

Wioleta Oberta, Jadwiga W. Łukaszewicz

Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa,  
Wydział Sztuk Pięknych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika

## **Badania soli rozpuszczalnych w wodzie za pomocą strefowej elektroforezy kapilarnej**

### **1. Wprowadzenie**

Sole rozpuszczalne w wodzie zaliczane są do jednych z najgroźniejszych, Sale i najczęściej występujących czynników niszczących zabytki kamienne (fot. 1 i 2). Zagrożenie, jakie niesie ze sobą obecność w zabytkach kamiennych soli rozpuszczalnych w wodzie, wynika z ich złożonego mechanizmu działania na materię zabytkową. Działają one na drodze fizycznej, powodując mechaniczne uszkodzenia kamienia w wyniku krystalizacji i narastania kryształów soli w warstwach powierzchniowych zabytku, z czym wiąże się duże ciśnienie krystalizacyjne (tab. 1). Dodatkowo działanie to może być spotęgowane poprzez wielokrotne zmiany objętości kryształów soli pozostających w równowadze z wodą i parą wodną. Zjawisko to dotyczy głównie soli, które mogą krystalizować ze zmienną ilością wody, np.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pełne uwodnienie siarczanu sodu do  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  powoduje wzrost objętości kryształu o 400%<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> *Zabytki kamienne i metalowe, ich niszczenie i konserwacja profilaktyczna*, red. W. Domasłowski, Toruń 2011, s. 114.

Tabela 1. Ciśnienie krystalizacyjne dla wybranych soli<sup>2</sup>

| Rodzaj soli |  | Ciśnienie krystalizacyjne [MPa] dla |         |                       |         |
|-------------|--|-------------------------------------|---------|-----------------------|---------|
|             |  | C/C <sub>s</sub> = 2                |         | C/C <sub>s</sub> = 10 |         |
|             |  | w 273 K                             | w 323 K | w 273 K               | w 323 K |
| Anhydryt    | CaSO <sub>4</sub>                                    | 34                                  | 40      | 113                   | 134     |
| Gips        | CaSO <sub>4</sub> x 2H <sub>2</sub> O                | 28                                  | 34      | 95                    | 112     |
| Halit       | NaCl   | 56                                  | 66      | 187                   | 222     |
| Thenardyt   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 30                                  | 35      | 98                    | 116     |
| Mirabilit   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x 10H <sub>2</sub> O | 7                                   | 8       | 24                    | 28      |
| Epsomit     | MgSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O                | 11                                  | 13      | 35                    | 42      |

\* C/C<sub>s</sub> – stosunek stężenia soli w stanie przesylenia do stężenia soli w stanie nasycenia

W przypadku obecności soli ulegających hydrolizie, z czym wiąże się zmiana pH wody kapilarnej, uruchamiany jest mechanizm chemiczny niszczenia zabytków kamiennych.

Ponadto sole rozpuszczalne w wodzie silnie zwiększają higroskopijność podłoża (tab. 2), co z kolei ułatwia rozwój drobnoustrojów i korozję biologiczną<sup>3</sup>.

Tabela 2. Wpływ wybranych soli rozpuszczalnych w wodzie na higroskopijność wapienia Pińczów i piaskowca Żerkowice

| Kamień     | Higroskopijność [%] | Rodzaj soli                     | Zawartość soli [%] | Higroskopijność zasolonego kamienia [%] | Wzrost higroskopijności [%] |
|------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|---|-----------------------------|
| Wapień     | 0,51                | NaCl                            | 1,02               | 9,31                                    | 1725                        |
| Wapień     | 0,59                | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,17               | 8,49                                    | 1338                        |
| Piaskowiec | 0,70                | NaCl                            | 1,18               | 7,33                                    | 947                         |
| Piaskowiec | 0,30                | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,06               | 5,32                                    | 1673                        |

<sup>2</sup> *Odsalanie kamiennych obiektów zabytkowych (Metoda elektrodializy membranowej)*, S. Skibiński, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, Seria B – Tom LXXVII, Warszawa 1985, s. 9, cyt. za K.L. Gauri, *Deterioration of architectural structures and monuments*, Plenum Publishing Corporation 1980, s. 125–127.

