

Maria Poksińska, Sławomir Skibiński

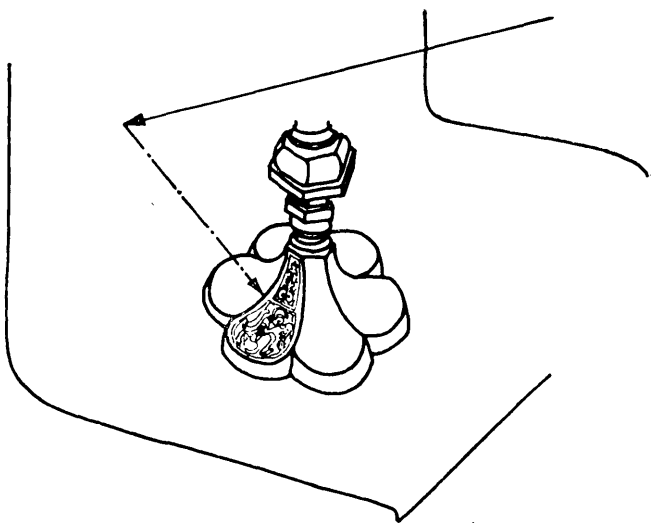
Zastosowanie polarografii do identyfikacji folii pozłotniczych

Ochrona Zabytków 30/3-4 (118-119), 133-139

1977

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



11. Sposób oświetlenia pojedynczego pola rytowanej stopy światłem odbitym od tła znajdującego się za obiektem
(rysunki: A. Łotysz, zdjęcia: W. Górski)

11. The mode of illuminating the single field of an engraved base with the light reflected from the background of the object

naświetlania (zdjęcia makroskopowe) często powoduje to długie czasy naświetlania. Naświetlenie zaś musi być bardzo obfite, bo inaczej zarejestrowane zostaną na zdjęciach tylko miejsca mocniej oświetlone.

PHOTOGRAPHIC DOCUMENTATION OF GOLD-WORK OBJECTS

The necessity of providing a complete photographic documentation of the goldsmith's objects finding themselves beyond the museums has resulted from the proceedings aiming at publication of a catalogue of Polish gold-work. The author deals with the mode of taking photographs according to uniform principles (what is meant there are i.a. the technical conditions of taking photographs for survey

3. Naczynia, świeczniki i inne obiekty złotnicze

Ogólnie rzecz biorąc, należy tu stosować wszystkie te zasady, które zostały podane przy omawianiu fotografovania całych obiektów.

Fotografując naczynia tworzące komplet (np. dzban i misa) powinno się wykonać najpierw zdjęcie kompletu, a następnie poszczególnych elementów, detali, punc itd. Przy fotografowaniu dużych obiektów sztuki złotniczej, np. ołtarzy, rzeźb, dużych opraw, ram, plakiet itd., największą trudność stanowi konieczność dostosowania się do oświetlenia znajdującego się we wnętrzu, w którym obiekt się znajduje. Zasadą jest tu użycie światła rozproszonego. Dobre rezultaty uzyskujemy przy zastosowaniu ruchomych białych ekranów rozpraszających światło, umożliwiającących kierowanie światłem odbitym. Przy dużych płaszczyznach pokrytych płaskim reliefem, np. antepedia, zazwyczaj konieczne jest użycie światła bezpośredniego, które uczytelni nikły ornament. Oczywiście każdy z tych obiektów wymaga gruntownego przygotowania i opracowania, trzeba dokładnie przemyśleć i zaplanować wszystkie zdjęcia.

Wydaje się, że zamieszczone wyżej spostrzeżenia dotyczące fotografowania obiektów złotniczych pomogą fotografom wykonującym inwentaryzację w terenie, a tym samym przyczynią się do wykonania pełnego, o wysokim poziomie jakościowym zespołu zdjęć, obrazującego stan posiadania polskiej sztuki złotniczej.

mgr Waclaw Górski
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa
Toruń

MARIA POKSIŃSKA
SŁAWOMIR SKIBIŃSKI

ZASTOSOWANIE POLAROGRAFII DO IDENTYFIKACJI FOLII POZŁOTNICZYCH

W niezwykle ważnych w konserwacji zabytków badaniach technologicznych coraz częściej korzysta się z metod analizy instrumentalnej, takich jak spektrografia, rentgenografia i wiele innych. Brak jest jednak ciągle szerszych opracowań, które mówiłyby o adaptacji tych metod w praktyce konserwatorskiej. W wypadku polarografii praca B. Slansky'ego¹ podaje przykłady oznaczeń polarograficznych niektórych żółtych barwników oraz bieli

ołowianej różnego pochodzenia. Natomiast autorzy nie znaleźli w literaturze żadnej wzmianki o zastosowaniu polarografii do badania folii pozłotniczych.

Zagadnienie to zostało przedstawione w niniejszej pracy, która stanowi kontynuację prowadzonych przez Zb. Bro-

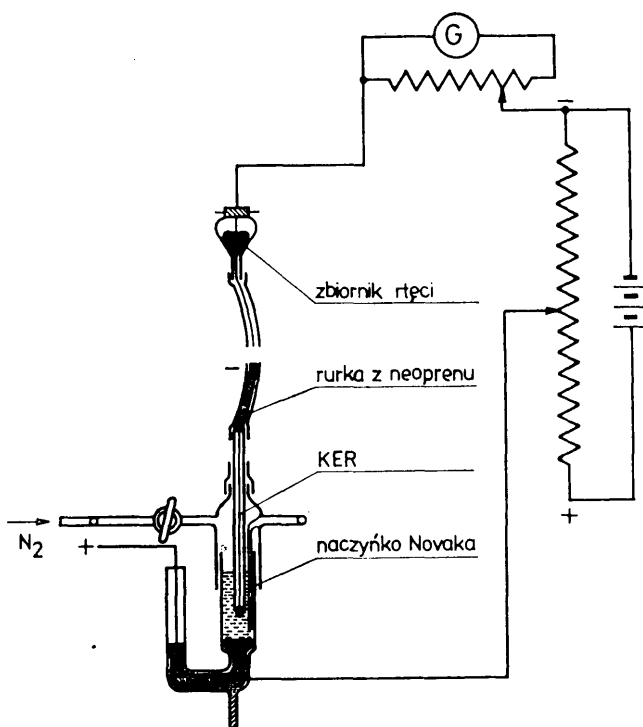
¹ B. Slansky, *Technika malarstwa*, t. II, „Arkady”, 1965, s. 110—113.

chwicza² badań nad identyfikacją metalicznych folii w polichromowanych dziełach sztuki.

