

Vier Methoden zur Messung von Chloriden bei der Natriumsulfitentsalzung im Vergleich

Autor(en): **Weigand, Angela / Klopff, Sarah**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archäologie Bern : Jahrbuch des Archäologischen Dienstes des Kantons Bern = Archéologie bernoise : annuaire du Service archéologique du canton de Berne**

Band (Jahr): - **(2012)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-726624>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Vier Methoden zur Messung von Chloriden bei der Natriumsulfitentsalzung im Vergleich

Angela Weigand und Sarah Klopff

1. Einleitung

Archäologische Funde erhalten sich im Boden, da sie dort vor schädlichen Umwelteinflüssen wie Sauerstoff oder UV-Strahlung geschützt sind. Durch die Ausgrabung geht dieser Schutz verloren und die Objekte sind je nach Material einem mehr oder weniger raschen Zerfall ausgesetzt. Während Objekte aus Keramik oder Stein in der Regel unproblematisch sind, sind archäologische Eisenfunde nach der Ausgrabung gefährdet. Diese nehmen im Boden Salze auf, die zusammen mit Sauerstoff und der Luftfeuchte reagieren und im Innern des Objekts auskristallisieren. Dies führt dazu, dass sich kurz nach der Grabung im Objekt Risse und Spalten bilden und Teile des Objekts absprengen. Die Entfernung von Salzen und insbesondere von Chloriden in archäologischem Eisen stellt daher eine wichtige Massnahme zur Erhaltung dieser Objekte dar.

Eine weit verbreitete Methode zur Entfernung von Chloriden ist die Entsalzung im Natriumsulfitbad, die 1975 von North und Pearson erstmals für Eisenfunde aus dem Meeresgrund entwickelt und später von Rinuy und Schweizer auf archäologische Eisenfunde übertragen wurde.¹

Ob die Salze erfolgreich aus den Objekten ausgewaschen werden, wird mit einer Messung des Chloridgehalts in der Badlösung ermittelt. Es stehen dazu zahlreiche Verfahren zur Verfügung, die sich in der Art der Messung und in der Genauigkeit des Ergebnisses erheblich unterscheiden.

Im Archäologischen Dienst des Kantons Bern (ADB) wurden im Rahmen einer studentischen Arbeit an der Fachhochschule Erfurt,

Fachrichtung Konservierung und Restaurierung, verschiedene Methoden zur Messung von Chloriden im Natriumsulfitbad untersucht und miteinander verglichen. Anschließend wurde das vom ADB verwendete Verfahren bewertet.

Es wurden vier Methoden gewählt und in einer Testreihe deren Funktionsweise, Messgenauigkeit, Handhabbarkeit und der Aufwand bei der Vorbereitung der Proben untersucht und beurteilt.

2. Wahl der Chloridmessmethoden

Für die Untersuchung kamen vier quantitative Messverfahren zur Anwendung: die Titration, die Kolorimetrie, die Potentiometrie und die Chromatographie. Mit Ausnahme der Kolorimetrie handelt es sich dabei um die am häufigsten in der Literatur erwähnten und wohl auch in der Praxis am meisten angewendeten Messmethoden. Ein kolorimetrischer Schnelltest sollte bei den Versuchen zeigen, ob dieses Verfahren für die Bestimmung der Chloridkonzentration im Natriumsulfitbad geeignet ist und als schnelle und einfache Alternative zu den anderen drei Messmethoden gelten kann.

3. Aufbau der Testreihe

Die Testreihe sollte möglichst eindeutige und überprüfbare Ergebnisse liefern. Es erschien daher nicht sinnvoll, die Lösung eines echten Entsalzungsbad für die Messung zu verwenden, da die Konzentration

¹ North/Pearson 1975, 1–14.
Rinuy/Schweitzer 1981,
29–41.

Abb. 1: Angesetzte Testbäder für die Chloridmessungen.



der Chloride in diesem Fall unbekannt wäre. Um die Ergebnisse der Messmethoden auf ihre Richtigkeit und Genauigkeit unter gleichen Bedingungen überprüfen zu können, wurden mehrere Natriumsulfitlösungen angesetzt und die Chloride anstatt über archäologische Eisenobjekte in Form einer Standardlösung in bestimmten Konzentrationen dazugegeben.

