reakce za využití  $FeSO_4$ . Při podvrstvení výluhu s rozmíchaným nasyceným roztokem  $FeSO_4$  kyselinou sírovou (96 hm. %) dojde k tvorbě hnědého proužku vznikem nitrokomplexu podle reakce R3 a R4. Úspěšnost stanovení demonstruje zkumavkové uspořádání reakcí dle **Obr. 3**.





R4



**Obr. 3.** Důkaz detekce vysoké hodnoty a velmi vysoké hodnoty zasolení omítky či zdiva dusičnanovými anionty ( $NO_3^-$ ) pomocí reakce za přítomnosti  $FeSO_4$  a koncentrované  $H_2SO_4$

Pro vlastní měření in situ je potřebný pouze nasycený roztok  $FeSO_4$ , malý zásobní vzorek kyseliny sírové (96 %  $H_2SO_4$ ), injekční stříkačka s filtrem, odvrtávací zařízení a zkumavky se zátkami. Po filtraci výluhu z omítky či zdiva a použití reakční směsi je výsledek testu průkazný do 30 s.

Vzorek tedy bude jednoduchá sada chemikálií a drobného chemického vybavení v uceleném souboru pro stanovení obsahu jednotlivých výše uvažovaných aniontů rozpustných ve vodě ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ).

Vlastním funkčním vzorkem je analytický set pro in-situ stanovení obsahu solí v historickém zdivu a omítkách (viz **Obr. 4.**). Tento set obsahuje pouze základní nenákladné chemikálie a chemické nádoby pro in-situ analýzu, tj. konkrétně: manuální stěrku, stojan na 12 zkumavek, 12 zkumavek, sadu zástupných nízkoobjemových injekčních stříkaček, sadu náhradních filtrů do zástupných injekčních stříkaček, sadu skládaného filtračního papíru, nálevku, dvě pomocné kádinky (50 ml a 250 ml), porcelánovou třecí misku s tloučkem, plastovou lopatku a lžičku, zásobní láhev na odpadní roztoky, plastovou stříčku s destilovanou vodou, připravené reagenty (roztoky činidel) s ochranným černým obalem (degradace vlivem UV) a plastová kapátka.



**Obr. 4.** Pohled na jednotlivé komponenty analytického setu pro in-situ stanovení obsahu solí v historickém zdivu a omítkách

Odběr vzorků zahrnuje pouze mechanické oškrábání lokalizovaného vzorku omítky a/nebo zdiva manuální stěrkou (nebo dlátem; malé množství vzorku oproti konvenční laboratorní analýze na kapilární elektroforéze) – **Obr. 5**. Následně je vzorek homogenizován (třecí miska s tloučkem) a rozpouštěn v destilované vodě – **Obr. 6**. Po dekantaci suspence (filtrace přes skládaný filtrační papír a pomocné kádinky) je odebraná vodná fáze několikrát filtrována přes injekční filtr a následně sražena (detekce  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ ), případně jsou aplikovány chemikálie (roztok  $\text{FeSO}_4$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pro detekci  $\text{NO}_3^-$ . Je sledováno zabarvení sraženiny (reaktantu) a srovnáváno s příslušnou kolorimetrickou škálou (**Obr. 1.**, **Obr. 2.**, **Obr. 3.**).



**Obr. 5.** Příklad odběru vzorku z fragmentu omítky a zdiva v rámci funkčního vzorku (obřadní síň Nového židovského hřbitova na Olšanech)



**Obr. 6.** Příklad rozpouštění vzorku z fragmentu omítky a zdiva v rámci funkčního vzorku (obřadní síň Nového židovského hřbitova na Olšanech)

### ***POPIS DAT A PŘÍPADOVÝCH STUDIÍ PRO PŘÍPRAVU A OVĚŘENÍ***

Ověření mechanismů jednotlivých reakcí probíhalo podle dostupné literatury oboru anorganická chemie [2-5]. V rámci zkoušek byla selektivnost vlastních výše uvedených reakcí, jejich analytická přesnost (citlivost) a vlastní metodika ověřována v laboratorním Chemicko-fyzikálním centru Kloknerova ústavu ČVUT přímo na kontaminovaných omítkách historických objektů [6, 7].

