



Ověřovací protokol

Funkční vzorek DG16P02M050-2 - Analytický set pro in-situ stanovení obsahu solí v historickém zdivu a omítkách

(Projekt NAKI – DG16P02M050)

Vypracoval: Ing. Petr Pokorný, Ph.D.
Pracoviště: ČVUT v Praze – Kloknerův ústav
Adresa: Šolínova 7, 166 08 Praha 6 - Dejvice

Ověření: Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D.
Pracoviště: SVÚOM, s.r.o.
Adresa: U Měšťanského pivovaru 934/4, 170 00 Praha 7 – Holešovice

Analytický set pro in-situ stanovení obsahu solí v historickém zdivu a omítkách

KONCEPČNÍ NÁVRH, POPIS VZORKU (souhrnně)

Cílem deklarovaného vzorku pro stanovení obsahu vodou rozpustných solí (chloridové anionty, dusičnanové anionty, síranové anionty) ve vlhkém zdivu či omítkce in-situ, je zavedení takových měření, která omezují odběr vzorků omítek destruktivní metodou odvrtáním. Dalšími kritérii pro výběr vhodných metodik ke stanovení 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.

Tab. 1. Přepočtené koncentrační složení zkušebních roztoků dle deklarace v ČSN P 730610

	Cl ⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	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

Výše uvedené limity na kolorimetrické zkoušky splňují srážecí reakce a proužková reakce uvedené v *Tab. 2*.

Tab. 2. Souhrnná tabulka popisující zvolené techniky chemických reakcí s dostatečnou kolorimetrickou detekcí

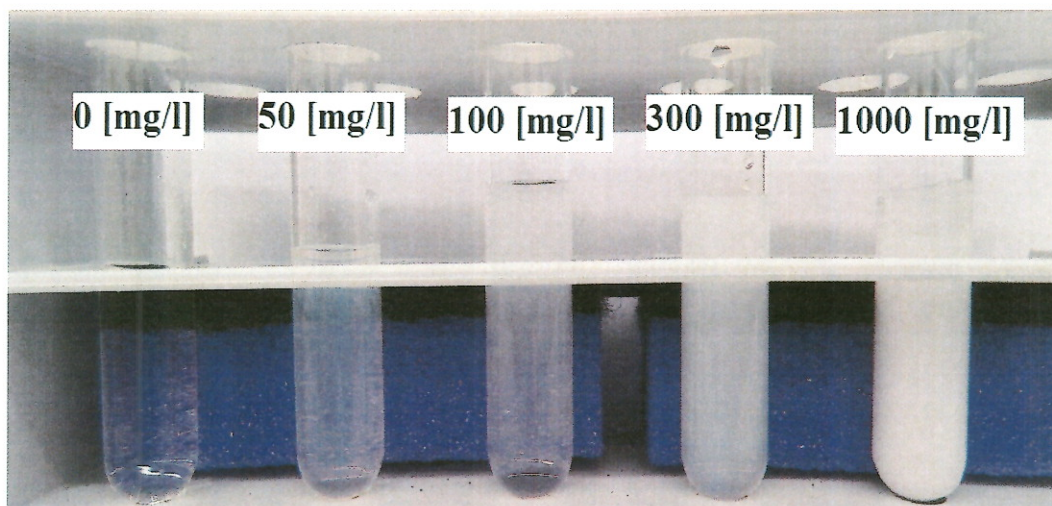
detekce aniontů	sumární vzorec	funkční roztok	reakce
chloridové	Cl^-	$AgNO_3$ /destilovaná voda	srážecí
síranové	SO_4^{2-}	$BaCl_2$ /destilovaná voda	srážecí
dusičnanové	NO_3^-	$FeSO_4/H_2SO_4$ /destilovaná voda	reakční

Popis jednotlivých kolorimetrických reakcí probíhajících při aplikaci jednotlivých funkčních roztoků shrnuje *Tab. 3*.