<sup>3</sup> *Zabytki kamienne...*, s. 107

Biorąc powyższe pod uwagę, odsalanie zabytków kamiennych jest zabiegiem koniecznym i ważnym etapem prac konserwatorskich. Stąd ilościowa i jakościowa analiza soli jest niezbędna na etapie badań konserwatorskich stanu zachowania zabytków oraz celem monitorowania stopnia zasolenia podczas odsalaniem i po zakończeniu. Wykorzystywane są do tego celu różne metody badawcze. Jednakże wszystkie opierają się na analizie ekstraktu soli z materiału pobranego z zabytku. Do analizy ilościowej wykorzystywane są głównie metody: wagowa i konduktometryczna. Metoda wagowa jest stosunkowo czasochłonna i wymaga dużej ilości ekstraktu (min. 50 cm<sup>3</sup> ekstraktu otrzymanego poprzez zadanie 1–5g próbki 100 cm<sup>3</sup> wody)<sup>4</sup>. W metodzie konduktometrycznej, w której przy takim samym stosunku wody do próbki, używa się od 15 do 20 cm<sup>3</sup> ekstraktu<sup>5</sup>. W obu metodach analiza ilościowa uzupełniana jest analizą jakościową, którą prowadzi się zwykle metodą mikrokryskaloskopową lub kolorymetryczną z wykorzystaniem komercyjnych testów<sup>6</sup>. Metody te są jednak czasochłonne.

Techniki separacyjne takie jak chromatografia jonowa umożliwiają równoczesną analizę ilościową i jakościową ekstraktów, co stanowi ich przewagę nad metodami dotychczas stosowanymi: wagową i konduktometryczną. Chromatografia jonowa wymaga użycia niewielkiej ilości ekstraktu (ok. 1 cm<sup>3</sup>) i jest przy tym bardzo dokładna. Jej wadę stanowi niestety wysoka cena nie tylko samego urządzenia, ale i analiz<sup>7</sup>.

Alternatywną techniką separacyjną może okazać się elektroforeza kapilarna. Techniki elektroforetyczne umożliwiają analizę jakościową i ilościową jonów w wyniku ich rozdzielenia w cienkiej kapilarze. Istotą separacji jonów są różnice w ich prędkościach migracji wzdłuż kapilary pod wpływem stałego pola elektrycznego<sup>8</sup>. W niniejszej pracy badano przydatność tej metody w badaniach stopnia zasolenia materiałów porowatych. W prze-

---

<sup>4</sup> Ibidem, s. 97

<sup>5</sup> C. Bläuer Böhm, *Quantitative Salt Analysis In Conservation of Buildings*, „Restoration of Buildings and Monuments” 2005, 11 s. 409–418.

<sup>6</sup> *Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and Materials. Arc Laboratory Handbook. Salts*, E. Borelli, ICCROM, Rzym 1999, s. 3.

<sup>7</sup> Ibidem, s. 3.

<sup>8</sup> *Capillary Zone Electrophoresis*, F. Foret, L. Křivánková, P. Boček, VCH Weinheim Germany 1993, s. 1–5.

prorowadzonych eksperymentach wykorzystano jedną z kilku technik elektroforetycznych – Strefową Elektroforezę Kapilarną (CZE). W metodzie tej separacja jonów zachodzi w kapilarze w całości wypełnionej buforem (BGE – background electrolyte), o ściśle określonych właściwościach zoptymalizowanych w celu najlepszego rozdziału jonów.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Przygotowanie próbek

W badaniach wykorzystano porowate materiały budowlane różniące się budową mineralogiczną i strukturą porowatą.

Były to:

- współczesna cegła ceramiczna o całkowitej nasiąkliwości wagowej  $N = 17,40\%$ ,
- drobnoporowaty lekki wapień Pińczów o nasiąkliwości  $N = 13,76\%$ ,
- piaskowiec Żerkowice o  $N = 8,52\%$ .

Z podanych materiałów wycięto po trzy kształtki o wymiarach  $5 \times 2,5 \times 1$  cm (fot. 3).

Dwie próbki każdego z materiałów nasycono odpowiednio następującymi roztworami:

- R1 – 10% roztwór NaCl (cz.d.a. POCH, Polska)
- R2 – 12% roztwór NaF,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl, w stosunku w/w = 1:1:1,5:1:1,5 (cz.d.a. POCH, Polska).