Für die Natriumsulfitbäder sollten dabei zwei unterschiedliche Konzentrationen eingesetzt werden: die ursprünglich von North und Pearson² entwickelte Badlösung mit 0,5 mol/l Natriumhydroxid (NaOH) (entspricht 20 g/l) und 0,5 mol/l Natriumsulfit (Na₂SO₃) (entspricht 63 g/l) und eine verdünnte Variante mit nur 0,1 mol/l NaOH (4 g/l) und 0,05 mol/l Na₂SO₃ (6,3 g/l), die Schmidt-Ott und Oswald vorgeschlagen haben.³ Die Lösung nach North und Pearson wird im Folgenden als Standardlösung und die Konzentration nach Schmidt-Ott als verdünnte Lösung bezeichnet (Abb. 1).

Die Chloridkonzentration wurde auf die drei Werte 10 mg/l, 30 mg/l und 100 mg/l festgelegt. In diesem Rahmen bewegten sich üblicherweise die Chloridkonzentrationen der Entzsalzungsbäder beim ADB. Entsprechend dieser Chloridkonzentrationen wurden für die Standard- und die verdünnte Lösung drei Bäder mit einem Volumen von 500 ml angesetzt.

Um die Ergebnisse dieser simulierten Entzsalzung mit der eigentlichen Praxis zu vergleichen, wurde zusätzlich eine richtige Entzsalzung mit archäologischen Eisennägeln gestartet.

4. Durchführung der Testreihe

Es wurden jeweils drei Messungen durchgeführt, um die Messgenauigkeit der einzelnen Methoden zu ermitteln. Auf diese Weise konnten mögliche Messfehler erkannt werden.

Damit eine Messung überhaupt vorgenommen werden konnte, mussten die Proben entsprechend aufbereitet werden, da das Natriumsulfitbad einige Schwierigkeiten birgt. Zum einen ist das Bad mit einem pH-Wert von 14 zu alkalisch für eine erfolgreiche Messung und zum anderen können die sich im Bad befindlichen freien Sulfid- und Sulfationen zu erheblichen Störungen führen. So überlagern die Signale dieser beiden Ionen das Chlorid-signal bei der Messung mit der Ionenchromatographie und die bei der Titration eingesetzten Indikatoren können durch das Sulfition reduziert und damit zerstört werden.⁴

4.1 Titration mit dem Testkit «Aquamerck»

Für die Titration der Probelösungen wurde der Chlorid-Test Aquamerck® der Firma Merck⁵ gewählt, der im ADB eingesetzt wird. Er ist eigentlich für die Chloridmessung in neutralen Gewässern vorgesehen und enthält die Reagenzien 1,5-Diphenylcarbazon (Indikator), Salpetersäure und Quecksilber(II)nitrat (Abb. 2).

Bei der Messung reagieren die zu bestimmenden Chloridionen mit dem zutitrierten Quecksilber(II)nitrat in salpetersaurer Lösung zu nahezu unlöslichem Quecksilber(II)chlorid. Wenn alle Chloride gebunden sind, reagieren die überschüssigen Quecksilber(II)ionen mit dem der Probe zugesetzten Indikator. Hier handelt es sich um 1,5-Diphenylcarbazon, das mit den überschüssigen Quecksilber(II)ionen zu violetten Komplexverbindungen reagiert.⁶

Für die Messung müssen die Proben vorbereitet werden, wobei der pH-Wert zunächst auf einen Wert zwischen 1 und 12 durch die Zugabe von Salpetersäure (1 mol/l) eingestellt wird. Anschliessend werden störende Sulfid-/Sulfationen durch die Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid ausgeschaltet.⁷

Bei der Messung wurde zuerst der Indikator zur Probe und anschliessend Salpetersäure hinzugegeben, was zu unterschiedlichen Farb-

2 North/Pearson 1975, 1–14.

3 Schmidt-Ott/Oswald 2006, 126–134.

4 Schmidt-Ott/Oswald 2006, 128.

5 Chlorid-Test, Aquamerck, titrimetrisch mit Titripipette, Artikel-Nr. 111106.

6 Hartmann 1986. Beipackzettel zum Chloridtest Aquamerck der Fa. Merck.

7 Die Modifikation der Proben wurde gemäss der im Testkit enthaltenen Anleitung durchgeführt.

reaktionen führen sollte. Die Titration mit Quecksilbernitrat erfolgte daraufhin mit einer beiliegenden Titrierpipette, bei der die Chloridkonzentration mit Hilfe von Mengenmarkierungen abgelesen werden kann. Das Ende der Titration wird durch einen Farbumschlag von gelb nach violett angezeigt.