Tab. 3. Popis probíhajících reakcí při použití funkčních roztoků s kolorimetrickým účinkem

detekce aniontů	popis reakce/následných reakcí	kolorimetrie
chloridové	$AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow + NO_3^-$	bílá sraženina
síranové	$BaCl_2 + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2Cl^-$	bílá sraženina
dusičnanové	$Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO + H_2O$ $FeSO_4 + NO \rightarrow FeSO_4 \cdot [NO]$	hnědý reaktant

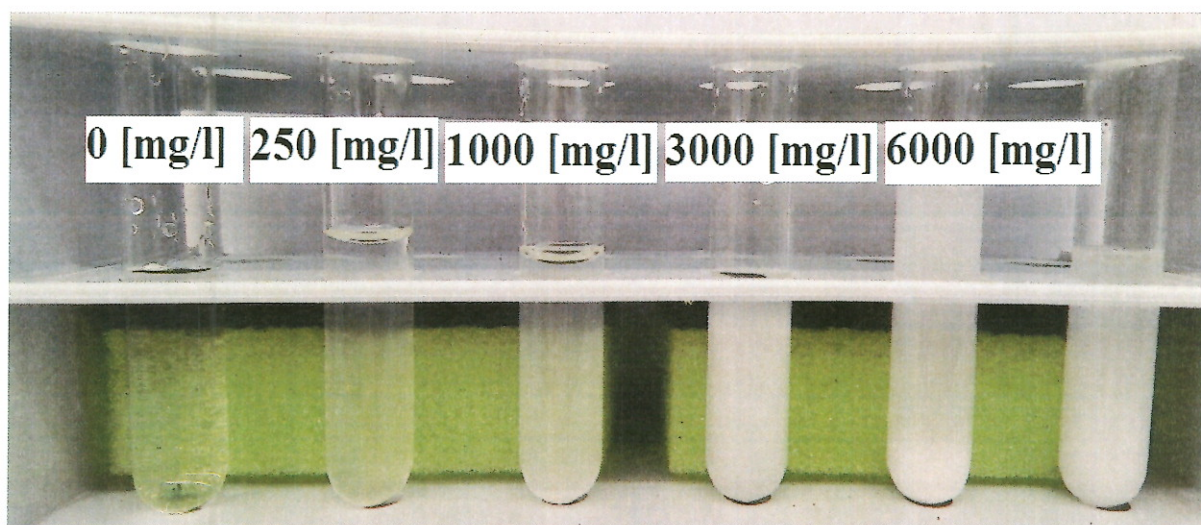
Důkazy jednotlivých vysokých hodnot a velmi vysokých hodnot zasolení omítky či zdiva chloridovými anionty ukazuje kolorimetrická škála na **Obr. 1.**, síranovými anionty kolorimetrická škála na **Obr. 2.** a dusičnanovými anionty kolorimetrická škála na **Obr. 3.**



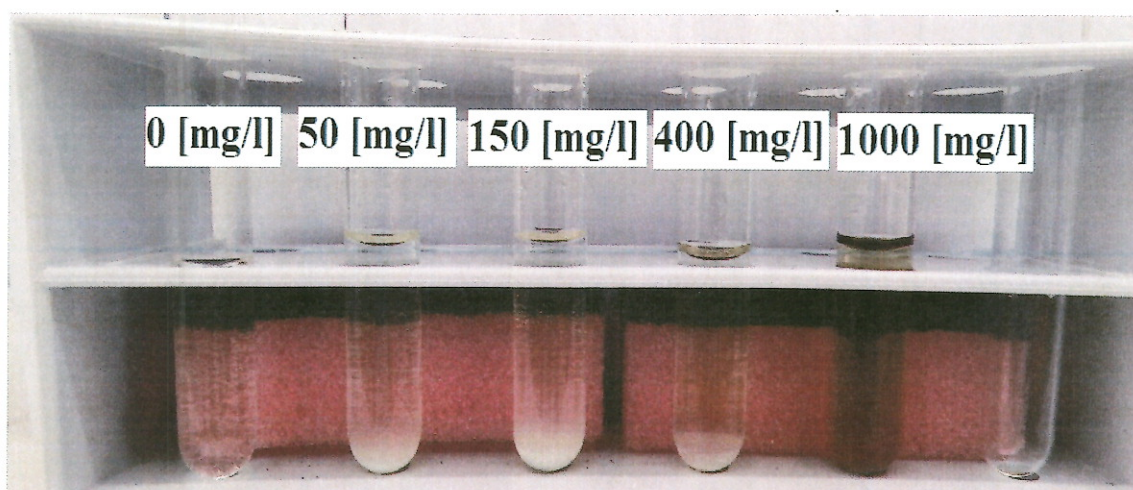
Obr. 1. Kolorimetrická škála pro srážení disociovaných Cl^- o různé koncentraci roztokem $AgNO_3$

