



JEDNODUCHÉ METODY IDENTIFIKACE KOVOVÝCH MATERIÁLŮ PRO POTŘEBY KONZERVÁTORSKÉHO PRŮZKUMU

Mgr. Michal Mazík

Ing. Hana Grossmannová, Ph.D.

V rámci své praxe se konzervátoři-restaurátoři musí vypořádat s řadou náročných úkolů. Důkladný materiálový průzkum předmětu kulturního dědictví je jedním ze základních předpokladů pro efektivní a kvalifikovaný konzervátorsko-restaurátorský zásah. V běžné praxi není vždy možné provést potřebnou materiálovou analýzu předmětu, ať již z důvodu technické, odborné i ekonomické náročnosti analytických metod, tak i z časových důvodů.

Zde se otevírá prostor pro využití jednodušších a efektivních analytických metod nazývaných "spot tests" – kapkové metody. Jedná se o celou škálu vybraných analytických metod, které nevyžadují širší znalosti z oboru chemie a instrumentace a také jsou nenáročné z hlediska nároků na laboratorní vybavení. Tyto testy jsou bohužel z velké části destruktivní. Vyžadují odběr části materiálu pro provedení analýzy.

Další možností je aplikace analytických činidel na vhodnou část konzervovaného předmětu a následné důkladné očištění povrchu. Konkrétní předměty, se kterými se konzervátoři-restaurátoři setkávají, mohou být po materiálové stránce velmi bohaté, od kovů přes sklo, keramiku, kámen, všechny druhy organických materiálů atd.

Do sbírek současných kulturních institucí se také dostávají i předměty vyrobené z novodobých materiálů jako jsou moderní kovové slitiny, organosilikáty, všechny druhy plastových materiálů apod. Tento metodický návod pojednává o nejzákladnějších postupech analýz jednotlivých materiálových skupin, které mohou být efektivně využity pro potřeby konzervátorsko-restaurátorského průzkumu.

První část metodiky je věnována identifikaci vybraných kovů, přičemž autoři textu si kladou za cíl průběžně ji doplňovat o další materiály.

U jednotlivých kovů jsou shrnuty základní chemické a fyzikální vlastnosti včetně charakteristiky jejich korozního poškození. Dále je přehledně uveden průběh vlastního testu, zahrnující požadavky na potřebné materiálové a chemické vybavení. Nedílnou součástí těchto

materiálů je i shrnutí bezpečnosti práce, nakládání s chemickými látkami a definování obecných zásad správné laboratorní konzervátorsko-restaurátorské praxe. Použité chemické látky jsou doplněny výstražnými symboly nebezpečnosti pro rychlou orientaci jejich klasifikace.

Texty, kresby a fotografie byly částečně zpracovány za využití podkladů z knihy Odegaard, Nancy; Scott Carroll; Werner S. Zimmt; David Spurgeon and Stacey K. Lane: *Material characterization tests for objects of art and archaeology*. London: Archetype Publications, 2000, dále za využití ostatních zdrojů literatury a také za přispění výsledků laboratorních zkoušek a experimentů provedených na pracovišti Metodického centra konzervace.

AUTOŘI:

Mgr. Michal Mazík
Ing. Hana Grossmannová, Ph.D.
©Technické muzeum v Brně
Metodické centru konzervace
Zpracováno v letech 2011 - 2012

OBEČNÉ ZÁSADY A POSTUPY UŽITÝCH ANALYTICKÝCH METOD, PŘÍSTROJOVÉ A MATERIÁLOVÉ VYBAVENÍ

Přístup analytika ke stanovení materiálového složení např. archeologických nálezů a dalších sbírkových předmětů je komplikován zásadním faktorem – a to stavem daného předmětu. Podrobným a pečlivým průzkumem například zjistíme, že předmět vykazuje známky fyzikálního nebo chemického stárnutí – identifikujeme degradační produkty, inkrustace, depozice vrstev a podobně.

Tím je vlastní materiálová analýza výrazně ztížena a je úkolem chemika – konzervátora, aby dokázal správně vybrat místo, na kterém bude analýza provedena. Důležitým faktorem je i schopnost odborníka předurčit materiálové složení pomocí neinvazivních technik (např. pozorování) tak, aby množství provedených kapkových testů bylo co nejnižší. K získání relevantní informací při aplikaci kapkových analytických metod je pak potřeba dodržet řadu pravidel a doporučení, mezi které patří např. provedení předběžného zkušebního testu na modelových materiálech, provedení komparativního pozorování, správný záznam průběhu testu, správná laboratorní praxe a vhodně užitá laboratorní techniky.

Jednoduchý kapkový test pro charakterizaci materiálového složení je v principu nenáročný – aplikace kapky vhodného reagenčního roztoku na neznámou látku a následné pozorování chemické reakce. Proto je vhodné doplnit vlastní analýzu také provedením testu na modelových vzorcích (ať již s očekávaným pozitivním nebo negativním výsledkem). Pro vlastní provedení testu je pak v jednoduché variantě zapotřebí pouze základní laboratorní vybavení viz. obrázek.

Konkrétně se jedná o kapkovací destičku (pro účely většiny experiment vyhovuje bílá), pinzetu, dále testovací zkumavku s uzávěrem, kapátka, testovací papír (ideálně filtrovací papír s neutrálním pH) a pH papírky. Důležitým pravidlem je, že kousek testovacího papírku by měl být pinzetou držen tak, aby se kovová pinzeta nedotýkala roztokem zvlhčené části papírku. Ideální je proto využít pinzety např. plastové nebo dřevěné.

ODEBÍRÁNÍ VZORKŮ

Problematika odebírání vzorků pro potřeby analytických měření u předmětů kulturního dědictví je vždy otázkou kompromisu mezi ochranou předmětu a získáním informací napomáhající k jeho ochraně. Pokud existuje možnost získat potřebné informace o předmětu nedestruktivními metodami (např. studiem fyzikálních vlastností vzorku, užitím pokročilých analytických metod), měly by tyto být upřednostněny. Doporučuje se odběr vzorku uskutečnit až po vizuální prohlídce předmětu, při které je nutno vyhodnotit, na kterém místě vzorku se nachází zastoupení analyzovaného kovu materiálově odpovídající celému předmětu. Je potřeba totiž zamezit možné desinterpretaci na základě analýzy nesprávně vybraného či odebraného vzorku. Řešením může být odběr několika vzorků a provedení analytických testů opakovaně. Pro vlastní předmět

je minimálně destruktivní, využijeme-li pro analýzu kovu korozní produkty. V tomto případě lze kvalitativně určit hlavně dominantní kov slitiny. U odebrání vzorku kovu můžeme postupovat minimálně třemi podobnými postupy podle druhu předmětu:

- Rozměrné analyzované předměty (např. technické památky), u kterých lze provést přímé odebrání kovového vzorku. Pro analýzu stačí minimální množství vzorku, s kterým lze manipulovat. Záleží tedy na možnostech analytika a daném vybavení. Hmotnostně se může jednat o setiny až tisíce gramů, jedná se o přímé odbroušení (kovové piliny) nebo odřezání kousku kovu. Odebírání vzorku je vhodné uskutečnit tak, aby zásah do vzhledu a mechanických vlastností předmětu byl co nejmenší (lomové hrany, vnitřní strany předmětů, úlomky, odpad po různých mechanických opravách). Tento způsob odebrání vzorku je z hlediska dostatečného množství vzorku a možnosti opakovaného důkazu nejprůkaznější, zato však nejdestruktivnější.
- Předměty středně rozměrné, často modernější (od konce 19. stol.), u kterých není možné přímé odebrání. V tomto případě lze kovový povrch naleptat a tím získat uvolněné kationy kovu pro analýzu. Množství odebraného vzorku závisí na koncentraci použité kyseliny a čase, kterým kyselina na povrch působí (koncentrované oxidující kyseliny nejsou vhodné pro jejich pasivační účinky). V tomto případě existují tři možnosti odebírání vzorků pro kvalitativní analýzu:

- naleptání a důkaz kovu přímo na povrchu předmětu
- naleptání a přenesení vzorku na tampon nebo do zkumavky (kapkovací deštička)
- naleptání a přenesení vzorku za pomoci lokální elektrolýzy z povrchu předmětu na filtrační papír

U všech možností je nutné počítat se změnou optických vlastností povrchu v místě odběru, popřípadě ztrátou patiny.