Kształtki nasycono roztworami poprzez podciąganie kapilarne, a następnie w kąpeli. Bezpośrednio po nasyceniu, próbki suszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 378 K.

Trzecia kształtka każdego z materiałów została wykorzystana jako próbka wzorcowa do ekstrakcji części rozpuszczalnych z czystych materiałów.

## 2.2. Ekstrakcja soli

Z każdej z zasolonych próbek pobrano  $\frac{1}{4}$  część (zawsze z tej samej strony). Pobrany materiał zmielono w młynku i w całości przesiano przez sito o boku oczka kwadratowego równym 0,125 mm. Odważano następnie po 2,5 g każdego z przesianych materiałów i zadano wodą destylowaną w ilości 10 cm<sup>3</sup> wody na 1 g próbki. Powstałe zawiesiny wstrząsano przez godzinę we wstrząsarce mechanicznej, a następnie sączono przez ilościowe saszki twarde (typ 390, średnica 185 mm, gramatura 84 g/m<sup>2</sup>) do kolb miarowych o pojemności 100cm<sup>3</sup> i uzupełniano kolejno kolby do kreski. Równoległe prowadzono ekstrakcję dla czystych niezasolonych materiałów stanowiących tzw. ślepą próbę.

Dyskusję wyników przeprowadzono na podstawie teoretycznie obliczonej oraz rzeczywistej zawartości soli w próbkach będących przedmiotem badań.

Teoretyczną zawartość procentową soli rozpuszczalnych w wodzie ( $Z_t$ ) obliczono zgodnie z równaniem (1), w którym  $m_z$  oznacza masę próbki zasolonej [g],  $m_0$  – masę próbki przed zasoleniem [g], a  $m_n$  – masę próbki kamienia nasyconego roztworem soli lub mieszaniny soli [g],  $C_{\%}$  oznacza stężenie roztworu zasalającego [%].

$$Z_t = \frac{(m_n - m_0) \cdot C_{\%}}{m_z} \quad (1)$$

Rzeczywistą zawartość soli ( $Z_z$ ) oznaczono metodą wagową, korzystając ze wzoru (2), w którym  $Z_w$  to zawartość soli w próbce [% w/w],  $m_z$  – masa próbki kamienia zasolonego [g],  $m_0$  – masa próbki przed zasoleniem [g].

$$Z_z = \frac{(m_z - m_0)}{m_z} \cdot 100\% \quad (2)$$

### 2.3. Metoda konduktometryczna

W temperaturze 293 K oznaczono pH, a przewodnictwo właściwe w temp. 298 K za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego CPC-551 firmy Elmetron. Zawartość soli wyznaczono metodą konduktometryczną ( $Z_k$ ) i obliczono według wzoru (3), w którym  $\kappa$  oznacza przewodnictwo właściwe [mS/cm],  $p$  – przelicznik z jednostek przewodnictwa na jednostki masy, w tych badaniach równy  $p = 0,0586$ ,  $m_p$  – masę przesianej próbki pobranej do ekstrakcji [g]<sup>9</sup>.

$$Z_k = \frac{\kappa \cdot p}{m_p} \cdot 100\% \quad (3)$$

### 2.4. Analiza CZE

Analizę CZE prowadzono za pomocą urządzenia EA 102 (Villa Labeco Słowacja). Kationy  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oznaczano w roztworach kalibracyjnych o stężeniach 1 ppm, 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm oraz w badanych ekstraktach. Do analizy kationów użyto przygotowanego wcześniej elektrolitu bazowego (BGE) o składzie: 5 mM histydyna (HIS) + 1,25 mM kwas winowy (Tac) + 5 mM eter 18-korona-6 (18-CROWN-6) + 0,1% hydroksyetyloceluloza (HEC). Analizy wykonywano za pomocą kolumny analitycznej (160 mm) w dwóch krokach:

1 – czas: 80 s, natężenie prądu: 40  $\mu\text{A}$ ,

2 – czas: 150 s, natężenie prądu: 40  $\mu\text{A}$ , detektor konduktometryczny<sup>10</sup>.

W wyniku analizy otrzymywano wykresy, tzw. elektroferogramy. Przykładowy elektroferogram oznaczania kationów ilustruje rysunek 1. Każdorazowo badane ekstrakty rozcieńczano 10-krotnie w celu uzyskania najlepszego rozdzielania jonów.