Opis metody. Polarografia jest metodą opartą na procesach elektrolizy; wykorzystano w niej pomiar prądu płynącego w układzie: kąpiąca elektroda rtęciowa — elektroda odniesienia. Elektroda odniesienia ma stały potencjał, natomiast druga z elektrod — kąpiąca elektroda rtęciowa — jest elektrodą wskaźnikową. Umieszcza się ją w badanym roztworze i łączy kluczem elektrolicznym z elektrodą odniesienia.

Migrację jonów elektrolizowanych do elektrody wskaźnikowej wyeliminowano wprowadzając do badanego roztworu mocny elektrolit, tzw. elektrolit podstawowy. Jego stężenie przekracza o kilka rzędów wielkość stężenia badanej substancji.

Po przyłożeniu do układu elektrod różnicy potencjałów mierzony prąd płynący w utworzonym obwodzie elektrycznym. Schemat prostego układu polarograficznego przedstawiono na il. 1.

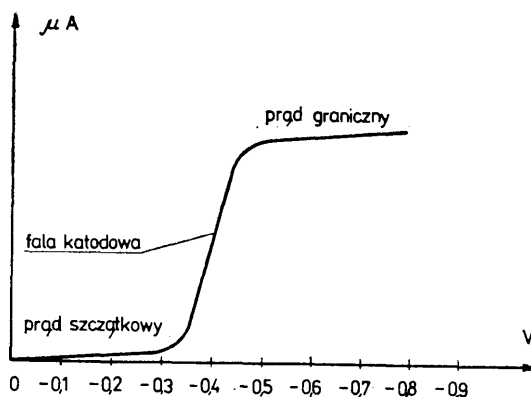


1. Schemat prostego układu polarograficznego

1. Simple polarographic scheme

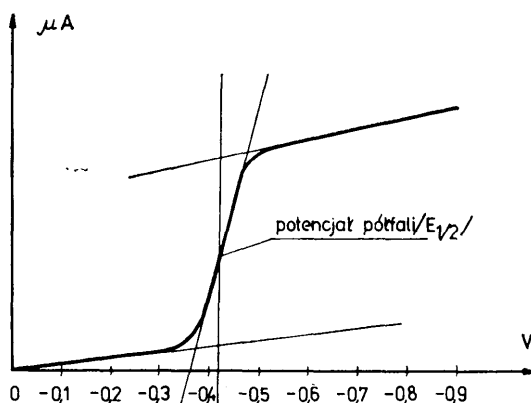
Kąpiąca elektroda rtęciowa jest bardzo ważnym elementem w analizie polarograficznej. Stanowi ją kapilara o średnicy wewnętrznej ok. 0,06 mm i długości ok. 10 cm. Kapilara połączona jest z zbiornikiem rtęci za pomocą elastycznego węża z neoprenu. Ciśnienie słupa rtęci powoduje wypływ rtęci z kapilary. Zbiornik rtęci ustawia się w ten sposób, aby czas trwania kropli w kroplowej elektrodzie rtęciowej, w 0,1 n KCl pod ciśnieniem 30—70 mm słupa Hg, wyniósł 2—6 s.

² Zb. Brochwicz, *Folie pozlaccarskie w zabytkowych obiektach — ich charakterystyka i metody identyfikacji*, „Materiały Zachodnio-Pomorskie”, t. XVII, Szczecin 1971, s. 623—681; Zb. Brochwicz i E. Mirowska, *Zastosowanie bibulowej chromatografii rozdzielczej do identyfikacji folii pozlaccarskich w zabytkowych obiektach polichromowanych*, „Materiały Zachodnio-Pomorskie” (praca w druku).



2. Typowa krzywa natężenia prądu — napięcia dla ołowiu w roztworze KCl jako elektrolicie podstawowym

2. Typical current intensity curve — tensions for lead in KCl solution as basic electrolyte



3. Graficzne wyznaczenie potencjału półfali ($E_{1/2}$)

3. Graphical determination of half-wave potential ($E_{1/2}$)

Dla zapewnienia prawidłowej pracy KER należy spełnić następujące warunki:

- należy utrzymać dużą czystość kapilar, rurek i naczyń używanych do montażu urządzenia;
 - rtęć wlewana w miarę jej ubywania do zbiorniczka, musi być oczyszczona chemicznie, fizycznie i mechanicznie, a przed nalaniem — powinna być przesączona przez sączek szklany lub zwykły sączek bibułowy z otworem;
 - kapilara po zakończeniu pracy musi być dokładnie opłukana wodą redestylowaną i w takiej wodzie przechowywana po obniżeniu poziomu rtęci;
 - stosowane odczynniki muszą być wysokiej czystości (cz. d. a.), a woda używana do nastawiania roztworów rozcieńczeń i mycia naczyń powinna być redestylowana³.
- Tych kilka wskazań nie wyczerpuje oczywiście wszystkich warunków, jakie powinny być spełnione w pracy z KER.

Interpretacja wyników. Zależność natężenia prądu od przyłożonego napięcia jest rejestrowana jako fala polarograficzna (il. 2).