Ergebnisse

Bei der ersten Messung traten Probleme bei den Badlösungen mit einer Chloridkonzentration von 10 mg/l auf. Sowohl bei der Standardlösung als auch bei der verdünnten Lösung konnte trotz der Probenaufbereitung keine Titration durchgeführt werden, da kein Farbumschlag zu violett stattfand. Dies war möglicherweise auf eine Störung durch Sulfitionen zurückzuführen, die den Indikator für die Titration reduzieren und damit zerstören können.⁸

Aus diesem Grund wurde bei beiden Badlösungen die zugegebene Menge an Wasserstoffperoxid erhöht, um die störenden Sulfitionen zu oxidieren.⁹ Dies führte zu einem erfolgreichen Messergebnis.

Messergebnisse der verdünnten Lösung nach Modifikation mit Wasserstoffperoxid

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
14 mg/l	26 mg/l	86 mg/l
12 mg/l	32 mg/l	94 mg/l
12 mg/l	30 mg/l	86 mg/l

Messergebnisse der Standardlösung nach Modifikation mit Wasserstoffperoxid

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
10 mg/l	32 mg/l	74 mg/l
14 mg/l	26 mg/l	70 mg/l
10 mg/l	28 mg/l	–

4.2 Kolorimetrische Messung mit dem Testkit Visicolor® ECO

Für die kolorimetrische Messung wurde das Testkit Visicolor® ECO der Firma Macherey-Nagel verwendet, das hauptsächlich für die Messung in neutralen Gewässern eingesetzt wird. In dem Testkit sind Salpetersäure (19 %) und Quecksilberthiocyanat enthalten (Abb. 3).



Abb. 2: Chlorid-Test Aqua-merck® der Firma Merck.

Bei der kolorimetrischen Bestimmung handelt es sich um ein halbquantitatives Verfahren zur Erfassung von Ionen aufgrund von charakteristischen Farbreaktionen. Bei dem hier verwendeten Testkit wird die Chloridkonzentration nach dem Prinzip des Auflichtverfahrens mit einem Schiebekomparator gemessen, wobei jeder Konzentration eine Farbe zugeteilt ist. Die Chloridkonzentration der Probelösung kann nach der Zugabe des Quecksilber(II)thiocyanat und der Salpetersäure mit einer Referenzprobe auf einer Farbkarte abgelesen werden. Hierbei reagieren die im Natriumsulfidbad vorhandenen Chloridionen mit dem zugeführten Quecksilber(II)thiocyanat zu undissoziiertem Quecksilber(II)chlorid. Das dabei freigesetzte Thiocyanat führt mit den ebenfalls zugesetzten Eisen(III)ionen zu einer typischen Orangefärbung, deren Farbintensität auf die Konzentration der Chloridionen schliessen lässt.¹⁰

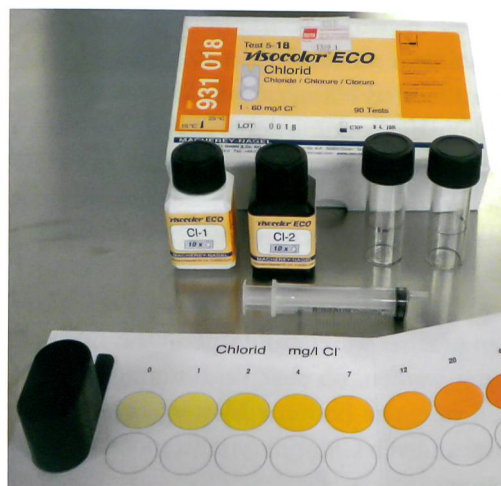


Abb. 3: Testkit Visicolor® ECO der Firma Macherey-Nagel.