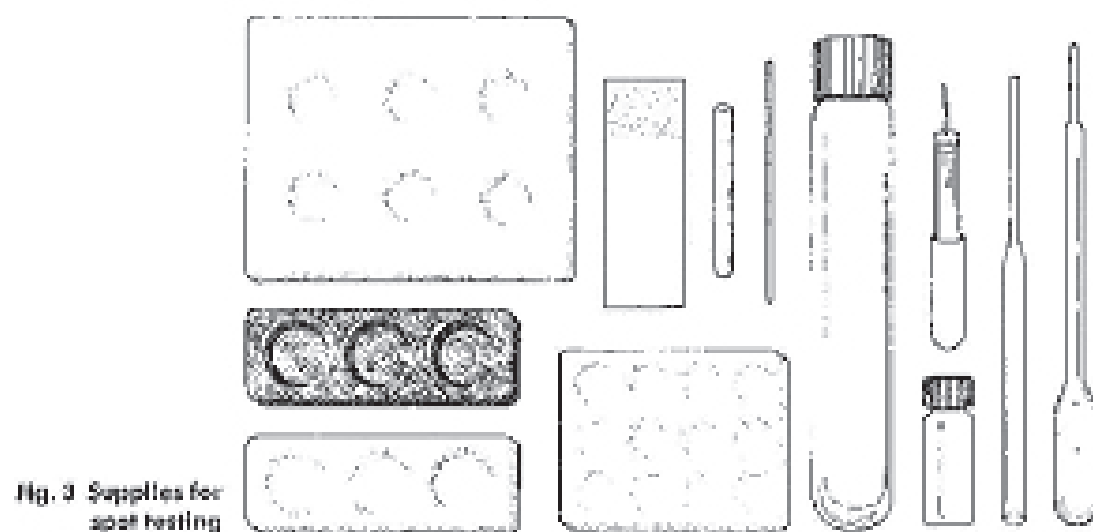


Fig. 3 Supplies for spot testing

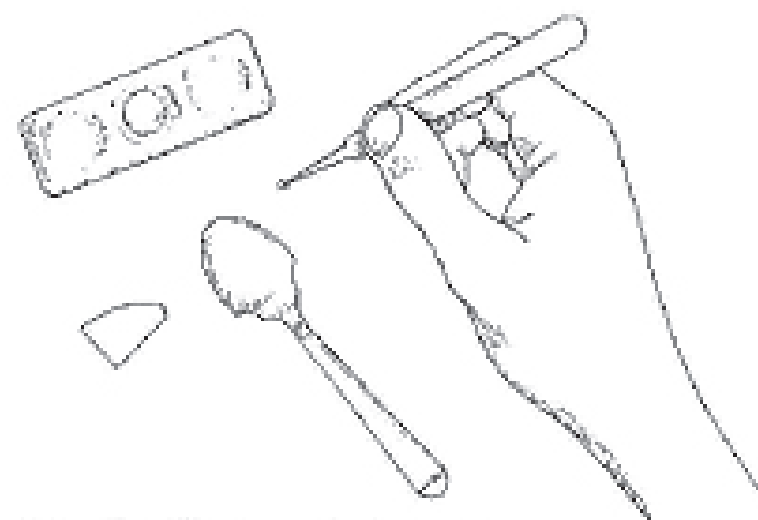


Fig. 4 Use of tiny bits of paper for chemical spot tests

Je nevyhnutelné zkoumaný povrch pečlivě zbavit všech zanesených chemikálií zejména leptacího roztoku. Místo odběru by mělo být voleno právě s ohledem na možnost odstranění agresivních chemických látek z předmětu (nenaleptávat v místě, kde hrozí zatečení do dutin předmětu, zabránit kontaktu s jinými materiály zejména organickými). Při zmíněných možnostech odběru je nutné počítat s jistou homogenitou analyzovaného kovu v celém jeho objemu. Při předmětech s povrchovou úpravou jiným kovem (galvanické pokovení) hrozí nereverzibilní poškození povrchové úpravy a zkreslení výsledku stanovení.

- c) Předměty drobné se sníženou chemicko-mechanickou stabilitou (archeologické kovy)
U tohoto druhu předmětu se nedoporučuje kontaminace předmětu chemikálií. Povrch je často tvořen korozními produkty, které jsou porézní a značně komplikují odstranění použitých činidel. Tyto mohou způsobit chemickou nestabilitu předmětu a silně inhibovat další korozní procesy, které nevratně poškozují samotný předmět (kyselina chlorovodíková a její chloridy se těžko odstraňují z korozních vrstev hlavně železa, následná desalinace může trvat týdny až měsíce, kyselina octová už v malém množství způsobuje silnou korozi Pb a Cu). Pro přibližné určení kovů, lze použití jejich korozních produktů, které bývají často odstraňovány z povrchu předmětu. Korozní produkty sice značně zkreslují původní obsah kovové matrice, ale dominantně zastoupený kov v nich lze běžně dokázat. Jejich výhodou je snadné převedení do roztoku velmi slabou kyselinou. Už samotný vzhled korozních produktů naznačuje přítomnost jistého druhu kovu. (například zelené korozní produkty často znamenají přítomnost mědi).

BEZPEČNOST PRÁCE A NAKLÁDÁNÍ S CHEMIKÁLIEMI

Při provádění analytických testů se často dostáváme do kontaktu s chemickými látkami různorodých fyzikálně-chemických vlastností. Při manipulaci s chemickými látkami je třeba dodržovat celou řadu bezpečnostních pravidel, která jsou specifická pro konkrétní skupiny látek. Základní, nejběžněji užívanou zásadou při nakládání s chemickými látkami je "záměna více nebezpečné chemické látky za bezpečnější". Obecně řečeno, pokud můžeme daný test provést několika možnými způsoby, za využití různých chemikálií a selektivnost i náročnost těchto testů je porovnatelná, vybírá odborník jednoznačně ty testy, při nichž je nutné manipulovat s co nejmenším množstvím nebezpečných chemických látek. Tohoto principu jsme se pokusili přidržit při tvorbě tohoto metodického textu. I přes to je třeba zdůraznit některé ze základních pravidel při nakládání s chemickými látkami a zásady správné laboratorní praxe. Mezi zásady správné laboratorní praxe patří řada opatření vedoucí ke snížení rizik při pohybu a práci osob v laboratořích. V českém legislativním prostředí se v této oblasti můžeme opřít o ČSN 01 8003 - Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích, která shrnuje základní pravidla týkající se např. práce s látkami, které ohrožují lidské zdraví všeobecně, ukládání chemikálií a podobně.

Pravidla pro nakládání s nebezpečnými chemickými látkami pak jsou dle aktuální legislativy řešena zejména Zákonem č. 350/2011 Sb. - o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon) a Zákonem č. 258/2000 Sb. - o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů. Postupně by však do českého prostředí měly být implementovány platné dokumenty EU např. nařízení (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, které je nadřazené českým zákonům a některé podstatné součásti českých právních norem výrazně mění. Z pohledu zákona 350/2011 Sb. lze nebezpečné chemické látky rozdělit do několika kategorií. Do jednotlivých skupin jsou nebezpečné látky zařazeny na základě jejich klasifikace, což je postup zjišťování nebezpečných vlastností látky nebo přípravku, hodnocení zjištěných vlastností a následné zařazení takové látky nebo přípravku do jednotlivých skupin nebezpečnosti. Pokud se týká vlastního zacházení s chemickými látkami, pak je každý povinen řídit se výstražnými symboly pro nebezpečnost, větami označujícími specifickou rizikovitost a obecně chránit zdraví člověka a chránit životní prostředí.

Pokud se týká pracovních ochranných pomůcek, nejběžnější užívanou ochranou bývají bezesporu rukavice. Běžné tenké latexové rukavice však rozhodně nejsou určeny na dlouhodobou práci s chemikáliemi. Mohou však být použity jako ochrana rukou v případě, že pracujeme čistě, a v případě potřísnění chemikálií fungují jako dočasná ochrana. Je však nutné si uvědomit, že jejich odolnost vůči mnohým chemikáliím je nízká (např. u organických rozpouštědel). Z latexovým rukavic doporučujeme vybírat ty, které jsou vyrobené ze syntetického latexu. Výbornou odolnost proti většině chemikálií vykazují také rukavice nitrilové a neoprenové. Dalšími vhodnými ochrannými prostředky jsou pak ochranné brýle, laboratorní oděv, obuv a respirátory.