Mierząc potencjał półfali $E_{1/2}$ ⁴, oznaczamy jakościowo

³ Podwójne destylowanie wody z dodatkiem stałego NaOH i $KMnO_4$ wykonuje się na aparaturze ze szkła kwarcowego, w celu usunięcia związków powierzchniowo czynnych oraz eliminacji soli, pozostałych po pierwszej destylacji.

⁴ *Poradnik fizyko-chemiczny*, „Polarografia”, Praca zbiorowa, WNT, Warszawa 1974, s. 271—274.

jon wydzielony na elektrodzie. Podstawowym warunkiem dla prawidłowego oznaczenia wartości $E_{1/2}$ jest uzyskanie dobrze wykształconej fali polarograficznej.

Graficzne wyznaczanie potencjału półfali pokazano na il. 3.

Wskutek trudności związanych z dokładnym pomiarem potencjału półfali wartości liczbowe podane w literaturze różnią się często na drugim miejscu po przecinku (setne części wolta).

Wartość potencjału półfali określa takie stężenie jonów wydzielonych na elektrodzie, które równa się stężeniu jonów w sąsiedztwie elektrody.

Mierząc wysokość fali polarograficznej, czyli wielkość prądu dyfuzyjnego, możemy wyznaczyć stężenie roztworu, a co za tym idzie określić jego skład ilościowy. Ta zależność dana jest wzorem Ilkovic'a:

$$i_d = k c$$

i_d — wielkość prądu dyfuzyjnego (granicznego), c — stężenie jonu, k — stała dla danego roztworu

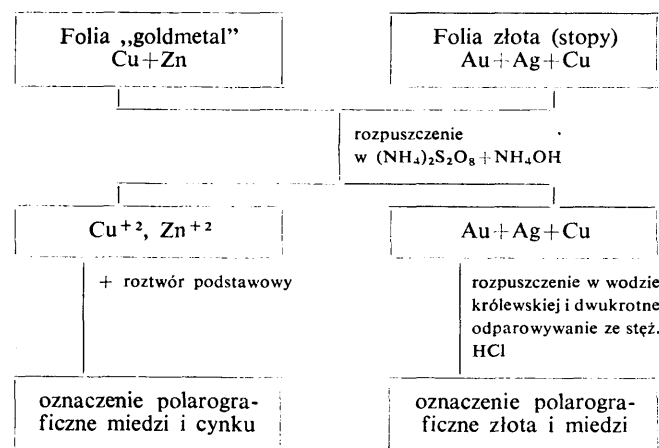
Zatem potencjały półfali ($E_{1/2}$) określają jakościowy skład roztworu, natomiast natężenia prądu dyfuzyjnego (i_d), czyli wysokość fali polarograficznej, określa skład ilościowy⁵.

BADANIA WŁASNE

Metodą polarograficzną przeprowadzono analizę jakościową folii żółtych: złotej i „goldmetalu” oraz folii białych: srebrnej, cynowej i glinowej. Skład ilościowy ustalono tylko dla folii „goldmetal”.

1. Badania jakościowe folii żółtych (złotej, „goldmetal”) (il. 4).

Badaną folię rozpuszczano w roztworze nadsiarczanu amonu w amoniaku. Gdy folia rozpuściła się całkowicie, dodawano roztwór podstawowy (patrz analiza szczegóło-



4. Schemat badania folii żółtych

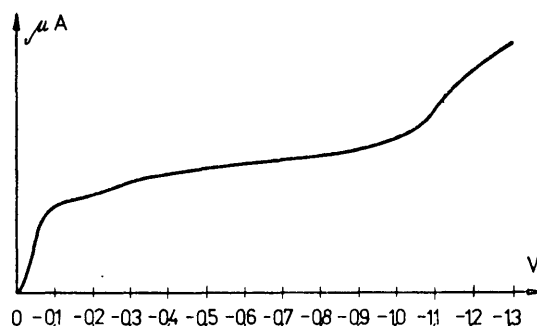
4. Scheme of gold-foil investigation

⁵ Szczegółowe dane dotyczące poruszonego tematu można znaleźć w: E. J. Bair, *Wstęp do chemicznej analizy instrumentalnej*, WNT, Warszawa 1965; G. W. Ewing, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1964; Z. Galus, *Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej*, PWN, Warszawa 1971; J. J. Lingane, *Elektroanaliza chemiczna*, PWN, Warszawa 1960; G. W. C. Milner, *Polarografia i inne metody elektrometryczne w analizie chemicznej*, WNT, Warszawa 1962; Z. P. Zagórski, *Analiza polarograficzna w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1956; Tenże, *Analiza polarograficzna*, PWN, Warszawa 1970.

⁶ Do badań poszczególnych folii autorzy użyli polarografu typu

wa) i wykonywano polarogram. W wypadku nierozpuszczenia się folii w amoniakalnym roztworze nadsiarczanu amonu, próbkę odwirowywano, przemywano dokładnie wodą redestylowaną i suszono w strumieniu ciepłego powietrza. Suchą próbkę rozpuszczano w wodzie królewskiej (1 cz. stęż. $\text{HNO}_3 + 3$ cz. stęż. HCl), odparowywano prawie do sucha, dodawano kilka kropli wody i do tego roztwór podstawowy. Badano obecność złota i miedzi.

Wykonanie analizy folii „goldmetal”⁶. Po rozpuszczeniu próbki folii w kilku kroplach amoniakalnego roztworu nadsiarczanu amonu ($8\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 17 \text{ cm}^3 \text{NH}_4\text{OH}$ w 100 cm^3 roztworu) roztwór ze zlewki przenoszono do kolbki na 10 cm^3 i dodawano 5 cm^3 roztworu podstawowego ($5,35\text{g} \text{NH}_4\text{Cl} + 7,3 \text{ cm}^3 \text{NH}_4\text{OH} + 0,002\%$ roztworu Tritonu⁷ X-100 + $6,3\text{g} \text{Na}_2\text{SO}_3$ w 100 cm^3 roztworu).