Funkčním vzorkem je jednoduchý analytický (chemický) set pouze základního chemického vybavení s jednoduchým manuálním nářadím pro odběr vzorku kompletován do

jednoduchého přepravního boxu. Analytický set pro in-situ analýzu zasolení historické omítky nebo zdiva obsahuje manuální stěrku, stojan na 12 zkumavek, 12 zkumavek, sadu zástupných nízkobjemových 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 reagentie (roztoky činidel) s ochranným černým obalem (degradace vlivem UV) a plastová kapátka.



Obr. 2. Kolorimetrická škála pro srážení disociovaných SO_4^{2-} o různé koncentraci roztokem BaCl_2



Obr. 3. Kolorimetrická škála pro tvorbu hnědého reaktantu proužkovou reakcí při různých koncentracích NO_3^-

OVĚŘENÍ FUNKČNÍHO VZORKU (souhrnně)

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. 4.** a **Obr. 5.**), odběry probíhaly v levém výklenku obřadní síně (**Obr. 6.**). Na **Obr. 7.** je uvedena fotodokumentace lokalizace odběrů s vysokým obsahem chloridových aniontů (1A) a síranových aniontů (2A).



Obr. 4. Pohled na obřadní síň Nového židovského hřbitova na Olšanech



Obr. 5. Označení kulturní památky ČR na fasádě obřadní síně



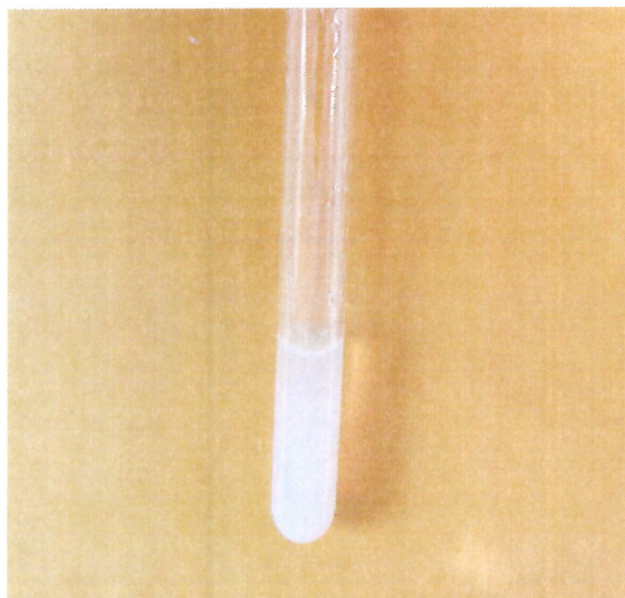
Obr. 6. Pohled na levý výklenek obřadní síně Nového židovského hřbitova na Olšanech



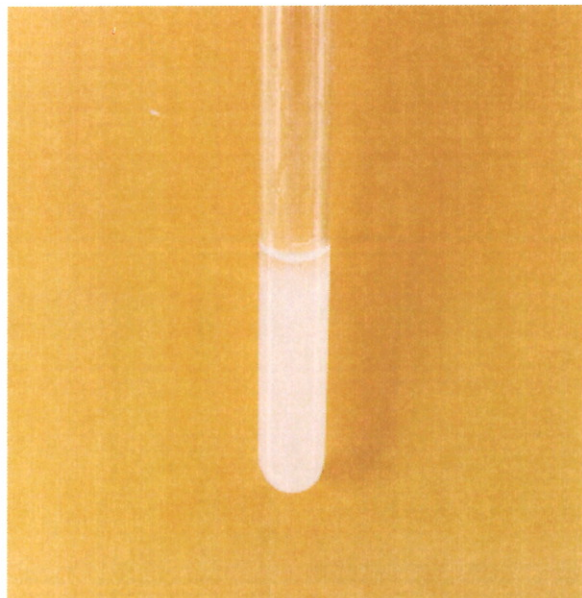
Obr. 7. Vyznačení odběrových míst (1A; 2A) v levém výklenku s významným zasolením (Cl^- ; SO_4^{2-})

