

# Poetsen met EDTA

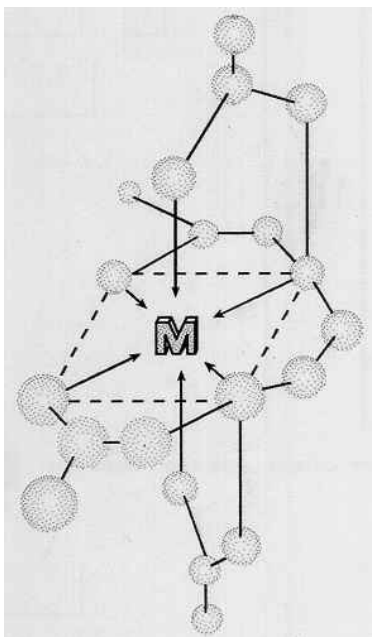
Een onderzoek naar het reinigen van koper-zinklegeringen met behulp van ethyleendiaminetetraazijnzuur ten behoeve van de behandeling van een messing kaarsenkroon uit de 17<sup>e</sup> eeuw



# Poetsen met EDTA

Een onderzoek naar het reinigen van koper-zinklegeringen met behulp van ethyleendiaminetetraazijnzuur ten behoeve van de behandeling van een messing kaarsenkroon uit de 17<sup>e</sup> eeuw

*Afstudeerscriptie van de opleiding tot restaurator in de discipline metaal aan de opleiding restauratoren van het Instituut Collectie Nederland (ICN).*



EDTA

**Michiel Geert Langeveld**  
*Instituut Collectie Nederland (ICN)*  
Afdeling Opleiding Restauratie/Conservering  
Gabriël Metsstraat 8  
1070 KA Amsterdam  
+31 (0)20 3054545

**Begeleidingscommissie:**

Dhr. Robert van Langh (*Hoofddocent Metaalrestauratie, ICN*)  
Dr. Bart Ankersmit (*Natuurwetenschappelijk onderzoek, ICN*)  
Mevr. Ink de Pree-Dommisse (*Kunsthistorisch onderzoek, ICN*)

Auteur: **Michiel Langeveld** Email: [Info@MetaalRestaurator.nl](mailto:Info@MetaalRestaurator.nl)  
Datum: **15 juni 2001**

Afb. voorzijde afkomstig uit: Johannes en Caspaares Luiken, *Het Menselyk Bedryf*, Amsterdam 1694

## Voorwoord

Het voltooien van mijn studie met een afstudeeronderzoek zou niet mogelijk zijn geweest zonder de genereuze financiële bijdrage van de *Fundatie van de Vrijvrouw van Renswoude te 's-Gravenhage*, het *Dr. Hendrik Muller's Vaderlandsch Fonds* en de *Schuurman Schimmel-Van Outerer Stichting*. Ik wil hier mijn erkentelijkheid uitdrukken jegens deze fondsen en de personen die mij hebben geholpen bij het verkrijgen van deze beurzen: Mw. Gerretsen-Oosterwijk, Mw. A. van der Does-Rissik en Mw.drs. Ch. Wiethoff.

Ik dank Dhr. Robert van Langh, Dr. Bart Ankersmit en Mevr. Ink De Pree-Dommisse voor het in mij gestelde vertrouwen gedurende het afstudeeronderzoek en de hulp bij het redigeren van de vele conceptversies van dit verslag.

Na acht jaar studeren komt dan ook eindelijk het moment waarop ik via een afstudeerscriptie mijn ouders kan bedanken voor de tomeloze morele en financiële steun die ik tijdens mijn studie jaren van hen mocht ontvangen, bij deze. Wendela bedankt voor alle liefde en steun gedurende de afgelopen vier jaar en in het bijzonder gedurende de laatste zes afstudeer maanden.

Michiel Langeveld

## Samenvatting

Deze scriptie is het resultaat van een afstudeeronderzoek dat een onderdeel is van de opleiding tot restaurator in de discipline metaal aan de opleiding restauratoren van het *Instituut Collectie Nederland*. Ten behoeve van de behandeling van een 17<sup>e</sup> eeuwse messing kaarsenkroon uit de collectie van het Rijksmuseum te Amsterdam, is onderzoek gedaan naar het effect van EDTA-oplossingen op het oorspronkelijke materiaal en op koper en zink corrosie, bij diverse pH en met al of niet gebruik van verschillende bufferoplossingen. Middels dit onderzoek is bepaald hoe EDTA optimaal kan worden toegepast voor de reiniging van koper-zinklegeringen, zonder onnodige aantasting te veroorzaken van het oorspronkelijk materiaal.

Er is literatuur onderzoek gedaan naar de factoren die van belang zijn bij het reinigen van koper-zinklegeringen met behulp van de EDTA – ethyleendiaminetetra-azijnzuur –. De achtergronden van liganden en complexvormers worden besproken. Er wordt ingegaan op de specifieke eigenschappen van EDTA. Het verwijderen van vuil, oxiden en corrosie wordt besproken, alsmede de factoren die van invloed kunnen zijn op de aantasting van het oorspronkelijke materiaal door de reiniging ervan met een EDTA-oplossing. De theoretische achtergronden van specifieke schade verschijnselen bij koper-zinklegeringen als spanningscheurcorrosie (SCC) en dezinkificatie worden toegelicht.

Een belangrijk feit dat uit de literatuur naar voren kwam is dat de pH bepalend is voor de effectiviteit van een EDTA-oplossing en niet de gebruikte EDTA-variant – bijv. di- of tetranatriumzout van EDTA –.

Middels vier experimenten is antwoord gekregen op de vraag welke EDTA-oplossing de minste schade oplevert aan koper-zinklegeringen en hoe hiermee het efficiëntst oxiden en corrosie kan worden verwijderd. De eerste twee experimenten zijn gericht op het vast stellen van schadeverschijnselen die zich kunnen voordoen bij koper-zinklegeringen ten gevolge van blootstelling aan EDTA-oplossingen. Uit deze testen bleek dat het gebruik van buffers schade veroorzaakt aan het oorspronkelijk materiaal. Met name ammonia veroorzaakt ernstige schade in de vorm van SCC en dezinkificatie. Dwarsdoorsneden van de testplaten maken het mogelijk goed onderscheid te maken tussen de schadelijkheid van de verschillende geteste EDTA-oplossingen. De EDTA-oplossing met pH 10 bleek de minste schade te veroorzaken.

Uit het derde experiment bleek dat de zelf bufferende kwaliteiten van EDTA toenemen bij toenemende concentraties EDTA. Een concentratie van 0.5 M EDTA wordt aangeraden op basis van dit experiment.

Het vierde experiment toonde aan dat toevoegingen van non-ionische zeep, CMC, ethanol en krijt de efficiëntie van de EDTA-oplossing verhogen.

Op basis van de experimenten wordt het gebruik van buffers ontraden, ammonia dient zeker niet gebruikt te worden als buffer. Een geschikte EDTA-oplossing voor de behandeling van koper-zinklegeringen is een 0.5M EDTA-oplossing bij pH 10. Wanneer gebruik gemaakt wordt van een EDTA-oplossing met non-ionische zeep, CMC, ethanol en krijt dient als basis een 0.5M EDTA-oplossing bij pH 8,5 daar het krijt de pH van het poetsmiddel verhoogt.

Recepten en praktische tips zijn opgenomen aan het einde van de scriptie.

Enkele onderdelen van de 17<sup>e</sup> eeuwse messing kaarsenkroon uit de collectie van het Rijksmuseum te Amsterdam, zijn behandeld met de als best geteste EDTA-oplossing en het EDTA-poetsmiddel. De resultaten van de behandeling waren goed.

## Summary

This report is the result of a thesis research, which is part of the metal conservation course of the *Netherlands Institute for Cultural Heritage* (ICN).

The outset of this research was to find an efficient cleaning method for a brass, 17<sup>th</sup> century chandelier, belonging to the *Rijksmuseum* in Amsterdam, the Netherlands. The effects EDTA solutions can have on the original material and on copper and zinc corrosion have been studied, taking into account different pH levels and the use of several buffer solutions. As a result a save and efficient method has been found to clean brass.

Part of this report is a literature research into factors that are important when using EDTA as a cleaning agent for copper-zinc alloys – brass –. The theoretical backgrounds of sequestering agents and complexing agents are explained as well as the specific properties of EDTA. Methods of removing dirt, oxides and corrosion are discussed and also the factors influencing the original material when using EDTA on it. Specific causes of damage to brass are Stress Corrosion Cracking (SCC) and dezincification, the theoretical backgrounds of the processes are explained.

The literature research showed that it is the pH of an EDTA-solution, which determines the effectiveness of the solution and not the type of EDTA-salt being used.

The question, which EDTA-solution is the least damaging to brass, was answered by four different experiments, which also showed how this EDTA-solution could be used to remove oxide en corrosion in an efficient manner. The fist two experiments determined the amount of damage an EDTA-solution can cause on the original brass material. The use of buffer solution showed to cause a lot of damage. Especially the ammonia-buffer caused much damage, resulting in SCC and dezincification. Cross-samples of the brass test samples made it possible to distinguish between amounts of damage caused by the different EDTA-solutions. An EDTA-solution with a pH of 10 causes the least damage to a copper-zinc alloy.

The possibility of an EDTA-solution to act as a buffer was showed by the third experiment. Based on this experiment it is advisable to use a 0.5M EDTA solution.

The last experiment showed that the cleaning efficiency of an EDTA-solution could be highly increased by adding a non-ionic detergent, CMC, ethanol and chalk.

Based on these four experiments it is not advisable nor necessary to use a buffer-solution, especially the use of ammonia should be avoided as it causes much damage to brass. A save and efficient EDTA solution as cleaning agent for brass contains 0.5 M EDTA at a pH of 10. When combining EDTA with a non-ionic detergent, CMC, ethanol and chalk to form a cleaning paste, an EDTA solution with a pH of 8,5 is used, as the adding of chalk increases the pH of the solution.

Recipe's for preparing EDTA-solutions and some practical guidance concludes the first part of this report.

The second part of this report describes the cleaning of, parts of, the 17<sup>th</sup> century chandelier using the advised EDTA-solution and the EDTA cleaning paste. This resulted in a nicely cleaned brass surface.

# 1 Inhoudsopgave

<b>VOORWOORD</b>	<b>I</b>
<b>SAMENVATTING</b>	<b>II</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>III</b>
<b>1 INHOUDSOPGAVE</b>	<b>IV</b>
<b>2 INLEIDING</b>	<b>7</b>
2.1 AANLEIDING VAN HET ONDERZOEK.....	7
2.2 PROBLEEMSTELLING.....	9
2.3 DOELSTELLING.....	9
<b>3 THEORETISCHE ACHTERGROND</b>	<b>10</b>
3.1 INLEIDING.....	10
3.2 LIGANDEN EN COMPLEXVORMERS.....	10
<i>Stabiliteit- en Dissociatieconstanten</i> .....	11
<i>Aminopolycarboxy-zuren</i> .....	12
3.3 ETHYLEENDIAMINETETRAAZIJNZUUR (EDTA).....	13
3.4 HET OPLOSSEN VAN SLECHT OPLOSBARE ZOUTEN MET COMPLEXVORMERS.....	16
<i>De invloed van pH op de oplosbaarheid van een zout</i> .....	16
<i>De invloed van het 'gelijke-ion' effect op de oplosbaarheid van een zout</i> .....	16
<i>De invloed van het "afwijkende-ion" effect op de oplosbaarheid van een zout</i> .....	16
<i>De invloed van de temperatuur op de oplosbaarheid van een zout</i> .....	16
<i>De invloed van een organisch oplosmiddel op de oplosbaarheid van een zout</i> .....	17
<i>Samenvatting</i> .....	17
3.5 FACTOREN DIE VAN INVLOED ZIJN OP DE AANTASTING VAN HET OORSPRONKELIJKE MATERIAAL.....	18
<i>De invloed van de pH op het oorspronkelijk materiaal</i> .....	18
<i>De invloed van de pH op redoxreacties van messing in een oplossing</i> .....	18
<i>De indirecte invloed van de pH op de aantasting van het oorspronkelijke materiaal</i> .....	19
<i>Het gebruik van buffers</i> .....	20
<i>Dezinkificatie</i> .....	21
<i>Spanningscheurcorrosie bij koper-zinklegeringen</i> .....	22
3.6 HET REINIGEN VAN KOPER-ZINKLEGERINGEN MET EDTA-OPLOSSINGEN.....	24
<i>Inleiding</i> .....	24
<i>Het gebruik van oppervlakactieve stoffen, emulgatoren en detergentia</i> .....	24
<i>Het gebruik van mechanische poetsmiddelen</i> .....	25
3.7 HUIDIGE TOEPASSINGSMETHODEN VAN EDTA.....	26
3.8 VOORLOPIGE CONCLUSIES EN HYPOTHESEN OP BASIS VAN DE LITERATUUR.....	27
<b>4 EXPERIMENTEN</b>	<b>28</b>
4.1 INLEIDING.....	28
4.2 EXPERIMENT A.....	28
<i>Experimentele gegevens</i> .....	28
<i>Methodiek</i> .....	28
4.3 EXPERIMENT B.....	29
<i>Methodiek</i> .....	29
4.4 EXPERIMENT C.....	29
<i>Methodiek</i> .....	30
4.5 EXPERIMENT D.....	30
<i>Methodiek</i> .....	30
<b>5 RESULTATEN</b>	<b>31</b>
5.1 RESULTATEN EXPERIMENT A.....	31
<i>pH verloop testoplossingen</i> .....	32
<i>Aantasting testspiralen</i> .....	32
5.2 RESULTATEN EXPERIMENT B.....	33
5.3 DISCUSSIE EN CONCLUSIE NAAR AANLEIDING VAN EXPERIMENTEN A & B.....	35
5.4 RESULTATEN EXPERIMENT C.....	36
5.5 RESULTATEN EXPERIMENT D.....	37
5.6 DISCUSSIE EN CONCLUSIE NAAR AANLEIDING VAN EXPERIMENTEN C & D.....	38

<b>6 DISCUSSIE EN CONCLUSIE</b>	<b>39</b>
<b>7 DE BEHANDELING VAN OBJECTEN MET EDTA</b>	<b>41</b>
7.1 INLEIDING.....	41
7.2 EDTA ALS POETSMIDDEL.....	41
7.3 EDTA ALS DOMPELBAD.....	42
7.4 HOE LANG IS DE OPLOSSING WERKZAAM.....	43
7.5 MOGELIJKE PROBLEMEN EN VRAGEN BIJ GEBRUIK VAN EDTA-OPLOSSINGEN.....	43
<b>8 AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK</b>	<b>44</b>
<b>9 OVERZICHT VAN GERAADPLEEGDE LITERATUUR</b>	<b>45</b>
<b>BIJLAGE A; THEORETISCHE ACHTERGROND</b>	<b>48</b>
RECEPTEN VOOR EDTA REINIGING.....	49
<b>BIJLAGE B; EXPERIMENTEN</b>	<b>51</b>
RESULTATEN EXPERIMENT A.....	52
RESULTATEN EXPERIMENT B.....	55
RESULTATEN EXPERIMENT C.....	56
RESULTATEN EXPERIMENT D.....	57

# **DEEL I**



## Inleiding

Deze scriptie is het resultaat van een afstudeeronderzoek dat een onderdeel is van de opleiding tot restaurator in de discipline metaal aan de opleiding restauratoren van het *Instituut Collectie Nederland* (ICN). Dit is een vierjarige opleiding die bestaat uit 2½ jaar theoretische en praktische training, gevolgd door 1 jaar stages zodat er een halfjaar overblijft voor een afstudeeronderzoek.

De praktijklessen bestaan onder meer uit een basisopleiding in diverse technieken; restaureren en conserveren, fotografie, goudsmeden, zilversmeden, ijzersmeden en bronsieten zijn hiervan de belangrijkste. Het theoretische gedeelte van het curriculum bestaat o.a. uit: materiaalkunde, documentatie, chemie, onderzoeksmethodologie, ethiek van de restauratie en kunst- & cultuurgeschiedenis.

Deze scriptie bestaat uit twee delen. Deel 1 ligt behandelt een onderzoek naar het reinigen van koper-zinklegeringen met behulp van de complexvormer *ethyleendiaminetetraazijnzuur* (EDTA). Het tweede deel beschrijft de behandeling van een kaarsenkroon – kroonluchter – vervaardigd omstreeks 1630, uit de collectie van het Rijksmuseum te Amsterdam, in dit 2° deel is ook cultuur- en kunsthistorische informatie opgenomen.

