

# Anzelm Lewandowski, Mirosława Tomińska

---

## Mikrochromatograficzne oznaczanie ilościowe srebra i miedzi w obiektach zabytkowych

---

Ochrona Zabytków 16/1 (60), 17-20

---

1963

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

ANZELM LEWANDOWSKI  
MIROŚLAWA TOMIŃSKA

## MIKROCHROMATOGRAFICZNE OZNACZANIE ILOŚCIOWE SREBRA I MIEDZI W OBIEKTACH ZABYTKOWYCH

Skład chemiczny metalowych obiektów zabytkowych określany bywa w różny sposób, zależnie od stawianych wymagań i od wielkości próbki pobieranej do analizy. W przypadku korzystania z dowolnie wielkiej ilości materiału badanego, posługiwać się można jakąkolwiek metodą oznaczeń, przyjętą w analizie metali. Oznaczenie składników występujących w stopach w postaci nieznaczących domieszek, a więc dostępnych w małych ilościach, wymaga odrębnych metod, zależnych poza tym od natury składników głównych. Konieczność posługiwania się specjalnymi metodami analitycznymi zachodzi również podczas oznaczania składników głównych, jeśli dostępne są jedynie w ilościach miligramowych lub nawet tylko mikrogramowych. Takie ilości można oznaczyć z dostateczną dokładnością posługując się rozdzielczą chromatografią bibułową jako metodą analityczną. W pracy niniejszej opisany jest sposób postępowania, który zastosowano podczas chromatograficznej analizy kilku cennych zabytków srebrnych. Z obiektów tych pobrano tak minimalne ilości materiału do analizy, że nie wywołały dostrzegalnego ubytku.

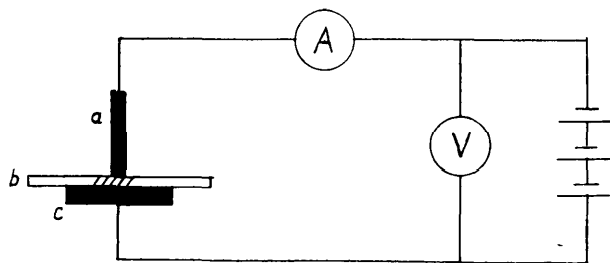
Obiekty poddane analizie chromatograficznej, a mianowicie trzy pateny, dwa kielichy mszalne oraz pióro pastorału<sup>1</sup>, znalezione zostały w podziemiach Katedry Poznańskiej i pochodzą z XII wieku. Kielichy i pióro pastorału są na tyle skorodowane, że pobranie próbki z powierzchni litego metalu, znajdującego się pod zniszczoną powierzchnią było niemożliwe bez, choćby minimalnego, uszkodzenia obiektów. W związku z tym oznaczono w nich jedynie zawartość srebra. W patenach oznaczono również miedź.

### POBIERANIE PRÓBEK

Jednym z założeń analizy było pobranie prób bez dostrzegalnego naruszenia obiektu. Założenie to zostało spełnione drogą anodowego utleniania ściśle określonej ilości metalu i równoczesnego przeniesienia produktu utlenienia na pasek bibuły chromatograficznej. W celu rozpuszczenia próbki posługiwano się urządzeniem, przedstawionym schematycznie na rys. 1.

<sup>1</sup> Obiekty znajdują się obecnie w Muzeum Narodowym w Poznaniu. Dzięki uprzejmości kierownic-

stwa Muzeum możliwe było pobranie próbek i dokonanie wspomnianej analizy.