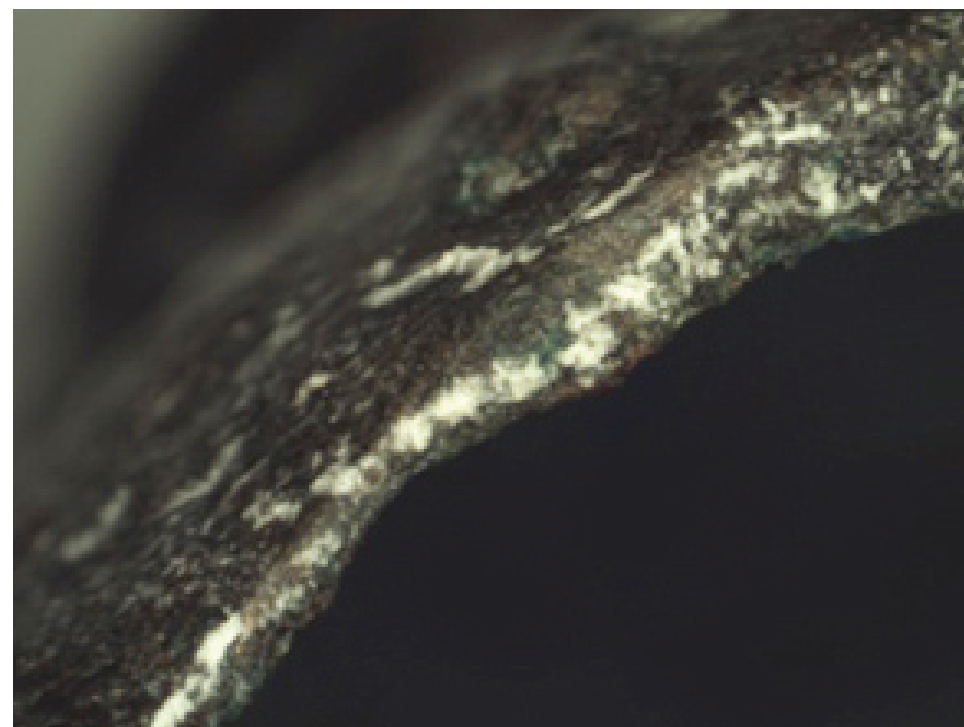
1. Tácek ze slitiny olova po odstranění korozních produktů



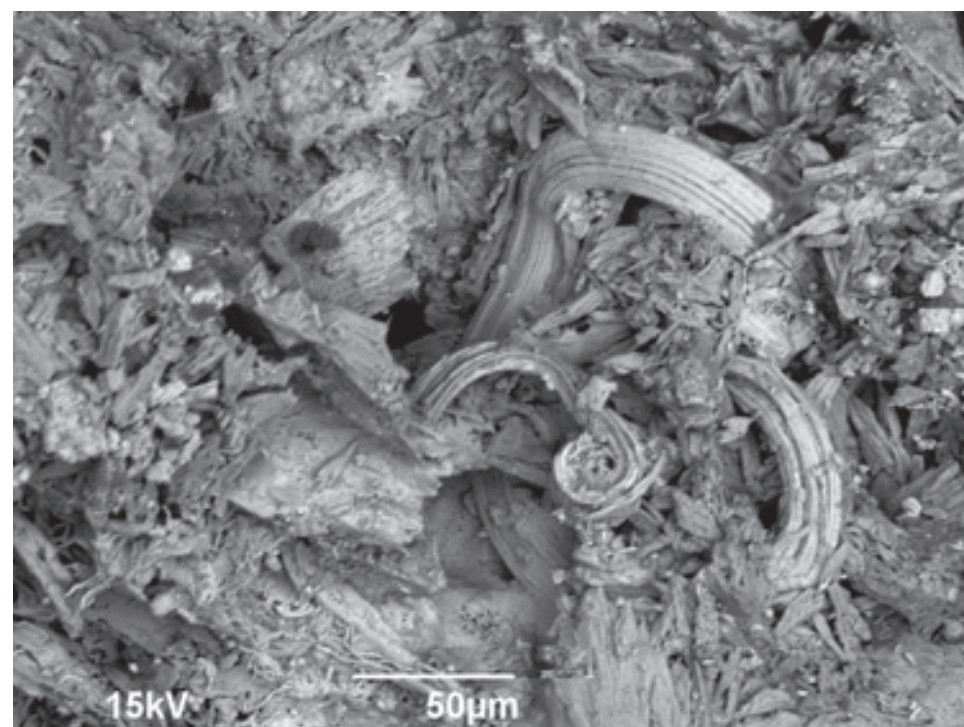
2. Tácek ze slitiny olova s vrstvou korozních produktů



3. Literka ze slitiny olova s charakteristickou vrstvou korozních prvků



4. Lom nánožníku z olovněného bronzu s bílými korozními produkty olova



5. Snímek z elektronového mikroskopu korozních produktů olova

POPIS

Chemicky čisté olovo je modrobílý, na čerstvém řezu lesklý kov. Olovo je těžký kov, naproti tomu je velice měkké (lze ho krájet nožem či poškrábat nehtem, píše na papír), není dobrým vodičem tepla ani elektřiny. Olovo je dobře slévatelné, přičemž s řadou jiných kovů (např. Sn, Sb, Bi) vytváří slitiny s nízkou teplotou tání. Vlastnosti slitin jsou ovlivněny zejména jejich strukturou a chemickým složením. Přestože je olovo poměrně reaktivní kov (je méně reaktivní než železo a cín, ale mnohem reaktivnější než měď), probíhá jeho koroze většinou velmi pomalu. Jeho dobrá korozní odolnost je dána charakterem korozních produktů, kdy se většinou jedná o nerozpustné nebo jen málo rozpustné sloučeniny (nejčastěji oxid, síran, uhličitán nebo chlorid), které vytváří na povrchu kovu ochrannou vrstvu a chrání ho proti další degradaci. Ionty olova jsou vysoce toxické, nebezpečný je i olovený prach nebo výpary.

RIZIKOVÉ FAKTORY: Dubové dřevo, lepenky (látky uvolňující kyselinu octovou nebo mravenčí), mechanické poškození

Teplota tání	327 °C
Hustota	11,3 g.cm ⁻³
Feromagnetické vlastnosti	NE
Měrný elektrický odpor při 20°C	20 μΩ.cm
Barva korozních produktů	Bílá, šedá, černá
Rozpustnost	H ₂ SO ₄ – konc. NE (za tepla ANO) HNO ₃ – ANO HCl – konc. ANO, zřed. NE CH ₃ COOH d – NE NaOH – NE
Tvrдость	4 HB ^[1]

^[1] HB - Brinellovo číslo tvrdosti (hardness number)

RYCHLÝ DŮKAZ Pb

Princip:

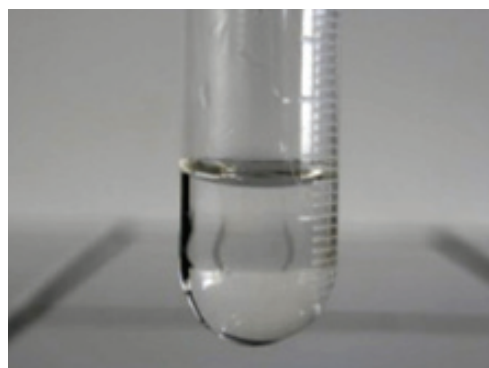
$S H_2SO_4$ tvoří Pb_2 + bílou hutnou sraženinu $PbSO_4$.
S jodidem draselným tvoří olovnaté kationty výrazně žlutou sraženinu jodidu olovnatého.

Postup:

1. Vybere se vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci konc. HNO_3 .



2. Na odebraný vzorek se přikápně 10% roztok KI, při rozpouštění vzorku ve zkumavce po reakci kyselinu nejprve zředíme dest. vodou do získání čirého roztoku.



3. Při pozitivní reakci na olovo vzniká výrazně žluté zabarvení PbI_2 .



PŘÍMÝ DŮKAZ Pb

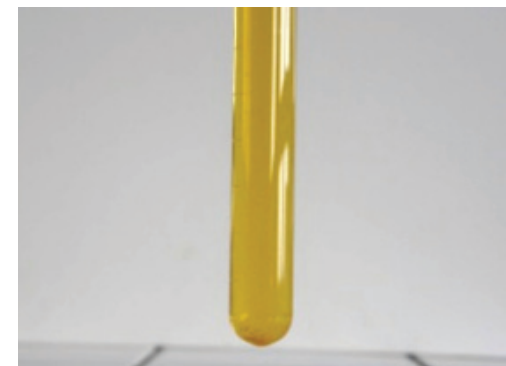
Princip:

Jodid olovnatý je rozpustný v nadbytku činidla (roztok KI), při zahřátí k varu také omezeně rozpustný ve vodě a po opětovném ochlazení krystalizuje v typických šestibokých šupinkovitých krystalech.

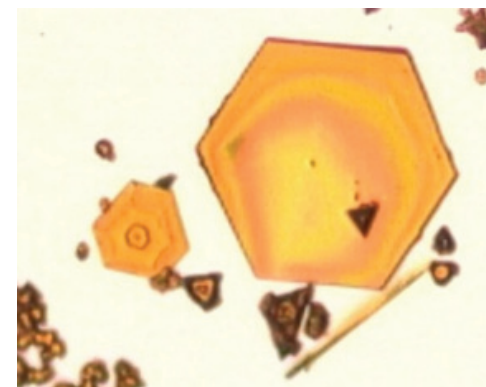
Postup:

1. K důkazu se dá použít sraženina PbI_2 získaná z rychlého důkazu olova. Sraženina se zředí destilovanou vodou ve velkém nadbytku (1:10) a zahřívá se k varu.