### 2.1 *Aanleiding van het onderzoek*

Drie kaarsenkronen uit de collectie van het Rijksmuseum te Amsterdam zijn in de zomer van 2000 elektrolytisch gereinigd waarbij enkele problemen optraden. Voorafgaand aan de behandeling waren de kaarsenkronen roodbruin geoxideerd en bedekt met een dikke laag stof. Teven was er een bros en zwart residu aanwezig in scheuren, spleten en holtes. Omdat er slechts een beperkte hoeveelheid tijd beschikbaar was voor de behandeling van deze objecten is na enkele reinigingstesten besloten de kaarsenkronen elektrolytisch te reinigen. De elektrolytische behandeling was gericht op de verwijdering van de oxidatie en zoveel mogelijk van het residu. Na de elektrolytische behandeling werden de onderdelen van de kaarsenkronen gepoetst met krijt ( $\text{CaCO}_3$ ), gereinigd in een ultrasoonbad, gedroogd en uiteindelijk bedekt met een dunne laag microkristallijne was (Renaissance was)<sup>1</sup>. De bedoeling was dat de kaarsenkronen werden hersteld in hun oorspronkelijke goudgele glans en daarna geretourneerd zouden worden naar hun plek in de eregalerij van het Rijksmuseum.

Het eerste probleem was dat tijdens de behandeling op enkele van de onderdelen zich plaatselijke een bleek wit poeder vormde. Dit poeder was makkelijk te verwijderen met een borstel maar kwam daarna telkens terug. Op deze plekken onstonden vervolgens kleine zwarte punten<sup>2</sup>. De behandelingsmethode werd vervolgens aangepast. Het probleem trad niet opnieuw op maar de al aangetaste onderdelen werden met deze methode niet van het probleem verlost.

Het tweede probleem was het ontstaan van een plaatselijke roze verkleuring van het oppervlak op enkele onderdelen.

Na de behandeling van alle onderdelen bleek tevens dat het grootste gedeelte van de onderdelen niet voldoende gereinigd was. De oxiden waren niet volledig verwijderd waardoor een gevlekt oppervlak is ontstaan hetgeen niet wenselijk is voor tentoongestelde objecten.

Sindsdien zijn de kaarsenkronen opgeslagen in het depot van het Rijksmuseum in afwachting van verdere behandeling.

*De elektrolytische behandeling is mogelijk de oorzaak voor het ontstaan van de geconstateerde problemen. De behandeling werd aanvankelijk uitgevoerd in een 5% Natriumcarbonaat ( $\text{NaCO}_3$ ) kraanwater oplossing gedurende 15 tot 40 minuten. De gelijkspanningsbron werd zodanig ingesteld dat bij een vermogen van 5-10V een spanning aanwezig was van 4-7A. Het oppervlak van de anode was gemiddeld 2x zo groot als het oppervlak van de kathode.*

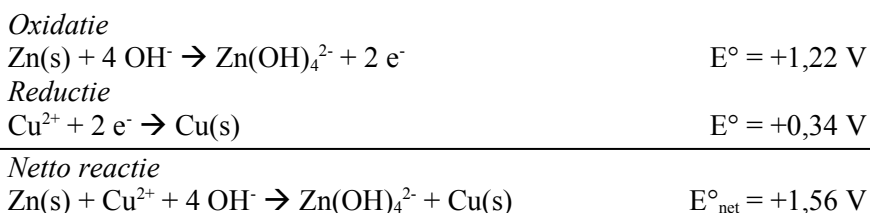
*Een elektrolyt van 5%  $\text{NaCO}_3$  heeft een pH van 11,5. In een dergelijk milieu kan tijdens de elektrolyse een neerslag van witte onoplosbare carbonaten ontstaan op het oppervlak van het object, m.n. wanneer gebruik wordt gemaakt van kraanwater voor de bereiding van de elektrolyt<sup>3</sup>. Deze neerslag is mogelijk de oorzaak van de plaatselijke vorming van zwarte punten.*

<sup>1</sup> Barney 2000

<sup>2</sup> Deze neerslag is geïdentificeerd middels röntgen diffractie (XRD) als zijnde  $\text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  = thermonatriet

<sup>3</sup> Hamilton 1998 (file 9)

*De plaatselijke roze verkleuring van het oppervlak op enkele onderdelen kan door verschillende processen ontstaan zijn. Een van de mogelijke oorzaken is de hoge pH van de elektrolyt gekoppeld aan een te lage stroomdichtheid. Een elektrochemisch koppel kan ontstaan tussen de (opgeloste) koperionen in de elektrolyt en het zink in de legering:*



*Bij een te lage stroomdichtheid kan deze reactie ook tijdens de elektrolyse plaatsvinden. Wanneer de stroomdichtheid lager is dan  $0,02 \text{ A/cm}^2$  kan een zalmroze koperneerslag ontstaan op het oppervlak van het object, volgens Plenderleith<sup>4</sup>. Deze reactie vindt ook plaats wanneer de objecten in de elektrolyt worden geplaatst zonder dat er een spanning aanwezig is tussen kathode en anode.*

*Het is echter waarschijnlijker dat het roze oppervlak het gevolg is van dezinkificatie, zie §2.5. Dit betekent dat de roze kleur, veroorzaakt door een hoog kopergehalte aan het oppervlak, al vóór de behandeling aanwezig was op het oppervlak. De corrosie en oxiden die dit bedekten zijn het product van hetzelfde aantastingsmechanisme van dezinkificatie.*

Uit bovenstaand verhaal blijkt dat elektrolytische reiniging van koper-zinklegeringen problematisch kan zijn en niet altijd leidt tot het beoogde resultaat. Omdat de kaarsenkronen tentoongesteld moeten worden in de eregalerij van het Rijksmuseum zal een andere methode moeten worden gezocht om de restanten oxiden en het zwarte residu te verwijderen van het oppervlak, zonder schade te veroorzaken aan het oorspronkelijk materiaal.

De commercieel verkrijgbare poetsmiddelen voor koperlegeringen bevatten veelal ammonia en/of agressieve mechanische poetsbestanddelen. Ammonia kan spanningscheurcorrosie veroorzaken wanneer spanning in het object aanwezig is of als externe krachten een spanning op het object uitoefenen<sup>5</sup>. Veel mechanische poetsbestanddelen verwijderen naast de oxiden en corrosie ook een dun laagje oorspronkelijk materiaal, daarnaast kunnen ze krassen veroorzaken waardoor het oppervlak mat wordt<sup>6</sup>. Poetsen met krijt is arbeidsintensief en is niet geschikt voor het verwijderen van een dikke oxidatielaag of corrosie daarnaast kan ook dit krassen veroorzaken<sup>7</sup>. Voor het poetsen van koperlegeringen wordt ook wel gebruik gemaakt van zilverpoetsmiddelen. Deze zijn niet specifiek bedoeld voor de reiniging van koperlegeringen en bevatten ook vaak ammonia of zuren en/of mechanische poetsbestanddelen die het materiaal kunnen aantasten.

Het gebruik van ethyleendiaminetetraazijnzuur (EDTA) is wijdverbreid onder restauratoren. De eigenschappen hiervan lijken geschikt voor de reiniging van dit object. Er is echter geen consensus in de restauratie literatuur over de wijze waarop EDTA moet worden toegepast. De vermelde recepten verschillen allemaal in: gebruikte type EDTA, concentratie EDTA, al of niet gebruik van een buffer en de pH van de oplossing. Onderzoek naar het effect van EDTA-oplossingen op het oorspronkelijke materiaal en op koper en zink corrosie, bij diverse pH en met al of niet gebruik van verschillende bufferoplossingen, kan uitsluitsel geven over de wijze waarop EDTA optimaal kan worden toegepast voor de reiniging van koper-zinklegeringen. Door toevoegingen van mechanische poetsmiddelen en oppervlak actieve stoffen kan mogelijk de reinigende en corrosie en oxiden verwijderende werking worden geoptimaliseerd. Het onderzoek zal zich richten op het reinigen van koper-zinklegeringen in het algemeen en niet op de specifieke problematiek van de eerder omschreven kaarsenkroon. Zodoende wordt een breder toepasbaar resultaat verkregen dat natuurlijk ook gebruikt kan worden om de kaarsenkroon te behandelen.

<sup>4</sup> Plenderleith 1971, Hamilton 1998 (file 12)

<sup>5</sup> o.a. Mattsson 1996, Fontana 1986, ook aangetoond in *experiment A*, zie *Hfdst 3&4*

<sup>6</sup> Selwyn 1991, Wharton 1990

<sup>7</sup> Selwyn 1991, Wharton 1990

## 2.2 *Probleemstelling*

Er is onduidelijkheid hoe EDTA optimaal en zonder schade toe te brengen aan het oorspronkelijke materiaal kan worden toegepast om koper-zinklegeringen te reinigen.

- Wat is de invloed van de pH van een EDTA-oplossing op het oorspronkelijke materiaal en de reinigende werking van de oplossing?
- Wat is de invloed van de concentratie EDTA op het oorspronkelijke materiaal en de reinigende werking van de oplossing?
- Wat is de invloed van de bufferoplossing van een EDTA-oplossing op het oorspronkelijke materiaal en de reinigende werking van de oplossing?
- Kan de toevoeging van een mechanisch poetsmiddel en/of detergent de reinigende werking van een EDTA-oplossing verbeteren zonder negatieve effecten voor het oorspronkelijke materiaal?
- Is het type EDTA –Na<sub>4</sub>.EDTA / Na<sub>3</sub>.EDTA / Na<sub>2</sub>.EDTA / Na<sub>1</sub>.EDTA / H<sub>4</sub>.EDTA – dat wordt gebruikt voor de bereiding van een oplossing van invloed op de werking ervan?
- Is het corrosietype aangetroffen op het oppervlak van een object van belang bij de keuze voor een bepaalde EDTA-oplossing?

## 2.3 *Doelstelling*

Het ontwikkelen van een methode waarmee met een EDTA-oplossing oxidatie en corrosie op koper-zinkgelegerde voorwerpen optimaal en kan worden verwijderd zonder aantasting te veroorzaken van het oorspronkelijk materiaal.

# 3 Theoretische achtergrond

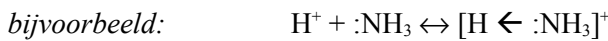
## 3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de theoretische achtergronden besproken van de factoren die van belang zijn bij het reinigen van koper-zinklegeringen met behulp van de complexvormer EDTA – ethyleendiaminetetraazijnzuur –. De achtergronden van liganden en complexvormers worden besproken. Vervolgens wordt nader ingegaan op de specifieke eigenschappen van EDTA. Het verwijderen van vuil, oxiden en corrosie wordt besproken, alsmede de factoren die van invloed kunnen zijn op de aantasting van het oorspronkelijke materiaal door de reiniging ervan met een EDTA-oplossing. Met oorspronkelijk materiaal wordt het materiaal bedoeld waaruit een object is vervaardigd. Het vuil en de corrosie moeten van het oppervlak van het object worden verwijderd op een wijze waarbij het object zo min mogelijk aangetast wordt. Wanneer de term corrosie wordt gebruikt wordt hiermee ook oxidatie of aanslaan bedoeld wanneer dit niet apart vermeld is. Wanneer de term messing genoemd wordt, wordt hiermee een willekeurige koper-zinklegering bedoeld, niet een legering met specifieke zink gehalten.

## 3.2 Liganden en Complexvormers

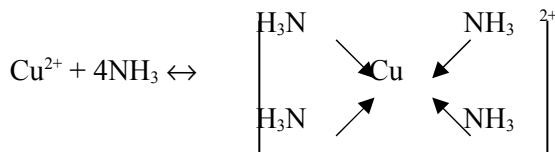
Liganden zijn atomen, ionen of moleculen die een binding kunnen aangaan met positieve of negatieve ionen waardoor een complex ontstaat. Het belang van deze middelen binnen de metaalrestauratie is de mogelijkheid oplosbare complexen te vormen met onoplosbare metaalzouten. Hierdoor kan ongewenste corrosie verwijderd worden in een waterige oplossing.

De vorming van een complex vindt plaats wanneer een donor atoom –een ligand- met een vrij elektronenpaar deze doneert aan een acceptor – het te complexeren metaal ion –. De sterkte van de binding varieert, deze kan een Van-der-Waals karakter hebben of vergelijkbaar zijn met een ionbinding. Dit mechanisme is wellicht makkelijker te begrijpen wanneer het wordt vergeleken met zuur-base reacties. Zuur-base reacties vinden op vergelijkbare wijze plaats. De wezenlijke eigenschap van een zuur is dat het als een elektronenpaar acceptor fungeert. Het H<sup>+</sup>-ion zelf is een zuur omdat het reageert met elektronenpaar donoren.



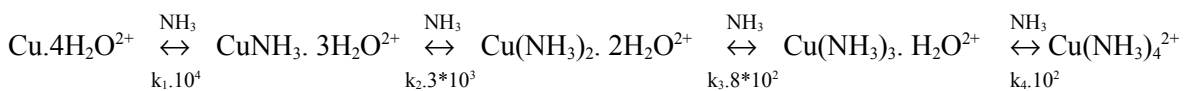
Andersom is een base een elektronenpaar donor.

Een complexvormende reactie kan men beschouwen als een zuur-base reactie met de ligand als base en het metaalion als het zuur:



Net zo kan men een zuur-base reactie beschouwen als een complexvormende reactie tussen een base als ligand en een zuur als acceptor<sup>8</sup>.

In het bovenstaande voorbeeld reageert een koperion met vier ammonia-ionen waardoor een complex ontstaat. Deze reactie is te verdelen in vier stappen:

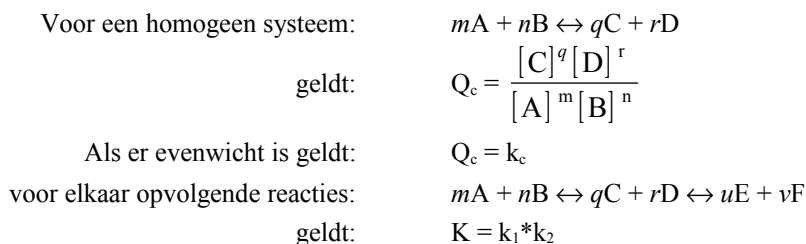


Door toevoeging van ammonia aan een koperionen oplossing in water ontstaat dus een oplossing met vier verschillende koper-ammoniocomplexen en gehydrateerde koperionen. Hiervan is het eerst gevormde complex het meest stabiel met log k<sub>1</sub> = 4

<sup>8</sup> West 1969

### Stabiliteit- en Dissociatieconstanten

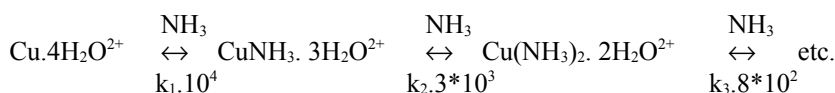
Stabiliteitconstanten geven een waarde voor de stabiliteit van een gevormd complex. Vrijwel alle complexvormende reacties zijn evenwichtsreacties. Naarmate de concentratie complex in een oplossing (veel) hoger is dan de concentraties van de afzonderlijke delen noemt men het gevormde complex stabielier. Dit alles is inzichtelijk te maken door het volgende:



Omdat K-waarden vaak erg groot zijn wordt ter vereenvoudiging vaak gebruik gemaakt van p-waarden:  $p = \text{Log}K$

#### Voorbeeld

Beschouw nogmaals de reactie tussen een koper-ion en ammonia:



Voor de eerste stap van deze reactievergelijking geldt dan:

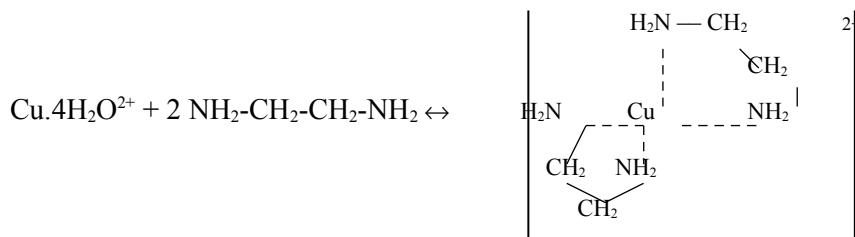
$$Q_c = \frac{[\text{CuNH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^1}{[\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^1 [\text{NH}_3]^1} \approx 10^4 \quad \text{zodat: } p = \text{Log } 10^4 = 4$$

Uit bovenstaande blijkt dat – onder standaard condities – de complexconcentratie 10.000 keer hoger is dan het product van de concentraties koperion en ammonia. Bij hoge p-waarden voor metaal-ion complexerende reacties worden dus vrijwel alle metaal-ionen in oplossing gecomplexeerd.

NB.

K-,  $k_n$ - en p-waarden worden normaliter gegeven voor stofconcentraties van 1 mol.l<sup>-1</sup> bij kamertemperatuur (298° K). De waarde kan worden gegeven voor de stabiliteit van een metaalcomplex, maar ook kan bijv. de condities beschrijven waarbij de H<sup>+</sup>-ionen van een zuur dissociëren, deze waarde noemt men dissociatieconstante. De pK<sub>n</sub> waarde is gelijk aan pH waarbij het n<sup>e</sup> H<sup>+</sup>-ion los komt van het zuurrestmolecuul.

Als nu twee ammonia liganden worden “gebonden” middels een ethyleenketen ontstaat ethyleendiamine, NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>. Twee van dergelijke moleculen kunnen een reactie aangaan met een koper-ion



waarbij nu slechts twee reactiestappen nodig zijn om het metaalion vierwaardig te binden. De samengestelde stabiliteitconstante voor deze reactie is:  $K = k_1 * k_2 \approx 10^{20}$ , de totale stabiliteitconstante voor de vierstapsreactie tussen ammonia en een koper-ion is:  $K \approx 10^{12}$ . De vele grotere stabiliteit van het diaminoethaan-koper-complex wordt veroorzaakt doordat in dit complex het koperion in ringstructuren is gebonden terwijl gelijktijdig de vier gecoördineerd liggende H<sub>2</sub>O moleculen vrij komen na complexeren met slechts twee moleculen in plaats van vier. De ontstane ringstructuur noemt men een chelaat. De vergrootte stabiliteit of het “chelatie-effect” wordt voornamelijk veroorzaakt door een entropie stijging – meer vrije energie – als gevolg van de complexvormende reactie.

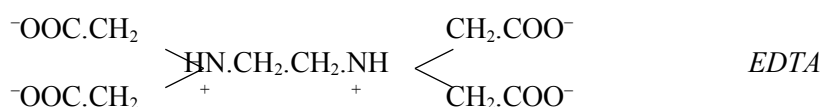
Op basis van het vorige is het logisch aannemelijk dat een complexvormer met meer groepen die kunnen fungeren als protonendonoren stabielere complexen kunnen vormen, terwijl de reactie tussen complexvormer en metaal-ion in één stap kan plaatsvinden.

#### Aminopolycarboxy-zuren

hyleendiaminetetraazijnzuur (ethyleendinitrietetraethanoaat, EDTA) is binnen de analytische chemie en de conservering van metaal de meest gebruikte complexvormer uit de groep van aminopolycarboxy-zuren. Deze zuren bevatten allen de volgende karakteristieke groep:



De Zwitser Gerold Schwarzenbach was aan het einde van WO II degene die de bruikbaarheid van deze groep zuren ten behoeve van de analytische chemie vaststelde en ze de algemene naam *complexones* gaf<sup>9</sup>. De metaalcomplexen die deze groep zuren vormt zijn van het chelaat type, de metaal-ionen worden in ringstructuren gebonden. Deze complexvormers zijn hydrofiel en in staat bindingen aan te gaan met positieve metaalionen waarbij ze wateroplosbaar blijven<sup>10</sup>. Chemisch gezien zijn ringstructuren met vijf of zes moleculen het meest stabiel<sup>11</sup>. Hoe meer van dergelijke ringstructuren een complexvormer kan vormen, hoe stabiel het gevormde complex zal zijn.



EDTA is een complexvormer op basis van twee aminodicarboxy-zuur-groepen. De ligandvormende stikstofatomen en de azijnzuurgroepen veroorzaken de complexerende werking. In het flexibele EDTA molecuul zijn deze liganden dusdanig geplaatst dat vijf vijfvoudige ringstructuren geformeerd kunnen worden met kationen –positieve metaalionen– tussen de zuurgroepen en de ethyleendiamine brug, zie Figuur 1.

Er zijn vele andere liganden en complexvormers die opgeloste ionen kunnen binden. Deze binden ionen op vergelijkbare wijze als is beschreven voor ammonia ( $\text{NH}_3^+$ ) en EDTA. De stabiliteit van de gevormde complexen varieert sterk. In de onderstaande tabel zijn een aantal liganden en complexvormers opgenomen met de dissociatieconstanten voor de  $\text{H}^+$ -ionen en de stabiliteitconstanten voor complexen met verschillende metaal-ionen. Een uitgebreider overzicht met een accurate beschrijving van deze en andere complexvormers wordt o.a. gegeven door T.S. West in *Complexometry with EDTA and related reagents*<sup>12</sup>

	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	Cu (II)	Zn	Fe (II)	Fe (III)	Pb
<b>EDTA</b>	1.99	2.67	6.16	10.26	–	18.79	16.26	14.33	25.1	18.04
<b>NTA</b> (nitrilotriacetaat zuur)	–	–	–	–	–	12.68	10.45	8.84	15.87	11.80
<b>HEIDA</b> (hydroxyethyliminodiacetaat zuur)						11.86	8.33	6.78	11.61	9.41
N-2(trimethylamino)ethylimino-NN-diacetaat zuur	–	–	–	–	–	7.73	5.34	?	?	5.40
<b>EDDHA</b> (ethylenediamine-NN'-di(o-hydroxy-phenylazijnzuur))	6.32	8.64	10.24	11.68	–	8.04	7.74	12.4	28.8	?
<b>DTPA</b> (diethyleentriamine-NNN'N''-pentaacetaat zuur)	1.79	2.56	4.42	8.76	10.42	21.03	18.14	16.50	28.60	?
<b>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	–	–	–	–	–	13.50	9.59	?	?	?

**Tabel 1** Logaritmen van stabiliteitconstanten voor enkele liganden en complexvormers met metaalionen met dissociatieconstanten voor de zuurgroepen van de complexvormers

<sup>9</sup> West 1969 (p. 14)

<sup>10</sup> Wilks 1996

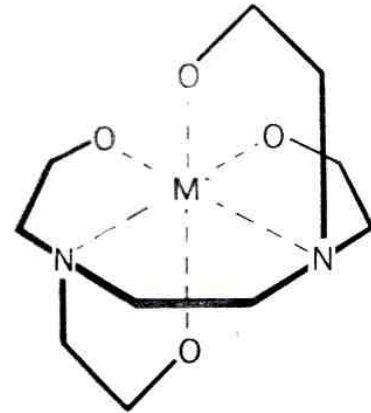
<sup>11</sup> West 1969

<sup>12</sup> West 1969

### 3.3 Ethyleendiaminetetraazijnzuur (EDTA)

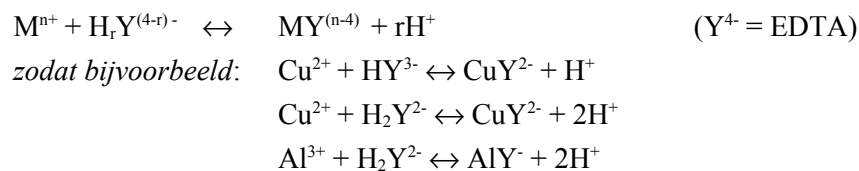
In een voorgaande paragraaf is de structuur en werking van EDTA al aan de orde gekomen. In deze paragraaf worden de specifieke eigenschappen van deze complexvormer diepgaander behandeld.

In het onderstaande voorbeeld is goed te zien dat EDTA vijf vijfvoudige ringstructuren kan vormen rondom een gecomplexeerd metaal-ion.



Figuur 1  
EDTA-complex

Afhankelijk van de pH van een oplossing zijn één of meerdere  $H^+$ -ionen van EDTA wel of niet gedissocieerd. Dit is van invloed op de stabiliteit van de gevormde complexen. Elke EDTA variant is in staat om kationen te complexeren volgens:



De verschillende vormen van EDTA zijn verkrijgbaar als natriumzouten van EDTA en worden onder diverse merknamen op de markt gebracht. *Komplexon® III*, *Titriplex® III* en *Versene® Na<sub>2</sub>* zijn allen dinatrium-ethyleendiaminetetraazijnzuur(dihydraat), eenvoudiger weergegeven door:  $Na_2 \cdot EDTA$ .

EDTA werd in 1936 voor het eerst op de markt gebracht onder de naam Trilon B®. Hedendage leveren veel fabrikanten EDTA en zijn diverse natriumzouten. Het ethyleendiaminetetraazijnzuur ( $H_4 \cdot EDTA$ ) is slecht oplosbaar in water – ca. 0,4 g/l bij 20°C.–. Een 1% oplossing ervan heeft een pH-waarde van 2,8.

De di- en tetranatriumzouten van EDTA zijn beter oplosbaar – ca. 100 g/l respectievelijk 800 g/l bij 20°C.–. Een 1% oplossing van het dinatriumzout heeft een pH van 5,0. Het tetranatriumzout bij een 1% oplossing heeft een pH van 11,3<sup>13</sup>. De EDTA-metaalioncomplexen zijn goed oplosbaar.

Het slecht oplosbare  $H_4 \cdot EDTA$  is wel redelijk goed oplosbaar in basische oplossingen. Door gebruik te maken van een natriumhydroxide-oplossing (NaOH), kan  $H_4 \cdot EDTA$  worden opgelost. Door in de goede verhouding de loogoplossing toe te voegen ontstaan oplossingen met exact dezelfde eigenschappen als de natriumzout-EDTA-oplossingen<sup>14</sup>, dit wordt in de komende alinea's verduidelijkt.

De aanwezigheid van een bepaalde EDTA-variant in een oplossing wordt hoofdzakelijk bepaald door de pH van de oplossing. In een waterige oplossing kunnen vijf verschillende EDTA vormen bestaan waarbij de relatieve hoeveelheid van elke vorm afhankelijk is van de pH. Dit wordt inzichtelijk gemaakt door het afzetten van de relatieve hoeveelheid  $a_x$  tegen de pH voor de verschillende vormen van EDTA, waarbij:

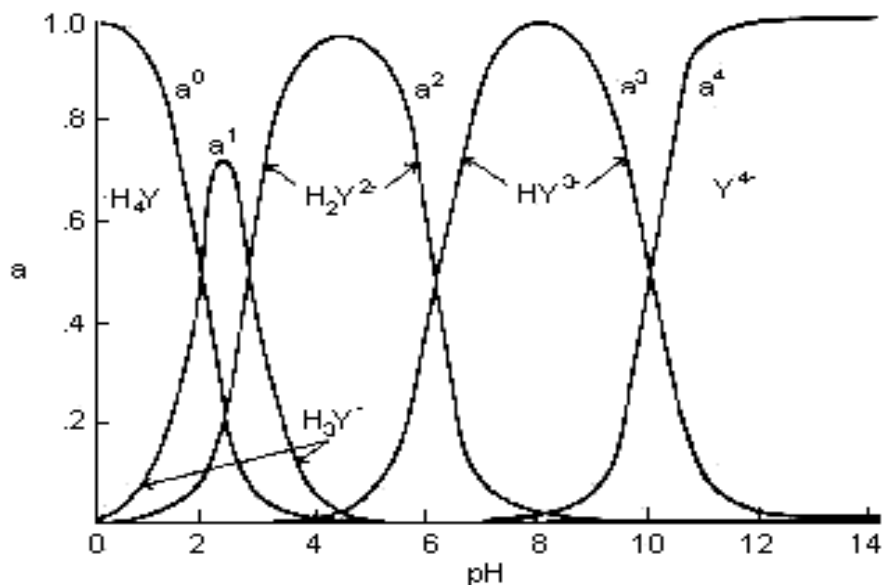
$$a_x = \frac{[H_{(4-x)}Y^{-x}]}{[C_T]}$$

Hierin is  $C_T$  is de som van de concentraties van de verschillende vormen van EDTA in de oplossing<sup>15</sup>.

<sup>13</sup> Ullmanns 1972 (B 8, p.198)

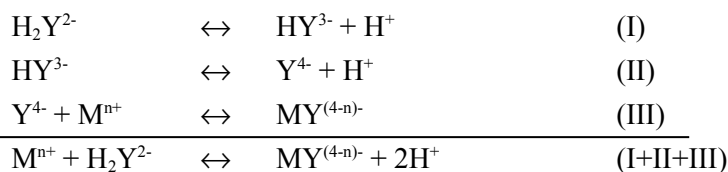
<sup>14</sup> Emmerling 1965

<sup>15</sup> Skoog 1976 (p. 273)



**Figuur 2** Samenstelling EDTA-oplossingen als functie van de pH<sup>16</sup>

In een oplossing waar voornamelijk  $H_2Y^{2-}$  aanwezig is verloopt de reactie tussen EDTA en een metaalion in drie stappen.



Alleen  $Y^{4-}$  heeft voldoende coördinerende donorgroepen om een stabiel EDTA-metaalion complex te vormen. Bij complexvorming verloopt in eerste instantie reactie (II) naar rechts. Hierdoor ontstaat een toename  $[H^+]$  zodat de oplossing zuurder wordt. Dit resulteert erin dat de reactie (II) naar links wordt teruggedrongen en de concentratie  $Y^{4-}$  afneemt. Bij een te lage concentratie  $Y^{4-}$  kan geen complexvorming meer plaatsvinden<sup>17</sup>. Tabel 2 geeft een overzicht van enkele stabiliteitconstanten van EDTA-metaalcomplexen met de minimum pH waarbij complexvorming mogelijk is.

Theoretisch wordt een werkzame EDTA-oplossing dus zuurder wanneer metaalions gecomplexeerd worden. In de praktijk blijkt dit niet altijd zo te zijn. Emmerling<sup>18</sup> beschrijft dat het tegendeel vaak het geval is. Dit wordt geweten aan het mogelijk vrijkomen van alkalische stoffen bij het oplossen van corrosie of het reageren van zuurstoffen – die vrijkomen bij het oplossen van metaaloxiden – met vrije  $H^+$ -ionen tot water zodat de pH stijgt in plaats van daalt. Een derde mogelijkheid is dat er complexen worden gevormd van metaal-ionen met  $HY^{3-}$  in plaats van met  $Y^{4-}$ . De afname aan  $HY^{3-}$  zal door evenwichtreacties ongedaan worden gemaakt door  $Y^{4-}$  om te zetten in  $HY^{3-}$ . Bij deze reactie worden  $H^+$ -ionen opgenomen waardoor de pH stijgt.

<sup>16</sup> Skoog 1976 (p. 274)

<sup>17</sup> Altmann 1987 (p. 200), Vogel 1978 (p. 263-264)

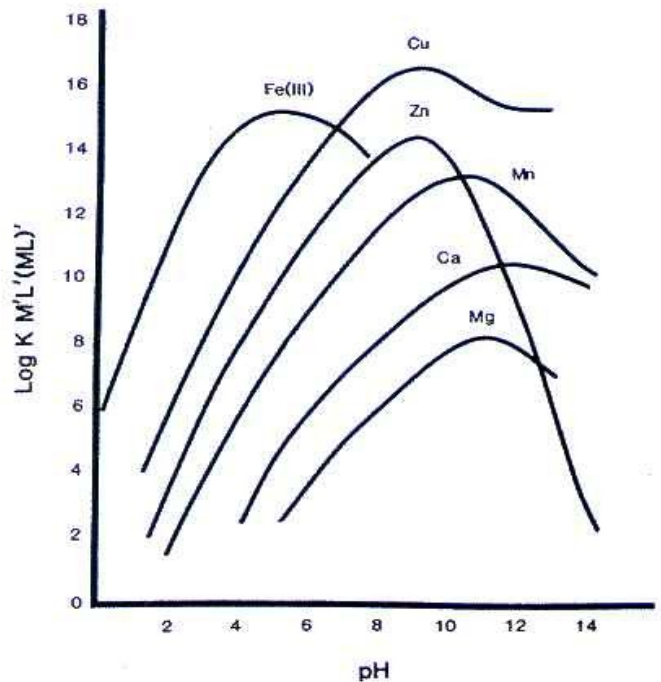
<sup>18</sup> Emmerling 1965 (p. 55)



Metaalion	logK	minimum pH waarbij complexvorming mogelijk is.
Fe <sup>3+</sup>	25,1	1,0 – 1,5
Cu <sup>2+</sup>	18,8	3,0 – 3,5
Pb <sup>2+</sup>	18,4	3,0 – 3,5
Zn <sup>2+</sup>	16,5	3,5 – 4,0
Al <sup>3+</sup>	16,1	4,0 – 4,5
Mg <sup>2+</sup>	8,7	ca. 10,0

**Tabel 2:** Stabiliteitconstanten van EDTA-metaal-complexen met minimale pH waarbij complexvorming mogelijk is<sup>19</sup>.

De stabiliteitconstante is niet bepalend voor het al dan niet vormen van een EDTA-metaalion-complex. De invloeden van de pH en mogelijke nevenreacties zijn van belang. Deze invloeden zijn verwerkt in de *conditionele stabiliteitconstante*<sup>20</sup>, zie *Figuur 3*. Reacties van metaalionen met H<sup>+</sup> en OH<sup>-</sup> in zure respectievelijk basische milieu's, zoals het ontstaan van zinkhydroxide in aanwezigheid van hoge OH<sup>-</sup> concentraties, zijn hierin verwerkt. In de onderstaande grafiek zijn de conditionele stabiliteitconstanten voor een aantal EDTA-metaalion-complexen weergegeven als functie van de pH. Hieruit is af te leiden dat door pH en andere invloeden de stabiliteit van een EDTA-metaalion-complex lager is in een oplossing dan de theoretische waarde voor de stabiliteit van een EDTA-metaalion-complex zoals vermeld in Tabel 2. Uit *Figuur 3* blijkt dat EDTA bij pH 8,5-9 het best in staat is koper- en zinkionen te complexeren.