8 Schmidt-Ott/Oswald 2006, 126.

9 Dabei wurden der Probe aus der verdünnten Lösung 3 Tropfen und der Probe aus der Standardlösung 8 Tropfen an H₂O₂ zugesetzt.

10 Beipackzettel zum Chloridtest Visicolor®ECO der Fa. Macherey-Nagel.

Je nach Konzentration muss eine unterschiedliche Menge an Probelösung getestet werden. Bei der Konzentration unter 60 mg/l benötigt man laut Testanleitung eine Probe von jeweils 5 ml und bei der Konzentration zwischen 60 bis 300 mg/l reicht eine Probe von 1 ml aus, die mit 4 ml destilliertem oder deionisiertem Wasser verdünnt wird.

Ergebnisse

Während der ersten Messung färbten sich die Proben der verdünnten Lösung orange, jedoch lagen die Resultate deutlich unter dem tatsächlichen Wert. Bei der Standardlösung erzielten nur die 100 mg/l Chloridkonzentrationen einen messbaren Wert, der jedoch zu niedrig war. Alle weiteren Proben flockten bei der Zugabe der im Testkit enthaltenen Salpetersäure (19 %) aus. Das Ausflocken der Standardlösung konnte durch die Senkung des pH-Werts der Probe auf 12 zwar verhindert werden, allerdings waren die Ergebnisse nun ebenfalls sehr ungenau.

Messergebnisse der verdünnten Lösung

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
4 mg/l	5 mg/l	45–50 mg/l
5 mg/l	7 mg/l	45–50 mg/l
7 mg/l	4 mg/l	50–55 mg/l

Messergebnisse der Standardlösung nach der Modifizierung mit Salpetersäure

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
3 mg/l	5 mg/l	35 mg/l
2 mg/l	7 mg/l	35 mg/l
2 mg/l	7 mg/l	35 mg/l

Es wurde versucht, die Messung bei beiden Bädern durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid und die Senkung des pH-Werts der Proben auf unter 7 zu modifizieren. So sollten mögliche Störungen durch Sulfitionen und die hohe Alkalität aufgehoben werden. Dies führte aber zu keinem Erfolg.

Da die Messergebnisse der 100 mg/l-Proben präziser waren, sollte zusätzlich noch getestet werden, ob eine Verdünnung der Proben zu einem besseren Messergebnis bei den zwei anderen Chloridkonzentrationen führen könnte.

Deshalb wurden von den 30 mg/l- und 10 mg/l-Konzentrationen beider Badlösungen eine 1 ml-Probe genommen und mit 4 ml deionisiertem Wasser verdünnt, wie es für die 100 mg/l-Konzentration vorgegeben war. Die Messergebnisse waren erheblich präziser, wenn auch nicht vollkommen genau.

Messergebnisse der verdünnten Lösung nach Verdünnung der Proben

10 mg/l	30 mg/l
20 mg/l	35 mg/l

Messergebnisse der Standardlösung nach Verdünnung der Proben

10 mg/l	30 mg/l
10 mg/l	35 mg/l

4.3 Messung mit der ionenselektiven Elektrode

Die quantitative Chloridmessung mit der ionenselektiven Elektrode gehört zu den potentiometrischen Analyseverfahren. Dabei fungiert eine Silberchlorid-Membran als elektrochemischer Sensor, die mit der Probelösung in Kontakt kommt und Chloridionen mit der Lösung austauschen kann. Bewegliche Ionen gelangen so aus der Membran in die Lösung und umgekehrt, woraufhin eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet. Durch diesen Ladungstransport kommt es zu einer elektrischen Potenzialdifferenz, die mit Hilfe einer Referenzelektrode gemessen werden kann. Entsprechend der Nernst-Gleichung¹¹ ist diese Potenzialdifferenz ein Mass für die Ionenkonzentration.¹²

Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Archäologischen Dienst Fribourg in dessen Labor durchgeführt (Abb. 4).¹³

Auch für diese Messung mussten die Proben zunächst konditioniert werden. Zuerst erfolgte eine Verdünnung mit deionisiertem Wasser. Anschliessend wurde durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid eine Störung von Sulfitionen ausgeschlossen, indem diese zu Sulfaten oxidiert werden. Um die Oxidation noch zu fördern, wurden die Proben erwärmt. Durch das Wiegen vor und nach dem

11 Die Nernst-Gleichung legt den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsspannung und der Konzentration potenzial bestimmender Ionen fest.