Odběr vzorků byl realizován jen jemným oškrábáním stavební hmoty (manuální stěrka), homogenizací odebrané stavební hmoty (třecí miska s tlučkem), loužením (destilovaná voda) v pomocné kádince za stálého míchání (cca 30 min) a následně převeden volnou filtrací do

další kádinky. Vytvořený filtrát byl kvantitativně převeden do značené zkušební zkumavky a přidána (kapátko) byla reagencie. U vzorku 1A byl kolorimetricky in-situ s užitím funkčního vzorku zjištěn vysoký obsah chloridových aniontů (**Obr. 8.**) a u vzorku 2A obdobně zjištěn v tomto případě vysoký obsah síranových aniontů (**Obr. 9.**).



Obr. 8. Kolorimetrická detekce zvýšeného obsahu chloridových aniontů ve zdivu a fragmentech omítky z odběrového místa 1A



Obr. 9. 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 ověřeno využitím funkčního vzorku ani využitím instrumentální analýzy

kapilární elektroforézou vysoké zasolení historické omítky ani zdiva dusičnanovými anionty (NO_3^-).

Významné zasolení dusičnanový anionty bylo detekováno při stavebně technickém průzkumu obvodových stěn kostela sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské (**Obr. 10.** a **Obr. 11.**). V této historické památce bylo zjištěno významné zasolení dusičnanovými anionty ověřené in-situ měřením s použitím funkčního vzorku v odběrovém místě S6 (**Obr. 12.** a **Obr. 13.** – 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 (NO_3^-) ověřena s využitím instrumentální analýzy kapilární elektroforézou (výsledky s použitím instrumentální laboratorní analýzy shrnuje *Tab. 5.*).



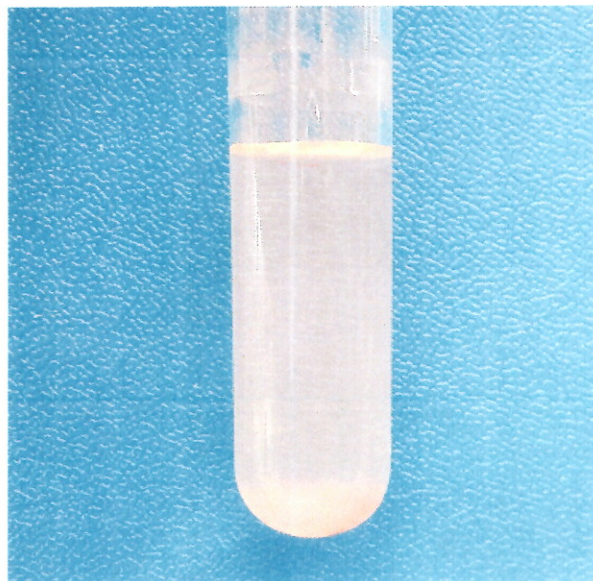
Obr. 10. Pohled na kostel sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské



Obr. 11. Pohled do interiéru kostel sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské – jižní obvodová stěna



Obr. 12. Vyznačení odběrového místa (S6); v obvodové stěně vstupní předsíně kostela sv. Martina ve Zlaté Olešnici Navarovské s významným zasolením (NO_3^-)



Obr. 13. 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

ZÁVĚR

Tento protokol potvrzuje in-situ analytickou schopnost funkčního vzorku „Analytický set pro in-situ stanovení obsahu solí v historickém zdivu a omítkách“ vytvořeného v rámci projektu *NAKI – DG16P02M050-2* pro stanovení vysokého a velmi vysokého zasolení historického zdiva a omítek ověřený konvenční laboratorní instrumentální technikou kapilární elektroforézy ve smyslu obvykle využívané normy ČSN P 730610.

Schválil: Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D.
V Praze, dne 24. 10. 2018

Podpis:

Razítko organizace:

