



národní
úložiště
šedé
literatury

Metodika klasifikace korozní agresivity vnitřních prostředí znečištěných těkavými organickými kyselinami

Kouřil, Milan; Boháčková, Tereza; Švadlena, Jan; Prošek, Tomáš; Strachotová, Kristýna Charlotte; Kreislová, Kateřina; Fialová, Pavlína; Majtás, Dušan
2022

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-520524>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 08.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

Metodika klasifikace korozní agresivity vnitřních prostředí znečištěných těkavými organickými kyselinami

doc. Ing. Milan Kouřil, Ph.D.
Ing. Tereza Boháčková, Ph.D.
Ing. Jan Švadlena, Ph.D.
doc. Ing. Tomáš Prošek, Ph.D.
Ing. Kristýna Charlotte Strachotová
Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D.
Ing. Pavlína Fialová
Ing. Dušan Majtás

Oponenti:
Ing. Martina Ohlidalová, Ph.D. – Národní muzeum
Ing. Dušan Perlík – Národní galerie v Praze

Praha 2022

1) Cíl metodiky

Korozní napadení kovových historických artefaktů těkavými organickými kyselinami (VOA – volatile organic acids) je běžné ve vnitřních atmosférách, v nichž se nacházejí zdroje VOA a kde nejsou přijímána dostatečná opatření pro eliminaci agresivního působení těchto látek na kovy. Míra chemické interakce VOA s kovy je závislá na dalších expozičních podmínkách, především teplotě a relativní vlhkosti. Tyto parametry ovlivňují nejen kinetiku korozních reakcí, ale i průběh degradace materiálů uvolňujících VOA, a tedy koncentraci VOA v prostředí.

Postup pro stanovení korozní agresivity vnitřních atmosfér vůči kovům definují tři části mezinárodní normy ČSN EN ISO 11844 „Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou“ [1-3]. Zavádějí třídy korozní agresivity IC1 až IC5 a popisují metody určení korozní rychlosti. Ty jsou založeny na určení hmotnostního přírůstku, resp. hmotnostního úbytku korozních kupónů, na určení množství korozních produktů galvanostatickou redukcí, na měření korozního úbytku pomocí rezistometrického čidla nebo hmotnostního přírůstku křemenného krystalu s tenkým kovovým povlakem. Výsledná korozní rychlost pak určuje zařazení daného prostředí do jedné z pěti tříd korozní agresivity, které norma definuje pro stříbro, měď, ocel, zinek a olovo. Olovo bylo do první části mezinárodní normy ČSN EN ISO 11844-1 „Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 1: Stanovení a odhad korozní agresivity vnitřních atmosfér“ [1] zařazeno v roce 2021 na základě výsledků projektu **NAKI II „Metodika klasifikace korozní agresivity vnitřních prostředí pro sbírkové předměty ze slitin olova“ (DG18P02OVV050)**, jakožto kov specificky citlivý na přítomnost těkavých organických kyselin.

Cílem metodiky je konkretizovat postupy určení korozní agresivity vnitřních atmosfér pro oblast památkové péče, zejména v objektech se zvýšeným rizikem výskytu těkavých organických látek, které mohou svou korozní agresivitou ohrožovat kovové i další objekty s kulturní a historickou hodnotou. Cílovými lokalitami tedy jsou například archivy, knihovny, výstavní prostory a depozitáře muzeí a kostely a cílovými předměty olovené pečetě, varhanní píšťaly obsahující olovo, vitráže, cínoolověné nádoby, technické památky s olovenými pájkami, liteřina, apod. Zdrojem těkavých organických kyselin je celá řada materiálů tvořících běžné vybavení v daných vnitřních prostředích – dřevěné obložení a stropy, nábytek, skříně, vitríny, ale i další vystavované nebo uložené předměty. **Metodika je určena pro konzervátory a restaurátory, kteří pracují s materiály citlivými na přítomnost těkavých organických kyselin.** Takovými materiály jsou především kovy, zejména slitiny olova a slitiny zinku, ale také sloučeniny obsahující tyto kovy (pigmenty) a organické materiály, které mohou být těkavými organickými kyselinami degradovány, např. papír, acetátcelulózové filmy, apod. **Cílovými uživateli metodiky tedy jsou pracovníci archivů, knihoven, muzeí, kurátoři výstav, konzervátoři a restaurátoři varhan, technických památek, nebo i soukromí sběratelé.**

2) Úvod

a) Materiály

Standardní kovy, které pro určení korozní agresivity vnitřních atmosfér norma ČSN EN ISO 11844-1 zohledňuje, tj. stříbro, měď, ocel, zinek a nově také olovo, jsou nejen materiály, z nichž jsou často zhotovovány předměty kulturního dědictví a technické památky, ale představují také

kompletní škálu materiálů z pohledu jejich reaktivnosti s běžnými znečišťujícími látkami v atmosféře. Stříbro je specificky citlivé na přítomnost sulfanu. Měď kromě sulfanu reaguje citlivě na znečištění oxidem siřičitým. Oxid siřičitý a chloridy jsou korozivní pro železo, resp. ocel. Zinek je mezi standardními kovy zařazen mimo jiné také vzhledem ke své citlivosti vůči organickým těkavým látkám. Podstatně vyšší citlivost vůči těmto látkám je ale prokázána u olova. Proto s ohledem na význam těkavých organických látek pro degradaci materiálů v památkové péči bylo olovo do normy ČSN EN ISO 11844-1 jako pátý standardní kov v roce 2021 zařazeno.

b) Degradční faktory

Atmosférická koroze kovů je elektrochemický proces, kdy kov podléhá koroznímu napadení v prostředí se zvýšenou vlhkostí. V závislosti na složení prostředí se na povrchu mohou tvořit korozní produkty na bázi oxidů, chloridů, sulfidů, síranů, uhličitánů či organických sloučenin [4, 5]. Korozní odolnost kovů je vedle jejich elektrochemické ušlechtilosti závislá na tvorbě tenké pasivní vrstvy ve vodě nerozpustných korozních produktů, která kov chrání a zpomaluje další korozní reakce. V případě olova se v čistém prostředí vytváří na jeho povrchu ochranná vrstva oxidu olovnatého. V přítomnosti par organických kyselin, z nichž nejčastější jsou v prostředí depozitářů a muzeí kyselina mravenčí (HCOOH) a kyselina octová (CH_3COOH), však dochází k aktivní korozi olova, kdy se na jeho povrchu olova tvoří objemné nesoudržné rozpustné soli, jako je například mravenčan olovnatý a octan olovnatý, které v přítomnosti vzdušného oxidu uhličitého postupně přecházejí na stabilnější uhličitany, cerusit a hydrocerusit.

Základním předpokladem pro průběh korozních dějů a atmosféře je vyšší relativní vlhkost, kdy dochází na povrchu kovu k tvorbě tenké vrstvy elektrolytu, ve kterém se rozpouštějí stimulatory koroze z okolního prostředí. Korozní rychlost kovů většinou neroste s rostoucí relativní vlhkostí lineárně. Pod určitou kritickou hranicí, která souvisí se vznikem dostatečně elektricky vodivé vrstvy elektrolytu, je korozní rychlost prakticky zanedbatelná. Při vyšší než nadkritické relativní vlhkosti korozní rychlost rychle stoupá. Kritická relativní vlhkost se v závislosti na znečištění atmosféry, teplotě a přípustné korozní rychlosti pohybuje mezi 60 a 80 %, přičemž pro vnitřní prostředí je obvykle blíže nižší uvedené hodnotě [6].

Teplota prostředí ovlivňuje nejen relativní vlhkost, ale i kinetiku chemických reakcí, včetně těch korozních. Zároveň urychluje zvýšená teplota degradaci materiálů, které jsou zdrojem těkavých látek. Vlivy klimatických parametrů (teploty a relativní vlhkosti) a atmosférického znečištění jsou tak vzájemně provázány a vycházejí z každého z nich jednotlivě při určování korozní agresivity atmosféry je riskantní. Proto je vhodnější stanovit korozní agresivitu prostředí přímo na základě expozice kovových materiálů a využít k vyhodnocení míry, resp. rychlosti jejich koroze některou ze známých a ověřených technik.

3) Metody charakterizace expozičních podmínek

ČSN EN ISO 11844-3 „Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 3: Měření parametrů prostředí ovlivňujících korozní agresivitu vnitřních atmosfér“ [3] předepisuje, že se ve vnitřních atmosférách mají měřit pro charakterizaci korozní agresivity prostředí tři skupiny parametrů:

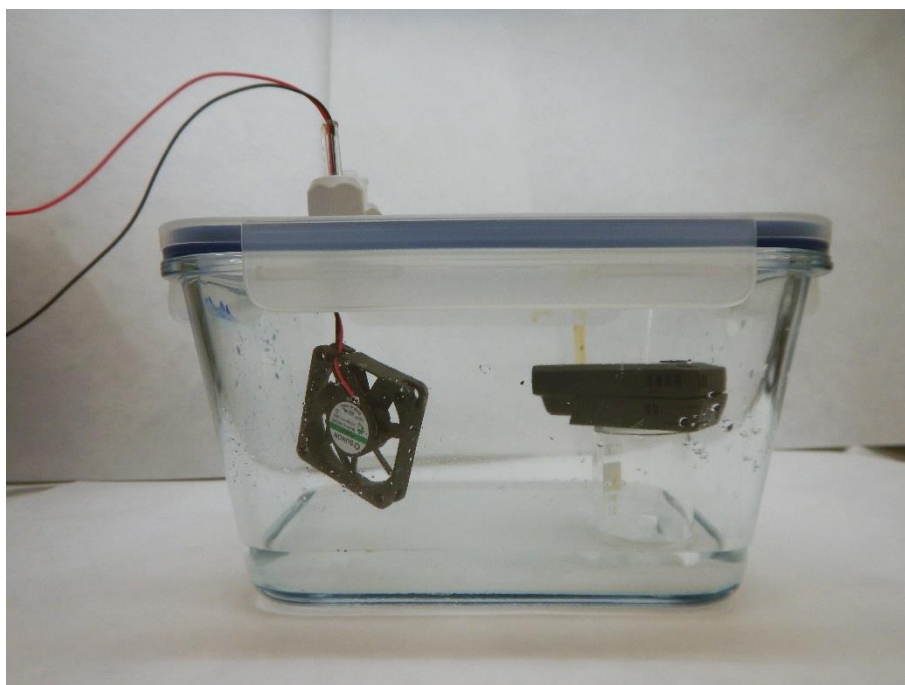
- a) vlhkost a teplota,
- b) znečištění ovzduší,
- c) rychlost suché depozice a proudění vzduchu.

Tato metodika, specificky zaměřená na znečištění těkavými organickými kyselinami, doporučuje zaznamenávat z těchto parametrů **obsah těkavých organických kyselin, relativní vlhkost a teplotu**. Při interpretaci výsledků stanovení korozní rychlosti umožní tyto parametry pochopit příčiny případně zvýšené korozní agresivity.

a) Teplota a relativní vlhkost

Informaci o teplotě a relativní vlhkosti je vhodné zaznamenávat pravidelně pomocí elektronických záznamníků v intervalu jedné hodiny po celou dobu expozice korozních kupónů. Paměťová kapacita komerčně dostupných záznamníků bývá pro tuto frekvenci záznamu dostatečná. Před začátkem je doporučeno nechat použité zařízení zkalibrovat výrobcem nebo alespoň ověřit správnost měření relativní vlhkosti expozicí v uzavřeném boxu nad hladinou roztoku nasycené soli (Obrázek 1), např. NaCl, nad nímž je rovnovážná relativní vlhkost 75 % stabilně pro běžné teploty od 0 do 50 °C [7]. Pro ověření je třeba nechat relativní vlhkost uvnitř boxu ustálit přibližně 24 hodin. Atmosféru uvnitř boxu lze homogenizovat procesorovým větráčkem. Pokud má takový záznamník autonomní napájení (baterii), je třeba dbát na to, aby výdrž baterie byla dostatečná pro celou dobu měření (nová baterie při zahájení měření), a funkčnost záznamníku je třeba kontrolovat jednou za měsíc. Vzhledem k tomu, že se i v rámci jedné místnosti může teplota a relativní vlhkost lišit, je nutné umístit záznamník přímo na kritickém místě, kde jsou instalovány i další nástroje pro zjištění korozní agresivity.

Běžně dostupné záznamníky relativní vlhkosti, jejichž funkce je založena na kapacitním měření relativní vlhkosti, pracují většinou spolehlivě při relativních vlhkostech nižších než 95 %. Je třeba se vyvarovat jejich použití při vyšší relativní vlhkosti a v kondenzačních podmínkách. Další měření relativní vlhkosti je poté nespolehlivé. Pro prostředí s takto vysokou relativní vlhkostí jsou určeny speciální vlhkoměry.



Obrázek 1 Příklad uspořádání pro ověření správné funkce vlhkoměru

b) Měření obsahu těkavých organických kyselin (VOA)

Nástrojů pro sledování koncentrace znečišťujících látek v ovzduší, které mohou mít vliv na korozní agresivitu prostředí, existuje široké spektrum – od jednoduchých indikačních prostředků po složité a nákladné techniky instrumentální analýzy. Preferovanými nástroji jsou finančně dostupné techniky, které umožňují okamžitou a snadnou interpretaci výsledků. Při jejich výběru je důležitým aspektem detekční limit pro sledovanou znečišťující látku.