12 Latscha/Klein/Linti 2003, 319.

13 Dabei wurde folgendes Gerät verwendet: Ionometer 692 (Fa. Metrohm), Ionenselektive Elektrode (ISE): Silberchlorid, Kristallmembranelektrode (Fa. Metrohm), Referenzelektrode: Silberchlorid Ag/AgCl «double junction» (Fa. Metrohm).

Erwärmen konnte die Menge an verdunstetem Wasser ermittelt und wieder zu den Proben hinzugefügt werden. Zusätzlich fand eine Oxidation mit Schwefelsäure (1mol/l) statt.

Durch die Zugabe von Essigsäure (100 %) wurde der pH-Wert auf 2 gesenkt, da die ionenselektive Elektrode durch die OH-Gruppen einer alkalischen Lösung angegriffen wird. Für die Messung wurden beide Elektroden in die Proben getaucht und die Messung am Ionometer gestartet. Nach etwa einer Minute konnten die Ergebnisse vom Display abgelesen werden.

Messergebnisse der verdünnten Lösung

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
12,2 mg/l	27,9 mg/l	72,7 mg/l
10,9 mg/l	25,6 mg/l	69,5 mg/l
12,2 mg/l	26,7 mg/l	76,4 mg/l

Messergebnisse der Standardlösung

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
8,55 mg/l	18,2 mg/l	87,7 mg/l
9,43 mg/l	19,6 mg/l	61,9 mg/l
10,7 mg/l	23,5 mg/l	74,6 mg/l

4.4 Messung mit dem Ionenchromatographen

Die Messung mittels der Ionenchromatographie beruht darauf, dass der zu messende Stoff an einem Detektor (Trennsäule) in seine einzelnen Bestandteile (Anionen/Kationen) zerlegt wird und anschliessend die Verweilzeit dieser Bestandteile am Detektor gemessen wird. Dieses Detektorsignal in Abhängigkeit der unterschiedlichen Retentionszeit der einzelnen Ionen ergibt dann im Messdiagramm die unterschiedlichen, peaks genannten Kurven und damit die Konzentration der einzelnen Bestandteile.¹⁴

Die Messungen wurden am Departement für Chemie und Biochemie an der Universität Bern durchgeführt.¹⁵

Für die Messung wurde das Gerät zunächst mit Standardlösungen verschiedener Konzentrationen kalibriert. Anschliessend wurde die Probe durch einen Schleifeninjektor in das System eingebracht und an der Trennsäule gemessen. Das dort empfangene Signal



Abb. 4: Messung mit der ionensensitiven Elektrode im Labor in Fribourg.



Abb. 5: Ionenchromatograph (DX-120; Fa. Dionex) im Labor der Universität Bern.

wurde durch einen angeschlossenen Computer in Form eines Chromatogramms dargestellt. Dabei wird das Detektorsignal in Abhängigkeit der Zeit in Kurvenform, ebenfalls peaks genannt, aufgezeichnet (Abb. 5).

Um eine einfachere Darstellung der peaks im Chromatogramm zu ermöglichen, wurden die Proben durch die Chemiker im Universitätslabor verdünnt.¹⁶ Zusätzlich dient dies dazu, eine Überlagerung des Signals der Chloridionen durch die Signale der Sulfit- und Sulfationen zu verhindern. Dabei wurden die Proben der Standardlösung in einem Verhältnis 1:10 und die Proben der verdünnten Lösung in einem Verhältnis 1:1,25 mit deionisiertem Wasser verdünnt.

¹⁴ Schwedt 2001, 160. Stuart 2008, 323.

¹⁵ Dabei kam folgendes Gerät zum Einsatz: Ionenchromatograph: DX-120; Fa. Dionex, Eluent: Kaliumhydroxid, Detektor: Ionenaustauschsäule zur Messung der Leitfähigkeit.