---

<sup>9</sup> *Zabytki kamienne...*, s. 227–229.

<sup>10</sup> P. Błatny, F. Kvasnička, *Application of capillary isotachophoresis and capillary zone electrophoresis to the determination of inorganic ions in food and feed samples*, „J. Chromatogr.” 1999, A 834, s. 419–431.

Aniony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  oznaczano w roztworach kalibracyjnych o stężeniach 0,25 ppm, 0,5 ppm, 0,75 ppm, 1,0 ppm oraz w przygotowanych ekstraktach. Badania prowadzono za pomocą BGE o składzie: 7,5 mM kwas bursztynowy (SAC) + bistrispropan (BTP) + 0,1% metylohydroksyetyloceluloza (MHEC) + 7,5 % poli(winylopirolidon) (PVP) (BGE zakupiony w Villa Labeco, Słowacja), przyjmując następujące kroki:

1 – czas: 70 sekund (s), natężenie prądu: 40  $\mu\text{A}$ ,

2 – czas: 200 s, natężenie prądu: 40  $\mu\text{A}$ , detektor konduktometryczny<sup>11</sup>. Przykładowy elektroferogram analizy anionów przedstawia rysunek 2. Ekstrakty rozcieńczano do tej analizy 100-krotnie, a w przypadku cegły zasolonej roztworem R1 nawet 200-krotnie.

Zawartość soli w metodzie CZE ( $Z_J$ ) wyznaczono poprzez zsumowanie zawartości procentowych poszczególnych jonów w badanej próbce. Zawartość procentową jonów w próbce ( $J_{\%}$ ) obliczono ze wzoru (4), w którym  $C_J$  – stężenie jonu w ekstrakcie [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ , ppm],  $m_p$  – masa naważki pobranej do ekstrakcji [mg],  $V$  – objętość ekstraktu [ $\text{dm}^3$ ].

$$J_{\%} = \frac{C_J \cdot V}{m_p} \cdot 100\% \quad (4)$$

## 2.5. Testy kolorymetryczne

Testy kolorymetryczne (Merck) typu aquamerck wykonano zgodnie z instrukcjami producenta dla badanych ekstraktów w celu oznaczenia następujących jonów:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Z powodu braku odpowiednich testów nie udało się oznaczyć stężenia jonów sodu, potasu, fluorkowych i fosforanowych (V).

---

<sup>11</sup> D. Kaniansky, M. Masár, J. Marák, R. Bodor, *Capillary electrophoresis of inorganic anions*, „J. Chromatogr. A” 1999, 834, s. 133–178.

### 3. Dyskusja wyników

W tabeli 3 podano wyniki ilościowej analizy soli metodą konduktometryczną i elektroforetyczną. Zawartość soli w próbkach wyznaczoną obiema metodami porównano z zawartością teoretyczną oraz określoną wagowo.

Tabela 3. Zawartość soli wyznaczona różnymi metodami w próbkach cegły, piaskowca i wapienia

| Rodzaj Materiału | Roztwór Zasalający | N [%] | $\kappa$ [mS/cm] | pH   | $Z_l$ [%] | $Z_{rz}$ [%] | $Z_k$ [%] | $Z_e$ [%] |
|------------------|--------------------|-------|------------------|------|-----------|--------------|-----------|-----------|
| Cegła            | R1                 | 18,01 | 1,102            | 6,39 | 1,80      | 1,57         | 2,51      | 2,17      |
| Cegła            | R2                 | 16,83 | 0,737            | 6,62 | 2,02      | 2,02         | 1,74      | 1,81      |
| Cegła            | -                  | -     | 0,031            | 6,70 | -         | -            | 0,07      | 0,04      |
| Piaskowiec       | R1                 | 7,81  | 0,421            | 6,78 | 0,78      | 0,61         | 0,92      | 0,83      |
| Piaskowiec       | R2                 | 9,23  | 0,457            | 6,92 | 1,11      | 1,05         | 1,00      | 1,26      |
| Piaskowiec       | -                  | -     | 0,028            | 6,50 | -         | -            | 0,07      | 0,05      |
| Wapień           | R1                 | 13,42 | 0,912            | 6,37 | 1,34      | 0,99         | 2,04      | 1,77      |
| Wapień           | R2                 | 14,10 | 0,789            | 7,13 | 1,69      | 1,47         | 1,75      | 1,70      |
| Wapień           | -                  | -     | 0,045            | 6,91 | -         | -            | 0,10      | 0,05      |