2. Vznikne nažloutlý roztok PbI_2 .

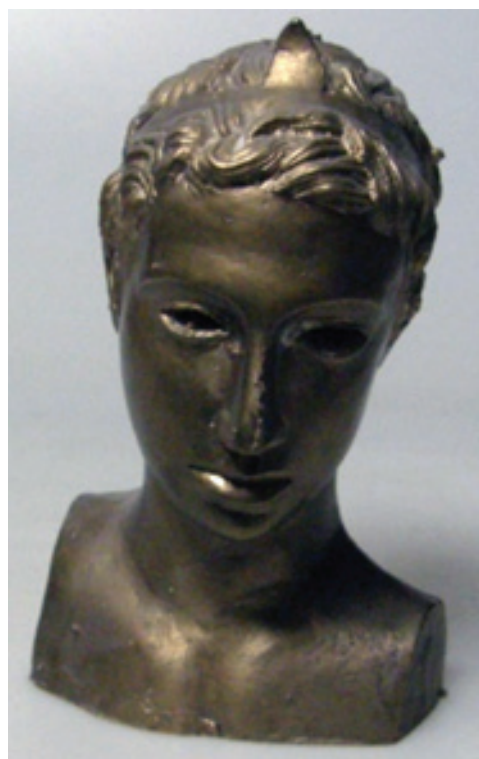


3. Horký roztok se přikápně na podložní sklíčko, při chladnutí vznikají zlatavé šestiboké krystalky PbI_2 (tzv. „zlatý déšť“), které lze pozorovat pod mikroskopem, případně i makroskopicky.





1. Mosazná plastika s umělou korozní vrstvou



2. Mosazná plastika před patinací.
S charakteristickým vzhledem povrchu



3. Bronzová kopie Velkomoravského křížku
s umělou korozní vrstvou

Měď je červenavě zbarvený kov vysoké tvárnosti, houževnatosti, výborné tepelné a elektrické vodivosti. Ve sbírkách se nachází hlavně v podobě slitin. Nejčastěji se vyskytuje slitina s cínem tedy bronz nebo slitina se zinkem tedy mosaz. Většina slitin obsahuje také jiné příměsné prvky. Slitiny mají širokou paletu barevnosti a těžko se od sebe vizuálně odlišují. Měď má dobrou odolnost proti korozi, je stálá i na vlhkém vzduchu, dobře odolává přímořským klimatickým podmínkám. Při delší expozici se povrch pokrývá zelenomodrými korozními produkty se spodní vrstvou oxidu měďného – cupritu (červený). Korozními produkty jsou nejčastěji směsné uhličitany, sírany a chloridy mědi, často bazického charakteru (podvojně soli s hydroxidy). V konzervátorské praxi je pro korozní vrstvy zaužívaný termín patina. U mědi rozeznáváme kompaktní a stabilní ušlechtilou patinu a neušlechtilou patinu. Nesoudržné korozní produkty neušlechtilé patiny poskytují vhodnou variantu odebrání vzorku pro jednoduchou kvalitativní analýzu.

RIZIKOVÉ FAKTORY: Dubové dřevo, lepenky (látky uvolňující kys. octovou, nebo mravenčí), keratin (látky uvolňující sulfan, síru), sírany, chloridy (lidský pot).



4. Měděné mince s charakteristickým vzhledem povrchu



5. Korozí mosazného jádra, poškozující niklovou povrchovou úpravu vítězného poháru



6. Měděný náramek s hrubou vrstvou korozních produktů neušlechtilé patiny

Teplota tání	1083 °C
Hustota	8,960 g.cm ⁻³
Feromagnetické vlastnosti	NE
Měrný elektrický odpor při 20°C	1,673 μΩ·cm
Barva korozních produktů	Zelená, modrá, hnědá, černá
Rozpustnost	H ₂ SO ₄ – konc. ANO HNO ₃ – ANO, zřed. ANO HCl – konc. NE, zřed. NE CH ₃ COOH – NE NaOH – NE
Tvrдость	3 HB ^[1]

^[1] HB - Brinellovo číslo tvrdosti (hardness number)

Měď / Cu

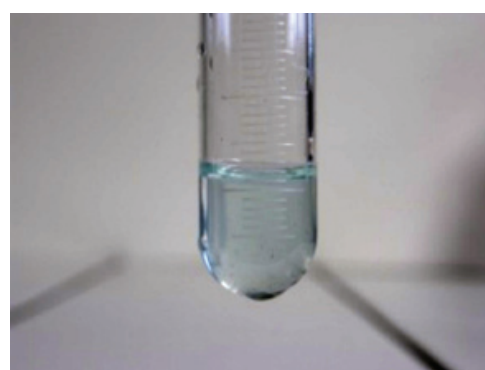
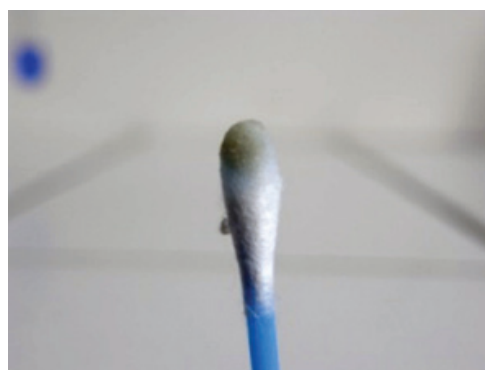
RYCHLÝ DŮKAZ Cu

Princip:

Měďnaté ionty tvoří ve vodném prostředí modré komplexní sloučeniny, což postačuje k jejich identifikaci. S nadbytkem amoniaku navíc dávají intenzivně modrofialové komplexy i při malém obsahu Cu^{2+} .

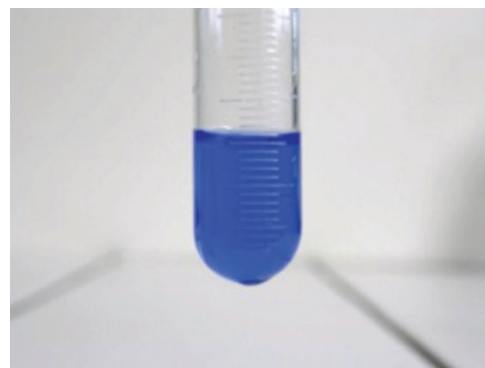
Postup:

1. Vybere se vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci HNO_3 .



2. Na odebraný vzorek se přikápně 10% roztok amoniaku, při rozpouštění vzorku ve zkumavce pozorujeme vznik modré sraženiny, která se v nadbytku činidla rozpustí.

3. Při pozitivní reakci na měď vzniká výrazně modrá barva.



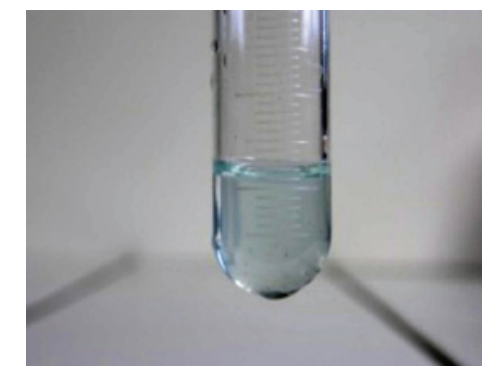
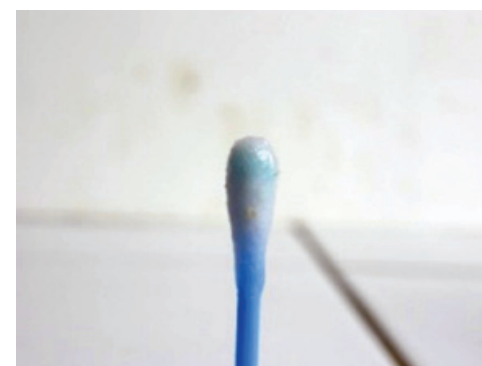
PŘÍMÝ DŮKAZ Cu

Princip:

Benzoinoxim tvoří s ionty Cu_2^+ v amoniakálním prostředí zelenou komplexní sraženinu, uvedená reakce je pro Cu_2^+ specifická.