¹⁶ Durch die Verdünnung werden die ansonsten zu grossen «peaks» flacher und damit besser im Chromatogramm darstellbar.

Messergebnisse der verdünnten Lösung

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
9,40 mg/l	28,59 mg/l	89,73 mg/l
9,60 mg/l	29,25 mg/l	91,39 mg/l

Messergebnisse der Standardlösung

10 mg/l	30 mg/l	100 mg/l
7,26 mg/l	24,10 mg/l	81,74 mg/l
8,52 mg/l	24,99 mg/l	83,04 mg/l

5. Messung im echten Entsalzungsbad

Um die einzelnen Messmethoden unter realen Bedingungen zu testen, wurden zusätzlich Messungen in echten Entsalzungsbadern am ADB und im Archäologischen Dienst Fribourg durchgeführt, wobei jeweils die verdünnte Lösung nach Schmidt-Ott und Oswald verwendet wurde. Die Resultate waren den Ergebnissen der Testbäder sehr ähnlich.

Das Titrierkit Aquamerck® sowie die ionenselektive Elektrode ergaben plausible Chloridwerte. Nachdem die Proben entsprechend konditioniert waren, konnten die Messungen problemlos durchgeführt werden. Das Titrierkit Visocolor® ECO zeigte zwar ähnliche Ergebnisse wie die anderen Messmethoden, überzeugte aber aufgrund der vorangegangenen Tests nicht bei der Verlässlichkeit der Werte. Messungen mit dem Ionenchromatographen konnten leider nicht durchgeführt werden.

6. Auswertung

Während der durchgeführten Testreihe und den Messungen in den echten Entsalzungsbadern überzeugten die ionenselektive Elektrode, das Titrierkit der Firma Merck und die Messung mithilfe der Ionenchromatographie. Das Titrierkit Aquamerck® ist für die Anwendung in der Restaurierungswerkstatt gut geeignet, da es einfach in der Handhabung ist und die Ergebnisse ausreichend präzise sind. Für genaue Messungen eignet sich das Testkit allerdings nicht, da die Messergebnisse von subjektiven Einschätzungen des Auszufüh-

den, wie zum Beispiel dem genauen Zeitpunkt eines Farbumschlags, abhängen. Auch die ungenaue Dosierung mit der Titrierpipette kann das Erzielen von exakten Ergebnissen erschweren. Ein weiterer Nachteil ist die zeitaufwendige Modifizierung der Proben.

Die Messung mit der ionenselektiven Elektrode hingegen liefert vor allem bei niedrigen Werten präzise Ergebnisse und ist einfach anzuwenden. Messfehler sind durch das Kalibrieren der Elektrode mit Standardlösungen einfach zu erkennen. Ein Nachteil ist die aufwendige Aufbereitung der Proben. Dies wird aber durch die sehr effektive Beseitigung möglicher Störungen aufgewogen. Ausserdem können mit dieser Methode bis zu hundert Proben an einem Tag gemessen werden. Die Messgeräte sind jedoch sehr teuer bei der Anschaffung.

Die Chloridmessung mittels Ionenchromatographie ist ebenfalls sehr präzise und bedarf zudem keiner aufwendigen Aufbereitung der Proben. Auch bei dieser Methode können durch die Kalibrierung des Gerätes Messfehler schnell erkannt werden. Die Messung muss allerdings von Fachpersonal in entsprechend dafür ausgerüsteten Laboren durchgeführt werden.

Mit dem kolorimetrischen Testkit von Macherey-Nagel konnten auch nach Modifizierung der Proben keine präzisen Ergebnisse erzielt werden. Die Verdünnung der Proben bei niedrigen Chloridkonzentrationen könnte zwar zu einer Verbesserung der Messungen führen, dennoch ist das Testkit von Visocolor® ECO für die Chloridmessung von Entsalzungsbadern nicht zu empfehlen.

Der Unterschied bei der Messung in der Standardlösung und in der verdünnten Lösung bestand hauptsächlich darin, dass für die Standardlösung die Proben stärker konditioniert werden mussten als für die verdünnte Lösung und die Messungen etwas schwieriger durchzuführen waren.