5. Folia „goldmetal” pobrana z płaszcza Madonny: roztwór podstawowy — $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$, czułość — 1/15, tłumienie — 3, elektroda odniesienia — Hg_{dno} (polarogram rejestrowano od potencjału 0 do $-1,3 \text{ V}$)

5. „Goldmetal” foil sampled from the coat of the Madonna: basic solution — $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$; sensitivity 1/15; attenuation — 3; reference electrode — Hg_{dno} (the polarogram was registered from zero potential to -1.3 V)

Polarogram rejestrowano po usunięciu tlenu siarczynem sodu od potencjału 0 do $-1,5 \text{ V}$. Otrzymywano dwie fale polarograficzne. Pierwsza oznaczała obecność miedzi (potencjał półfali — $0,48 \text{ V}$ względem NEK), druga — cynku (potencjał półfali — $1,4 \text{ V}$ względem NEK) (il. 5).

Wykonanie analizy folii złotej. W wypadku, gdy folia złota nie rozpuszczała się w amoniakalnym roztworze nadsiarczanu amonu, badaną próbkę roztrawiano w ok. 1 cm^3 wody królewskiej, następnie roztwór odparowywano na łaźni wodnej w temperaturze poniżej 60°C ⁸ do konsystencji gęstego syropu. Odparowanie powtarzano dwukrotnie z trzema kroplami stężonego HCl , w celu odpędzenia tlenków azotu. Zawartość parownicy spłukiwano na gorąco wodą do kolbki o pojemności 10 cm^3 , następnie dodawano 1 g wodorotlenku po-

PO-4 z rejestratorem EZ-2, produkcji czechosłowackiej. Wykorzystano naczynia polarograficzne typu Novaka, stanowiące wyposażenie tego polarografu. Analizę folii „goldmetal” wykonano na podstawie metody analizy polarograficznej stosowanej w przemyśle galwanicznym (zob. W. P. Tyler i W. E. Brown, „Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.”, 1943, 15, s. 520).

⁷ Triton X-100 (niejonowy izooktylo-fenoksy-polietoksy-etanol), konieczny jest do tłumienia niepożądanych maksimów. Zastąpić go można żelatyną.

⁸ Powyżej 60°C śladowa obecność żelaza w roztworze powoduje redukcję chlorku złotawego do złota metalicznego.



6. Folia złota pobrana z kamiennego kapitelu: roztwór podstawowy — NaOH, czułość — 1/5, tłumienie — 3, elektroda odniesienia — Hg dno (polarogram rejestrowano od potencjału 0 do -0,8 V)

6. Gold-foil sampled from stone capital: basic solution — NaOH, sensitivity — 1/5, attenuation — 3, reference electrode — Hg dno (the polarogram registered from zero potential 0 to -0.8 V)

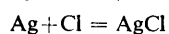
tasowego⁹, między innymi w celu związania HCl występującego w kwasie chlorozłotowym i chłodzono do temperatury pokojowej. Z kolei dodawano 1 cm³ 0,001% wodnego roztworu Tritonu X-100 i dopełniano do kreski. Polarogram rejestrowano po usunięciu tlenu azotem od potencjału -0,1 V do potencjału -0,8 V (il. 6).

Pojawienie się fali polarograficznej przy potencjale ok. -0,4 V wskazywało na obecność złota.

2. Badania jakościowe folii białych (srebrnej, cynowej, glinowej)

Badaną folię rozpuszczano w stężonym H₂SO₄¹⁰. W wypadku niecałkowitego rozpuszczenia folii próbkę ogrzewano, dodawano jeszcze 2—3 krople stężonego HNO₃ i odparowywano. Po dokładnym rozpuszczeniu folii roztwór rozcieńczano wodą w kolbce miarowej do objętości 10 cm³. Do badania pobierano z kolbki po 2 cm³ roztworu i postępowano według przepisu podanego w analizie szczegółowej.

Oznaczanie polarograficzne folii srebrnej¹¹. Wykorzystano tu reakcję znaną z argentometrii:



Obniżenie się fali chlorkowej świadczyło o obecności srebra w próbce.

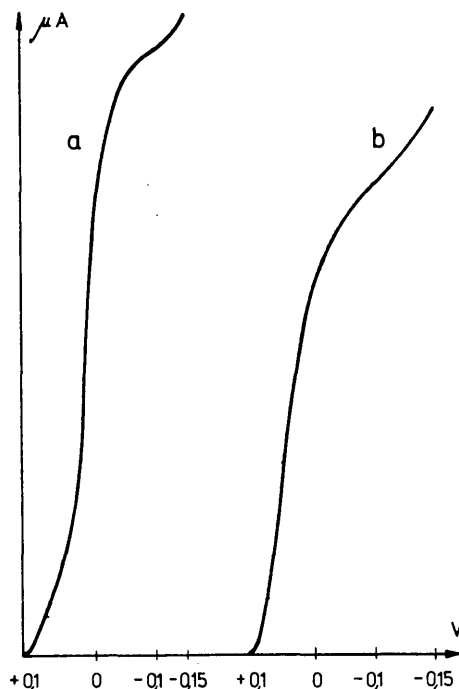
Wykonanie analizy. Folię srebrną rozpuszczano w stężonym H₂SO₄. Roztwór rozcieńczano wodą destylowaną do objętości 10 cm³, z tego pobierano 2 ml i przenoszono do kolbki miarowej na 10 cm³. Następnie dodawano 1 cm³ 1n KNO₃ i 1 cm³ roztworu KCl (0,0210 g KCl wysuszonego w temp. 105°C i rozpuszczonego w kolbce na 100 cm³). Uzyskany roztwór poddawano analizie polarograficznej. W oddzielnym naczynku przygotowywano ślepą próbę.