Pro základní klasifikaci přítomnosti těkavých organických kyselin je k dispozici tzv. A-D Strips®. Tento systém je založený na barevné změně papírových proužků napuštěných acidobazickým indikátorem a vyhodnocení barevné změny po určité době expozice ve sledovaném prostředí. Primárním účelem jejich použití je detekce acetátového syndromu filmových podložek vyrobených z acetátu celulózy. Postup aplikace **A-D Strips®** dobře popisuje modelový experiment M 2/2017 Technického muzea v Brně (Monitoring VOA v muzejní praxi pomocí A-D Strips®) [8]. Barevná změna po doporučené době expozice se projeví, pokud je obsah VOA v atmosféře vyšší než 1 ppm. Vzhledem k tomu, že ke koroznímu poškození olověných předmětů dochází při nižších koncentracích VOA [9], je citlivost tohoto detekčního systému z hlediska hodnocení korozní agresivity atmosféry nedostatečná.

Barevné změny indikátoru využívají také **detekční trubičky GASTEC**. Ty jsou k dispozici ve dvojitým provedení (Obrázek 2):

- a. pasivní dozimetrické trubičky (GASTEC Corp., model 81D): stanovení obsahu kyseliny od 5 do 100 ppm.hodin;
- b. plynové pipety (GASTEC Corp., model 81L): stanovení obsahu kyseliny octové od 0,125 do 23 ppm ve vzduchu nasátém do detekční trubičky pomocí pumpičky GASTEC.

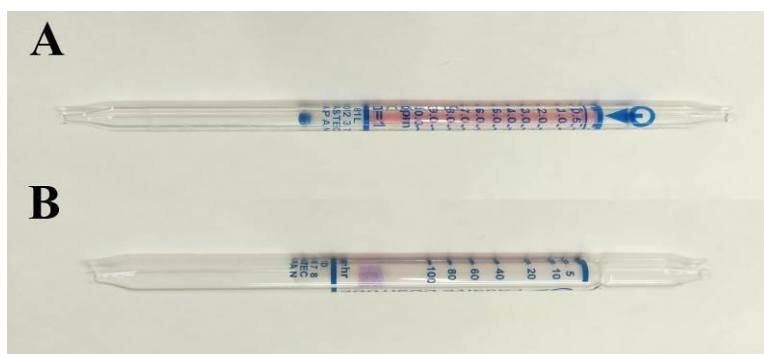
Přestože výrobce doporučuje exponovat pasivní dozimetrické trubičky GASTEC do 10 hodin, bylo ověřeno, že jsou použitelné i po 30 dnech expozice (**Příloha 1**). Tímto prodloužením doby expozice se detekční limit pro těkavé organické kyseliny posouvá až na jednotky ppb. Po 30 dnech se hranice barevné změny indikátoru ale stává méně zřetelnou, proto se doporučuje exponovat pasivní dozimetrickou trubičku asi 7 dní, čímž je možné detekovat koncentrace VOA v řádu desítek ppb, což je zcela dostatečné. Zatímco plynové pipety s detekčním limitem 0,125 ppm jsou vhodné pro předběžné orientační určení okamžité přítomnosti VOA nasátím analyzovaného vzduchu pomocí pumpičky z uzavřeného prostoru (archivní krabice, vitrína, zásuvka, apod.), pasivní dozimetrické trubičky jsou vhodné pro dlouhodobější určení obsahu VOA s vyšší citlivostí. Plynové pipety tak slouží pro detekci vysokých obsahů VOA, které by při 7denní expozici pasivní dozimetrické trubičky vedly k překročení jejich detekčního limitu, a lze tak s jejich pomocí optimalizovat dobu expozice pasivní dozimetrické trubičky.

Při použití detekčních trubiček GASTEC se postupuje podle pokynů výrobce:

- a. pasivní dozimetrická trubička: oddělení koncového dílu skleného těla trubičky, uložení na místo expozice, zaznamenání data a času uložení, po asi 7 dnech expozice odečtení hranice barevné změny na stupnici trubičky, záznam data a času odečtu, výpočet průměrného obsahu v ppm podle vztahu:

$$\text{obsah VOA [ppm]} = \frac{\text{odečtená hodnota [ppm} \cdot \text{h]}}{\text{doba expozice [h]}}$$

- b. plynová pipeta: oddělení koncových dílů skleného těla trubičky, vložení výstupního konce do pumpičky GASTEC, vložení vstupního konce do analyzovaného prostoru, nasátí vzduchu pomocí pumpičky podle návodu výrobce, odečtení obsahu VOA v ppm na stupnici na těle trubičky.



Obrázek 2 Detekční trubičky GASTEC (A – pasivní dozimetrická trubička, B – plynová pipeta)

Firma GASTEC vyjadřuje obsah látek v atmosféře ve formě objemového podílu (ppmv – parts per million by volume), přičemž pro kyselinu octovou platí, že při teplotách kolem 15 °C a tlaku 100 kPa je hodnota 1 ppmv rovna přibližně 2,5 mg·m⁻³. Pokud je pro vyjádření obsahu využito hmotnostního podílu (ppmw – parts per million by weight), platí pro kyselinu octovou, že 1 ppmw je rovno přibližně 1,3 mg·m⁻³. Pro přepočty mezi různými vyjádřeními obsahu látek v atmosféře lze využít různé on-line kalkulátory, např. [11, 12].

Pro reprodukovatelné měření obsahu VOA s dostatečně nízkým detekčním limitem jsou vhodné **pasivní vzorkovače** popsané v normě ČSN EN ISO 11844-3 „Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 3: Měření parametrů prostředí ovlivňujících korozní agresivitu vnitřních atmosfér“. Těkavé organické kyseliny jsou zachytávány sorpčním médiem a po expozici je obsah VOA vypočten z koncentrace aniontů kyseliny stanovené iontovou chromatografií. Výroba pasivních vzorkovačů a vyhodnocení by mělo být svěřeno specializovanému pracovišti (např. SVUOM s.r.o.). Pro úspěšný průběh měření včetně správného vyhodnocení je důležité, aby pasivní vzorkovače byly instalovány během 7 dnů od jejich výroby, doba expozice musí být kratší než 40 dnů a k vyhodnocení musí dojít během 7 dnů od ukončení expozice, přičemž před expozicí a po expozici musí být skladovány v chladničce. Překročení těchto limitů může vést k podhodnocení obsahu VOA. Omezením této techniky oproti ostatním technikám uváděným v této metodice je stanovení aniontu pouze jedné kyseliny, na kterou je zaměřena iontová chromatografie. V případě zachycení kombinace VOA, např. kyseliny mravenčí s kyselinou octovou, je vhodné kombinovat expozici pasivních vzorkovačů s detekčními trubičkami GASTEC, jejichž odezva je kumulativní pro více typů VOA.

Detailní informaci o zastoupení těkavých sloučenin ve sledovaném prostoru poskytnou **sorpční vlákna SPME** (Solid phase microextraction). Jedná se o techniku kvalitativní a vyžaduje účast specializovaného pracoviště (např. VŠCHT Praha) při vyhodnocení exponovaných vláken plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem.

Další možnosti kvantitativní analýzy VOA jsou omezené. Nabízí se průběžný monitoring obsahu VOA pomocí fotoionizačního detektoru (např. ADVANCED SENSE® IAQ od GreyWolf Sensing Solutions) se snímačem těkavých organických látek. Jednoznačnou nevýhodou metody je fakt, že jsou detekovány kumulativně všechny těkavé organické látky. Výhodou je téměř okamžité měření po ustálení expozičních podmínek.