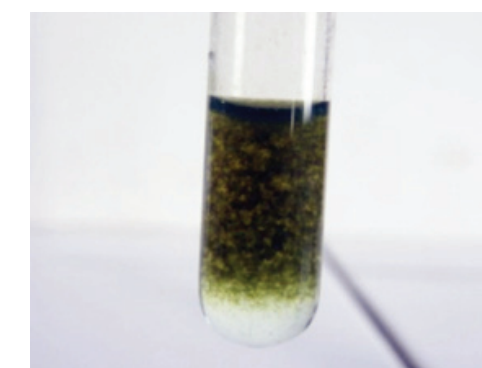
Postup:

1. Vyberte vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci HNO_3 .



2. Na odebraný vzorek přikápneme 1-3% roztok benzoinoximu v ethanolu s kapkou amoniaku pro úpravu pH.

3. Při přítomnosti mědi vzniká specifická zelená komplexní sraženina, která v případě zkumavkového testu nesedá na dno.



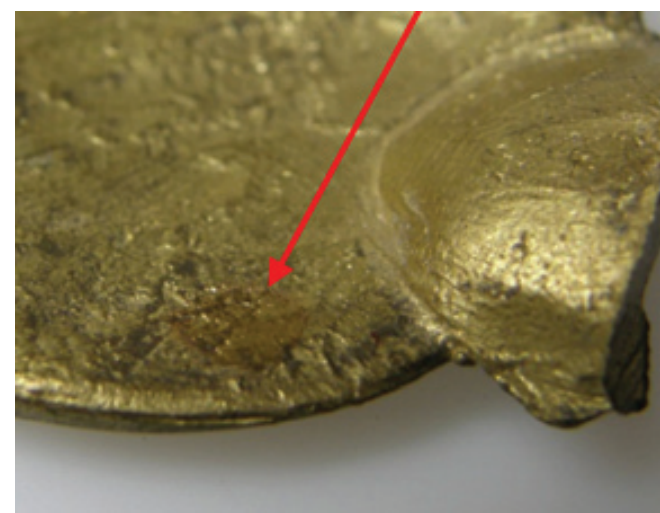
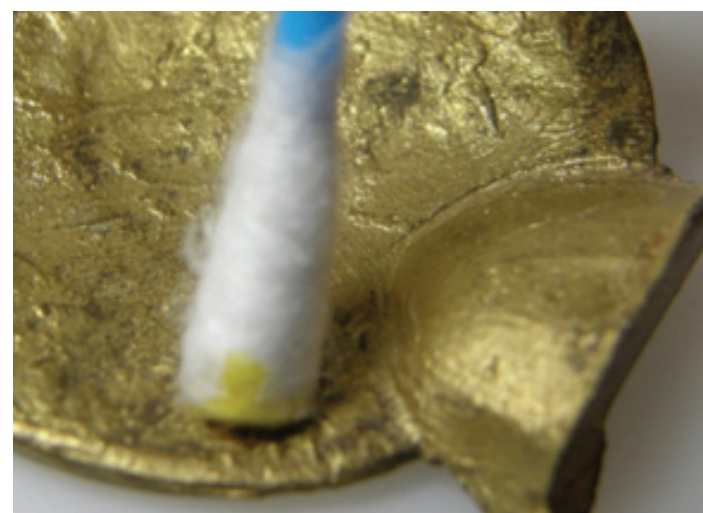
Bronz nebo mosaz?



BRONZ

POPIS

Častým problémem při materiálové identifikaci je rozeznání slitin mědi. Díky mnoha podobným chemicko-fyzikálním vlastnostem se zejména bronzy od mosazi rozlišují špatně, díky dominantnímu zastoupení mědi ve slitinách. Měď poskytuje barevnější důkazové reakce jako Zn a Sn. Cín a zinek tvoří většinou bílé sraženiny, které mají podobné chemické vlastnosti. Proto je potřebné ze stanovované směsi Cu oddělit srážením se sulfanem nebo alkalickým sulfidem. Sulfidy cínu a zinku jsou na rozdíl od CuS rozpustné v zřed. HCl, zatímco sulfid měďnatý zůstává ve formě sraženiny. Po odstranění rušivé mědi, je možné rozeznat cín od zinku za pomoci difenyltiokarbazonu (Ditizon), který poskytuje se zinkem červený rozpustný chelát, s cínem neposkytuje barevnou reakci. Jednoduchou orientační zkoušku můžeme provést za pomoci alkalického polysulfidu (sirné játra). Bronz díky obsahu cínu ochotněji na svém povrchu přechází na sulfidickou vrstvu než mosaz. Tento test není však jednoznačný a značně záleží na složení slitiny, hlavně na přítomnosti dalších prvků (Si, Ag, atd.) Důležitým faktorem jsou vlastnosti zkoušeného povrchu, jeho drsnost a kvalita odmaštění. Můžeme předpokládat, že na povrch který byl očištěn zřed. HNO₃ po aplikaci polysulfidu sodného (250g NaOH+140g S) se na bronzu objeví okamžitá vrstva sulfidu měďnatého, kdežto na stejně ošetřeném povrchu z mosazi je reakce méně zřetelná.



MOSAZ



1. Hliníkový kupon poškozený roztokem HgCl_2 ve tvaru zkratky Metodického centra konzervace



2. Atmosférická koroze hliníku na letadle Mig-17



3. Stíhací letoun Mig-17, tvořený z větší částí ze slitiny hliníku

POPIS

Hliník je neušlechtilý, stříbrně šedý, kujný kov, který je dobře vodivý (tepelně i elektricky). Do masové výroby se začal dostávat začátkem 20. století a proto je zastoupen ve sbírkách hlavně u novodobých předmětů. Zušlechťuje se tvorbou slitin s Mg, Si, Cu a Ag. Hliník má amfoterní vlastnosti a rozpouští se jak v při nízkém pH, tak při vysokém. Nejstabilnější je v oblasti pH 4 – 10. V této oblasti má výrazné pasivační vlastnosti a pokrývá se kompaktní vrstvou hydratovaného oxidu hlinitého, která má ochranný charakter. Slitiny hliníku jsou významnými konstrukčními materiály především v letectví. Hliníkové slitiny bývají často poškozovány bodovou korozí a elektrochemickou korozí ve spojení například se železem. Velmi korozivně působí na hliník rtuť a její rozpustné soli, stejně tak jako chloridy a látky schopné narušovat pasivační vrstvu na povrchu kovu. Hliník se dá snadno identifikovat díky své malé hustotě a dobré vodivosti.

RIZIKOVÉ FAKTORY: Dubové dřevo, lepenky (látky uvolňující kys. octovou nebo mravenčí), chloridy, rtuť, mechanické poškození (lidský pot).

Teplota tání	660,3 °C
Hustota	2,7 g.cm ⁻³
Feromagnetické vlastnosti	NE
Měrný elektrický odpor při 20°C	2,66 μΩ.cm
Barva korozních produktů	Bílá, šedá, černá
Rozpustnost	H ₂ SO ₄ – zřed. ANO, konc. NE HNO ₃ – konc. NE, zřed. ANO HCl – konc. ANO, zřed. ANO CH ₃ COOH – NE NaOH – ANO
Tvrдость	20 HB ^[1]

^[1] HB - Brinellovo číslo tvrdosti (hardness number)

Hliník / Al

RYCHLÝ DŮKAZ Al

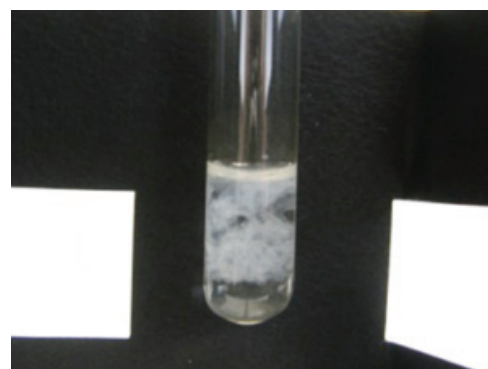
Princip:

Hliník reaguje s alkalickými hydroxidy za vzniku sraženiny hydroxidu hlinitého, která se v nadbytku hydroxidu rozpustí na bezbarvý hlinitanový komplex.

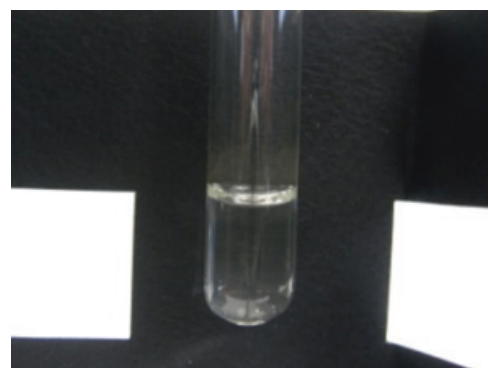
Postup:

1. Pro důkaz Al je nejvhodnější odběr vzorku a jeho převedení do roztoku ve zkumavce (vatový tampon neumožňuje pozorování bílé sraženiny). Hliník se dobře rozpouští v zředěných kyselinách. Podobnou reakci však poskytuje také Zn, Sn, Bi.

2. Do zkumavky se vzorkem se přidá malé množství 5% NaOH. Vzniká bílá gelovitá sraženina $\text{Al}(\text{OH})_3$.



3. Při dalším přidávání roztoku hydroxidu sodného se sraženina rozpustí na bezbarvý roztok hlinitanového komplexu.



PŘÍMÝ DŮKAZ Al

Princip:

Hlinité sloučeniny tvoří s Alizarinem S v prostředí kyseliny octové intenzivně červený chelát. Reakce je pro důkaz Al_3+ specifická. Rušivá je přítomnost Fe^{3+} , Cu_2+ a jiných iontů, které lze však oddělit pomocí NaOH.