### ***ODŮVODNĚNÍ JEDINEČNOSTI ŘEŠENÍ A VZTAH K PAMÁTKOVÝM STAVBÁM***

Standardně je v současnosti míra zasolení zjišťována v laboratoři na vzorcích odebraných destruktivně z daného objektu. K těmto analýzám je potřeba značné množství odvrtů, tedy v případě památkově chráněných objektů dochází k narušení původních historických omítek.

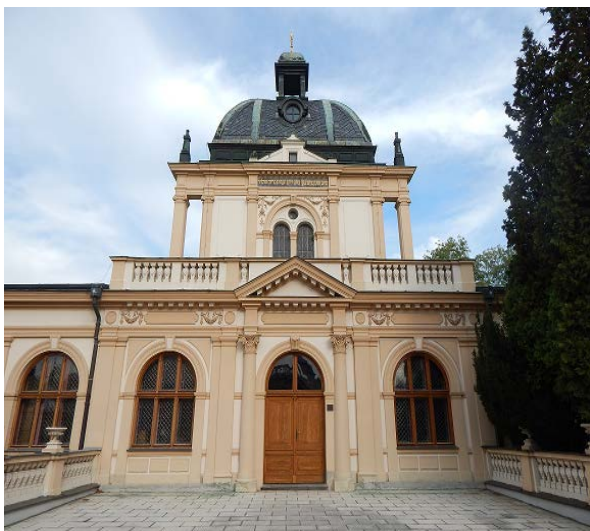
Funkční vzorek zde popsany omezuje množství potřebných odvrtů a umožňuje ověření míry zasolení omítky či zdiva in situ velmi rychlou a průkaznou cestou.

### **LITERATURA**

- [1] ČSN P 730610 – Hydroizolace staveb – Sanace vlhkého zdiva – Základní ustanovení
- [2] Sýkorová D., Mastný L., Návody pro laboratoře z anorganické chemie, VŠCHT Praha, Praha 2001
- [3] Housecroft C., Sharpe A., Anorganická chemie, VŠCHT Praha, Praha 2014
- [4] Záruba K. et al, Analytická chemie (1. díl), VŠCHT Praha, Praha 2016
- [5] Záruba K. et al, Analytická chemie (2. díl), VŠCHT Praha, Praha 2016
- [6] Balík L. et al. Klimatologický průzkum nemovité kulturní památky kostela Všech svatých v Kostnici – expertní zpráva, Kloknerův ústav ČVUT, Praha 2016
- [7] Balík L. et al. Zpracování technické analýzy zastoupení pojiva ztrátou žíháním v Hospodářském dvoře Centra stavitelského dědictví v Plasech – expertní zpráva, Kloknerův ústav ČVUT, Praha 2016

### **OVĚŘENÍ**

Vlastní ověření funkčního vzorku bylo realizováno odběrem fragmentů omítky a zdiva v interiérech památkových objektů, které byly součástí stavebně-technických průzkumů realizovaných zaměstnanci Kloknerova ústavu ČVUT v roce 2018. V rámci ověřování funkčního vzorku byly vybrány výsledky in-situ analýzy zasolení historických omítek v obřadní síni Nového židovského hřbitova na Olšanech (**Obr. 7.** a **Obr. 8.**), odběry probíhaly v levém výklenku obřadní síně (**Obr. 9.**). Na **Obr. 10.** je uvedena fotodokumentace lokalizace odběrů s vysokým obsahem chloridových aniontů (1A) a síranových aniontů (2A).