Polarogram rejestrowano w zakresie od +0,3 do -0,0 V (il. 7).

Z porównania wysokości fali chlorkowej w ślepej próbce (wyższa) oraz w badanej próbce określano obecność srebra (fala niższa).

⁹ F. Linhart, I. Sbornik, „Mezinar. Polarograf. Sjezdu”, 1952, 1, s. 646 i 3, s. 470.

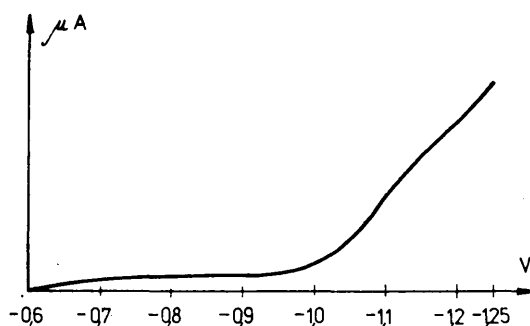
¹⁰ Kwas siarkowy stosuje się w celu usunięcia ołowiu, który może być obecny w folii cynowej.



7. Folia srebrna pobrana z płaskorzeźby ołtarza w Lalkowej: roztwór podstawowy — 0,1n KNO₃, czułość — 1/15, tłumienie — 3, elektroda odniesienia Hg dno (polarogramy rejestrowano od potencjału +0,1 do -0,15 V); a — wzorcowa fala chlorkowa, b — wzorcowa fala chlorkowa (po dodaniu jonów Ag⁺ widoczne obniżenie tej fali)

7. Silver-foil sampled from the bas-relief of the altar in the church at Lalkowa: basic solution 0.1n KNO₃; sensitivity 1/15; attenuation — 3; reference electrode — Hg dno (the polarograms registered from +0.1 potential to -0.15 V); a — standard chloride wave, b — note depression of the wave following addition of Ag⁺ ions

Oznaczanie polarograficzne folii cynowej¹². Po rozpuszczeniu folii cynowej w stężonym H₂SO₄¹³ roztwór sączono i odparowywano prawie do sucha. Osad rozpuszczano w 2—3 cm³ 2n HCl. Uzyskany roztwór studzono i dodawano kroplami 0,1n KMnO₄ do trwałego



8. Folia cynowa pobrana z talerza drewnianego: roztwór podstawowy — EDTA + NaCl, czułość — 1/50, tłumienie — 3, elektroda odniesienia — Hg dno (polarogram rejestrowano od potencjału -0,6 do -1,25 V)

8. Tin-foil sampled from a wooden plate: basic solution — EDTA + NaCl; sensitivity — 1/50; attenuation — 3; reference electrode — Hg dno (the polarogram was registered from -0.6 potential to -1.25 V)

¹¹ G. W. C. Milner, o. c., s. 270.

¹² M. Cyranowska, „Chemia Anal.”, 5, 1960, s. 851.

¹³ Stosując stężony kwas siarkowy oddziela się ołów wchodzący w skład stopu od cyny.

różowofioletowego zabarwienia, następnie gotowano kilka minut w celu usunięcia powstałego Cl_2 . Z kolei roztwór ponownie studzono i dodawano wersenian sodowy w takiej ilości, aby końcowe stężenie wynosiło 0,01 m. Dodawano także chlorek sodu lub amonu w ilościach odpowiadających stężeniu 2,7 m. Po wprowadzeniu tych składników roztwór zobojętniano wodorotlenkiem sodu wobec błękitu tymolowego (do barwy żółtej), następnie zakwaszono kwasem solnym do wyraźnego czerwonego zabarwienia. Po uzupełnieniu wodą do objętości 10 cm^3 i usunięciu tlenu azotem rejestrowano polarogram od potencjału $-0,6 \text{ V}$.

Fala cyny pojawiała się przy potencjale $-1,0 \text{ V}$ (il. 8).

Oznaczanie polarograficzne folii glinowej. Folie stapiano w tyglu platynowym lub porcelanowym z małą ilością węgla sodowego¹⁴.

Stop ekstrahowano wodą. Ekstrat zakwaszono kilkoma kroplami $2n \text{ HCl}$ i gotowano w celu rozłożenia węglanów.

Następnie roztwór chłodzono i przelewano do kolbki na 10 cm^3 . Do tego roztworu dodawano ściśle 2 cm^3 0,05% alkoholowego roztworu 8-hydroksychinoliny¹⁵ ($0,5 \text{ g}$ 8-hydroksychinoliny rozpuszcza się w 1 litrze 5% etanolu) oraz 5 cm^3 buforu amoniakalnego.

Rejestrowano polarogram od potencjału $-0,8 \text{ V}$ do $-1,6 \text{ V}$ ($\text{pH} = 10$, wartość potencjału półfali 8-hydroksychinoliny wynosi $-1,46 \text{ V}$ względem NEK) (il. 9).



9. Folia glinowa: roztwór podstawowy — $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, czułość — $1/20$, tłumienie — 3, elektroda odniesienia — Hg dno ; a — wzorcowa fala 8-hydroksychinoliny, b — wzorcowa fala 8-hydroksychinoliny (po dodaniu jonów Al^{+3} widoczne obniżenie wysokości tej fali)

9. Aluminium-foil: basic solution $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$; sensitivity $1/20$; attenuation — 3; reference electrode — Hg dno ; a — standard wave of 8-hydroxyquinoline; b — standard wave of 8-hydroxyquinoline (depression of the wave upon addition of Al^{+3} ions)

W oddzielnej kolbce miarowej na 10 cm^3 przygotowano ślepą próbę (ściśle 2 cm^3 0,05% alkoholowego roztworu 8-hydroksychinoliny oraz 5 cm^3 buforu amoniakalnego).