W urządzeniu tym katodę (a) stanowi drut glinowy długości 35 mm i średnicy 1,2 mm. Anodą (c) jest badany obiekt metalowy, oczyszczony uprzednio w miejscu styku za pomocą alkoholu. Elektrody połączone są z ogniwem. W odpowiednich miejscach znajduje się woltomierz i mikroamperomierz. Między elektrodami znajduje się pasek bibuły chromatograficznej (b) (np. Whatman Nr 1) o wymiarach  $1,3 \times 16$  cm. Pasek zginano w odległości 2 cm od jednego z końców a w odległości 3,5 cm od tego samego końca zaznaczano ołówkiem punkt startowy. Następnie za pomocą mikropipety nakraplano na punkt startowy kilka mikrolitrów mieszaniny (1 : 1) 2n roztworu węglanu sodu oraz 2n roztworu azotanu sodu. Powstała wilgotna plamka miała średnicę 5 mm. Ważne jest nakraplanie zawsze tych samych objętości roztworu, gdyż różne objętości wywołują różnice w ilości rozpuszczonego metalu. Wilgotną plamkę stykano z wybranym miejscem badanego stopu i przyciskano płasko ściętym końcem katody. Wskutek zamknięcia obwodu elektrycznego rozpuszczała się odpowiednia ilość metalu i w postaci jonowej przenikała do bibuły. Czas rozpuszczania i zastosowane napięcie zależą od natury oznaczanego metalu. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że dla srebra i miedzi odpowiednie jest napięcie 6 V, zaś korzystny czas trwania rozpuszczania wynosi 30 sekund dla miedzi, a 60 sekund dla srebra. Rozpuszczanie nie powinno trwać krócej gdyż podczas kilku pierwszych sekund następuje dość znaczny spadek natężenia prądu. Podobnie jak próbki obiektu badanego rozpuszczano anodowo kilka stopów wzorcowych o zbliżonym i dokładnie znanym składzie. Stopy te włączano kolejno w opisanym urządzeniu w miejsce obiektu badanego, stosując oczywiście dla każdego stopu oddzielny pasek bibuły. Paski z naniesionymi próbkami suszono na powietrzu i następnie poddano procesowi chromatografowania.

Zadaniem procesu chromatograficznego jest rozdzielenie składników stopu na odrębne strefy oraz spowodowanie wzrostu stref do rozmiarów proporcjonalnych do ilości poszczególnych składników. Proces ten przeprowadzano w komorze chromatograficznej, którą stanowił szklany zbiornik akumulatorowy o wymiarach  $22 \text{ cm} \times 24 \text{ cm} \times 28 \text{ cm}$ . W odległości około 5 cm od górnej krawędzi zbiornika wsuwano między przeciwległe ściany dwie grube bagietki szklane, zaopatrzone na końcach w krótkie kawałki grubego węża gumowego (tzw. węża próżniowego). Na bagietkach umieszczano wąską płytkę szklaną, stanowiącą półeczkę dla zbiorniczka z rozpuszczalnikiem chromatograficznym. W celu nasycenia komory parami rozpuszczalnika stawiano na jej dnie parowniczkę lub kuwetkę fotograficzną, zawierającą ten sam rozpuszczalnik, który zawarty był w zbiorniczku na półce. Parowniczkę z rozpuszczalnikiem stawiano do komory godzinę przed rozpoczęciem chromatografowania i komorę przykrywano grubą płytą szklaną. Po tym czasie zawieszano przygotowane paski bibuły z próbkami na krawędzi zbiorniczka w ten sposób, by uprzednio zgięte końce zanurzone były w rozpuszczalniku na głębokość 1 cm oraz by reszta paska swobodnie zwisała. Dla uzyskania dobrych wyników chromatografowania badane próbki oraz wzorce równocześnie w tej samej komorze. Gdy czoło rozpuszczalnika, wessanego przez bibułę, zbliżało się na odległość 2 cm do drugiego końca pasków, zaznaczano ołówkiem przebytą drogę i paski wyjmowano z komory. Po wysuszeniu pasków uwidaczniano na nich za pomocą odpowiednich odczynników strefy składników stopów. Granicę stref obrysowywano dobrze zaostrozonym ołówkiem, ponieważ barwy ich w niektórych przypadkach mogą z biegiem czasu zaniknąć. Z kolei wymierzano powierzchnie stref przezroczystą kalką milimetrową i uzyskane wartości liczbowe nanoszono na układ współrzędnych. W układzie tym, na osi odciętych zaznaczano zawartość procentową metalu, zaś na osi rzędnych powierzchnie stref chromatograficznych. W oparciu o znany skład wzorców oraz odpowiadające im powierzchnie stref wykreślano linię wzorcową, a następnie, na

podstawie rozmiarów stref substancji badanych, znajdowano graficznie odpowiadającą im zawartość procentową składnika stopu.