**Figuur 3**  
Relatie tussen logK en de pH voor zes metaalionen:  
koper (Cu II), ijzer (Fe III), zink (Zn II), mangaan  
(Mn II), calcium (Ca II) en magnesium (Mg II)<sup>21</sup>

De stabiliteit van een EDTA-metaalion-complex wordt ten negatieve beïnvloed door de aanwezigheid van andere complexvormers<sup>22</sup> – bijv. ammoniabuffer –, die in competitie gaan met het EDTA.

<sup>19</sup> Dick 1973 (p. 338), Altmann 1987 (p. 201)

<sup>20</sup> Skoog 1976 (p. 276), Vogel 1978 (p. 264-265), Dick 1973 (p. 168)

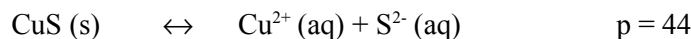
<sup>21</sup> Burgess 1991

<sup>22</sup> Vogel 1978 (p. 264), Skoog 1976 (p. 280-281), Dick 1973 (p. 339)

## 3.4

**Het oplossen van slecht oplosbare zouten met complexvormers**

Voor de metaalrestauratie is voornamelijk de mogelijkheid van complexvormers om kationen te binden belangrijk. Gebruikmakend van deze complexvormers kan men daardoor onoplosbare corrosie – metaalzouten – verwijderen. Het merendeel van de onoplosbare metaalzouten dissocieert voor een heel klein gedeelte in water – minieme hoeveelheden lossen dus wel op –. Deze dissociatie is een evenwichtsreactie<sup>23</sup>:



dit wordt schematisch weergegeven door:

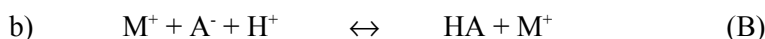


Uit bovenstaande evenwichtsreactie blijkt dat gemiddeld één op de  $10^{44}$  moleculen kopersulfide oplost in water. Dit betekent dat voor het oplossen van één gram kopersulfide ( $\text{CuS}$ ,  $\approx 0,01$  mol) er  $10^{42}$  liter demiwater nodig is.

Door echter met een complexvormer opgeloste ionen te binden kunnen er nieuwe deeltjes oplossen, het evenwicht verschuift op die wijze naar rechts. Door de gedissocieerde ionen snel te binden kan het oplossen van een hoeveelheid onoplosbare vaste stof toch redelijk snel plaatsvinden. Zo doende kan theoretisch één gram kopersulfide uit het bovenstaande voorbeeld oplossen in één liter 0,01 M EDTA-oplossing.

*De invloed van pH op de oplosbaarheid van een zout*

In een zuur milieu kunnen sommige slecht oplosbare zouten beter oplossen<sup>24</sup>. Een slecht oplosbaar zout MA dat het zout is van een zwak zuur HA zal in hoge concentraties van  $\text{H}^+$ -ionen oplossen. De evenwichtsreactie:



Verschuift naar links als de dissociatieconstante voor HA klein is.  $\text{A}^-$  vormt met  $\text{H}^+$  het ongedissocieerde zuur HA met als gevolg dat meer MA oplost om de verwijderde anionen  $\text{A}^-$  te vervangen.

*De invloed van het 'gelijke-ion' effect op de oplosbaarheid van een zout*

De aanwezigheid van een concentratie van een ion in een oplossing waarbij het ion gelijk is aan een van de ionen van het slecht oplosbare zout veroorzaakt het gelijke-ion of *common-ion* effect. Hierdoor verlaagt de oplosbaarheid van een slecht oplosbaar zout<sup>25</sup>.

De oplosbaarheid wordt gegeven door:  $k_{\text{opl}} = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]}$ , zie §2.2. Omdat bij evenwicht  $k_{\text{opl}}$  constant is zal bij een hogere  $[\text{M}^+]$  er minder  $\text{A}^-$  aanwezig kunnen zijn en de reactie a) wordt naar links gedrongen.

*De invloed van het "afwijkende-ion" effect op de oplosbaarheid van een zout*

Het afwijkende-ion of *diverse-ion* effect wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van ionen in een oplossing die niet gelijk zijn aan een van de ionen waaruit het slecht oplosbare zout bestaat. In de aanwezigheid van andere ionen lost een slecht oplosbaar zout beter op<sup>26</sup>.

*De invloed van de temperatuur op de oplosbaarheid van een zout*

Het verhogen van de temperatuur kan een positief effect hebben op de oplosbaarheid van een slecht oplosbaar zout. Het verhogen van de temperatuur van  $10^\circ \text{C}$ . naar  $100^\circ \text{C}$ . verhoogt de oplosbaarheid met een factor 2 tot  $20^{27}$  – er lost 1,78 mg  $\text{AgCl}$  op per liter water bij  $25^\circ \text{C}$ . Bij  $100^\circ \text{C}$ . lost er 21,1 mg op in een liter water–.

<sup>23</sup> Binas 1986 (tabel 46)

<sup>24</sup> Vogel 1978 (p. 32), Dick 1973 (p. 148-149)

<sup>25</sup> Vogel 1978 (p. 27), Dick 1973 (p. 139-143)

<sup>26</sup> Dick 1973 (p. 143-146)

<sup>27</sup> Vogel 1978 (p. 33)

*De invloed van een organisch oplosmiddel op de oplosbaarheid van een zout*

Het dipolaire karakter van water heeft vaak een positieve invloed op de oplosbaarheid van zowel de anionen als kationen van een zout door de mogelijkheid gehydrateerde ionen te vormen. Organische oplosmiddelen beschikken meestal niet over een dergelijke mogelijkheid om anionen of kationen te binden. De oplosbaarheid van slecht oplosbare zouten in water wordt veelal verlaagd door de toevoeging van organische oplosmiddelen<sup>28</sup>. Het mechanisme van het hydratie-effect van water is vergelijkbaar met het effect van complexvormers op de oplosbaarheid van een slecht oplosbaar zout.

*Samenvatting*

De oplosbaarheid van een slecht oplosbaar zout kan worden beïnvloed door in te grijpen op de evenwichtsreactie. Alle voorgenoemde factoren verschuiven de ligging van het evenwicht van de evenwichtsreactie voor het oplossen van een slecht oplosbaar zout.

De invloed van het gelijke-ion en afwijkende-ion effect, alsmede de invloed van kleine hoeveelheden organische oplosmiddelen is miniem in verhouding tot het effect dat EDTA heeft op de oplosbaarheid van een slecht oplosbaar zout. De zuurgraad en temperatuur kunnen wel een belangrijke rol spelen bij het oplossen van slecht oplosbaar zout.

---

<sup>28</sup> Dick 1973 (p. 147-148), Vogel 1978 (p. 33)

### 3.5

#### *Factoren die van invloed zijn op de aantasting van het oorspronkelijke materiaal*

EDTA-oplossingen die worden gebruikt voor het oplossen van slecht oplosbare metaalzouten bevatten meestal een buffer om de zuurgraad (pH) van de oplossing te stabiliseren. Deze buffer kan een invloed hebben op het oorspronkelijke materiaal, de koper-zinklegering. De gekozen pH waarbij de oplossing werkzaam is kan ook van invloed zijn op het oorspronkelijke materiaal. In deze paragraaf worden de invloeden van de gekozen pH en de eventuele buffer besproken.

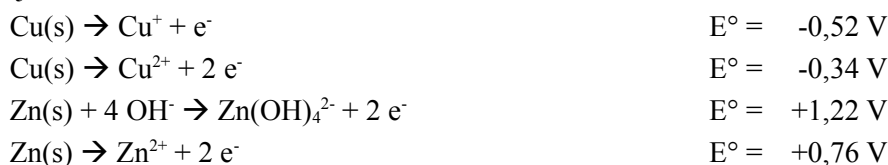
De mogelijke interactie van chemicaliën met het oorspronkelijk materiaal moet altijd in acht worden genomen bij het gebruik van chemicaliën voor de restauratie of conservering van (kunst)voorwerpen. Het gebruik van middelen die schade kunnen veroorzaken aan het oorspronkelijke materiaal moet binnen de conservering en restauratie van voorwerpen vermeden worden.

#### *De invloed van de pH op het oorspronkelijk materiaal*

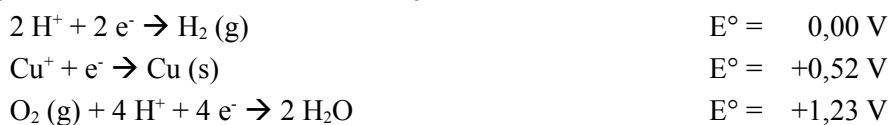
De pH beïnvloedt op twee manieren de aantasting van metalen. Ten eerste beïnvloedt de pH direct de redoxreacties waardoor metalen corroderen en oplossen in een vloeistof. Ten tweede beïnvloedt de pH de oplosbaarheid van de door de redoxreacties gevormde metaalzouten –corrosie-, waardoor indirect de oplosbaarheid van een metaal verandert doordat het evenwicht van de redoxreacties verschuift.

#### *De invloed van de pH op redoxreacties van messing in een oplossing*

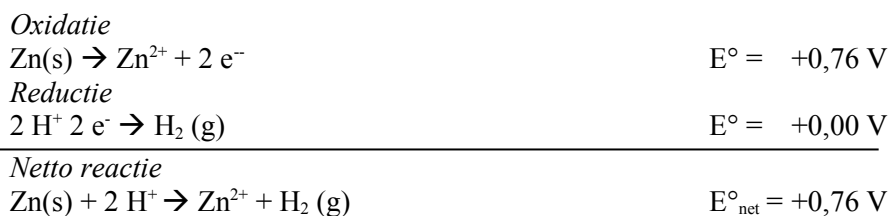
Zuren kunnen metalen oplossen. Dit wordt veroorzaakt door redoxreacties. Halfreacties die hierbij een rol spelen zijn:



Mogelijke oxidatoren in een zuur milieu zijn:



Zodat bijvoorbeeld in een zuur milieu:



Een belangrijk verschijnsel bij de aantasting van koper-zinklegeringen is het selectief uitloggen van zink waarbij een koperrijk oppervlak achterblijft. Dit wordt in een van de komende paragrafen besproken.

De voorgaand genoemde redoxreactie gelden onder standaard condities, deze zijn: alle ionen in oplossing met een concentratie van 1,0 M (oftewel pH=0), T= 298° K. en p=p<sub>0</sub>. Voor niet standaard condities geldt de vergelijking van Nerntz:

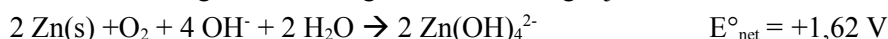
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{met alle constanten ingevuld geld bij } 21^\circ \text{ C.:} \quad E = E^0 - \frac{0,583}{n} \log Q$$

met bijv.  $Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$  (uit bovenstaande netto reactie)

Hieruit kan worden afgeleid dat bij hogere pH's de nettoreactiepotentiaal afneemt omdat de concentratie H<sup>+</sup>-ionen afneemt.

In de aanwezigheid van EDTA worden de aanwezige metaalionen gecomplexeerd en zal metaal sneller oplossen dan in een oplossing zonder EDTA.

In een basisch milieu kunnen vergelijkbare elektrochemische reactie optreden. In een dergelijk milieu zijn veel OH<sup>-</sup>-ionen aanwezig zodat de volgende reactie mogelijk is:

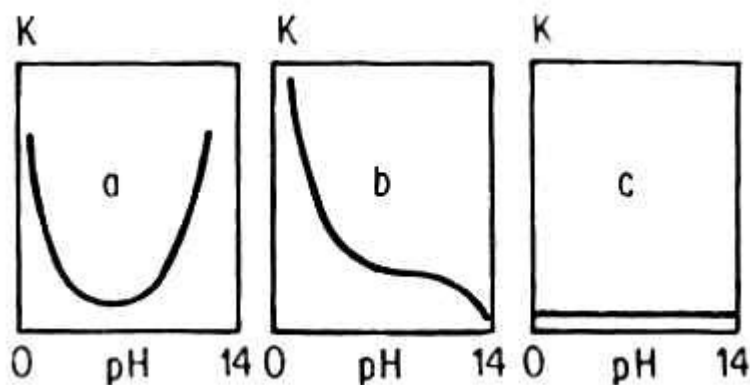


Door het gebruik van een EDTA-oplossing komen er negatieve ionen vrij bij het oplossen van de corrosie. Deze ionen kunnen nieuwe redoxreacties veroorzaken waarbij het metaal wordt aangetast. Dit geldt voornamelijk voor zwavelverbindingen die in een zuur milieu als oxidator kunnen fungeren.

*De indirecte invloed van de pH op de aantasting van het oorspronkelijke materiaal*

De pH beïnvloedt de oplosbaarheid van gevormde corrosie waardoor het evenwicht van de redoxreactie verschuift. Wanneer de oplosbaarheid van de corrosieproducten in een zuur hoger is, wordt ook het metaal sneller aangetast. De pH beïnvloedt ook de vorming van beschermende filmlagen op het metaal oppervlak. Deze films bestaan meestal uit een dunne ondoordringbare laag metaaloxiden of metaalhydroxiden die zeer snel ontstaan wanneer een metaal in een vloeistof van een specifieke pH wordt gedoopt. Deze film beschermt het metaal tegen verdere aantasting – NB. In EDTA-oplossingen wordt deze beschermende filmlaag opgelost en wordt dus de beschermende werking tenietgedaan –. Metalen zijn in te delen in drie groepen<sup>29</sup>:

- Metalen waarvan de oxiden oplosbaar zijn in zure en basische milieus – bijv. zink, aluminium, lood, tin. In zure milieus ontstaan ionen van het opgeloste metaal (Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>). Bij hoge pH's ontstaan complexen als het zinkaat-ion (ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>) en het alumina-ion (AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Er is een pH waarbij minimale aantasting plaatsvindt. Hogere of lagere pH dan deze minimale pH leidt tot exponentieel grotere aantasting, zie onderstaande grafiek A.
- Metalen waarvan de oxiden oplosbaar zijn in zure milieus, maar niet in basische –bijv. koper, nikkel, chroom, cadmium, ijzer-. Hierbij is de aantasting het sterkst bij lage pH's. De aantasting wordt minder naarmate het milieu basischer wordt, zie grafiek B. NB. Bij zeer hoge pH's en hoge temperatuur zijn ijzeroxiden niet stabiel.
- Edele metalen als goud, zilver en platina zijn meestal vrij stabiel in zure en basische omgeving. De oplosbaarheid is daarom niet afhankelijk van de pH, zie grafiek C. Alleen in zeer sterke specifieke zuren worden deze metalen sterk aangetast – dit wordt niet weergegeven in grafiek C –.

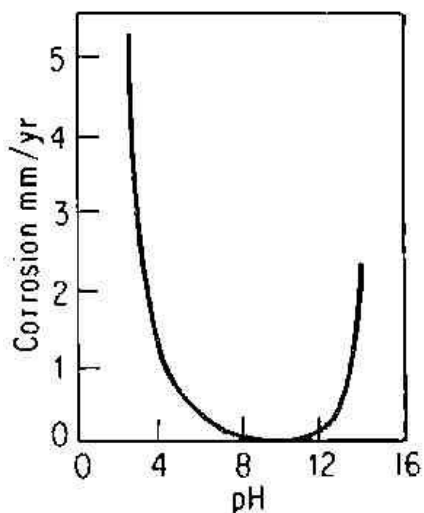


**Figuur 4;** *Theoretische curven voor de corrosie snelheid K afhankelijk van de pH voor metaalgroepen a-c<sup>30</sup>.*

De bovenstaande grafieken geven aan hoe de aantasting van – verschillende groepen – metalen afhankelijk is van de pH van het milieu waarin het metaal zich bevindt. De aantasting van metalen (K) in een bepaalde omgeving wordt meestal uitgedrukt in millimeter per jaar (mm/j) of gram per jaar (g/j). Hoe hoger K hoe groter de aantasting van een metaal in dat milieu in een gegeven tijdsbestek.

<sup>29</sup> Tomashov 1967

<sup>30</sup> Overgenomen uit: Tomashov 1967 (p. 297, fig. 135)



**Figuur 5**  
Effect van pH op de corrosie van zink<sup>32</sup>  
met aantasting in mm per jaar, in NaOH  
en HCl opl.

Metalen uit *groep a* worden sneller aangetast door zowel verlaging als verhoging van de pH ten opzicht van het punt met minimale aantasting. Metalen uit *groep b* worden minder snel aangetast naarmate de pH hoger wordt. De aantastingsnelheid van metalen uit *groep c*, de edele metalen, wordt niet beïnvloed door de pH. In alle milieu's worden edele metalen amper aangetast. Alleen in extreme milieu's, bij gebruik van specifieke zuren<sup>31</sup>, worden deze metalen aangetast. Deze extremen zijn niet weergegeven in de grafiek. De pH-afhankelijke aantasting van zink, een metaal uit *groep a*, wordt weergegeven in nevenstaande grafiek. De pH waarde met kleinste aantasting is 11,5. De aantasting is laag tussen pH 7,5 en pH 12. De vorming van beschermende filmlagen is in deze grafiek meegenomen. In EDTA-oplossingen waarin deze filmlagen worden opgelost zal de aantasting daarom hoger zijn.