Nach Abschluss der Testreihe kann das Messverfahren des ADB mit dem Titriertest als zweckmäßig bewertet werden. Es liefert bei einfacher Handhabung verlässliche und ausreichend genaue Werte. Noch bessere Resultate, besonders im Messbereich mit tiefen Chloridwerten, könnten mit der ionenselektiven Messmethode erreicht werden.

Danksagung

Die Autorinnen möchten Christoph von Bieberstein, dem ehemaligen Leiter der Konservierung des Archäologischen Dienstes, sowie den Restauratorinnen Sabine Brechbühl-Trjasse und Kristina Gau für das Vertrauen und die Unterstützung danken. Für die freundliche Zusammenarbeit und den fachlichen Rat sei ganz herzlich Noé Terrapon, Restaurator am Archäologischen Dienst Fribourg sowie Dr. Sönke Szidat, Chemiker am Departement für Chemie und Biochemie an der Universität Bern, gedankt.

Zusammenfassung

In diesem Artikel werden vier quantitative Messverfahren für die Chloridmessung bei der Natriumsulfitesalzung vorgestellt und verglichen. Es handelt sich hierbei um die Titration, Kolorimetrie, Potentiometrie und die Chromatographie. Die unterschiedlichen Verfahren sollten hierbei auf ihre Funktionsweise, Messgenauigkeit, Handhabbarkeit und den Aufwand bei der Modifizierung der Proben untersucht werden. Es zeigte sich, dass alle vier Verfahren sehr unterschiedlich zu bewerten waren. So wurden mit Hilfe des Ionenchromatographens und der ionenselektiven

Elektrode die präzisesten Ergebnisse erzielt. Jedoch lieferte auch das Titrierkit Aquamerck gute Resultate, während mit dem kolorimetrischen Testkit von VisocolorEco auch nach aufwendiger Modifizierung der Proben keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielt werden konnten.

Résumé

Cet article présente quatre méthodes de mesure quantitative du chlorure dans la déchloruration en bains de sulfite alcalin et les compare les unes aux autres. Il s'agit en l'occurrence du titrage, de la colorimétrie, de la potentiométrie et de la chromatographie. Ces différentes méthodes ont été analysées d'après leur mode de fonctionnement, leur précision, leur facilité d'application et l'effort impliqué dans la modification des échantillons. Il est apparu que les quatre méthodes sont diversement estimables. Ainsi, les résultats les plus précis ont été obtenus à l'aide de la chromatographie à ions et d'une électrode à ion spécifique. Toutefois, la trousse de titrage Aquamerck a aussi livré de bons résultats, tandis qu'aucun résultat probant n'a pu être obtenu avec la trousse de test colorimétrique de VisocolorEco, même après une importante modification de l'échantillon.

Literatur

Latscha/Klein/Linti 2003

Hans P. Latscha, Helmut A. Klein und Gerald Walter Linti, Analytische Chemie. Chemie-basiswissen III. Berlin 2003.

North/Pearson 1975

N. A. North und C. Pearson, Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron. In: ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting. Venice 1975, 1–14.

Rinuy/Schweitzer 1981

Anne Rinuy und François Schweitzer, Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etudes quantitative comparée de l'élimination des chlorures. Studies in Conservation 26, 1981, 29–41.

Schmidt-Ott/Niklaus 2006

Katharina Schmidt-Ott und Niklaus Oswald, Neues zur Eisenentsalzung mit alkalischem Sulfid. Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut 4, 2006, Heft 2, 126–134.

Schwedt 2001

Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik. 2. überarbeitete und erweiterte Ausgabe. Stuttgart 2001.

Stuart 2008

Barbara H. Stuart, Analytical Techniques in Materials Conservation. 2. überarbeitete Auflage. Chichester 2008.

Internet

Martin Tanner und Detlef Günther, Referat Praktikum Physikalische und Analytische Chemie, SS 05, Ionenchromatographie, Dateidownload von http://www.analytik.ethz.ch/praktika/phys_anal/element/Ionenchromatographie.pdf

Protokoll zum Experimentalvortrag «Trinkwasseraufbereitung und -kontrolle», Zugriff vom 12. Februar 1986 von Eva Hartmann, Dateidownload von http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html