Z tego roztworu także rejestrowano polarogram. Porównując wysokość fali 8-hydroksychinoliny w ślepej próbce (fala wyższa) oraz w badanej próbce (fala niższa w wypadku obecności Al) identyfikowano glin.

¹⁴ Przez stapianie z węglanem sodowym uzyskuje się zadowalające oddzielenie glinu od co najmniej dziesięciokrotnego nadmiaru Ce, P, Bi, Ca, Co, Cu, Ni, Cd, Hg, Mo, Ag, Mn, Zr, Fe, Ti, natomiast nie osiąga się oddzielenia od Mg, Zn, Sn, V.

¹⁵ G. W. C. Milner, o. c., s. 523.

3. Wykonanie oznaczenia ilościowego folii „goldmetal”

Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do małej zlewki odmierzano pipetą 3 cm^3 wzorcowego roztworu mosiądzu, ($\text{Cu} - 63,87\%$, $\text{Zn} - 35,80\%$, $\text{Fe} - 0,06\%$, $\text{Pb} - 0,06\%$), następnie dodawano 2 cm^3 wzorcowego roztworu nadsiarczuanu amonu ($8 \text{ g}/\text{NH}_4/2 \text{ S}_2\text{O}_8 + 17 \text{ cm}^3$ 25—27% amoniaku cz. d. a. w 100 cm^3), 5 cm^3 elektrolitu podstawowego ($5,35 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ $7,3 \text{ cm}^3$ 25—27% amoniaku cz. d. a. + 0,002% roztworu Tritonu X-100 + $6,3 \text{ g Na}_2\text{SO}_3$ w 100 cm^3 roztworu). Całość mieszano i pozostawiano pod przykryciem na ok. 10 minut, aby zaszła całkowita redukcja nadsiarczuanu amonu i tlenu. Roztwór chłodzono do temperatury pokojowej ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Polarogram rejestrowano w zakresie od 0 do $-1,6 \text{ V}$. Fala miedzi wywołana jest redukcją jonów miedziowych do miedziawych i ma potencjał półfali $-0,48 \text{ V}$ względem NEK, a fala cyny ma potencjał półfali $-1,4 \text{ V}$ względem NEK.

Wykonanie analizy. Badaną folię w zlewce zalewano 2 cm^3 wzorcowego roztworu nadsiarczuanu amonu. Po całkowitym rozpuszczeniu folii roztwór przenoszono do kolbki o pojemności 10 cm^3 i dodawano 5 cm^3 elektrolitu podstawowego, następnie dopełniano do kreski wodą i pozostawiano na ok. 10 minut.

Oznaczenie prowadzono tak, jak przy otrzymywaniu krzywej wzorcowej.

Interpretacja wyników. Oznacza się stosunki prądów dyfuzyjnych cynku i miedzi dla obu przypadków. Jeśli dla analizowanej próbki stosunek wynosi R_x , to

$$R_x = \frac{i_d^{(z)}(Zn)}{i_d^{(z)}(Cu)}$$

Aby otrzymać stosunek wagowy R_w cynku do miedzi w analizowanej próbce, należy podzielić R_x przez odpowiednie stosunki prądów dyfuzyjnych dla wzorcowego roztworu mosiądzu i pomnożyć przez stosunek wagowy cynku do miedzi we wzorcowym roztworze mosiądzu.

Wówczas:

$$\% \text{Cu} = \frac{100}{1 + R_w}$$

Wyniki oznaczeń ilościowych różnych folii „goldmetal”. W badaniach oparto się na wzorcu stopu o składzie: $\text{Cu} - 63,87\%$, $\text{Zn} - 35,80\%$, $\text{Fe} - 0,06\%$ i $\text{Pb} - 0,06\%$ ¹⁶, oraz dwóch rodzajach folii „goldmetal” (oznaczonych dalej jako folie „a” i „b”) oraz próbce „goldmetal” pobranej z obiektu zabytkowego¹⁷.

Tabela. Wyniki analizy polarograficznej folii „goldmetal”

Symbol próbki	Średnia zawartość % Cu	Zawartość Zn	Liczba oznaczeń	Średnie odchylenie standardowe dla zawartości miedzi
a	89,04	reszta	2	0
b	86,53	reszta	2	0,0068
Próbka z obiektu	72,70	reszta	1	nie obliczono

¹⁶ Wzorcowy stop mosiądzu udostępnił dr Z. Orylski z Instytutu Chemi UMK.

¹⁷ Rzeźba gotycka polichromowana. Obiekt do konserwacji. Znajduje się w zbiorach Muzeum Okręgowego w Toruniu.

W tabeli podano średnie wyniki oraz liczbę oznaczeń. Ze względu na małą liczbę poszczególnych oznaczeń, wynikających z ograniczonej ilości masy analizowanej próbki, zastosowano do obliczeń statystycznych rozkład „t — Studenta”.

Obliczenie średniego standardowego odchylenia¹⁸ wykonano według wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} t_p(\varnothing)$$

gdzie:

$t_p(\varnothing)$ — argument funkcji t Studenta przy poziomie ufności p i stopniach swobody $\varnothing n-1$

Dla liczby oznaczeń n=2 przyjęto poziom ufności p=80

4. Badanie folii w zabytkowych obiektach

Pobieranie i przygotowywanie próbek do badań. Przy pobieraniu próbek do badań każdy obiekt zabytkowy należy traktować indywidualnie, nie ma recepty na prawidłowe wykonanie tej czynności. Istnieje jednak kilka zasad, których należy przestrzegać. Przed pobraniem próbki należy:

a) dokładnie obejrzeć obiekt (siatka spękań, uszkodzenia itp.) i na tej podstawie ustalić miejsce pobrania próbki;

b) wykonać zdjęcie obiektu przed pobraniem próbek;

c) na wykonanym zdjęciu oznaczyć dokładnie miejsca, z których pobrano próbki;

d) usunąć werniks — mechanicznie lub chemicznie. Mechaniczne usuwanie werniksu konieczne jest wówczas, gdy na folii srebrnej lub cynowej występuje werniks złocisty, którego spoiwem jest białko jajka.