Měření obsahu těkavých organických kyselin by měly sloužit především jako varování před působením prostředí se zvýšenou korozní agresivitou vůči kovům citlivým na přítomnost těchto látek (olovo, zinek a slitiny těchto kovů). Přitom je třeba brát v úvahu, že se agresivita prostředí může v průběhu roku měnit i ve vnitřních prostorech. V **Příloze 2** jsou uvedeny výsledky měření obsahu VOA v čase, z nichž je patrné, že emise těkavých organických kyselin úzce souvisí s teplotou. Měření okamžitého obsahu VOA tak může být zavádějící, neboť měření v jiném okamžiku může poskytnout výrazně odlišné výsledky. Pokud je cílem určit korozní agresivitu v kryptoklimatu nějakého prostoru, který obtížně komunikuje s okolím (archivní krabice, vitríny, úložné prostory, apod.), je třeba provádět měření přímo v tomto prostoru, neboť složení okolní atmosféry může být zcela jiné například působením ventilace a systémů pro čištění vzduchu (**Příloha 3**). Měření obsahu VOA lze také identifikovat nevhodné materiály pro konstrukci schránek, obalů, nábytku, apod.

4) Metody stanovení korozní rychlosti

ČSN EN ISO 11844-2 „Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 2: Stanovení korozního napadení ve vnitřních atmosférách“ [2] umožňuje použít pro hodnocení korozního napadení tyto metody:

- a. stanovení korozní rychlosti měřením změn hmotnosti,
- b. stanovení korozní rychlosti elektrolytickou katodickou redukcí,
- c. stanovení korozní rychlosti měřením elektrického odporu,
- d. stanovení korozní rychlosti metodou vážení na mikrovahách s křemenným krystalem.

Zásadní nevýhodou metod b., c. a d. je potřeba speciálního laboratorního vybavení, resp. dlouhodobého využití speciálních a nákladných elektronických přístrojů a speciálních čidel. Tato metodika se soustředí na metody zahrnuté v bodě a., které jsou z tohoto pohledu přijatelnější. Na rozdíl od metod c. a d. ale nejsou vhodné pro kontinuální měření (monitoring), neboť poskytují kumulativní informaci o korozní rychlosti po ukončení expozice, tedy průměrnou korozní rychlost (průměrnou korozní agresivitu atmosféry) po celou dobu expozice.

a) Stanovení korozní rychlosti měřením hmotnostního úbytku

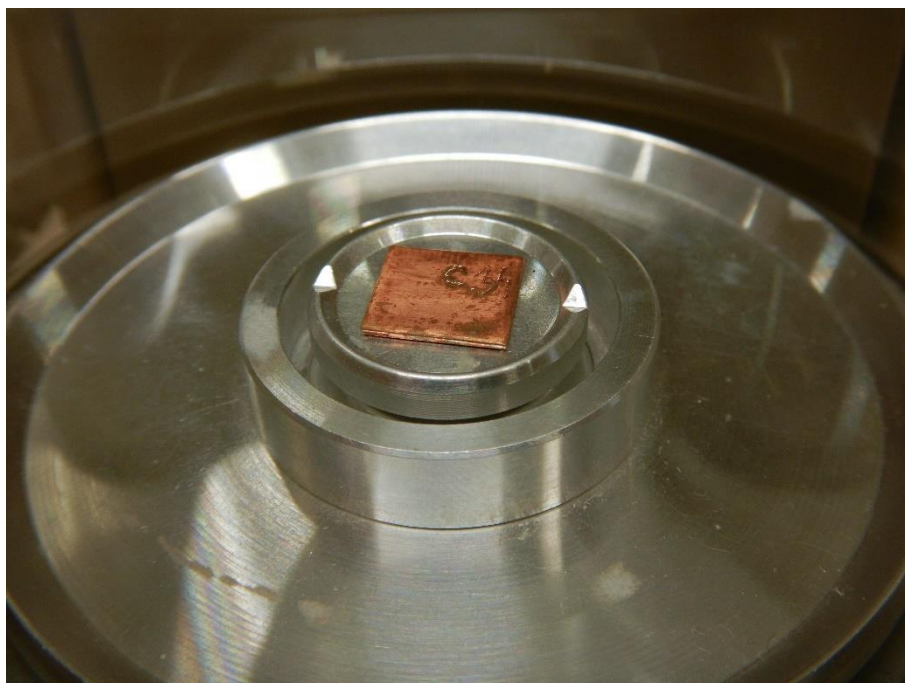
Korozní rychlost lze stanovit měřením změn hmotnosti, a to buď **hmotnostního přírůstku korozního kupónu**, který je vyvolán přeměnou kovu na korozní produkty na jeho povrchu, nebo z **hmotnostního úbytku korozního kupónu**, z jehož povrchu byly korozní produkty po expozici odstraněny. Jednodušším postupem pro realizaci je nepochybně stanovení hmotnostního přírůstku, pro interpretaci výsledků je však tento postup obtížnější. Pro přepočítání hmotnostního přírůstku na korozní rychlost je totiž nutné mít informaci o složení korozních produktů, což není snadno dostupná informace. Tato metodika tedy popisuje pouze postup stanovení hmotnostního úbytku.

V souladu s normou ČSN EN ISO 11844-2 je třeba připravit korozní kupóny. Pokud má být stanovení zaměřeno na vliv VOA, je postačující použít pouze olovené kupóny. Doporučuje se ale exponovat souběžně také kupóny z mědi a ze stříbra pro případ, že by dominantním korozním stimulem nebyly VOA. Kupóny mají být vyrobeny z plechu o tloušťce 0,5 mm a čistotě min. 99,97 hm. % v případě olova, min. 99,98 hm. % v případě stříbra a 99,85 hm. % v případě mědi. Přestože norma ČSN EN ISO 11844-2 předepisuje použití kupónů o rozměrech 10 × 50 mm, je třeba rozměr kupónů volit podle toho, s jakou přesností má být určována jejich

hmotnost. Pokud mají být použity ultramikrováhy, které umožňují odečitatelnost 0,1 μg , je nutné volit menší rozměry vzorků, nejlépe 10×10 mm, a to ze dvou důvodů. Prvním důvodem je, že vzorky větších rozměrů by překročily váživost běžných ultramikrovah, která bývá 2 gramy. Druhým důvodem je stabilita vzorků během vážení. Vzorek svými rozměry musí umožnit uložení do středu vážicí misky, aniž by přesahoval přes její okraje (Obrázek 3). Nestabilita vzorku způsobená přečníváním vzorku přes okraj misky, či jiné rušení vážení vibracemi nebo prouděním vzduchu, znemožňuje odečet ustálené hodnoty hmotnosti, a tím může být celé stanovení korozní rychlosti znehodnoceno. Pokud mají být použity mikrováhy s odečitatelností 1 μg a váživostí až 200 g, je možné použít vzorků s rozměry uvedenými v normě nebo i větší.