Rozpuszczalnik używany do oznaczeń srebra składał się z 40% obj. butanolu, 30% obj. acetonu i 30% obj. amoniaku ( $d = 0,91$ ). Strefę srebra ( $R_f = 0,37$ ) uwidacziano drogą zanurzenia chromatogramu w 0,2 n kwasie solnym i naświetlenia lampą kwarcową lub w świetle słonecznym. W tych warunkach ukazywała się dobrze widoczna strefa barwy fioletowej.

Miedź oznaczano na chromatogramach używanych za pomocą rozpuszczalnika, złożonego z 50% obj. butanolu, 20% obj. acetonu i 30% obj. kwasu solnego ( $d = 1,19$ ). Strefę miedzi ( $R_f = 0,62$ ) uwidacziano za pomocą żelazocyjanku potasowego, który powodował wytrącenie się czerwonego osadu żelazocyjanku miedziowego. Warto tu zaznaczyć, że na tym samym chromatogramie można obok miedzi oznaczyć cynk, dla którego  $R_f$  posiada wartość 0,82.

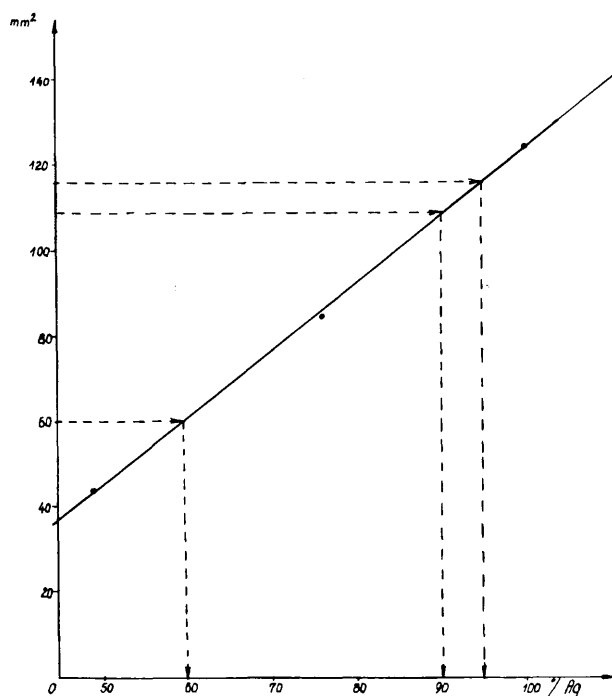
#### WYNIKI ANALIZ

Zawartość głównych składników w obiektach zabytkowych sprawdzono jedynie chromatograficznie. Dla celów porównawczych rozpuszczano i chromatografowano stopy wzorcowe o dokładnie znanym składzie. W tabeli 1 podano wyniki średnie z trzech chromatograficznych oznaczeń srebra.

Tabela 1  
Mikrochromatograficzne oznaczanie zawartości srebra w obiektach zabytkowych

L. p.	Stop	Pow. stref w mm <sup>2</sup>	% srebra
1	Wzorzec	44	49,0
2	Wzorzec	85	75,9
3	Wzorzec	125	100,0
4	Patena A	59	59
5	Patena B	60	60
6	Patena C	50	50
7	Kielich A	109	90
8	Kielich B	115	94
9	Pióro pastorała	116	95

Rysunek 2 ilustruje sposób graficznego oznaczania zawartości srebra w obiektach oznaczonych w tabeli 1 liczbami porządkowymi 5, 7, 9.



W tabeli 2 podano wyniki średnie z trzech oznaczeń miedzi w patenach.