#### Het gebruik van buffers

Bufferoplossingen kunnen gebruikt worden om de pH in te stellen waarbij een EDTA-oplossing wordt toegepast. De buffer zorgt er voor dat de pH stabiel blijft ondanks het vrijkomen van H<sup>+</sup>-ionen bij de reactie tussen EDTA en metaal-ionen, zie §3.3. De optimale pH is die pH waarbij de aantasting van het oorspronkelijk materiaal minimaal is terwijl een maximale hoeveelheid corrosie wordt opgelost.

Een bufferoplossing wordt samengesteld uit een zwak zuur HA en een A<sup>-</sup>-zout of uit een zwakke base B en een BH<sup>+</sup>-zout. De pH van de buffer wordt gegeven door:

$$pH = pK + \log \frac{[\text{zout}]}{[\text{zuur of base}]}$$

Voor het instandhouden van een constante pH<sup>33</sup> met een afwijking van maximaal pH ± 1 moet de concentratie zwak zuur of zwakke base tien keer groter zijn dan de concentratie EDTA rond pH 8 (voor buffers bij lagere pH dient de concentratie hoger te zijn, ± 20x hoger bij pH 4)<sup>34</sup>.

De chemicaliën die worden gebruikt voor het bereiden van de buffer kunnen de oplosbaarheid van de corrosie beïnvloeden en ook het oorspronkelijke materiaal aantasten. Dit is met name het geval wanneer gebruik wordt gemaakt van op ammonia gebaseerde buffers. Veel van de in de literatuur vermelde bufferoplossingen bevatten ammonia<sup>35</sup>. Door het gebruik van ammonia verbindingen als buffer wordt er naast de EDTA een tweede complexvormer geïntroduceerd, zie §3.2. Alhoewel ammonia zwakkere complexen vormt met o.a. koper- en zinkionen dan EDTA is de invloed ervan niet weg te cijferen. De concentratie ammonia is namelijk veelal 10-maal hoger dan de concentratie EDTA. Dit effect wordt ook door Emmerling<sup>36</sup> beschreven.

Evenwichtsreactie <sup>37</sup>	dissociatieconstante	p-waarde
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$7,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^4 \text{ l}^{-4}$	13,15
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$2,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^4 \text{ l}^{-4}$	9,59
$\text{CuY}^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ mol l}^{-1}$	18,80
$\text{ZnY}^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$3,2 \cdot 10^{-17} \text{ mol l}^{-1}$	16,50

<sup>31</sup> bijv. Koningswater, een 1:3 mengsel van zoutzuur en salpeterzuur

<sup>32</sup> Overgenomen uit: Tomashov 1967 (p. 298, fig. 136)

<sup>33</sup> In EDTA-oplossingen t.b.v. het verwijderen van corrosie

<sup>34</sup> Vogel 1978 (p. 42-46)

<sup>35</sup> zie: §3.7

<sup>36</sup> Emmerling 1965

<sup>37</sup> Binas 1986 (tabel 47)

In de aanwezigheid van ammonia wordt het EDTA-metaalion-complex minder stabiel<sup>38</sup>. Een deel van de onoplosbare zouten wordt nu door ammonia opgelost i.p.v. door EDTA. Hierdoor kan met een gelijke hoeveelheid EDTA meer corrosie worden opgelost, maar moeilijk oplosbare corrosie zal minder snel oplossen in de aanwezigheid van ammonia daar de stabiliteitconstante omlaag gaat.

Het gebruik van zouten voor het bereiden van bufferoplossingen resulteert in de introductie van extra ionen die mogelijk de werking van de EDTA-oplossingen kunnen beïnvloeden en die door redoxreacties het oorspronkelijk materiaal kunnen aantasten. Hiermee moet rekening worden gehouden bij de keuze van de buffer oplossing.

#### *Dezinkificatie*

Dezinkificatie is een proces dat resulteert in het selectief verdwijnen van zink uit koper-zinklegeringen. Andere termen die worden gebruikt om dezinkificatie te beschrijven zijn: ontzinking, selectieve uitloging of *leaching*. Dezinkificatie wordt veroorzaakt doordat zink veel onedeler is dan koper. Dezinkificatie kan zich zowel op het hele oppervlak als lokaal voordoen. Bij lokale dezinkificatie ontstaat putcorrosie.

Het selectief oplossen van zink vindt voornamelijk plaats in koper-zinklegeringen met een zink gehalte groter dan 15%<sup>39</sup>. In messing kunnen verschillende fases voorkomen. Deze fases bevatten verschillende koper-zink gehalten;  $\alpha$ -messing is koperrijk,  $\beta$ -messing is minder rijk aan koper. Een legering kan bestaan uit zuiver  $\alpha$ -messing (tot 37% zink), zuiver  $\beta$ -messing (47%-50%) of een combinatie van  $\alpha$ - en  $\beta$ -messing (39%-47% zink). Legeringen bestaande uit  $\alpha$ -messing worden minder snel aangetast door ontzinking dan legeringen uit  $\beta$ -messing of  $\alpha$ - én  $\beta$ -messing.

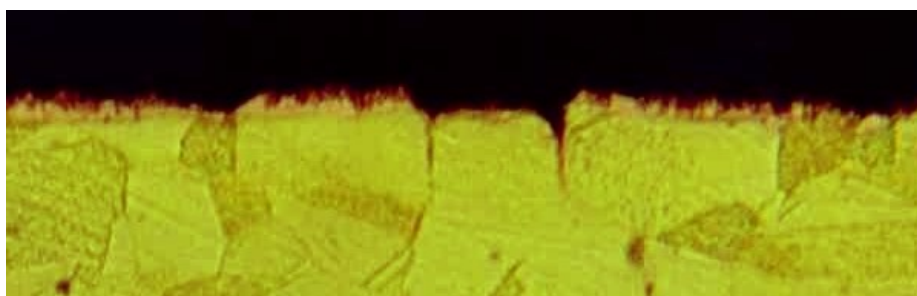
Het mechanisme van uitloging is afhankelijk van het milieu waarin het messing zich bevindt. In de corrosie literatuur<sup>40</sup> worden twee algemeen geaccepteerde mechanismen beschreven.

Het meest eenvoudige mechanisme gaat uit het selectief uitloging of oplossen van zink uit de koper-zinkmatrix. Volgens dit mechanisme wordt er geen koper opgelost. Hierdoor blijft een poreuze, zwakke koperstructuur achter.

Het tweede mechanisme bestaat uit een selectieve aantasting van zinkrijke fases in de legering, zink en koper lossen samen op. Het nobelere koper slaat vervolgens neer op het oppervlak als een poreuze laag.

Recentelijk onderzoek<sup>41</sup> toont aan dat beide mechanismen onafhankelijk van elkaar kunnen plaatsvinden maar ook gelijktijdig in situaties met overlappende elektrochemische eigenschappen.

Het selectief uitloging van zink is een zeer langzaam proces. De relatief snelle dezinkificatie aangetoond in laboratoriumonderzoek, *zie ook §4.2*, maakt het aannemelijk dat dezinkificatie ontstaat door het gelijktijdige oplossen van koper-zink en neerslaan van koper, met mogelijke aanwezigheid van selectieve uitloging die niet snelheid bepalend is<sup>42</sup>.



**Afbeelding 1:** Een koperrijk oppervlak op messing plaat a.g.v. dezinkificatie (200x vergroting; dwarsdoorsnede)<sup>43</sup>

Bij een klein elektrochemisch potentiaal verschil lost het zink – langzaam – preferentieel op. Bij een hoger potentiaalverschil vindt – snellere – dezinkificatie plaats door het oplossen van zink en koper met

<sup>38</sup> Vogel 1978 (p. 265), Skoog 1976 (p. 278-282)

<sup>39</sup> Mattsson 1996, Jones 1996, Tomashov 1967

<sup>40</sup> o.a. Mattsson 1996, Jones 1996 (p. 20-21, 323-331), Fontana 1986, [www.corrosion-doctors.org](http://www.corrosion-doctors.org)

<sup>41</sup> Jones 1996

<sup>42</sup> Jones 1996 (p. 328)

<sup>43</sup> Dwarsdoorsnede testplaat F, 32 dagen blootgesteld aan EDTA-ammoniacarbonaat-oplossing, zie §3.2

het gelijktijdig neerslaan van het opgeloste koper. Bij een groot elektrochemisch potentiaalverschil vindt geen dezinkificatie meer plaats. Koper en zink lossen gelijktijdig op, zonder dat daarbij koper neerslaat<sup>44</sup>. Locale dezinkificatie die tot putcorrosie kan leiden wordt voornamelijk aangetroffen bij legeringen met een laag zink gehalte in zowel zure als basische milieu's. Oppervlakte dezinkificatie treedt voornamelijk op bij zinkrijke legeringen in een zure omgeving<sup>45</sup>. Dezinkificatie kan plaatsvinden aan de lucht of in contact met water. Het proces wordt versneld door de aanwezigheid van chloriden, koolstofdioxide of een verhoogde temperatuur<sup>46</sup>.

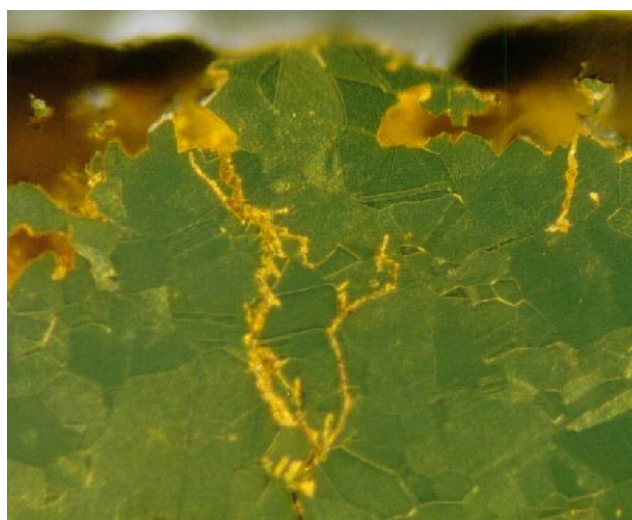
Door een niet optimaal productieproces kunnen er ook bij lagere zinkgehalten koperrijke en koper arme fases ontstaan. In dergelijke legeringen zal dezinkificatie eerder optreden bij lagere zink gehalten.

De aanwezigheid van kleine hoeveelheden andere legeringselementen zoals tin of silicium (1%), vermindert de dezinkificatie doordat een film van tin- of siliciumoxiden het oppervlak passivert. In EDTA-oplossingen wordt deze film aangetast door het EDTA. Waarden voor dezinkificatie van specifieke legeringen in specifieke media zijn alleen door testen te verkrijgen. De mate van aantasting wordt bepaald door de concentratie corrosieve stoffen, de blootstellingsduur en wijze aan die stoffen en de temperatuur.

#### *Spanningscheurcorrosie bij koper-zinklegeringen*

Spanningscheurcorrosie (SCC, Stress Corrosion Cracking) bij koper-zinklegeringen vindt plaats door een combinatie van een corrosief milieu en de aanwezigheid van trekspanning veroorzaakt door interne spanningen of externe trekkrachten. De ontstane scheuren kunnen zowel interkristallijn als transkristallijn zijn. Interkristallijne scheuren volgen de korrelgrenzen van het metaal terwijl transkristallijne scheuren zich door het metaal voortzetten zonder specifieke voorkeur voor het volgen van korrelgrenzen.

SCC is ook bekend onder de naam 'Season Cracking'. Na de WOII onstond in Azië scheurvorming in opgeslagen Duitse granaathulzen. Deze scheurcorrosie deed zich voornamelijk voor in het warme regenseizoen. Later bleek dat de SCC werd veroorzaakt door hoge ammonia concentraties in de lucht veroorzaakt door het rottingsproces van organisch materiaal in het tropische warme regenseizoen



**Afbeelding 2:** *Interkristallijne scheurvorming in messing a.g.v. blootstelling aan ammonia-oplossing (200x vergroting)*<sup>47</sup>

SCC kan plaatsvinden door ammonia of zwaveldioxide in de atmosfeer en door oplossingen van ammonia, ammoniumzouten, gecomplexeerde ammoniumzouten of gecomplexeerde cyaniden<sup>48</sup>. Veel commerciële middelen voor het behandelen van koperlegeringen bevatten ammonia. Een bekende veroorzaker van SSC is soldeervloeimiddel wat gebruikt wordt bij het solderen met lood-tinsoldeer. De ammonia in het vloeimiddel veroorzaakt SSC voornamelijk wanneer vloeimiddelresten niet goed worden verwijderd<sup>49</sup>, de (hoge) soldeertemperatuur is mogelijk ook van invloed op het ontstaan van de spanningscheurcorrosie.

<sup>44</sup> Bijv. bij 0.1M Cl<sup>-</sup> en alle andere ionen in oplossing 10<sup>-6</sup> M, vindt preferentieel oplossen van zink plaats bij een potentiaalverschil van -0.9 tot 0.0 E(V) t.o.v. de standaard waterstof-electrode (SWE). Versnelde dezinkificatie gepaard met het neerslaan van koper vindt plaats bij een potentiaalverschil van 0.0 tot +0.2 E(V) t.o.v. SWE. Bij een potentiaalverschil >+0.2 E(V) t.o.v. SWE lost koper en zink op zonder neerslaan van koper, er is dan geen sprake meer van dezinkificatie (Jones 1996, p. 329).

<sup>45</sup> Fontana 1986 (p. 86-87)

<sup>46</sup> Mattsson 1996 (p. 176), Jones 1996

<sup>47</sup> Testplaat N, 32 dagen blootgesteld aan ammoniacarbonaat-buffer, zie §3.2

<sup>48</sup> Tomashov 1967, Fontana 1986

<sup>49</sup> o.a. Mattsson 1996, Fontana 1986 (p. 131), [www.corrosion-doctors.org](http://www.corrosion-doctors.org)



Naarmate het zink gehalte in de legering hoger is, is deze vorm van aantasting waarschijnlijker. Legeringen met minder dan 20% zink hebben een relatief kleine kans op spanningscheurcorrosie. Echter ook 99,9% zuiver koper kan onder extreme omstandigheden SCC vertonen in ammonia-oplossingen<sup>50</sup>.

De SCC wordt veroorzaakt door het grote verschil in elektrochemische stabiliteit tussen koper en zink. Scheurvorming ontstaat ter plaatse van een hoge lokale zinkconcentratie, bijvoorbeeld langs korrelgrenzen en slipvlakken. Er moet worden voldaan aan twee voorwaarden voordat SCC kan optreden. Ten eerste moet er een medium zijn waarin het zink of de zinkrijke fase selectief wordt aangetast. Tweede vereiste is de aanwezigheid van spanningen die de door de corrosie ontstane opening langzaam vergroten zodat er een scheur ontstaat. Na initiële scheurvorming kan bij een voldoende hoge spanning de spanning alleen zorgdragen voor een vergroting van de scheur<sup>51</sup>. Transkristallijne corrosie vindt meestal alleen plaats wanneer relatief grote trekspanningen aanwezig zijn.

In koud vervormde koper-zinklegeringen kunnen trekspanningen aanwezig zijn. In uitgegloeide koper-zinklegeringen kan trekspanning aanwezig zijn door de aanwezigheid van externe belastingen die een trekspanning veroorzaken in het materiaal, zo veroorzaakt het eigen gewicht van de arm van een kroonluchter een trekspanning ter hoogte van het aanhechtingspunt. Ook kan de vorming van corrosiezouten in poriën en holtes een druk veroorzaken waardoor de scheurvorming kan optreden.

SCC kan worden tegengegaan door het aanbrengen van drukspanning op het oppervlak door walsen of shotpeeling – dit lijkt op zandstralen –. Door deze drukspanning wordt een beginnende aantasting niet open getrokken – waardoor de scheur zicht kan voortzetten – maar dicht gedrukt door de aan het oppervlak aanwezige drukspanning. Interne spanning kan worden verwijderd door de legering gedurende 1-2 twee uur te gloeien bij 275-325°C<sup>52</sup>. Hierdoor wordt het materiaal wel zachter en kan makkelijker vervormd worden. Dit voorkomt geen scheurcorrosie veroorzaakt door externe krachten. De aanwezigheid van andere legeringselementen zoals nikkel, tin, fosfor en silicium verhoogt de resistentie tegen scheurcorrosie<sup>53</sup>.

Voor het ontstaan van spanningscheurcorrosie is de aanwezigheid van een minimale trekspanning noodzakelijk. De hoogte van deze spanning is specifiek voor elke legering en elk medium of wisseling van media. Scheurvorming vindt plaats wanneer de inwendige of externe trekspanning boven deze kritische grens komt. Hogere spanningen bespoedigen de scheurvorming net zoals hogere temperaturen<sup>54</sup>, een hogere concentratie ammonia en een langere blootstelling aan deze factoren. Het is bekend in aanwezigheid van welke chemicaliën scheurcorrosie kan plaatsvinden<sup>55</sup>. De minimaal benodigde spanning voor spanningscheurcorrosievorming is echter onbekend.