Badając przyrost masy próbek po ich nasyceniu roztworami soli oraz po wysuszeniu do stałej masy, uzyskano rzeczywisty stopień zasolenia, którego wartość uzależniona jest od rodzaju materiału i stężenia roztworu zasalającego. Zawartość rzeczywista soli  $Z_{rz}$  w badanych materiałach zasolonych roztworami R1 i R2 wyniosła odpowiednio: dla cegieł 1,57% i 2,02%, dla piaskowców 0,61% i 1,05% oraz dla wapieni 0,99% i 1,47%. Analizując przedstawione wyniki, stwierdzono, że wartości  $Z_{rz}$  dla wszystkich próbek zasolonych roztworem NaCl są nieco niższe niż obliczone wartości  $Z_r$ . Ponadto wartości rzeczywistego stopnia zasolenia otrzymane w badaniach próbek zasalanych roztworem R2 wykazują większą korelację z wartościami teoretycznymi.

W wyniku przeprowadzonej ekstrakcji badanych materiałów otrzymano klarowne roztwory. Metodą konduktometryczną oznaczono stopień zasolenia.



lenia  $Z_k$  materiałów porowatych, który wynosił: 2,51% i 1,74% w ceglach, 0,92% i 1,00% w piaskowcach oraz 2,04% i 1,75% w wapieniach, odpowiednio dla roztworu R1 i R2. W ramach projektu zbadano zawartość substancji rozpuszczalnych w próbkach wzorcowych (niezasalanych). Niestety próbki te zawierały niewielkie ilości soli rozpuszczalnych w wodzie. Odpowiednio: równy dla piaskowca i cegły 0,07%, dla wapienia 0,10%. Ponieważ przewodnictwo elektrolityczne jest wartością addytywną, wyniki uzyskane z pomiarów przewodnictwa dla próbek zasolonych pomniejszono o wartości uzyskane dla materiałów niezasolonych. Analizując otrzymane wyniki, stwierdzono, że wartości  $Z_k$  i  $Z_e$  wyznaczone dla piaskowca i cegły zasolonych roztworem R2 są nieco niższe niż wartości rzeczywiste  $Z_{rz}$ . W pozostałych próbkach zawartość rzeczywista soli jest niższa od zawartości uzyskanej metodą konduktometryczną i elektroforetyczną.

Analiza CZE ekstraktów pozwoliła na uzyskanie następujących zawartości soli: w ceglach – 2,17% (dla roztworu R1) i 1,81% (dla roztworu R2), w piaskowcach – 0,83% (R1) i 1,26% (R2), w wapieniach – 1,77% (R1) i 1,70% (R2). Stopień zasolenia oznaczony metodą CZE przyjmuje wartości zbliżone do wartości wyznaczonych metodą konduktometryczną. Najlepszą korelację wyników otrzymano dla wapienia i cegły zasolonych roztworem R2, najgorszą dla wapienia i cegły zasolonych roztworem R1. Należy tu zwrócić uwagę na wielokrotne (nawet 200-krotne dla cegły zasolonej R1) rozcieńczanie ekstraktów do analizy CZE, co mogło spowodować pojawienie takich różnic. Wielokrotne rozcieńczanie ekstraktu może wpłynąć na dokładność pomiaru. Stąd należy podjąć badania nad nową metodyką ekstrakcji soli, dostosowaną do warunków analizy elektroforezy kapilarnej.

W celu porównania metody elektroforezy kapilarnej i kolorymetrycznej w tabelach 4 i 5 podano zawartość tych jonów, które wprowadzono do materiałów porowatych wyznaczone obiema metodami.

W wyniku analizy rezultatów uzyskanych metodą elektroforetyczną i kolorymetryczną stwierdzono iż:

- Pełne porównanie wyników nie jest możliwe ze względu na brak odpowiednich testów kolorymetrycznych na obecność m.in. jonów:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Pomimo że metoda kolorymetryczna jest metodą szacunkową dla jonów, dla których są dostępne testy uzyskano dobrą korelację obu metod.