Postup:

1. Vyberte vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci zředěné HNO_3 nebo HCl tak, aby vznikl čirý roztok.

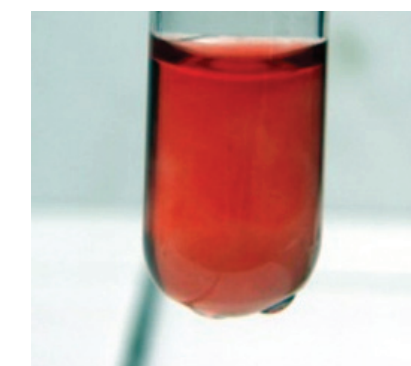
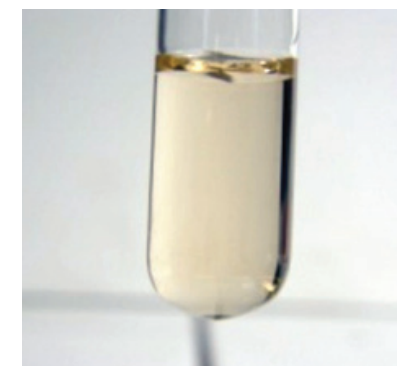
2. Do vzorku přikápněte 1% vodný roztok Alizarinu S.



3. Do vzorku s činidlem přidejte několik kapek amoniaku do fialového zbarvení.



4. Do zkumavky přidejte 10% kyselinu octovou, až do změny zbarvení – při pozitivní reakci vznikne červený chelát, při negativní se roztok odbarví do žluta.





1. Detail čepel loveckého nožíku s otiskem prstu



2. Lovecký nožík s ocelovou čepelí



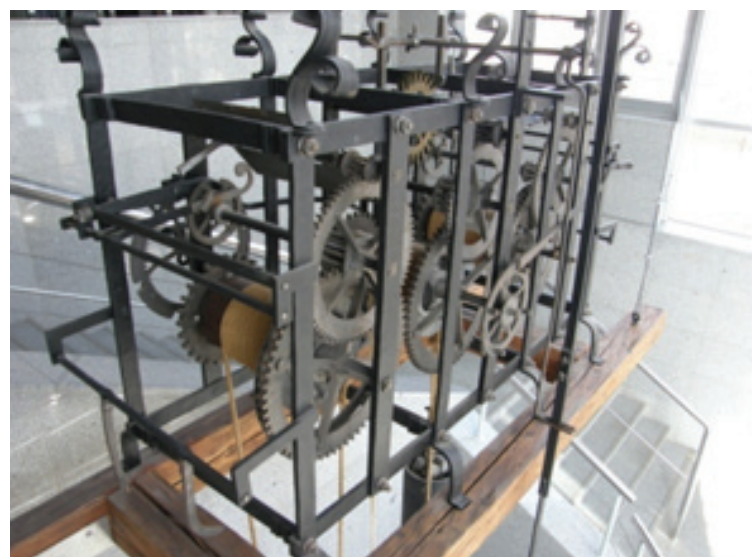
3. Zámek křesadlové předem nabíjené pušky v nálezovém stavu



4. Kovářské kleště s korozními produkty železa



5. Kopie zámku předem nabíjené pušky bez korozních produktů



6. Mechanické ručně kované hodiny

POPIS

Železo je kov leskle bílé barvy, měkký, dobře tvárný a malé pevnosti. Existuje ve dvou krystalografických modifikacích. Ve sbírkách je zastoupeno výlučně ve slitinách s uhlíkem a příměsovými prvky. Podle vlastností daných zastoupením množství uhlíku je možno dělit na oceli (do 2,1 %), surová železa a litiny. Slitiny železa se na vzduchu pokrývají vrstvou oxidů a oxid-hydroxidů. Na chemickou stálost má vliv hlavně přítomnost vody a stimulujících prvků jako chloridy a sírany. Typickými korozními produkty jsou různé formy $\text{FeO}(\text{OH})$ a oxidů – Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Korozní produkty, kromě magnetitu Fe_3O_4 , se snadno rozpouští při nízkém pH. Jako jeden z mála kovů je feromagnetický a společně s jeho typickými korozními produkty, proto nebývá problém s identifikací. Železo má v iontovém stavu výbornou migrační schopnost. V půdním prostředí často dochází k povrchové kontaminaci neželezných předmětů ionty železa a takto kontaminovaný povrch lze chybně analyzovat jako železný. Často také dochází ke kontaminaci a následné mineralizaci organického materiálu, který je v kontaktu se železným předmětem.

RIZIKOVÉ FAKTORY: RV nad 30 %, sírany, chloridy (lidský pot, prach, dezinfekční prostředky na bázi chlornanu sodného).

Teplota tání	1538 °C
Hustota	7,86 g.cm ⁻³
Feromagnetické vlastnosti	ANO
Měrný elektrický odpor při 20°C	9,71 μΩ.cm
Barva korozních produktů	Odstíny žluté, hnědé a černé
Rozpustnost	H ₂ SO ₄ – zřed. ANO, konc. ANO HNO ₃ – konc. NE, zřed. ANO HCl – konc. ANO, zřed. ANO CH ₃ COOH – NE NaOH – NE
Tvrдость	4 HB ^[1]

^[1] HB - Brinellovo číslo tvrdosti (hardness number)

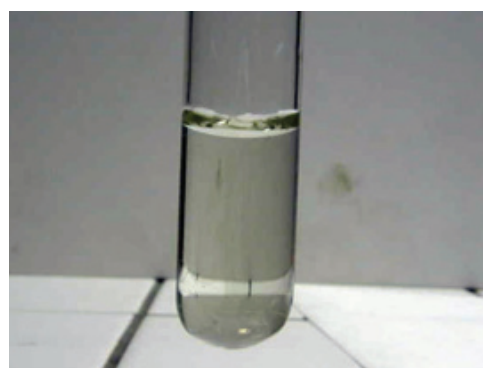
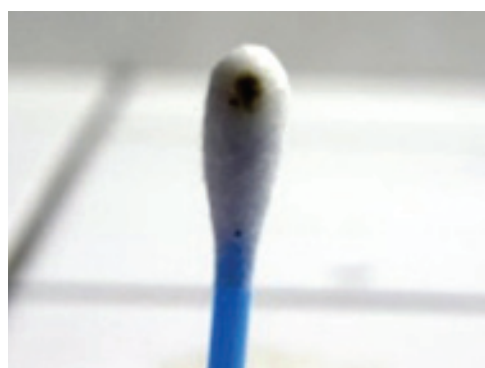
RYCHLÝ DŮKAZ Fe

Princip:

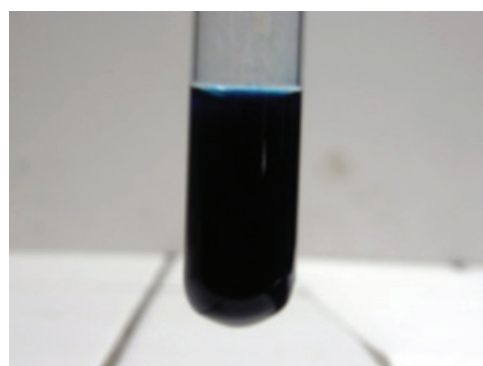
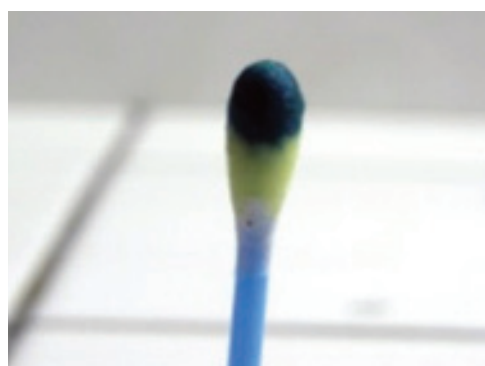
Kationty Fe^{2+} , resp. Fe^{3+} , tvoří s hexakynoželezitanem, resp. železnatanem, draselným intenzivně modré komplexní sloučeniny Thurnbullovy modři, resp. Berlínské modři. Barevná reakce probíhá i za velmi malých koncentrací železa. Důkaz samotného Fe^{3+} lze provést thiokyanatanem v kyselém prostředí (červené zbarvení roztoku).

Postup:

1. Vybere se vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci 10% HNO_3 nebo konc. HCl .



2. Na odebraný vzorek se přikápně 1% roztok hexakynoželezitanu draselného (důkaz Fe^{2+}) nebo hexakynoželeznatanu (důkaz Fe^{3+}).



3. Při pozitivní reakci vznikají tmavě modré komplexní sloučeniny Thurnbullovy, resp. Berlínské modři.

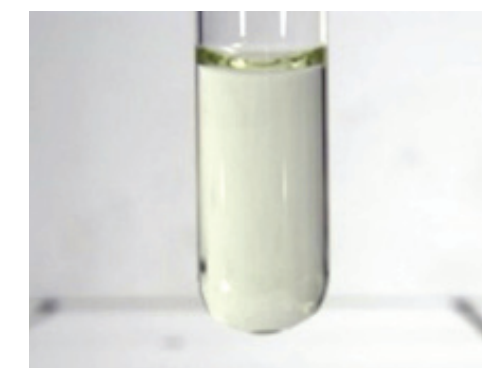
PŘÍMÝ DŮKAZ Fe

Princip:

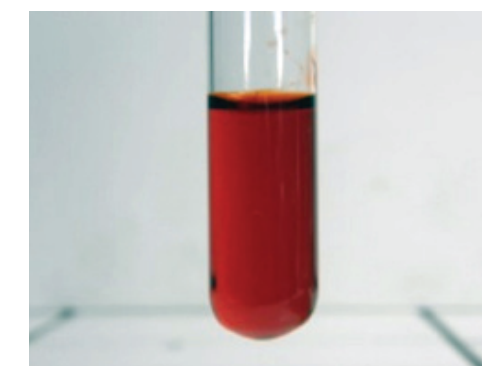
Železnaté ionty Fe^{2+} poskytují specifickou reakci s 1,10-fenantrolinem za vzniku červených rozpustných organo-kovových komplexů. Barevná reakce probíhá i za velmi malých koncentrací železa. Nesmí však dojít k oxidaci vzorku.