---

<sup>50</sup> Fontana 1986 (p. 123)

<sup>51</sup> Fontana 1986

<sup>52</sup> Mattsson 1996, (p. 51 & 178)

<sup>53</sup> Tomashov 1967

<sup>54</sup> Fontana 1986

<sup>55</sup> Fontana 1986 (p. 130-131)

*Inleiding*

In de voorgaande paragrafen is besproken hoe EDTA corrosie kan oplossen en welke factoren hierop van invloed zijn. Ook is besproken welke factoren van invloed zijn op de aantasting van koper-zinklegeringen. Wanneer EDTA wordt gebruikt om corrosie te verwijderen wordt er gebruik gemaakt van een oplossing waarin naast EDTA andere bestanddelen aanwezig zijn. De invloed hiervan op het reinigende effect van de EDTA-oplossing en de mogelijke schadelijke invloed ervan op het oorspronkelijke materiaal wordt besproken in de volgende paragrafen. De mogelijke invloed van het gebruik van buffers is al in §2.5 aan de orde gekomen.

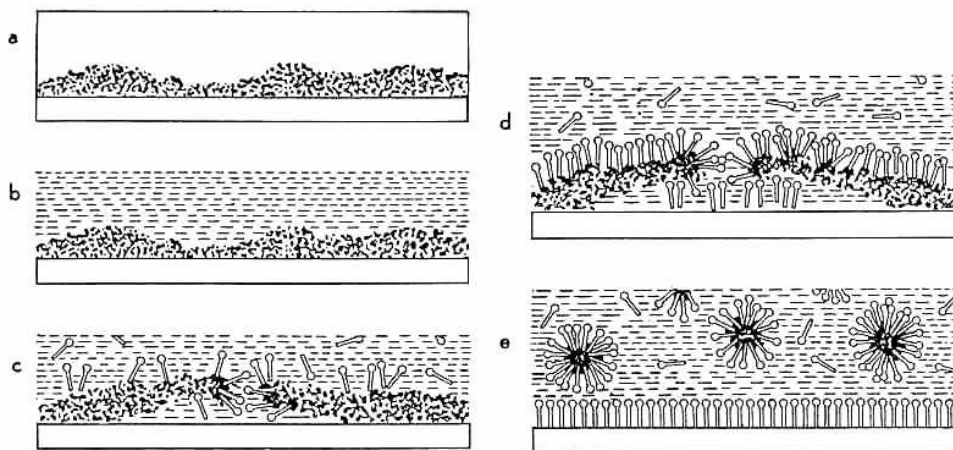
*Het gebruik van oppervlakactieve stoffen, emulgatoren en detergentia*

Het oppervlak van het te reinigen object kan – plaatselijk – bedekt zijn met vet en vuil waardoor de waterige EDTA-oplossing niet het oppervlak kan bereiken om aldaar corrosie te verwijderen. De verwijdering van vet en vuil kan worden bevorderd door verschillende toevoegingen aan de EDTA-oplossing. Soms moet vaak om dezelfde esthetische redenen voor het verwijderen van de corrosie, het vuil en vet verwijderd worden.

Een deel van de aanwezige verontreinigingen is wateroplosbaar en zal verwijderd worden door een – eventueel gebufferde – EDTA-oplossing zonder verdere toevoegingen. Niet wateroplosbaar vuil en vet kan verwijderd worden door toevoegingen van kleine hoeveelheden (1-2%) oppervlakactieve stoffen en emulgatoren.

De exacte werking en theorie achter deze toevoegingen zullen niet besproken worden in dit verslag. Voor nadere toelichting wordt verwezen naar beschikbare literatuur op dit vlak<sup>56</sup>.

Zeep is een oppervlakactieve stof of 'tenside' en bestaat uit grote langwerpige moleculen met een hydrofiel gedeelte en een hydrofoob gedeelte. Hierdoor is zeep in staat water onoplosbaar vuil te dispergeren en emulgeren in water. Het hydrofobe gedeelte kan anionisch, kationisch of non-ionisch zijn. Voor reiniging van metalen oppervlakten is anionische of non-ionische zeep het meest geschikt daar kationische zepen alleen bij zure pH's werkzaam zijn – de hydrofiel 'staart' is zuur –. Water onoplosbaar vuil en vet zal bij een toevoeging van zeep makkelijker te verwijderen zijn. Zeep verbetert ook de oplosbaarheid van wateroplosbaar vuil.



**Figuur 6:** Verwijdering van vuil met behulp van zeep. (a) vuil op een oppervlak ; (b) vuil op een oppervlak in een waterige oplossing zonder zeep. De zeep moleculen worden schematisch weergegeven door —o waarbij de — staat voor het hydrofobe gedeelte en het rondje het hydrofiel gedeelte van het zeepmolecuul weergeeft ; (d) het hydrofobe gedeelte oriënteert zich richting het vuil ; (e) de zeepmoleculen omsluiten het vuil, dispergeren het in de oplossing en verwijderen het vuil op deze wijze van het oppervlak<sup>57</sup>.

Naast een vuil oplossend vermogen kan zeep ook de bevochtiging van een oppervlak verbeteren. Zeep verlaagt de oppervlaktespanning van water, waardoor het oppervlak beter bevochtigd wordt. Hierdoor

<sup>56</sup> o.a.: Southall 1990, Hofenk - De Graaf 1968, Spring 1963

<sup>57</sup> afbeelding overgenomen uit: Hofenk - De Graaf 1968 (p. 125)

kunnen de bestanddelen van de oplossing beter het oppervlak bereiken. Hetzelfde kan bereikt worden door toevoeging van een klein percentage ethanol – bijvoorbeeld 2,5% –.

Carboxymethylcellulose (CMC) kan vuil absorberen en voorkomt het neerslaan van opgelost vuil. Daarnaast verhoogt het de reinigende werking en emulgerende karakter van de oplossing en voorkomt het excessief schuimen veroorzaakt door zeep.

Te hoge concentraties van deze stoffen doet de positieve werking ervan teniet. Voor zeep en CMC wordt 1-2 g/l respectievelijk 0,05 g/l<sup>58</sup> geadviseerd. Als onderdeel van het onderzoek naar het reinigen van koper-zinklegeringen met EDTA zal een poetsmiddel worden geformuleerd waaraan non-ionische zeep en CMC wordt toegevoegd alsmede 2,5% ethanol. Hiermee wordt getracht een poetsmiddel te vervaardigen dat beter werkt dan een oplossing van alleen EDTA, zonder dat hierdoor het oorspronkelijk materiaal in grotere mate wordt aangetast. In *Experiment D* zal onderzocht worden of deze toevoegingen nuttig zijn.

#### *Het gebruik van mechanische poetsmiddelen*

Mechanische poetsmiddelen kunnen vuil en corrosie verwijderen langs mechanische weg. In plaats van het oplossen van het vuil of de corrosie wordt dit verwijderd door de schurende of polijstende werking van het mechanische poetsmiddel. In commerciële poetsmiddelen wordt hiervoor vaak gebruikgemaakt van diatomische aarde – kieselguhr<sup>59</sup> –, kwarts (SiO<sub>2</sub>) of corundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alumina)<sup>60</sup>.

Het nadeel van mechanische poetsbestanddelen is dat deze niet alleen het vuil en de corrosie verwijderen maar veelal ook een kleine hoeveelheid oorspronkelijk materiaal. Hierbij ontstaan krassen in het metaal. De grote van deze krassen is afhankelijk van o.a. poetsmiddel, poetsdruk – kracht waarmee gepoetst wordt –, en poetstijd<sup>61</sup>. Kleine krassen zijn niet zichtbaar voor het menselijk oog en resulteren in een, op het oog, spiegelglad oppervlak. De mate van krasvorming door een mechanisch poetsmiddel kan worden bepaald door deze te testen op Plexiglas®<sup>62</sup>. Hierop is de krasvorming duidelijk zichtbaar. Alhoewel koperlegeringen in veel opzichten van zilver verschillen, kunnen de resultaten van de tests worden gebuikt om een poetsmiddel voor koperlegeringen te formuleren. Best getest werden gamma alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), krijt (CaCO<sub>3</sub>) en chroomoxide (CrO<sub>2</sub>). Chroomoxide veroorzaakt de minste krassen en verwijderde het minste oorspronkelijk materiaal maar is – in een slurry met alleen water – moeilijk te verwijderen.

Het toevoegen van een mechanisch poetsmiddel aan een EDTA-oplossing kan de reinigende werking ervan mogelijk verbeteren. Het mechanische poetsmiddel is behulpzaam bij het verwijderen van vet en vuil en assisteert het EDTA bij het verwijderen van corrosie.

Alle drie de als best geteste poetsmiddelen worden in zekere mate opgelost door EDTA zoals EDTA ook koper- en zinkzouten oplost. De stabiliteitconstanten voor de complexen van EDTA met metaalionen van deze poetsmiddelen zijn lager dan die voor koper en zink<sup>63</sup> zodat deze de reinigende werking van EDTA niet dusdanig nadelig beïnvloeden dat het toevoegen ervan achterwege zou moeten blijven. Alhoewel alle drie de mechanische poetsmiddelen in aanmerking komen om te worden getest, wordt alleen een toevoeging van krijt getest daar deze de beste eigenschappen bezit. De stabiliteitconstante voor het EDTA-aluminium-complex is namelijk 1,6x zo groot is als die voor het EDTA-calcium-complex<sup>64</sup> zodat aluminiumoxide sneller dan krijt wordt opgelost. De chromiumoxide heeft als nadeel dat deze moeilijk verwijderbaar is, zoals al eerder genoemd werd. Een slurry van krijt in een EDTA-CMC-zeep-oplossing zal worden getest op gecorrodeerd messing in *Experiment D*. Hierdoor kan achterhaald worden of het toevoegen van een mechanisch poetsmiddel de reinigende werking van een EDTA-oplossing kan verbeteren.

<sup>58</sup> Hofenk – De Graaf 1968

<sup>59</sup> polijstpoeder; fossiele plantresten of diatomeeën (± 90% SiO<sub>2</sub>, 3-5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ook bekend als fossiele tripoli, Webster 1967

<sup>60</sup> Selwyn 1991

<sup>61</sup> Selwyn 1991, Wharton 1990

<sup>62</sup> Selwyn 1991, Wharton 1990

<sup>63</sup> West 1969

<sup>64</sup> stabiliteitconstante voor het EDTA-calciumcomplex = 10,7 (West 1969)

## 3.7

**Huidige toepassingsmethoden van EDTA**

In de conserveringsliteratuur staan uiteenlopende methoden beschreven voor de bereiding van EDTA-oplossingen voor de reiniging van kopergelegeerde voorwerpen. De recepten verschillen qua concentratie EDTA, pH en het al dan niet gebruik van verschillende buffers. Deze recepten past men op uiteenlopende wijze toe. Verschillende toepassingsmogelijkheden zijn: als dompelbad –gedurende 5 minuten of tot wel 6 maanden-, als poetsmiddel met in watten gedrenkte oplossing of als gel die kort of lang op het oppervlak wordt aangebracht. Enkele van deze recepten komen in deze paragraaf aan bod.

De recepten zijn opgenomen in *Bijlage A*. De belangrijkste kenmerken van deze recepten worden in onderstaande tabel weergegeven.

Auteur	Type EDTA	Concentratie EDTA (M)	Buffer	pH	Toepassing / opmerkingen
Emmerling 1965 <sup>65</sup>	H <sub>4</sub> EDTA	0,067	NH <sub>4</sub> Cl / NH <sub>3</sub> -opl.	10	dompelbad, 21° of 80° C.
Fiorentino 1982 <sup>66</sup>	Na <sub>2</sub> .EDA.2H <sub>2</sub> O + Na <sub>4</sub> .EDTA.4H <sub>2</sub> O	0,098	-	7	poultice met silica, geen verwijdering van koperoxiden
Stambolov 1985 <sup>67</sup>	Na <sub>2</sub> .EDTA.4H <sub>2</sub> O	0,067	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / NH <sub>3</sub> -opl.	10	dompelbad
Herold 1990 <sup>68</sup>	Na <sub>2</sub> .EDTA.4H <sub>2</sub> O	0,074	NH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> COOH / NH <sub>3</sub> -opl.	10	dompelbad
Bennekom 1998 <sup>69</sup>	H <sub>4</sub> EDTA	0,053	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7	poetsen met watten
Kriebel 1998 <sup>70</sup>	Na <sub>2</sub> .EDTA.4H <sub>2</sub> O	0,05	-	8,5	pH instellen met NaOH, toepassen in ultrasoonbad en met Carbopol als gel.

**Tabel 3** *Overzicht van eigenschappen van in literatuur vermeldde EDTA recepten*

De in bovenstaande tabel weergegeven recepten zijn afkomstig uit metaalrestauratie literatuur en specifiek bedoeld voor de behandeling van kopergelegeerde voorwerpen. EDTA wordt disciplinebreed toegepast voor de behandeling van o.a. ijzer, lood, tin, koper, zilver en legeringen hiervan<sup>71</sup>. Veel restauratoren uit andere disciplines maken ook gebruik van EDTA voor het verwijderen van corrosie en vuil. Naast toepassingen door meubelrestauratoren voor het reinigen van bijvoorbeeld beslag en messing Boulle-marquetterie, wordt EDTA gebruikt voor het reinigen van textiel, papier en schilderijen.

De gehanteerde EDTA concentraties worden, net als het gebruik van buffers, amper of niet in de literatuur verantwoord. De auteurs van de geciteerde recepten geven veelal aan een EDTA-oplossing te gebruiken met een molariteit van 0,1. Wanneer de beschreven recepten gevolgd worden, wordt echter veelal een EDTA-oplossing bereid met een lagere concentratie EDTA.

Er wordt vaak de nadruk gelegd op het gebruik van een specifiek natriumzout van EDTA. Na het oplossen hiervan wordt meestal een buffer toegevoegd of natronloog om een gewenste pH in te stellen. Niet alle auteurs zijn zich blijkbaar bewust van de pH-afhankelijkheid van EDTA-varianten in oplossing zoals beschreven in §2.3.

Het artikel van Emmerling<sup>72</sup> beschrijft een onderzoek naar EDTA-oplossingen. Hierbij wordt vooral geëxperimenteerd met hoeveelheden buffer en verhoogde temperaturen. Een betere werking wordt verkregen door hogere concentraties ammonia-buffer en door het verhogen van de temperatuur tot 80°C. De concentratie EDTA van 0,1 die ook Emmerling hanteert is door hem overgenomen van Mazanetz<sup>73</sup> mogelijk is van Mazanetz ook het gebruik van een ammonia-buffer afkomstig. Het lijkt alsof veel andere auteurs hun recepten op Emmerling of zijn voorgangers gebaseerd hebben.

<sup>65</sup> Emmerling 1965 (p. 54 & 56)

<sup>66</sup> Fiorentino, (150-151)

<sup>67</sup> Stambolov 1985 (p. 105)

<sup>68</sup> Herold 1990

<sup>69</sup> Bennekom 1998 (p.19)

<sup>70</sup> Kriebel 1998 (p. 34)

<sup>71</sup> o.a. Kriebel 1998, Bennekom 1998, Herold 1990, Stambolov 1985

<sup>72</sup> Emmerling 1965

<sup>73</sup> Mazanetz 1963

### 3.8

#### *Voorlopige conclusies en hypothesen op basis van de literatuur*

Op basis van het bestuderen van de literatuur en de in de voorgaande paragrafen beschreven theoretische achtergronden kunnen de volgende conclusies getrokken worden.

- Het maakt niet uit welk type EDTA wordt gebruikt voor het aanmaken van een EDTA-oplossing t.b.v. het reinigen van messing. De ingestelde zuurgraad is van belang.
- Met behulp van EDTA kunnen slecht oplosbare metaalzouten worden opgelost, zodat onoplosbare corrosie kan worden verwijderd van het oppervlak van een object.

Naar aanleiding van de theorie, de eisen die vanuit de restauratie ethiek aan een behandel methode worden gesteld, en de geformuleerde doelstellingen van dit afstudeeronderzoek, zijn onderstaande hypothesen opgesteld.

- Een EDTA-oplossing met pH = 8-12 veroorzaakt de minste schade aan koper-zinklegeringen.
- Door gebruik van ammoniabuffers kan spanningscheurcorrosie ontstaan.
- De actieve werking van EDTA zorgt voor een verschuiving van de zuurgraad van de oplossing. Een buffer is noodzakelijk om de verschuiving naar een voor het oorspronkelijk materiaal schadelijke zuurgraad te voorkomen.
- Toevoeging van mechanische poetsmiddelen en detergentia levert een beter reinigend product op. De mechanische poetsmiddelen kunnen wel krassen veroorzaken in het oorspronkelijke materiaal.
- EDTA is geschikt als poetsmiddel, maar kan ook als dompelbad worden toegepast.
- Het ontstaan van schade aan het oorspronkelijk materiaal als gevolg van de behandeling is niet te voorkomen, maar kan wel worden beperkt tot een minimum.
- EDTA lost het snelst corrosie op bij een pH van 8,5.