Spoiwo to po pewnym czasie jest trudne do usunięcia metodami chemicznymi. Po usunięciu werniksu można powierzchnię folii zwilżyć rozcieńczonym alkoholem w celu spęcznienia pulmentu i łatwiejszego oddzielenia folii od podłoża;

e) pobrać próbkę folii możliwie bez pulmentu (bolus czerwony), który będzie przeszkadzał w toku analizy (zob. analiza folii złotej).

Próbkę folii, po usunięciu werniksu, pobieramy z obiektu za pomocą ostrego skalpela, obserwując miejsce pobierania pod lupą bądź mikroskopem stereoskopowym. Folię, na której leżą warstwy przemalowań trudno pobrać bezpośrednio, dlatego też pobieramy próbkę wielowarstwową (w sposób opisany wyżej). Próbkę unieruchomiamy płasko za pomocą „Duracrylu”¹⁹ na szkiełku przedmiotowym i skalpelem usuwamy warstwy leżące na folii. Dobrze jest też wykonać naszlif (pod kątem 45°) przekroju poprzecznego przez wszystkie warstwy malarские i zaprawę. Na takim przekroju określa się miejsce, w którym znajduje się folia i sposób w jaki została po-

łożona. Metoda kładzenia folii w pewnym stopniu może już zasugerować rodzaj użytej folii oraz pomóc w określeniu sposobu przygotowania jej do badań.

Z wypreparowanej i oczyszczonej mechanicznie folii dobrze jest dodatkowo jeszcze usunąć resztki zanieczyszczeń; pozostałości werniksu usuwamy zanurzając próbkę w kropli rozpuszczalnika organicznego²⁰.

Analiza polarograficzna próbek

A. Folia „goldmetal”

Obiekt zabytkowy — „Madonna”²¹, rzeźba gotycka, drewniana, polichromowana, na powierzchni znajdują się przemalowania. Badanie folii „goldmetal” wykonano według podanego w tekście opisu (il. 5).

B. Folia złota

Obiekt zabytkowy — kamienny kapitel w stylu manierystycznym²², w całości złożony. Badanie folii według opisu w tekście (il. 6).

C. Folia srebrna

Obiekt zabytkowy — płaskorzeźba gotycka z ołtarza z kościoła w miejscowości Lalkowy k. Stargardu Gdańskiego²³. Badanie folii srebrnej wykonano według opisu podanego w tekście (il. 7).

D. Folia cynowa

Obiekt zabytkowy — talerz drewniany, polichromowany²⁴, odnaleziony podczas prowadzenia prac wykopaliskowych, datowany na przełom XI i XII w. Badanie folii cynowej wykonano według opisu podanego w tekście (il. 8).

Wyniki uzyskane podczas badania folii pobranych z obiektów zabytkowych były identyczne z tymi, jakie otrzymano badając wzorce.

WNIOSKI

Wyniki otrzymane przy identyfikacji folii pobranych z zabytkowych obiektów w pełni potwierdziły przydatność metody analizy polarograficznej do prowadzenia tego typu badań.

Warunki analizy ustalone dla folii wzorcowych pozwalały na określenie rodzaju folii pobranej z obiektu.

Polarografia jest więc jeszcze jedną metodą, za pomocą której można badać folie metaliczne zarówno pod względem jakości, jak i ilości składników. Wyniki uzyskane przy badaniu tak różnych obiektów zabytkowych zachęcają do wykorzystania tej metody w praktyce²⁵.

mgr Maria Poksińska
mgr Sławomir Skibiński
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa
Toruń

¹⁸ Ze względu na konieczność zużycia dużej ilości folii „goldmetal” do wykonania klasycznej analizy ilościowej zwrócono się do mgra J. Rauchfleischa z Laboratorium Aparatury Unikalnej Instytutu Chemii UMK o wykonanie analizy rentgenowskiej folii „goldmetal” w celu porównania wyników ilościowej analizy polarograficznej z wynikami analizy rentgenowskiej. Analiza rentgenowska nie dała oczekiwanej odpowiedzi. Wobec braku możliwości porównania wyników inną metodą doświadczalną posłużono się metodą matematyczną, obliczając średnie odchylenie standardowe (zob. A. S t r z a ł k o w s k i, A. Ś l i ż y Ń s k i, *Matematyczne metody opracowania wyników pomiarów*, PWN, 1973, s. 194).

¹⁹ Producent SPOFA—DENTAL, Praha — Czechosłowacja.

²⁰ Do usunięcia szelaku stosuje się alkohole metylowy i etylowy. Chude werniksy terpentynowo-żywiczne usuwa się toluenem, ksylenem lub olejkami terpentynowym, natomiast tłuste werniksy najlepiej usuwać mieszaniną etanolu i ksylenu.

²¹ Próbkę pobrano z płaszcza „Madonny” (z przemalowań).

²² Próbkę pobrano bezpośrednio z obiektu, który poddawany był zabiegom konserwatorskim w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu. Obiekt przekazano do badań i konserwacji z Muzeum Okręgowego w Toruniu (nr inwent. S/667/MT).

²³ Próbkę do badań uzyskano z Pracowni Konserwacji Zabytków w Gdańsku, gdzie wykonywano konserwację obiektu.

²⁴ Obiekt przekazany do badań i konserwacji w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu.

²⁵ Autorzy dziękują doc. drowi Zb. Brochwiczowi z Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK i drowi M. Kuikowi z Instytutu Chemii UMK za cenne wskazówki udzielone podczas prowadzenia badań.