Postup:

1. Vyberte vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci HCl . Pro odběr Fe^{2+} iontů je nezbytná neoxidující kyselina.



2. Na odebraný vzorek přikápneme 1-3% roztok 1,10-fenantrolinu v ethanolu, je nutné slabě kyselé prostředí (nejlépe pH 2-9).



3. Při přítomnosti Fe^{2+} vzniká intenzivně červené zbarvení.

Stříbro / Ag



1. Vojenská pamětní medaile Rudolfa II.



2. Postříbřené lžíce s a bez korozních produktů Ag_2S

POPIS

Stříbro je ušlechtilý bílý kov s nejlepší elektrickou a tepelnou vodivostí mezi kovy, má výbornou kujnost a tažnost. Ag je stálý na vzduchu i ve vodě, ztrácí lesk působením sulfanu (vznik Ag_2S). Sulfidické korozní produkty stříbra mají černý vzhled, barevná změna nastává už při malých koncentracích sulfanu v okolí. Ztrátu lesku a původního povrchu mohou zapříčinit také chloridy. Stříbro se špatně rozpouští, pro analýzu jsou vhodné jeho korozní produkty, které jdou převést do roztoku i pomocí zředěné HNO_3 . Díky používání od pravěku, ušlechtilosti a dostupnosti je stříbro bohatě zastoupeno v muzejních sbírkách. Jeho výskyt v ryzí podobě je však vzácnější. Nejhojnější je zastoupena slitina s mědí tzv. sterling.

RIZIKOVÉ FAKTORY: Organické látky uvolňující sulfan (keratin), sulfidy, chloridy (lidský pot).

Teplota tání	960 °C
Hustota	10,5 g.cm ⁻³
Feromagnetické vlastnosti	NE
Měrný elektrický odpor při 20°C	1,59 μΩ.cm
Barva korozních produktů	Šedá, černá
Tažnost	35%
Rozpustnost	H_2SO_4 – konc. ANO HNO_3 – konc. ANO, zřed. ANO HCl – NE CH_3COOH – NE NaOH – NE
Tvrдость	25 HB ^[1]

^[1] HB - Brinellovo číslo tvrdosti (hardness number)

Stříbro / Ag

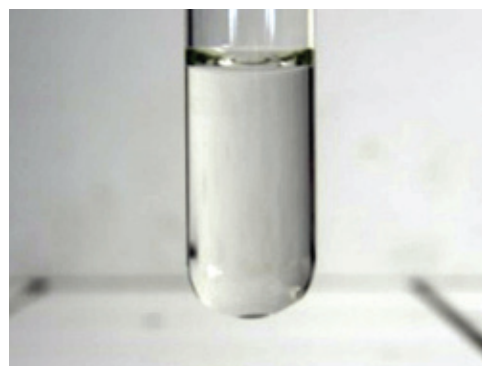
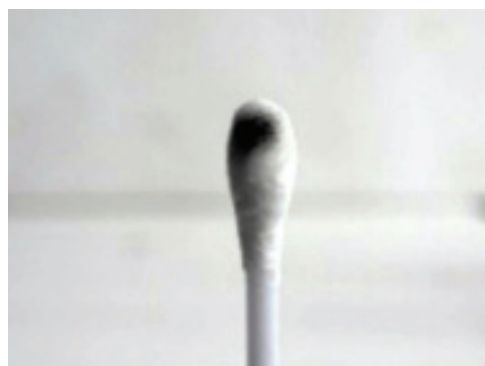
RYCHLÝ DŮKAZ Ag

Princip:

S dichromanem draselným tvoří stříbrné ionty hnědočervenou sraženinu dichromanu stříbrného.

Postup:

1. Vybere se vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci konc. HNO_3 . Při odebrání a rozpuštění vzorku ve zkumavce zředíme po reakci kyselinu destilovanou vodou do získání čirého roztoku.



2. Na odebraný vzorek se přikápně 3% roztok dichromanu draselného.



3. Při pozitivní reakci na Ag^+ vzniká výrazná hnědočervená sraženina.



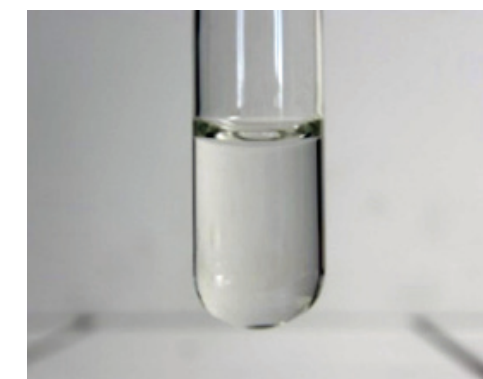
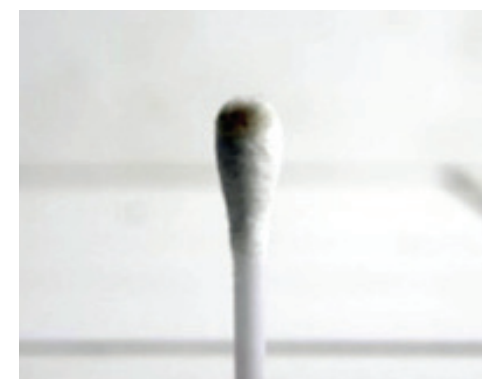
PŘÍMÝ DŮKAZ Ag

Princip:

Stříbrné halogenidy se vlivem světla rozkládají na kovové stříbro.

Postup:

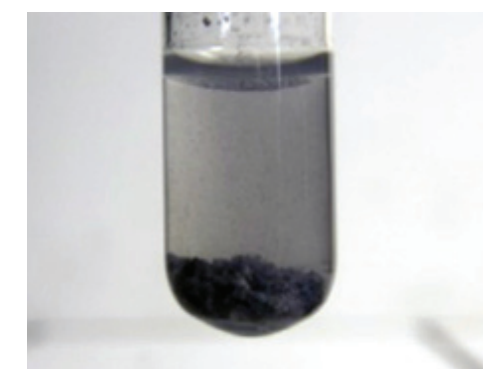
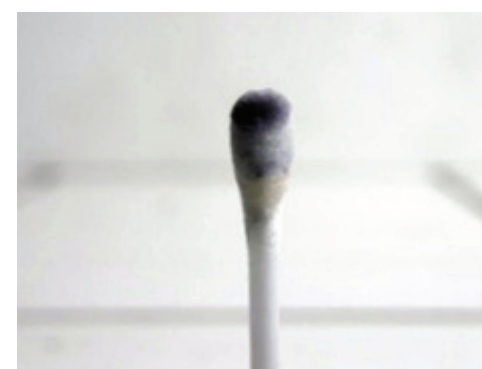
1. Vybere se vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci konc. HNO_3 .