Deze hypothesen zullen worden onderzocht in een viertal experimenten. Deze staan beschreven in het volgende hoofdstuk.

## Experimenten

### 4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk komt het experimentele gedeelte van het afstudeeronderzoek aan bod. Dit gedeelte is te verdelen in vier verschillende experimenten.

Middels *experiment A* wordt het effect van EDTA-oplossingen op blank en kunstmatig geoxideerd messing onderzocht. Hierdoor kan worden vastgesteld welke EDTA-oplossingen schade kunnen veroorzaken aan het oorspronkelijke materiaal.

Met behulp van *experiment B* wordt de aantasting van zuiver zink in contact met koper als gevolg van blootstelling aan een EDTA-oplossing bepaald. Zink is minder edel dan koper. Sommige schadeverschijnselen zoals spanningscorrosie en ontzinken treden op door een selectieve aantasting van het zink. Dit experiment onderzoekt de mate van aantasting van zink door verschillende EDTA-oplossingen.

In *experiment C* wordt bepaald wat de invloed is van de concentratie EDTA op de snelheid waarmee een EDTA-oplossing zuivere metaalzouten van koper en zink kan oplossen. Hiermee kan bepaald worden welke concentratie EDTA het snelst corrosie kan oplossen.

In *experiment D* worden gecorrodeerde testplaten gepoetst met EDTA-oplossing om de reinigende werking ervan te bepalen. Het effect van toevoeging van ethanol, CMC, non-ionische zeep en krijt aan de meest effectieve EDTA-oplossing wordt tevens bepaald.

Als testmateriaal is een koper-zinklegering gekozen met een gehalte van ongeveer 30% zink<sup>74</sup>. Doordat het zinkgehalte boven de min of meer kritische grens voor scheurcorrosie en dezinkificatie ligt zal mogelijke aantasting door dergelijke processen sneller aan het licht komen dan wanneer geëxperimenteerd zou worden met een legering op de kritische grens van 15-20% zink<sup>75</sup>. De uitkomsten van dit onderzoek zijn daardoor toepasbaar op een bredere groep voorwerpen.

### 4.2 Experiment A

Er worden EDTA-oplossingen getest met en zonder buffer, bij vier verschillende pH's en met drie verschillende buffers. *Tabel 4* geeft een overzicht van de samenstelling van de testoplossingen. In een glazen fles met EDTA-oplossing wordt een testplaat messing en een test spiraal messing geplaatst gedurende vier weken. In dezelfde oplossing in een andere fles wordt een geoxideerde testplaat geplaatst om de pH verandering door de actieve werking van het EDTA na te gaan. Hiermee wordt tevens een inzicht verkregen in de effectiviteit van de EDTA-oplossing. De eventuele massa afname van de testspiraal wordt bepaald alsmede de oppervlakte veranderingen van de testplaten. In de testspiraal zijn interne spanningen aanwezig. Hierdoor kan eventueel scheurcorrosie ontstaan. De pH van de oplossing wordt regelmatig gemeten. Er worden ook blanco testen uitgevoerd in demiwater en de verschillende bufferoplossingen. Alle waargenomen verschijnselen worden genoteerd.

#### Experimentele gegevens

- EDTA-oplossing: 50 ml, 0,1 M EDTA
- Testplaat: 30% Cu, 70% Zn 30 \*40 mm
- Testspiraal: 30% Cu, 70% Zn 10 cm draad, Ø 1 mm

#### Methodiek

Per EDTA-oplossingen worden twee testplaten geknipt uit messing plaat en gemerkt met een cijferpons. De messingdraad wordt ontdaan van oxiden met grof schuurpapier en acht maal om een as gewonden (mm). Het uiteinde wordt gemerkt en een of twee windingen worden samengedrukt zodat de verschillende spiralen te identificeren zijn. De testspiraal en testplaten worden tot gebruik bewaard in ethanol (96,6 %).

Één testplaat wordt geoxideerd met een zuurstof-propaan brander. De andere testplaat wordt ontdaan van oxiden en eventueel oppervlakte vuil door poetsen met krijt in demiwater. De twee testplaten worden gefotografeerd en de testspiraal wordt gewogen op een analytische balans.

<sup>74</sup> Middels röntgen diffractie (XRD) is de samenstelling van het testmateriaal vastgesteld: ±30% Zn, 70% Cu, sporen van Pb, Sn en As

<sup>75</sup> De samenstelling van de te behandelen kaarsenkroon is geanalyseerd middels XRD; 67-75% Cu, 19-26% Zn, 2,5-3,2% Pb, 1-6% Sn, sporen van Ni, As, Au, en Sb;

De EDTA-oplossing wordt gemengd in een bekersglas volgens de gegevens in *Tabel 4* en verdeeld over twee glazen flessen. De geoxideerde testplaat wordt in een fles geplaatst. De testspiraal en de andere testplaat worden in de andere fles geplaatst. De testplaten en de testspiraal worden zodanig in de oplossing geplaatst dat de spiraal en de testplaten volledig zijn bedekt door de oplossing. Gedurende vier weken wordt de pH van de oplossing regelmatig gemeten en worden eventuele verschijnselen genoteerd en indien mogelijk gefotografeerd.

Na vier weken worden de testplaten en de testspiraal uit de oplossing genomen, gespoeld in demiwater en gedroogd met aceton. Vervolgens worden de testplaten gefotografeerd en wordt de testspiraal gewogen.

<b>Gegevens testoplossingen</b>			
<b>Test Opl.</b>	<b>Conc. EDTA (mol.l<sup>-1</sup>)</b>	<b>Buffer</b>	<b>pH</b>
1	0,1	-	5
2	0,1	-	7
3	0,1	-	8,5
4	0,1	-	10
5	0,1	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>76</sup>	7
6	0,1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / NH <sub>3</sub> <sup>77</sup>	10
7	0,1	NaHCO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>78</sup>	10
8	0	-	7-8
9	0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7
10	0	NaHCO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
11	0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / NH <sub>3</sub>	10

**Tabel 4;** *Gegevens testoplossingen*

NB. Bij het aanmaken van de EDTA-oplossingen wordt gebruikgemaakt van een 0,2 M EDTA-oplossing<sup>79</sup>. Hieraan wordt ±50% buffer, respectievelijk water toegevoegd, nadat de pH van de EDTA-oplossing is ingesteld met behulp van 0,1 M natronloog.

### 4.3 *Experiment B*

Zink granules op een plaat zuiver koper worden gedurende vier weken blootgesteld aan dezelfde EDTA- en bufferoplossingen die werden gebruikt in *experiment A*. Na vier weken worden de granules gespoeld, gedroogd en gewogen. Eventuele zichtbare verschijnselen worden vastgelegd. Het eventuele gewichtsverlies is een maat voor de schade die de verschillende oplossingen kunnen veroorzaken aan het oorspronkelijke materiaal.

#### *Methodiek*

In een petrischaal wordt een koperplaat van ± 25 gram geplaatst met daarop ± 3 gram zink granules. Hieraan wordt ± 30 ml oplossing (zie *Experiment A*) toegevoegd. Na vier weken worden de platen en de granules gespoeld met demiwater en worden ze vervolgens gedroogd met aceton. Hierna worden ze gewogen. Het verschil in gewicht voor en na de blootstelling aan de oplossing wordt bepaald.

### 4.4 *Experiment C*

Verskillende slurries van afgewogen hoeveelheden slecht oplosbare koper- en zinkzouten in demiwater worden getitreerd met een 0,5 M EDTA-oplossing, waarvan de pH wordt ingesteld met NaOH op de pH van de slurry. De slurries zijn gebufferd bij de pH waarbij bij *experiment A* en *experiment B* de minste schade is geconstateerd aan oorspronkelijk materiaal, alsmede, indien dit afwijkt, bij pH 8,5 (dit is de pH

<sup>76</sup> 28,64 gr Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 6,84 gr NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in 250 ml demiwater.

<sup>77</sup> 27 gr (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 100 ml demiwater + 175 ml ammoniak 25%, aanvullen tot 500 ml liter

<sup>78</sup> 13,25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10,5 g NaHCO<sub>3</sub> in 250 ml demiwater

<sup>79</sup> 58,4 g H<sub>4</sub>EDTA oplossen in 400 ml 1,0 M NaOH, vervolgens aanvullen tot 1000 ml.

waarbij de *conditionele stabiliteitconstante* maximaal is, zodoende zou bij deze pH het snelste en het meeste koper- en zinkzout moeten worden opgelost, *zie* Figuur 3).

Hiermee wordt de minimaal benodigde hoeveelheid EDTA vastgesteld t.b.v. het oplossen van een gegeven hoeveelheid corrosie. Deze hoeveelheid wordt vervolgens in één keer toegevoegd aan een gelijke hoeveelheid slecht oplosbaar zout. De snelheid waarmee deze hoeveelheid wordt opgelost wordt vergeleken met de snelheid waarmee een vijf maal grotere hoeveelheid EDTA een zelfde hoeveelheid slecht oplosbaar zout oplost.

Er wordt getest op koperzouten (CuCl, CuSO<sub>4</sub>, CuCO<sub>3</sub> en CuO) en zinkzouten (ZnCl, ZnO en Zn(OH)<sub>2</sub>)

#### *Methodiek*

0.5 gram slecht oplosbaar zout wordt afgewogen en toegevoegd aan een 200 ml bekersglas met daarin 50 ml buffer pH 8,5. Deze slurrie wordt onder voortdurend magnetisch roeren zeer langzaam getitreerd met 0,5 M EDTA met pH=8,5. Elke 5 minuten wordt 1 ml oplossing toegevoegd. De titratie wordt gestopt wanneer geen zouten meer zichtbaar zijn. De minimale hoeveelheid benodigde EDTA per gram zout wordt hieruit berekend en vergeleken met de theoretische waarde (1 mol EDTA per mol metaal-ion).

De gemeten minimale hoeveelheid voor 0.5 gram metaalzout wordt toegevoegd aan een slurrie van 0.5 gram metaalzout, welke constant geroerd wordt. De benodigde tijd voor het oplossen van het zout wordt gemeten. Idem voor een hoeveelheid EDTA van 5x de minimale hoeveelheid t.b.v. het oplossen van 0.5 gram metaalzout. De gemeten tijden worden met elkaar vergeleken.

### 4.5 **Experiment D**

Om gecorrodeerd en geoxideerd test materiaal te verkrijgen ten behoeve van de reiniging- en poetstesten worden drie platen messing gesproeid met 5% oplossingen van respectievelijk natriumchloride, azijnzuur en zwavelzuur om kunstmatige corrosie te verkrijgen. Een andere messing plaat wordt buiten opgesteld. Voor de poetst en reinigingstesten wordt ook gebruik gemaakt van een test-object. Dit is een kleine emailleeroven (20<sup>e</sup> eeuw) waarvan de ommanteling is vervaardigd uit messing. Op het oppervlak van dit object is een donkerbruin patina gevormd dat hierdoor geschikt is voor het vergelijken testen van de verschillende oplossingen.

#### *Methodiek*

De minst schadelijke EDTA-oplossing, alsmede de oplossing met een pH van 8,5 worden getest. Gedurende maximaal 4 minuten wordt een klein oppervlak van de testplaten gepoetst met een wattenstokje met testoplossing. Er wordt bepaald of de corrosie niet, gedeeltelijk of volledig wordt verwijderd. Bij volledige verwijdering wordt gemeten hoeveel tijd hiervoor nodig was. Hiermee wordt een maat voor de effectiviteit van de testoplossing verkregen. De testplaten worden gedurende langere tijd – respectievelijk 20 en 60 minuten – blootgesteld aan de oplossingen om het effect van dompeling te bestuderen.

Aan 10 ml van de testoplossing die volgens bovenstaande methode het meest effectief wordt getest worden enkele druppels non-ionische zeep, 2,5% ethanol, een spatelpunt CMC en 10 gram krijt toegevoegd. Bovenstaande test wordt herhaald om te zien of dit de effectiviteit van het poetsmiddel verhoogt.

De testplaten worden visueel beoordeeld op aantasting door het poetsmiddel.



## Resultaten

### 5.1 Resultaten Experiment A

Het pH verloop van de oplossingen die werden getest in *experiment A* is gevolgd gedurende een periode van 32 dagen. Een overzicht van de gemeten waarden en de bijbehorende grafiek is opgenomen in *Bijlage B*. Daarnaast is de massa-afname van de testspiralen bepaald. De resultaten hiervan zijn ook te vinden in *Bijlage B*. De testplaten en dwarsdoorsneden van testplaten, zijn visueel en met behulp van een stereomicroscop beoordeeld op schade verschijnselen. Vervolgens zijn dwarsdoorsneden van de testplaten beoordeeld op schade. In *Bijlage C* is per testoplossing één pagina opgenomen met foto's van de testplaten, foto's van de dwarsdoorsneden en eventuele opmerkingen. In Tabel 5 op pagina 34 zijn de resultaten van *experiment A* weergegeven.

Al na drie dagen waren alle oplossingen blauw van kleur, m.u.v. de blanco's met demi-water na. De ammonia-bufferoplossingen gaven een diep blauwe kleur, alle overige oplossingen waren licht blauw van kleur. Deze blauwe kleur wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van EDTA-koperion-complexen in de oplossing.

In de ongebufferde EDTA-oplossing met pH 7 ontstond een lichte aantasting in de vorm van lokale bruine puntvormige aantasting. De overige ongebufferde EDTA-oplossingen veroorzaakten geen zichtbare schade.

De gebufferde EDTA-oplossingen veroorzaakten meer visuele schade. Deze was het sterkst bij de met ammonia gebufferde EDTA-oplossing. In deze testoplossing ontstond dezinkificatie van het oppervlak en spanningscheurcorrosie. De testplaat in deze oplossing heeft gedurende een week gedeeltelijk boven het vloeistofoppervlak uitgestoken. Op de overgang tussen vloeistof en atmosfeer heeft een zeer sterke aantasting plaatsgevonden.

Bij de EDTA-oplossing met natriumcarbonaatbuffer ontstond een neerslag op het oppervlak van de testplaten. Deze neerslag bleek moeilijk analyseerbaar en is mogelijk een mengsel van EDTA en koperfosfaat hydroxide<sup>80</sup>.

De testplaten die zijn blootgesteld aan pure bufferoplossingen vertonen de meeste en sterkste schade. De blanco testplaat blootgesteld aan de ammonia buffer is na vier weken sterk geëtt en vertoont scheurvorming in het oppervlak. De geoxideerde testplaat in de ammonia buffer is bedekt met een donkerbruine laag van koperoxide en koperzinkcarbonaathydraat<sup>81</sup>.

De natriumcarbonaatbuffer creëerde op het oppervlak van de testplaten een blauwzwart patina van koperoxide, koperzink carbonaat hydraat en zinkcarbonaat hydroxide hydraat<sup>82</sup>.



**Afbeelding 3:** SCC in messing a.g.v. blootstelling aan ammonia-oplossing (20x vergroting)<sup>83</sup>

<sup>80</sup> de analyse middels XRD leverde een resultaat welke het meest overeen kwam met het referentiespectrum van het zeldzame kopersulfaathydroxide (posnjakiet). Aangezien er geen zwavelverbindingen in de testoplossing aanwezig was kan dit niet juist zijn. Waarschijnlijker is de aanwezigheid van koperfosfaat verbindingen. Hiervan waren geen referentie-spectra voorhanden.

<sup>81</sup> geanalyseerd middels röntgendiffractie (XRD) m.b.v. een Debeye-Scherrer camera 2r en een CEA Reflex 25 film

<sup>82</sup> geanalyseerd middels XRD

<sup>83</sup> Testplaat N, 32 dagen blootgesteld aan ammoniacarbonaat-buffer

De testplaten die in geoxideerde toestand werden blootgesteld aan de EDTA-oplossingen werden redelijk schoon tot helemaal schoon. Omdat de testplaten sterk geoxideerd waren bleef er na het verwijderen van de oxiden met EDTA een mat en aangetast oppervlak achter.

Na visuele beoordeling zijn dwarsdoorsneden ingebed en beoordeeld. Hierbij werd gebruik gemaakt van 50x tot 200x vergroting. Met behulp van de dwarsdoorsneden is de SCC en ontzinking goed in beeld te brengen en kan nauwkeuriger de mate van aantasting van de testplaten bepaald worden.