**Obr. 7.** Pohled na obřadní síň Nového židovského hřbitova na Olšanech



**Obr. 8.** Označení kulturní památky ČR na fasádě obřadní síně



**Obr. 9.** Pohled na levý výklenek obřadní síně Nového židovského hřbitova na Olšanech



**Obr. 10.** Vyznačení odběrových míst (1A; 2A) v levém výklenku s významným zasolením ( $\text{Cl}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ )

U vzorku 1A byl kolorimetricky in-situ s užitím funkčního vzorku zjištěn vysoký obsah chloridových aniontů (**Obr. 11.**) a u vzorku 2A obdobně zjištěn vysoký obsah síranových aniontů (**Obr. 12.**).





**Obr. 11.** Kolorimetrická detekce zvýšeného obsahu chloridových aniontů ve zdivu a fragmentech omítky z odběrového místa 1A



**Obr. 12.** Kolorimetrická detekce zvýšeného obsahu síranových aniontů ve zdivu a fragmentech omítky z odběrového místa 2A

**Tab. 4.** Laboratorní ověření obsahu solí ve fragmentech omítkovin a zdiva z obřadní síně Nového židovského hřbitova na Olšanech instrumentální technikou kapilární elektroforézy

název vzorku	chloridy [% hmot.]	dusičnany [% hmot]	sírany [% hmot]
1A	0,290	0,066	0,170
1B	0,024	0,011	0,068
2A	0,009	0,011	1,700
2B	0,360	0,032	1,800
4	0,004	0,026	0,150
6	0,002	0,002	0,110
7A	0,001	0,001	0,018
9A	0,004	0,015	0,170
10A	0,007	0,002	0,280
11A	0,001	0,001	0,041

Správnost měření potvrdila později v laboratoři na větším množství odebraného vzorku konvenční instrumentální analýza kapilární elektroforézou (viz výsledky v **Tab. 4.**). Při tomto průzkumu nebylo zjištěno vysoké zasolení historické omítky ani zdiva dusičnanovými anionty ( $\text{NO}_3^-$ ) ani využitím funkčního vzorku, ani využitím instrumentální analýzy kapilární elektroforézou.



**Obr. 13.** Pohled na kostel sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské



**Obr. 14.** Pohled do interiéru kostela sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské – jižní obvodová stěna

Významné zasolení dusičnanovými anionty bylo detekováno při stavebně-technickém průzkumu obvodových stěn kostela sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské (**Obr. 13.** a **Obr. 14.**). V této historické památce bylo významné zasolení dusičnanovými anionty ověřeno in-situ měřením s použitím funkčního vzorku v odběrovém místě S6 (**Obr. 15.** a **Obr. 16.** – ověření). Průběh odběru vzorku a vlastního ověření byl obdobný jako v případě in-situ stanovení s použitím funkčního vzorku při stavebně-technickém průzkumu obřadní síně Nového židovského hřbitova na Olšanech. Detekční schopnost funkčního vzorku byla rovněž s ohledem na zastoupení dusičnanových aniontů ( $\text{NO}_3^-$ ) ověřena s využitím instrumentální analýzy kapilární elektroforézou (výsledky s použitím instrumentální laboratorní analýzy shrnuje **Tab. 5.**). Revize výsledků získaných prostřednictvím uvedené konvenční laboratorní techniky odpovídá ve všech třech případech ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) smyslu normy ČSN P 730610.



**Obr. 15.** Vyznačení odběrového místa (S6); v obvodové stěně vstupní předsíně kostela sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské s významným zasolením ( $\text{NO}_3^-$ )



**Obr. 16.** Kolorimetrická detekce zvýšeného obsahu dusičnanových aniontů ve zdivu a fragmentech omítky z odběrového místa S6 (proužková reakce)

**Tab. 5.** Laboratorní ověření obsahu solí ve fragmentech omítkovin a zdiva z obvodových stěn vstupní předsíně kostela sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské

název vzorku	chloridy [% hmot.]	dusičnany [% hmot]	sírany [% hmot]
S1	0,005	0,004	0,054
S2	0,001	0,002	0,013
S3	0,006	0,015	0,008
S4	0,023	0,390	0,017
S5	0,035	1,200	0,015
S6	0,076	0,460	0,044