Tabela 4. Zestawienie wyników analizy jakościowej i ilościowej ekstraktów z próbek zasolonych roztworem R1

| Zawartość                                | Oznaczany jon   | Cegła  |        | Piaskowiec |        | Wapień |        |
|--|-----------------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|
|  |                 | CZE    | KOL    | CZE        | KOL    | CZE    | KOL    |
| Jonów w ekstrakcie [mg/dm <sup>3</sup> ] | Na <sup>+</sup> | 189,90 | *      | 85,60      | *      | 178,20 | *      |
|  | Cl <sup>-</sup> | 207,50 | 240,00 | 116,80     | 110,00 | 180,60 | 310,00 |
| Jonów w próbce [%]                       | Na <sup>+</sup> | 0,76   | *      | 0,34       | *      | 0,71   | *      |
|  | Cl <sup>-</sup> | 0,83   | 0,96   | 0,47       | 0,44   | 0,72   | 1,24   |

\* brak odpowiedniego testu kolorymetrycznego,

CZE – wyniki badań metodą strefowej elektroforezy kapilarnej,

KOL – wyniki badań testami kolorymetrycznymi.

Tabela 5. Zestawienie wyników analizy jakościowej i ilościowej ekstraktów z próbek zasolonych roztworem R2

| Zawartość                                | Oznaczany jon                 | Cegła  |       | Piaskowiec |       | Wapień |       |
|--|-------------------------------|--------|-------|------------|-------|--------|-------|
|  |                               | CZE    | KOL   | CZE        | KOL   | CZE    | KOL   |
| Jonów w ekstrakcie [mg/dm <sup>3</sup> ] | Na <sup>+</sup>               | 154,07 | *     | 101,80     | *     | 164,80 | *     |
|  | K <sup>+</sup>                | 32,10  | *     | 23,54      | *     | 45,06  | *     |
|  | Cl <sup>-</sup>               | 60,10  | 60,00 | 52,69      | 50,00 | 69,77  | 70,00 |
|  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 64,70  | 60,00 | 47,87      | 35,00 | 62,39  | 60,00 |
|  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 62,70  | 70,00 | 53,61      | 30,00 | 72,46  | 80,00 |
|  | F <sup>-</sup>                | 23,00  | *     | 18,19      | *     | 18,56  | *     |
|  | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 28,60  | *     | 25,06      | *     | 0,00   | *     |
| Jonów w próbce [%]                       | Na <sup>+</sup>               | 0,66   | *     | 0,41       | *     | 0,66   | *     |
|  | K <sup>+</sup>                | 0,14   | *     | 0,09       | *     | 0,18   | *     |
|  | Cl <sup>-</sup>               | 0,26   | 0,26  | 0,21       | 0,20  | 0,28   | 0,28  |
|  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0,28   | 0,26  | 0,19       | 0,14  | 0,25   | 0,24  |
|  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0,27   | 0,30  | 0,21       | 0,12  | 0,29   | 0,32  |
|  | F <sup>-</sup>                | 0,10   | *     | 0,07       | *     | 0,07   | *     |
|  | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0,12   | *     | 0,10       | *     | -      | *     |

\* brak odpowiedniego testu kolorymetrycznego,

CZE – wyniki badań metodą strefowej elektroforezy kapilarnej,

KOL – wyniki badań testami kolorymetrycznymi.

Oznaczone metodą CZE stężenie jonów w ekstraktach przeliczono na ich zawartość (mg) w próbce poddanej ekstrakcji. Wyniki obliczeń porów-

nano z teoretyczną zawartością jonów. Zestawienie porównywanych zawartości jonów zawierają tabele 4 i 5.