Doporučuje se souběžně exponovat 5 kupónů z každého materiálu.

Během expozice mají být kupóny zavěšeny ve svislé poloze (Obrázek 4). V takovém případě je třeba opatřit vzorek otvorem pro provlečení závěsu z inertního materiálu, např. silonového vlasce nebo PTFE vlákna. Po vyvrtání otvoru je třeba pečlivě odstranit špony. Odpadnutí i mikroskopických částic může znehodnotit určení hmotnostního úbytku. Na rozdíl od normy ČSN EN ISO 11844-2 připouští tato metodika expozici nejen zavěšených kupónů ve svislé pozici, pokud ale je vyšetřována agresivita klimatu v malém prostoru, kde není možné umístit stojan se vzorky, lze vzorky položit. V takovém případě není třeba otvor pro zavěšení vytvářet.



Obrázek 3 Správná posice vzorku 10 × 10 mm při vážení na ultramikrováhách



Obrázek 4 Expozice korozních kupónů ve svislé pozici

Další postup přípravy vzorků stříbra a mědi před určováním počáteční hmotnosti před expozicí (broušení, čištění, odmašťování, sušení, označení a uložení) je v souladu s normou ČSN EN ISO 11844-2, příloha A. Broušení olova před expozicí není vhodné, neboť částice brusiva mohou zůstat v materiálu. Pro olovo se doporučuje chemické očištění ve 20% roztoku HCl po dobu 5 minut s následným dokonalým oplachem destilovanou vodou, následně acetonem a usušením. V souladu s normou je i to, že se vzorky může být manipulováno pouze pinzetou, a to nejlépe plastovou.

Na rozdíl od normy ČSN EN ISO 11844-2 tato metodika nedoporučuje pro stanovení počáteční hmotnosti korozních kupónů ani hmotnosti po expozici použití referenčního standardu. Důvodem použití referenčního standardu v ČSN EN ISO 11844-2 je eliminace chyb vážení pomocí ultramikrovah. Ze zkušeností nabytých během řešení projektu NAKI II „Metodika klasifikace korozní agresivity vnitřních prostředí pro sbírkové předměty ze slitin olova“ (DG18P02OVV050) vyplývá, že vážením referenčního standardu se naopak zanáší do určení hmotnosti kupónu další chyba. Každý vzorek je třeba zvážit třikrát a výsledná hodnota hmotnosti je aritmetickým průměrem těchto tří hodnot. Po určení počáteční hmotnosti (m_{be}) musí být vzorky opět uloženy v souladu s ČSN EN ISO 11844-2 do vzorkovnice, exsikátoru nebo plastové sáčky se silikagelem. Počáteční hmotnosti i datum počátku expozice musí být řádně a dohledatelně zaznamenány.

Expozice korozních kupónů má probíhat 12 měsíců tak, aby byly postihnuty změny všech parametrů, které během roku nastávají (změna teploty, relativní vlhkosti a atmosférického znečištění v průběhu ročních období ve vnějších podmínkách, kolísání teplot během topné

sezóny, apod.). V odůvodněných případech je možné zkrátit dobu expozice na tři měsíce, např. pokud je požadováno vyšetřit změnu agresivity v průběhu roku nebo ve specifických obdobích, například konání výstav a z toho plynoucí zvýšené návštěvnosti. Doba expozice je pak nutné zohlednit ve výpočtu korozní rychlosti a vždy uvádět období expozice, pokud je doba expozice jiná než 12 měsíců. Delší doba expozice není žádoucí, neboť při konstantní korozivitě prostředí postupně dochází k poklesu korozní rychlosti, což může vést k podhodnocení stanovené třídy korozní agresivity.

Po uplynutí doby expozice proběhne určení konečné hmotnosti (m_{ae}) korozních kupónů po odstranění korozních produktů pomocí vhodné mořicí lázně. Pro měď a stříbro se doporučuje použít lázni uvedených v ČSN EN ISO 11844-2, pro olovo tato metodika doporučuje použít místo nasyceného roztoku octanu olovnatého buď 1% roztok HCl, nebo roztok Rochellovy soli (15 g $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 5 g NaOH ve 100 ml vody) při laboratorní teplotě [13]. Na rozdíl od normy ČSN EN ISO 11844-2 doporučuje tato metodika několikastupňové moření v souladu s normou ČSN EN ISO 8407 „Koroze kovů a slitin - Odstraňování korozních produktů ze vzorků podrobených korozním zkouškám“. Vzorky se na dobu jedné minuty moří ve vhodné skleněné nádobě, např. Petriho misce nebo kádince, naplněné mořicí lázní (Obrázek 5). Po uplynutí jedné minuty jsou vzorky pečlivě opláchnuty proudem pitné vody, poté opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem a usušeny v proudu teplého vzduchu například z vysoušeče vlasů. Po každém takovém mořicím cyklu je zjišťována aktuální hmotnost kupónů postupem uvedeným výše. V souladu s normou ČSN EN ISO 8407 jsou hodnoty pro jednotlivé mořicí cykly vynášeny do grafu, z něhož je extrapolací části záznamu, který odpovídá moření čistého kovu bez korozních produktů na nulový počet cyklů určena konečná hmotnost (m_{ae}). Korozní rychlost (r_{corr}) je následně vypočtena podle vztahu:

$$r_{corr} = \frac{m_{be} - m_{ae}}{A \cdot t}$$

r_{corr} – korozní rychlost v $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$

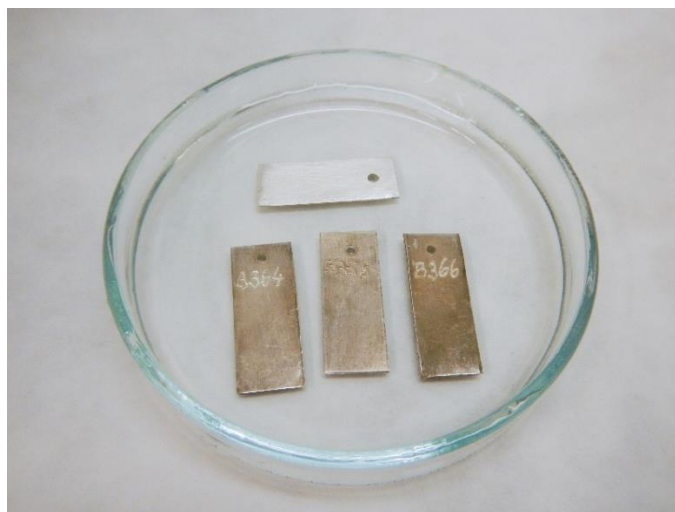
m_{be} – hmotnost kupónu před expozicí

m_{ae} – hmotnost kupónu po expozici

A – plocha vzorku se započtením obou stran v m^2

t – doba expozice v rocích

Příklad zpracování experimentálních dat je uveden v **Příloze 4**.