The first part of the paper presents a brief characteristics of both the employed research methods and the mode of interpretation of the results obtained in the polarogram. In the following parts, the general schemes are given of the examination of yellow foils (the gold one and "goldmetal"), the white foils (silver, aluminium, tin) and, also, the detailed methods of the analysis of the respective foils.

All the foils mentioned above were subject to a qualitative examination basing on model samples. The quantitative composition was ascertained but with regard to the so-called gold-metal foil, a standard alloy of known composition, two different gold-metal foils, and the gold-metal foil sample — taken from the historical object — having

been used for the purpose. The results of the quantitative analysis carried out were calculated according to the scheme given in the Table.

Now in the part dealing with research on the foil from the historical objects the mode of taking samples, and their preparation for polarographic analysis, are described. The assay of the samples was conducted in strict consonance with the description given in the experimental part of the paper. The results obtained in investigation of the foil taken from historical objects were identical with those of the analysis of model samples. Polarography is thus a method which may be successfully applied in the examination of gold-foil.

EWA CHARÓW

USUWANIE CZĘŚCI METALOWYCH Z DREWNIANYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH*

W praktyce konserwatorskiej często wykonywanym zabiegiem jest usuwanie elementów metalowych tkwiących w obiektach o wartości zabytkowej. Elementy te usuwa się bądź dlatego, że są wtórnym, wadliwym wzmocnieniem, bądź też ze względu na ich szkodliwe działanie — zarówno chemiczne, jak i fizyczne — na technologiczne warstwy obiektu.

Usuwanie elementów metalowych wykonujemy zazwyczaj za pomocą odpowiednich narzędzi, z zachowaniem wszelkich środków ostrożności w stosunku do obiektu. Nie zawsze jednak ta tradycyjna metoda mechaniczna w końcowym efekcie jest skuteczna. Niejednokrotnie konserwator zmuszony jest pozostawić fragmenty lub całe elementy metalowe w obiekcie zabytkowym ze względu na niemożność ich usunięcia, ponieważ działanie mechaniczne prowadzi do destrukcji obiektu. Praca sprowadza się wówczas do zabezpieczenia korodującej powierzchni metalu roztworem żywicy, tworzącej rodzaj powłoki izolacyjnej, która na pewien czas ogranicza zasięg szkodliwej działalności powierzchni utlenionych. Znacznie korzystniejsze byłoby oczywiście całkowite usunięcie metalowych części z obiektu. Jaka zatem metoda byłaby w tym wypadku najwłaściwsza?

Takie właśnie zagadnienie wystąpiło przy pierwszych zabiegach konserwatorskich w odniesieniu do dwóch gotyckich, drewnianych rzeźb polichromowanych, przedstawiających anioły trzymające świeczniki¹. Za pomocą rentgenogramów zlokalizowano grubość, kierunek przebiegu i zasięg głębokości poszczególnych elementów metalowych, będących wtórnym montażem części rzeźb (il. 1). Większość elementów metalowych pozostała w drewnie, nie dając się usunąć tradycyjną metodą mechaniczną. Stare, skorodowane gwoździe tkwiły tak mocno w drewnie, iż nie można było ich usunąć, chociaż

pozornie zabieg ten mógł wydawać się łatwy. Rdza, mocno już penetrująca w strukturę drewna otaczającego płaszczyzny części metalowych, stanowiła dodatkowe wzmocnienie ich osadzenia. Żadna z użytych metod mechanicznych, łącznie z nawiercaniem otworków wzdłuż linii przebiegu gwoździ, a następnie próba ich obluzowania, nie dawała oczekiwanych rezultatów, tym bardziej że zastosowanie większej siły było niemożliwe ze względu na bezpieczeństwo warstw malarskich, które, mimo zabezpieczenia, przy wstrząsach osypywały się.

W poszukiwaniu innego sposobu zwrócono się do Instytutu Maszyn i Sterowania Układów Elektroenergetycznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W rezultacie zastosowano następujące dwie metody: jedną — z użyciem elektrod, drugą — wykorzystującą działanie nagrzewnicy indukcyjnej.

Gwoździe mające dwa widoczne końce usunięto przy użyciu metody elektrodowej, jak również indukcyjnej. Natomiast części metalowe z widocznym tylko jednym zakończeniem usunięto stosując wyłącznie działanie nagrzewnicy indukcyjnej.

Obydwie metody w końcowym efekcie sprowadzają się do rozżarzenia elementu metalowego, a następnie szybkiego wyciągnięcia go. Gwóźdź rozżarzony do czerwoności zwiększa nieco swoją objętość, przy czym inna jest rozszerzalność cieplna masy gwoźdźca, a inna masy warstwy utlenionej. Wskutek tego następuje pęknięcie rdzy na jego powierzchni, zwłaszcza w momencie stygnięcia elementu metalowego. Nagrzany gwóźdź powoduje częściowe opalenie drewna wzdłuż płaszczyzny jego przebiegu, co z kolei obluzowuje go w drewnie, umożliwia wybicie, jak również wykruszenie się rdzy z powierzchni gwoźdźca i osypanie wraz z drewnem z dziur po gwoździach.

* Powyższe zagadnienie zostało opracowane jako jeden z problemów pracy dyplomowej, wykonanej w latach 1975—1976 w Katedrze Konserwacji Malowideł Tablicowych i Rzeźby Drewnianej Polichromowanej na Wydziale Konserwacji Dzieł Sztuki — ASP w Krakowie, pod kierunkiem doc. Zofii Medweckiej.

¹ Dwie figurki aniołów akolitów spełniających funkcję świeczników datowane na ok. 1470 r. (?), pochodzą prawdopodobnie z Wiśniowej koło Myślenic. Obecnie stanowią własność Muzeum Narodowego w Krakowie, Oddział Szolańskich, nr inw. 309730 A i B.