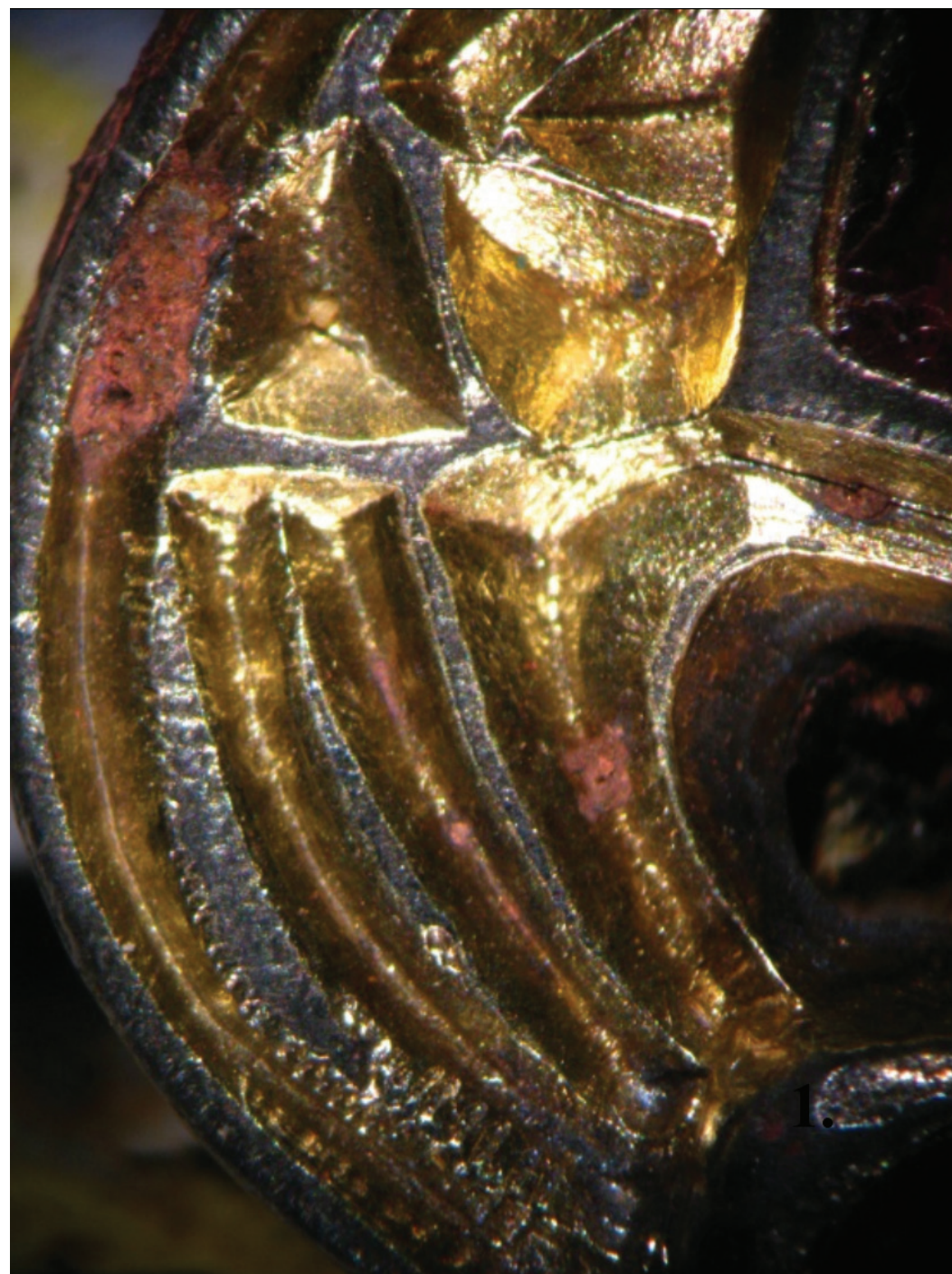
2. Do roztoku vzorku se přidá pár kapek 5% roztoku KCl, při pozitivní reakci na Ag^+ vzniká bílá sraženina AgCl, která je rozpustná v amoniaku.



3. Vzniklá sraženina se při vystavení intenzivnímu světlu s podílem UV rozkládá a tmavne vylučovaným elementárním stříbrem.



Rtuť / Hg



1. Detail germánského šperku se zlacením za pomoci amalgámu Au-Hg



2. Kovová rtuť

POPIS

Rtuť je ušlechtilý a za normálních podmínek dobře vodivý kapalný kov. Jeho využití je hlavně průmyslové, ve sbírkách se můžeme častěji setkat s jeho sloučeninami, zejména sulfidy. HgS, rumělka nebo též cinabarit, je intenzivně červený minerál. Má skvělé krycí schopnosti a byl často využíván jako pigment. Rozpustné soli rtuti jsou silně toxické. Pro jednoduché kvalitativní určení rtuti je nutné získat tuto toxickou rozpustnou formu dusičnanu rtuťnatého. Při manipulaci a likvidaci rtuti a jejích sloučenin je třeba postupovat dle zákona 356/2003 Sb. o chemických látkách. Další variantou rtuti v muzejním prostředí jsou amalgámy – slitiny rtuti. Příkladem může být amalgám Au-Hg, za pomoci kterého se zlatilo (zlacení v ohni) řed zavedením galvanického pokovování. Díky vysoké citlivosti difenylkarbazonu na rtuť je v některých případech možné identifikovat tento druh zlacení jednoduchou kvalitativní zkouškou. Rtuť se ve sbírkách v kovovém stavu nachází jen velmi zřídka a to hlavně jako součást měřicích přístrojů (teploměry, tlakoměry, elektronika) Častěji můžeme narazit na rtuť ve formě pigmentu zejména ve formě HgS. Chemická stabilita nerozpustných sloučenin rtuti je vysoká, HgS podléhá změně barevnosti při vyšších teplotách a může dojít k jejímu rozkladu na kovovou rtuť. Změnu barevnosti lze dosáhnout také vysokými dávkami světla hlavně v UV oblasti.

RIZIKOVÉ FAKTORY: Vyšší teploty a dávky světla v UV oblasti.

Teplota tání	-38,8 °C
Hustota	13,53 g.cm ⁻³
Feromagnetické vlastnosti	NE
Měrný elektrický odpor při 20°C	95,8 μΩ.cm
Barva korozních produktů	Bílá, šedá, černá, červená, žlutá
Rozpustnost	H ₂ SO ₄ – konc. ANO HNO ₃ – konc. ANO, zřed. ANO HCl – NE CH ₃ COOH – NE NaOH – NE

^[1] HB - Brinellovo číslo tvrdosti (hardness number)

RYCHLÝ DŮKAZ Hg

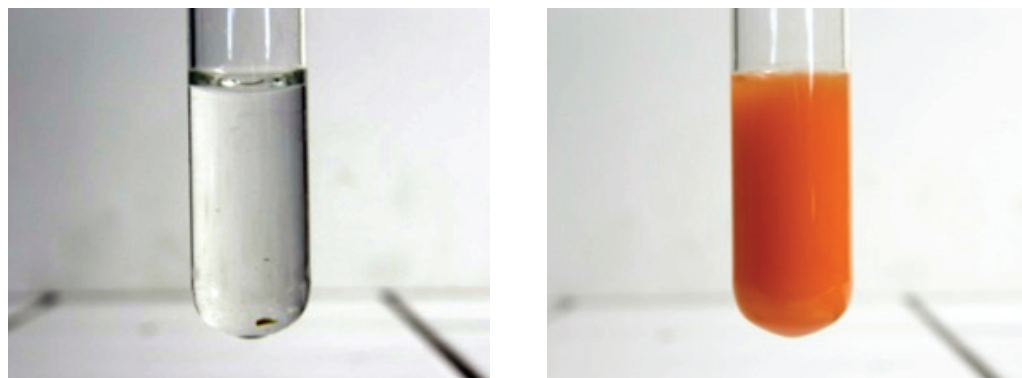
Princip:

S jodidem draselným tvoří rtuťnaté kationty oranžovo-žlutou sraženinu jodidu rtuťnatého, který se v nadbytku činidla rozpouští na bezbarvý komplex tetrajodortuťnatanu.



Postup:

1. Vyberte vhodný způsob odebrání vzorku a za pomoci lučavky královské ho převedte do roztoku. Dle potřeby zředte destilovanou vodou až vznikne čirý roztok.



2. K roztoku vzorku přikápněte 5% roztok KI, při pozitivní reakci na Hg^{2+} vzniká oranžovožlutá sraženina HgI_2 rozpustná v nadbytku činidla.

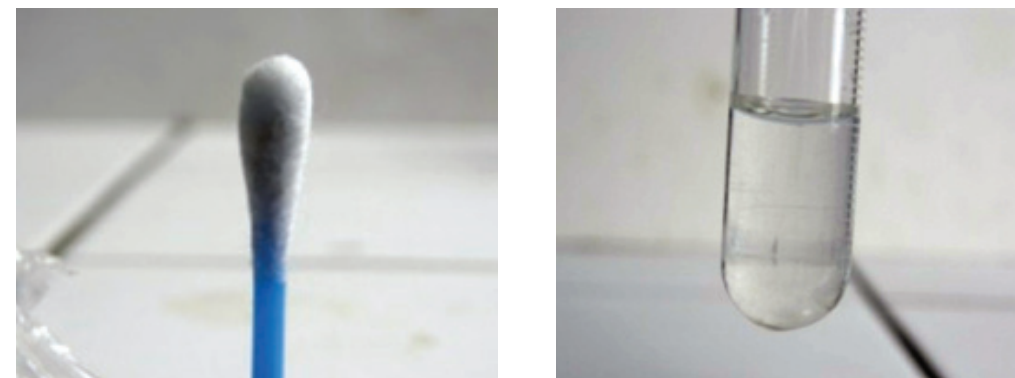
PŘÍMÝ DŮKAZ Hg

Princip:

Rtuť tvoří s difenylkarbazidem (nebo lépe s produktem jeho oxidace – difenylkarbazonem) modrofialové cheláty, reakce je velmi citlivá i při velmi malém obsahu rtuti.

Postup:

1. Vyberte vhodný způsob odběru a převedení vzorku do roztoku. Rtuťové pigmenty se těžko rozpouští, nejrozšířenější HgS se rozpouští v lučavce královské.



2. K roztoku vzorku přidejte kapku 1% roztoku difenylkarbazonu.



3. Při pozitivní reakci na Hg^{2+} vznikne modrofialový chelát.