Obrázek 5 Moření exponovaných korozních kupónů

b) Stanovení korozního napadení změnou barevnosti

Pro orientační kontrolu korozní agresivity prostředí vůči olovu v důsledku působení VOA lze využít hodnocení změny vzhledu, resp. měření barevnosti v prostoru CIE $L^*a^*b^*$, olovených kupónů po třech měsících expozice [10]. Měří se každý vzorek kovu ze sady z obou stran. Se vzorkem se manipuluje v rukavicích. Před měřením se provádí kalibrace přístroje na bílou a černou barvu. Měřená místa se nepřekrývají, počet závisí na velikosti vzorku a apertuře přístroje (zvolená apertura musí být menší než měřené místo). Pro kupóny 20×10 mm a aperturu 3 mm je vhodné provést dvě měření z každé strany, u menšího kupónu 10×10 mm pouze jedno měření z každé strany. Měřit je možné jak v módu SCE (Specular Component Excluded), tak SCI (Specular Component Included), ale není možné pro jednu sérii vzorků módy kombinovat. Z naměřených hodnot se nejdříve vypočítá průměrná hodnota jednotlivých parametrů L^* , a^* a b^* pro každý vzorek a následně jeho změna (ΔL^* , Δa^* a Δb^*) jako rozdíl mezi hodnotou naměřenou po expozici a před ní. Při vyhodnocení jednotlivých parametrů se tyto hodnoty zprůměrují pro danou sadu. V případě sledování celkové barevné difference ΔE^* se využije výpočet:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$$

Pro neagresivní podmínky nepřekročí celková barevná difference ΔE po třech měsících expozice hodnotu 5. Příklad vztahu celkové barevné difference po třech měsících a korozní rychlosti olova je uveden **Příloze 5**.

5) Klasifikace korozní agresivity

Norma ČSN EN ISO 11844-1 „Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 1: Stanovení a odhad korozní agresivity vnitřních atmosfér“ definuje intervaly korozních rychlostí standardních kovů pro každou z pěti tříd korozní agresivity [1]. Intervaly korozní rychlosti pro olovo jsou zde definovány pro skutečně nízkou agresivitu, která je v prostorách archívů, knihoven a depozitářů, tedy v prostředích se zdroji těkavých organických kyselin, neobvyklá. Pro taková vnitřní prostředí znečištěná těkavými organickými kyselinami tato metodika navrhuje intervaly korozních rychlostí olova uvedené v Tab. 1 [10]. Třída korozní agresivity atmosféry znečištěné těkavými organickými kyselinami je tedy určena z Tab. 1 podle průměrné korozní rychlosti olova vypočtené ze zjištěných korozních rychlostí pěti souběžně exponovaných kupónů. Pokud je doba expozice kratší než 12 měsíců, je nutné společně s třídou agresivity vždy uvádět období, ve kterém expozice probíhala. Pro stříbro a měď lze využít klasifikaci uvedenou v ČSN EN ISO 11844-1 tak, jak platí ve verzi normy vydané v lednu 2021 (Tab. 2). Pokud by v budoucnu došlo k revizi této normy a změně intervalů korozních rychlostí, bude nutné změny zohlednit při využívání této metodiky.

Tab. 1 Třídy korozní agresivity znečištěné těkavými organickými kyselinami pro olovo

Třída korozní agresivity	Stupeň korozní agresivity	Korozní rychlost r_{corr}
		($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)
		Pb
Pb1	Velmi nízká korozní agresivita	$r_{\text{corr}} \leq 1300$
Pb2	Nízká korozní agresivita	$1300 < r_{\text{corr}} \leq 2000$
Pb3	Střední korozní agresivita	$2000 < r_{\text{corr}} \leq 3000$
Pb4	Vysoká korozní agresivita	$3000 < r_{\text{corr}} \leq 6000$
Pb5	Velmi vysoká korozní agresivita	$6000 < r_{\text{corr}} \leq 20000$

Tab. 2 Třídy korozní agresivity vnitřních atmosfér pro stříbro a měď podle ČSN EN ISO 11844-1 platné od roku 2021

Třída korozní agresivity	Korozní rychlost r_{corr} ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)	
	Ag	Cu
IC1	$r_{\text{corr}} \leq 170$	$r_{\text{corr}} \leq 50$
IC2	$170 < r_{\text{corr}} \leq 670$	$50 < r_{\text{corr}} \leq 200$
IC3	$670 < r_{\text{corr}} \leq 3000$	$200 < r_{\text{corr}} \leq 900$
IC4	$3000 < r_{\text{corr}} \leq 6700$	$900 < r_{\text{corr}} \leq 2000$
IC5	$6700 < r_{\text{corr}} \leq 16700$	$2000 < r_{\text{corr}} \leq 5000$

6) Souhrn

Hlavním prostředkem pro určení korozní agresivity vnitřních atmosfér v objektech se zvýšeným rizikem výskytu těkavých organických látek je stanovení třídy korozní agresivity metodou hmotnostního úbytku olova. Doplňkovými postupy, které poskytují výsledky v kratším čase, je stanovení obsahu těkavých organických kyselin pomocí pasivních vzorkovačů, případně dozimetrických vzorkovačů, a měření celkové barevné difference olovených kupónů. V případě, že je uvedenými postupy detekována nepřijatelná korozní agresivita prostředí, je třeba přijmout vhodná ochranná opatření. Některá opatření, vhodná pro olovo, jsou uvedena např. v metodice „Klasifikace korozního poškození historického olova a systém prostředků pro jeho konzervaci“, která je výsledkem projektu NAKI II DG16P02R040 [14].

7) Poděkování

Metodika vznikla v rámci řešení grantového výzkumného projektu Ministerstva kultury ČR NAKI II „Metodika klasifikace korozní agresivity vnitřních prostředí pro sbírkové předměty ze slitin olova“ (DG18P02OVV050).

8) Seznam použité literatury

1. ČSN ISO 11844-1: Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 1: Stanovení a odhad korozní agresivity vnitřních atmosfér, 2021.
2. ČSN ISO 11844-2: Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 2: Stanovení korozního napadení ve vnitřních atmosférách, 2021.
3. ČSN ISO 11844-3: Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 3: Měření parametrů prostředí ovlivňujících korozní agresivitu vnitřních atmosfér, 2020.
4. LYON, S. Corrosion of Lead and its Alloys, Corrosion and Protection Center. *University of Manchester*, 2010, vol. 4, no. 1, p. 76–97.
5. GRAYBURN, R. Time-lapse synchrotron X-ray diffraction to monitor conservation coatings for heritage lead in atmospheres polluted with oak-emitted volatile organic compounds. *Corros. Sci.*, 2014, vol. 82, p. 280–289.
6. NOVÁK, P. Konzervování a restaurování kovů: Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin. Brno: Technické muzeum v Brně, *Atmosférická koroze*, p. 172–183. ISBN 978-80-86413-70-9.