Tabela 2  
Mikrochromatograficzne oznaczanie zawartości miedzi w obiektach zabytkowych

L. p.	Stop	Pow. stref w mm <sup>2</sup>	% miedzi
1	Wzorzec	74	51,0
2	Wzorzec	94	62,2
3	Wzorzec	105	69,1
4	Patena A	60	42
5	Patena B	54	38
6	Patena C	62	43

Z przedstawionych danych wynika, że kielichy i pióro pastorała składają się prawie wyłącznie ze srebra, zaś pateny stanowią stop srebra i znacznej ilości miedzi.

## DYSKUSJA

Zanim przystąpiono do analizy wymienionych na wstępie obiektów zabytkowych, dokonano już wcześniej w podobny sposób licznych analiz mosiądzów, stopów srebra z miedzią oraz innych stopów. Uzyskane wyniki skontrolowano metodami klasycznymi, dzięki czemu uzyskano pewność, że metoda opisana w niniejszej publikacji, daje rezultaty obarczone najwyżej błędem  $\pm 5\%$ . Stwierdzono, że w przypadku jednorodnej powierzchni stopu, miejsce pobrania próbki nie odgrywa żadnej roli. Znaczny wpływ na wyniki posiada stężenie i objętość elektrolitu, naniesionego na bibułę chromatograficzną, dalej, czas trwania rozpuszczania anodowego oraz sposób chromatografowania wzorców i prób badanych. Nie bez znaczenia jest stopień czystości butanolu i acetonu używanych do celów chromatograficznych.

Opisanym wyżej sposobem dokonywania oznaczeń można się posługiwać w różnych wa-

riantach. Wszystkie umożliwiają ustalenie zasadniczego składu chemicznego bez uszkodzenia obiektu. Dotyczy to nie tylko stopów srebra i miedzi, ale, jak wykazały doświadczenia, również stopów o innych składnikach głównych. Oznaczenie składników ubocznych jest możliwe, jeśli znajdą się na bibule chromatograficznej w ilości co najmniej 1 mikrograma. Mniejsze ilości wymagają specjalnych zabiegów, zależnych w wielkiej mierze od ilości i natury składników głównych. W przypadku składników głównych oznaczenie wymaga tak minimalnej ilości substancji obiektów, że nie ma przeszkód, by opisaną metodą dokonać oznaczeń składu tych wszystkich obiektów zabytkowych, których analizy zaniechano w obawie przed ich uszkodzeniem.

Anzelm Lewandowski  
Mirosława Tomińska  
Katedra Chemii Ogólnej  
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza  
Poznań

## DOSAGE MICROCHROMATOGRAPHIQUE DE L'ARGENT ET DU CUIVRE DANS LES OBJETS D'ART

Une méthode est décrite pour la séparation et le dosage des métaux en échantillons extrêmement petits dans les objets d'art. Pour l'analyse ne plus que microgrammes des alliages sont nécessaires et c'est pourquoi la prise des échantillons reste invisible.

L'alliage examiné a été dissolu par oxydation anodique à l'aide de l'appareil présenté à la figure 1 (a — cathode d'aluminium, b — papier chromatographique Whatman 1, c — alliage examiné). Le papier a été arrosé auprès de la cathode de 5 microlitres d'une mixture (1 : 1) des solutions (2 N) du carbonate et du nitrate de sodium. Après le passage du courant électrique (6 Volt, 60 secondes) et l'absorption des produits de l'électrolyse par le papier, ce dernier a été soumis au procédé chromatographique de la manière

"descendante". Ainsi plusieurs échantillons ont été pris et chromatographiés. Simultanément quelques chromatogrammes des alliages d'une composition exactement connue ont été préparés. Le solvant chromatographique dont on s'est servi pendant la détermination de l'argent fut une mixture de 40% (de volume) de butanol, 30% d'acétone et 30% d'ammoniac ( $d = 0,91$ ). Le solvant pour la détermination du cuivre été composé de 50% de butanol, 20% d'acétone et de 30% d'acide chlorhydrique ( $d = 1,19$ ). Les surfaces des zones formées pendant le partage chromatographique ont été visualisées et mesurées. Le contenu des participants de l'alliage examiné a été trouvé graphiquement par comparaison du chromatogramme de cet alliage avec ceux des alliages de la composition connue (fig. 2).