Tabela 4. Zestawienie teoretycznych i otrzymanych doświadczalnie zawartości poszczególnych jonów w próbkach zasolonych roztworem R1

| NaCl (R1)                                 |                 | Cegła | piaskowiec | Wapień |
|---|-----------------|-------|------------|--------|
| Teoretyczna zawartość jonów w próbce [mg] | Na <sup>+</sup> | 17,4  | 7,6        | 13,0   |
|   | Cl <sup>-</sup> | 26,8  | 11,8       | 20,1   |
| Rzeczywista zawartość jonów w próbce [mg] | Na <sup>+</sup> | 18,9  | 8,5        | 17,8   |
|   | Cl <sup>-</sup> | 20,7  | 11,7       | 18,1   |

Tabela 5. Zestawienie teoretycznych i otrzymanych doświadczalnie zawartości poszczególnych jonów w próbkach zasolonych roztworem R2

| Mieszanina (R2)                           |                               | Cegła | Piaskowiec | Wapień |
|---|-------------------------------|-------|------------|--------|
| Teoretyczna zawartość jonów w próbce [mg] | Na <sup>+</sup>               | 14,5  | 8,6        | 13,0   |
|   | K <sup>+</sup>                | 4,5   | 2,6        | 4,0    |
|   | Cl <sup>-</sup>               | 7,0   | 4,2        | 6,3    |
|   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 5,2   | 3,1        | 4,7    |
|   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 7,1   | 4,2        | 6,4    |
|   | F <sup>-</sup>                | 3,5   | 2,1        | 3,1    |
|   | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 4,5   | 2,6        | 4,0    |
| Rzeczywista zawartość jonów w próbce [mg] | Na <sup>+</sup>               | 15,4  | 10,2       | 17,0   |
|   | K <sup>+</sup>                | 3,2   | 2,4        | 4,4    |
|   | Cl <sup>-</sup>               | 6,0   | 5,3        | 7,0    |
|   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 6,5   | 4,8        | 6,2    |
|   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 6,3   | 5,4        | 7,2    |
|   | F <sup>-</sup>                | 2,3   | 1,8        | 1,9    |
|   | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 2,9   | 2,5        | 0,0    |

Zawartości jonów wyznaczonych metodą CZE porównano z zawartościami wyznaczonymi teoretycznie. Najbardziej zbliżone wyniki uzyskano dla piaskowca zasolonego roztworem R1. W elektroforegramie próbki wapienia zasolonego mieszaniną R2 nie odnotowano sygnału od jonu fosforanowego (V). Na tym etapie badań nie można ustalić przyczyny tego zjawiska, będzie ono tematem dalszych badań.

We wszystkich próbkach odnotowano nieco większe zawartości jonów sodowych względem wartości teoretycznych, a największe odchylenie tych wartości obserwuje się w przypadku wapieni. W materiałach zasolonych mieszaniną R2 uzyskano również nieznacznie wyższe stężenia jonów siarczanowych (VI) niż obliczone. Wszystkie te rozbieżności mogą być efektem wzajemnych oddziaływań jonów (zwłaszcza w mieszaninach) oraz ich oddziaływania z materiałem porowatym. W ogólnym zarysie, biorąc pod uwagę porównanie otrzymanych doświadczalnie wyników dwiema metodami (tj. elektroforetyczną i kolorymetryczną), można mówić o zgodnych wynikach badań.

## 4. Podsumowanie

Zastosowanie elektroforezy kapilarnej w badaniach soli rozpuszczalnych w wodzie stanowi ciekawą alternatywę dla metod tradycyjnych. W czasie jednego pomiaru uzyskuje się zarówno ilościowy, jak i jakościowy skład badanych ekstraktów, co stanowi przewagę nad czasochłonnymi metodami: konduktometryczną i kolorymetryczną. Jednakże ta ostatnia w obszarze dostępnych dla danych jonów testów jest metodą godną polecenia, gdyż uzyskane wyniki mają bardzo dobrą korelację z wynikami uzyskanymi metodą strefowej elektroforezy kapilarnej. Możliwość użycia wielu różnych roztworów buforowych pozwala na oznaczanie szerokiej gamy jonów (np. metale ciężkie), a wysoka czułość metody pozwala na oznaczanie nawet śladowych ich ilości, co przy użyciu testów kolorymetrycznych jest niewykonalne.

W metodzie CZE objętość potrzebnego do analizy ekstraktu waha się w granicach od kilkudziesięciu do kilkuset mikrolitrów. Użycie tak niewielkiej ilości ekstraktu otwiera możliwości zastosowania elektroforezy w badaniach niewielkich próbek lub specyficznych obiektów, czy też monitorowanie procesu odsalania zabytków.