7. GREENSPAN, L. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry*, **1977**, vol. 81A, no. 1, p. 89–96.
8. RAPOUCH, K. Monitoring VOC v muzejní praxi pomocí A-D Strips®, **2017**. https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/AD_Strips_web.pdf (accessed June 20, 2022), Metodické centrum konzervace Technického muzea v Brně.
9. TÉTREAU, J. Studies of lead corrosion in acetic acid environments. *Studies in conservation* **1998**, *43*, 17–32.
10. KOUŘIL, M., et al. Lead Corrosion and Corrosivity Classification in Archives, Museums, and Churches. *Materials*, **2022**, vol. 15, no. 639, p. 1–22.
11. <https://www.lenntech.com/calculators/ppm/converter-parts-per-million.htm> (accessed June 20, 2022)
12. <https://www.gastec.co.jp/en/technology/knowledge/concentration/> (accessed June 20, 2022).
13. ŠVADLENA, J. Chemical Removal of Lead Corrosion Products. *Materials*, **2020**, vol. 13, no. 5672, p. 1–13.
14. KOUŘIL, M., et al., Klasifikace korozního poškození historického olova a systém prostředků pro jeho konzervaci, certifikovaná metodika Nmets, Osvědčení č. 5, Ministerstvo vnitra České republiky, č. j.: MV-128232-4/AS-2020, **2020**.

9) Seznam publikací

- a) MAJTÁS, D., FIALOVÁ, P. Optical evaluation of corrosion products using colorimetric spectroscopy. In *CONFERENCE PROCEEDINGS - METAL 2019: METAL 2019*. 2019, p. 1607–1614.
- b) STRACHOTOVÁ, K., et al. Studies of cleaning of historical lead. In *CONFERENCE PROCEEDINGS - METAL 2019: METAL 2019*. 2019, p. 1492–1497.
- c) KREISLOVA, et al. Indoor corrosivity in Klementinum baroque library hall, Prague. *WIT Transactions on The Built Environment*, 2020, vol. 203, p. 123–131.
- d) ŠVADLENA, J. Chemical Removal of Lead Corrosion Products. *Materials*, **2020**, vol. 13, no. 5672, p. 1–13.
- e) KREISLOVA, et al. Indoor corrosivity classification based on lead coupons. *Koroze a ochrana materiálu*, 2021, vol. 65, no. 4, p. 7–12.
- f) ŠVADLENA, J., et al. Evolution of lead corrosion products in indoor atmosphere with acetic acid vapors. *Koroze a ochrana materiálu*, 2021, vol. 65, no. 4, p. 1–6.
- g) KOUŘIL, M., et al. Lead Corrosion and Corrosivity Classification in Archives, Museums, and Churches. *Materials*, **2022**, vol. 15, no. 639, p. 1–22.
- h) STRACHOTOVÁ, K., et al. Long-Term Stability of Protective Coatings on Lead and Lead-Tin Alloy under Storage Conditions. In *CONFERENCE PROCEEDINGS - METAL 2022: METAL 2022*. 2022, in print.
- i) MAJTÁS, D., Corrosion of Lead and Copper Coupons; Comparison of Ageing Simulation and Real Exposure. In *CONFERENCE PROCEEDINGS - METAL 2022: METAL 2022*. 2022, in print.

10) Přílohy

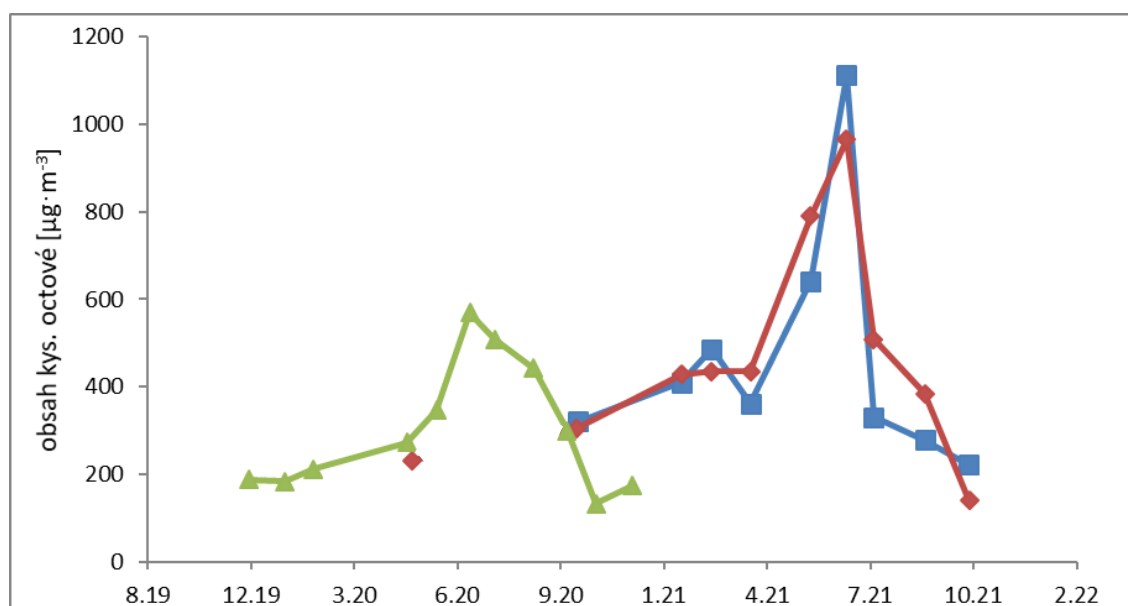
Příloha 1

Odezva pasivních dozimetrických trubiček Gastec a pasivních vzorkovačů SVUOM byla srovnávána při expozici ve vybraných lokalitách reálných objektů – knihoven, archivů, depozitářů, muzeí a kostelů [10]:

Lokalita	Expoziční období	Obsah kyseliny octové ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		
		Vzorkovače SVUOM, celkový	Dozimetrická trubička, prvních 30 dní	Vzorkovače SVUOM, prvních 30 dní
		průměr	expozice	expozice
1	II. 2020 – III. 2021	367 ± 37	1214	965 ± 38
2	II. 2020 – III. 2021	665 ± 35	3643	2324 ± 128
3	X. 2020 – X. 2021	468 ± 37	475	268 ± 12
4	X. 2020 – X. 2021	1778 ± 81	2455	1206 ± 107
5	XII. 2019 – XII. 2020	291 ± 14	2191	570 ± 18
6	XII. 2019 – X. 2020	193 ± 16	449	309 ± 26
7	II. 2020 – X. 2020	240 ± 18	686	279 ± 3
8	XII. 2019 – XI. 2021	313 ± 19	<DL	62 ± 5
11	VI 2021 – X. 2021	2237 ± 67	475	NA
13	VI. 2021 – X. 2021	445 ± 37	<DL	NA
14	V. 2021 – XI. 2021	403 ± 25	53	NA
15	XI. 2019 – V 2020	102 ± 4	106	52 ± 5
16	VI. 2021 – XI. 2021	250 ± 26	79	282 ± 6

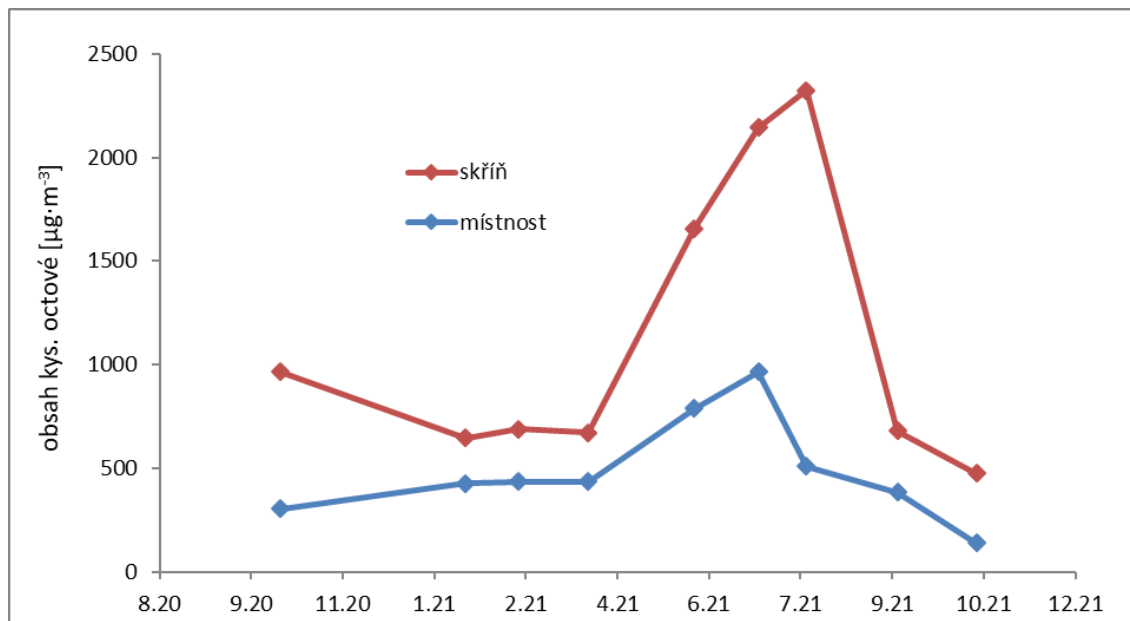
Příloha 2

Obsah kyseliny octové v atmosféře byl monitorován ve vybraných lokalitách pomocí pasivních vzorkovačů SVUOM. Tři příklady takových expozic ukazují výraznou závislost koncentrace par kyseliny octové na teplotě, která se v neklimatizovaných prostorách mění v závislosti na ročním období a topné sezóně:



Příloha 3

Obsah kyseliny octové se může v uzavřených prostorách skříní, zásuvek, krabic, apod. velmi lišit od okolní atmosféry. Sezónní vliv teploty se tak může v těchto kryptoklimatech projevit ještě výrazněji než v otevřených prostranstvích:



Příloha 4

Exponované vzorky olova je doporučeno pro určení hmotnostního úbytku mořit v 1% roztoku HCl nebo roztoku Rochellovy soli při laboratorní teplotě v intervalu jedné minuty. Níže uvedený graf je příkladem mořící křivky olova v 1% roztoku HCl. Korozní produkty jsou odstraněny během čtvrtého mořícího cyklu. Další hmotnostní úbytek souvisí s pomalejším rozpouštěním kovu v mořící lázni. Tato část mořící křivky je proložena lineární regresí a hodnota konstanty v rovnici lineární regrese odpovídá teoretické hmotnosti kupónu bez korozních produktů při nulovém počtu mořících cyklů, tedy nulové době moření. Tato hodnota (m_{ae}) je vstupem do výpočtu korozní rychlosti podle vztahu:

$$r_{corr} = \frac{m_{be} - m_{ae}}{A \cdot t}$$

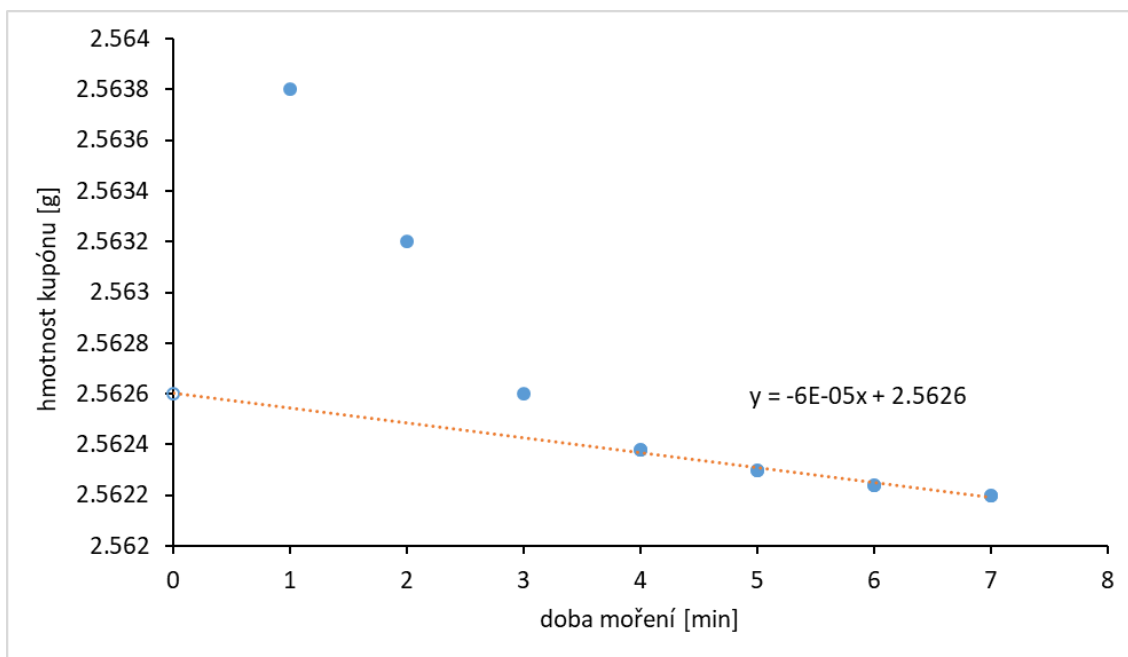
r_{corr} – korozní rychlost v $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$

m_{be} – hmotnost kupónu před expozicí

m_{ae} – hmotnost kupónu po expozici

A – plocha vzorku se započtením obou stran v m^2

t – doba expozice v rocích



Příloha 5

Při expozici olověných kupónů ve vybraných knihovnách, archivech, depozitářích, muzeích a kostelech [10] byla průběžně zaznamenávána celková barevná diference ΔE . Mezi celkovou barevnou diferencí po třech měsících expozice a korozní rychlostí platí přibližně lineární vztah. Ačkoliv je použití celkové barevné diference zatíženo větší chybou a je jej nutné považovat pouze za orientační metodu, jeho výhodou oproti měření hmotnostního úbytku je, že výrazné změny jsou detekovatelné po kratší době expozice.