Podsumowując, metoda elektroforetyczna jest stosunkowo tania, pozwala na szybką analizę i daje wiarygodne i dokładne wyniki. Zastosowanie tej metody w połączeniu z metodą konduktometryczną stanowi szybkie i precyzyjne rozwiązanie w badaniach stopnia zasolenia obiektów zabytkowych. Metoda konduktometryczna pozwala na wstępne szacowanie stopnia

zasolenia obiektu i ocenę konieczności dalszej analizy jakościowej i ilościowej za pomocą technik elektroforetycznych.

## Summary

### **Research water-soluble salts by zonal capillary electrophoresis**

The water soluble salts influence on the monuments state of preservation remains a major and still open subject of conservation. The scientific conferences dedicated to the damages in buildings and sculptures under the influence of salts only confirm the importance of this subject.

The stone monument state of preservation depends on the amount of the water soluble salts as well as on the salt type either. Thus the important scientific aim is a development of a precise but simple methods for quantitative and qualitative analysis of water soluble salts present in historical objects.

The aim of this paper was a trial for evaluation of capillary zone electrophoresis application in conservation analysis of construction materials salinity.

The research was conducted with the analysis of the salted samples of Pińczów limestone, Żerkowice sandstone and modern ceramic brick.



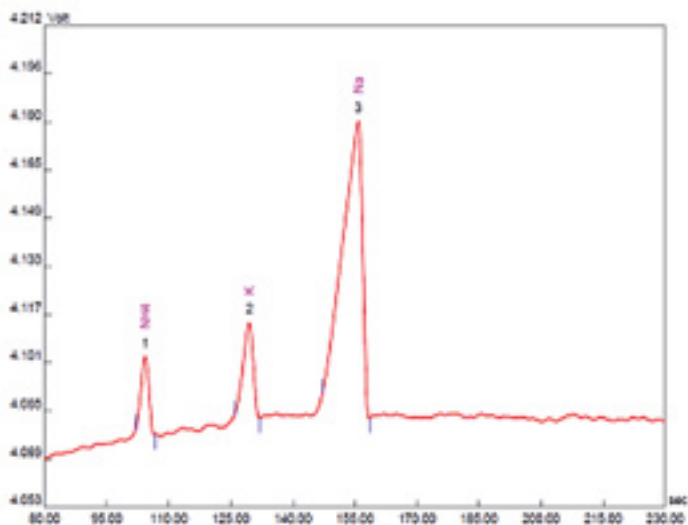
Fot. 1. Wykwity solne na murze ceglany. (fot. K. Witkowska)



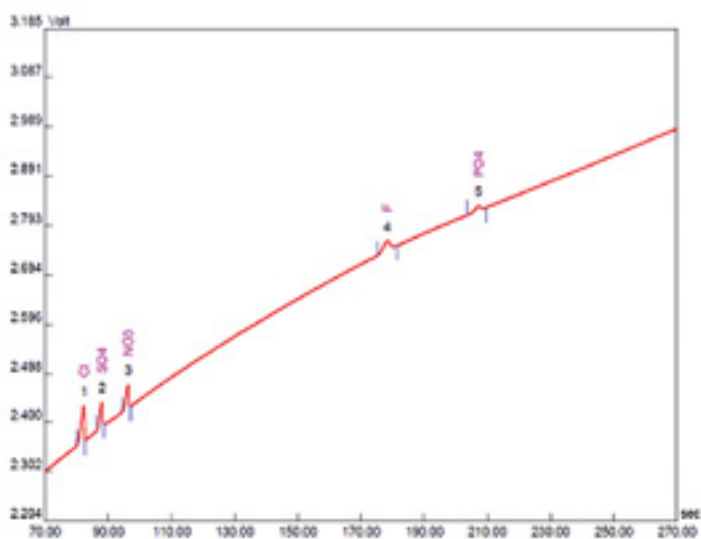
Fot. 2. Silna dezintegracja muru ceglany w wyniku działania soli (fot. K. Witkowska)



Fot. 3. Przykładowe kształtki wycięte z materiałów porowatych o wymiarach 5 x 2,5 x 1 cm, kolejno wapień, piaskowiec i cegła (fot. W. Oberta)



Rys. 1. Elektroferogram ekstraktu z piaskowca zasolonego roztworem R2 – analiza kationów



Rysunek 2 Elektroferogram ekstraktu z piaskowca zasolonego roztworem R2 – analiza anionów.