**Afbeelding 4:** *Dwarsdoorsnede testplaat N, sterke aantasting en SCC na blootstelling aan ammonia-buffer gedurende 32 dagen.*

#### *pH verloop testoplossingen*

In tegenstelling tot wat werd verwacht was het pH-verloop klein bij zowel de ongebufferde als de gebufferde oplossingen. Het pH verschil ( $\Delta\text{pH}$ ) bedroeg in de meeste gevallen niet meer dan 0,1-0,8 over de testperiode van 32 dagen. De oplossingen met een geoxideerde testplaat vertoonden een grotere  $\Delta\text{pH}$ . De testoplossingen met ammoniabuffer gaven het grootste verloop – testoplossing 22 verliep van pH 10,4 tot pH 12 –. De metingen van de pH van de blanco oplossing met alleen demi-water bleken sterk te fluctueren. Dit wordt veroorzaakt door de lage concentratie  $\text{H}^+$ -ionen in demi-water. De gemeten  $\Delta\text{pH}$  hierbij is dan ook een meetfout. Alle oplossingen werden basischer gedurende het verloop van het experiment.

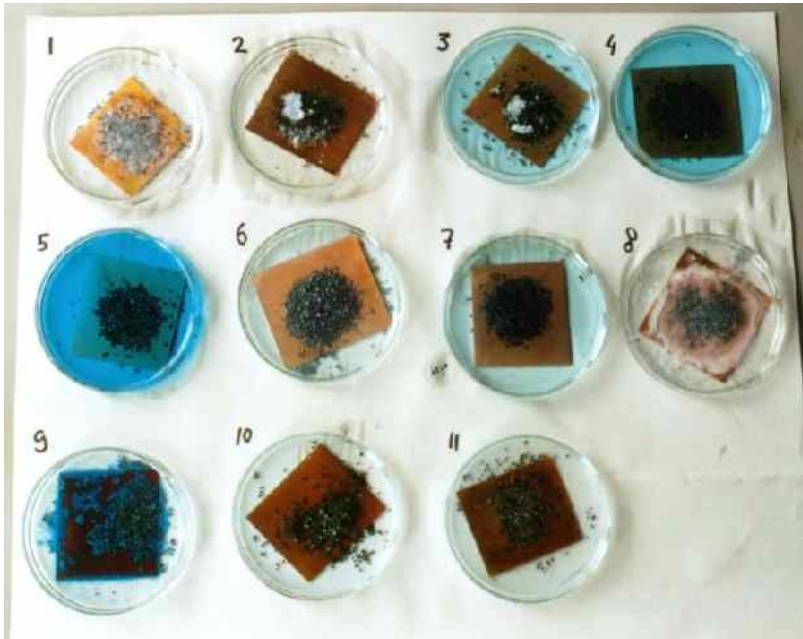
#### *Aantasting testspiraalen*

De visueel zichtbare aantasting van de testspiraalen is hetzelfde als voorgenoemde aantasting bij de testplaten. Van de testspiraalen is het gewichtsverlies ( $\Delta\text{M}$ ) bepaald. Dit is een maat voor de door de testoplossingen veroorzaakte schade. Met één uitzondering daargelaten zijn de relatieve massa afnamen van de testspiraalen nihil. De gemeten massa afnamen – allen  $< 0.75\%$  – vallen binnen de foutgrens veroorzaakt door meetfouten. De relatieve massa-afname van de testspiraal blootgesteld aan de ammoniabuffer – zonder EDTA – is ruim 9% en wel significant.

## 5.2

### Resultaten Experiment B

De massa-afnamen van de koperplaten met daarop zinkgranules, blootgesteld aan de 11 testoplossingen zijn bepaald. Deze gegevens zijn opgenomen in *Bijlage B*.



Afbeelding 5: Testopstelling experiment B, na 32 dagen

Meteen na het inzetten van de test onstonden gasbellen op alle koperplaten, met uitzondering van test nr. 8. De gasbellen waren na 3 dagen verdwenen bij alle test oplossingen. Al na drie dagen ontstond een bruine verkleuring op het oppervlak van test nr. 10 – natriumcarbonaat-buffer –, de oplossing van test nr. 5 kleurde blauw. Aan het eind van de test waren testoplossingen 3,4,5,6,7 en 9 in meer of mindere mate blauw van kleur, zie *Afbeelding 5*. In enkele van de testoplossingen was een witte neerslag zichtbaar. Deze bleek oplosbaar in natronloog maar niet in water. Het was mogelijk een neerslag van  $H_4EDTA$  gemengd met corrosieproducten. Er is getracht met behulp van Fourier-Transform-Infraroodspectrometrie (FTIR) en röntgendiffractie (XRD) de aard van de neerslag te bepalen. Daar deze neerslag hoogstwaarschijnlijk bestaat uit een mengsel van EDTA-complexen en metaalzouten is het niet gelukt de exacte samenstelling ervan te achterhalen. De XRD-analyse toonde de aanwezigheid aan van: zinkcarbonaat hydroxidehydraat.

Test nr. 9 vertoonde een groenblauwe zoutvorming, voornamelijk langs de rand van de koperplaat. Uit de XRD analyse bleek de aanwezigheid van koperoxide en koperzink carbonaathydraat.

De relatieve gewichtsafname aan koper was niet significant. De relatieve gewichtsafname van zink bleek bij de EDTA-oplossingen omgekeerd evenredig aan de hoogte van de zuurgraad. De afname was het hoogst – 20% – bij pH 5, test nr. 1. In *Bijlage B* is bij de resultaten van *experiment B* een grafiek opgenomen van relatieve zinkaantasting versus pH.

De EDTA-oplossingen zonder buffer gaven de grootste massa afname aan zink te zien, waarbij de laagste pH de grootste aantasting veroorzaakte. De natriumcarbonaatbuffer veroorzaakt de grootste massa verschillen van de EDTA-oplossingen waaraan een buffer was toegevoegd en de bufferoplossingen zonder EDTA. De resultaten van dit experiment zijn samen met de resultaten van *experiment A* opgenomen in onderstaande *Tabel 5*, op pagina 34.

Nr.	pH	samenstelling	Exp. A $\Delta M$ spiraal (%)	Exp. A aantasting blanco testplaten	Exp. A reiniging geoxideerde testplaten	Exp. A aantasting zichtbaar op doorsnede	Exp. A $\Delta pH$ geoxideerde testplaten	Exp. B $\Delta M$ zink (%)
1-12	5,0	EDTA	nihil	-	-	++	5,0-5,3	19,6
2-13	7,0	EDTA	nihil	+, l	+	++	7,0-8,0	11,8
3-14	8,5	EDTA	nihil	-	-, n	+	8,5-9,2	8,7
4-15	10,0	EDTA	nihil	-	+, d	-	10,0-11,7	2,5
5-16	7,1	EDTA + HPO <sub>4</sub> -buffer	nihil	+, l	-, n	-	7,1-7,3	2,5
6-17	10,1	EDTA + NH <sub>3</sub> -buffer	nihil	++, d	+++, d	+++	10,1-10,5	1,9
7-18	9,9	EDTA + CO <sub>3</sub> -buffer	nihil	-	+	++	9,9-10,4	6,5
8-19	7,2	demi-water	nihil	+, l	+++	+	7,2-8,3	4,6
9-20	7,1	HPO <sub>4</sub> -buffer	nihil	+, n	+, c, d, n	++	7,1-7,4	0,5
10-21	9,99	CO <sub>3</sub> -buffer	nihil	+++, c	+++, c	-	10,0-10,4	3,1
11-22	10,4	NH <sub>3</sub> -buffer	9	+++	+++, c, n	+++	10,4-11,9	1,9

\*- = amper-geen aantasting + = lichte aantasting ++ = medium aantasting +++ = sterke aantasting  
d = dezinkificatie l = locale aantasting c = corrosie op oppervlak n = neerslag in opl.

**Tabel 5** overzicht van schade verschijnselen veroorzaakt door de elf verschillende EDTA-oplossingen, incl. blanco's

### *Discussie en Conclusie naar aanleiding van Experimenten A & B*

In *experiment A* kleurden alle testoplossingen blauw. Ook in *experiment B* kleurden enkele testoplossingen blauw. Deze blauwkleuring ontstaat door de vorming van het EDTA-koperion-complex<sup>84</sup>. Aangezien geen koperionen in de testoplossingen aanwezig waren voorafgaand aan te test, toont de blauwkleuring aan dat alle testoplossingen in meer of mindere mate koper oplossen, en dus in meer of mindere mate schade veroorzaken aan het messing.

In *experiment B* werd in de eerste fase van het experiment gasbel vorming geconstateerd in alle testoplossingen. Dit wordt mogelijk veroorzaakt door een redoxreactie waarbij het zink oplost en  $\text{OH}^-$  + waterstofgas gevormd wordt.

De EDTA-oplossingen waaraan een buffer was toegevoegd veroorzaakten in *experiment A* weinig visuele schade, terwijl bij buffer-oplossingen zonder EDTA zich bij de ammonia- en de carbonaatbuffer een corrosie vormde op het gehele oppervlak van de testplaten. Deze door de buffers veroorzaakte corrosie werd blijkbaar meteen door het EDTA in oplossing gebracht.

Het pH-verloop van de testoplossingen in *experiment A* was klein. Het viel op dat de pH steeg in plaats van daalde, zoals op basis van de theorie verwacht mag worden. Een mogelijke verklaring hiervoor is al gegeven op pagina 8. Een andere mogelijke verklaring is dat  $\text{OH}^-$  wordt gevormd in een redox-reactie waarbij koper en/ zink oplossen. Het oplossen van koper is al aangetoond door het blauwkleuren van de testoplossingen. Deze redoxreactie vormt ook waterstofgas, zoals werd geconstateerd in de eerste fase van *experiment B*. Deze gasbelvorming is zichtbaar wanneer er in relatief korte tijd veel waterstofgas gevormd wordt. Verloopt het oplossen van het koper en/of zink traag dan kan het waterstofgas oplossen in de testoplossing waarna door diffusie aan het vloeistof-oppervlak het waterstofgas verdwijnt in de atmosfeer.

Uit *experiment A* blijkt dat de massa-afnamen gemeten in *experiment B* niet toepasbaar zijn op gelegerd zink en koper. In tegenstelling tot de massa-afname van de zinkgranules in *experiment B* werd in *experiment A* geen significante massa-afname afhankelijk van de pH gemeten bij de testspiralen.

De testoplossingen met EDTA waaraan een buffer is toegevoegd vertonen visuele schade. Het onderscheid tussen de ongebufferde EDTA-oplossingen is moeilijker te maken. Bestudering van de dwarsdoorsneden van de testplaten verschaft meer helderheid. Bij vergrotingen tot 200x blijkt er bij pH 10 de minste aantasting plaats te vinden. Bij pH 8,5 is er lichte aantasting. De aantasting bij pH 5 en 7 is groter. De pH afhankelijkheid van de schade door EDTA-oplossingen bleek ook uit *experiment B*.

Op basis van *experimenten A & B* kan geconcludeerd worden dat het toevoegen van buffers aan EDTA-oplossingen niet wenselijk is. Deze veroorzaken schade aan het oorspronkelijke materiaal. Voornamelijk ammonia is zeer schadelijk voor messing, dit veroorzaakt dezinkificatie en spanningscheurcorrosie.

Uit de resultaten met de geoxideerde testplaten bleek dat het pH verloop van ongebufferde actieve EDTA-oplossingen laag is. Het EDTA fungeert dus zelf ook als buffer. Afhankelijk van de pH kan het EDTA, zoals in de theorie besproken, aanwezig zijn als een mengsel van 2 of 3 verschillende meerwaardige zuren. Deze fungeren onderling als bufferkoppel, zie ook § 2.6.

Het is interessant om bij het volgende *experiment C* de bufferkwaliteit van verschillende EDTA-concentraties te bepalen.

De *experimenten C & D* zijn op basis van de resultaten van *experimenten A & B* uitgevoerd met ongebufferde EDTA-oplossingen met pH 8,5 en pH 10.

<sup>84</sup> Emmerling 1965

5.4

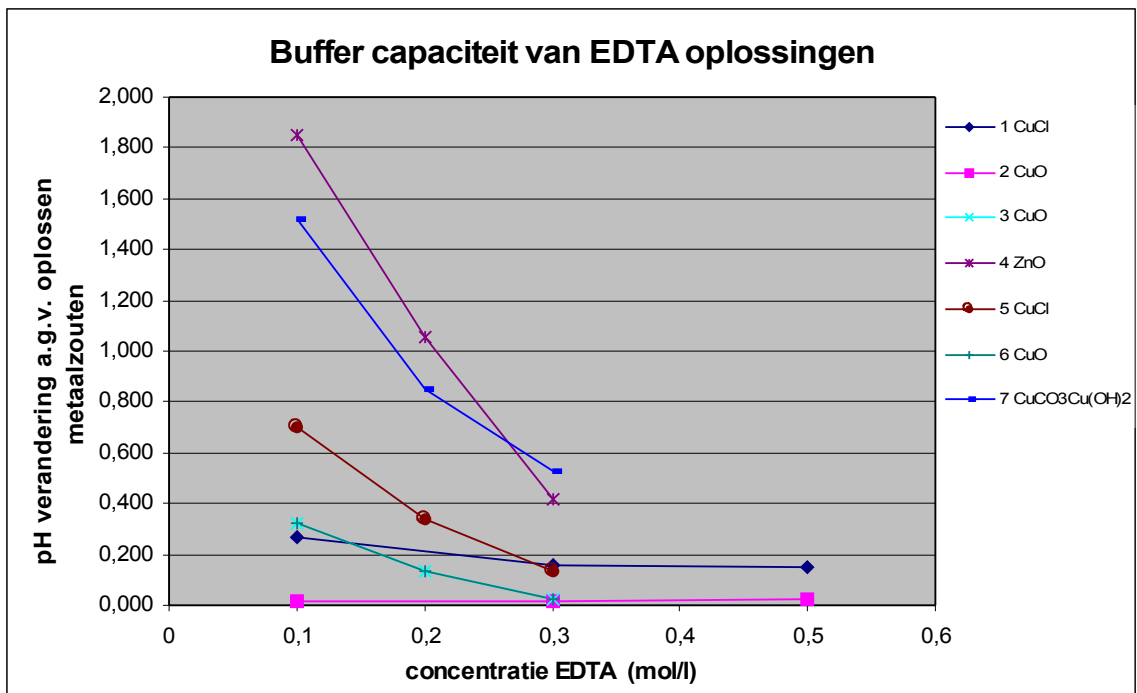
**Resultaten Experiment C**

De opzet van *experiment C* was het testen van EDTA-oplossingen op zuivere koper- en zinkmineralen. Zodoende kon de snelheid waarmee de verschillende EDTA-oplossingen corrosie kunnen oplossen bepaald worden. Bij de eerste testen met EDTA-oplossingen met concentraties variërend van 0,1 tot 0,5 M bij pH 8,5 en pH 10 bleek dat het eindpunt van de test niet of moeilijk te bepalen was. Er bleef in alle gevallen een residu achter van onoplosbare stof. Nieuwe ‘analytical grade’ mineralen werden besteld. Ook hierbij bleef een klein residu achter. Alle geteste mineralen, op koperoxide na, werden wel grotendeels opgelost. Dit bleek ook uit het blauwkleuren van de EDTA-oplossingen die naarmate meer mineraal werd opgelost intenser kleurde.

De tests met koperoxiden gaven in eerste instantie – tot 60 min blootstelling aan continu geroerde EDTA-oplossing – geen enkele verkleuring te zien. Dit indiceerde dat geen koperoxide werd opgelost. Na één week blootstelling aan 0,5 M EDTA bij pH 8,5 en pH 10 (zonder roeren) bleken beide EDTA-oplossingen toch blauw te kleuren daarmee aantonend dat het koperoxide wel, doch zeer langzaam, oplost in EDTA.

Uiteindelijk zijn aangepaste tests uitgevoerd met koperoxide (CuO), koperchloride (CuCl), zinkoxide (ZnO), dikopercarbonaathydroxide (CuCO<sub>3</sub>[OH]<sub>2</sub>). Afgewogen hoeveelheden van deze mineralen werden toegevoegd aan 75 ml EDTA-oplossing. Uit tijdgebrek is er alleen getest bij pH 10. De EDTA-oplossing varieerde in concentratie van 0,1 tot 0,5 M. De hoeveelheid afgewogen mineraal kwam grofweg overeen met 1/30 van de hoeveelheid die theoretisch door de 75 ml 0,1 M EDTA-oplossing kan worden opgelost. De pH van de oplossingen werd gemeten voor en na de tests. Het einde van de test was het moment waarop het residu mineraal in de testoplossingen niet meer zichtbaar afnam, meestal na 25-40 minuten. De resultaten van deze tests zijn opgenomen in *Bijlage B*.

Het bleek dat bij hogere concentraties EDTA het pH verschil gemeten voor en na de test kleiner was. Dit impliceert dat bij een hogere concentratie EDTA deze zichzelf beter buffert (De hoeveelheid vrijkomende H<sup>+</sup>-ionen is immers gelijk), zie Grafiek 1. Slecht meetbaar, maar wel waarneembaar was dat bij hogere concentraties EDTA de mineralen sneller oplossen. Dit bleek uit een snellere afname van vast mineraal en een snellere blauwkleuring van de EDTA-oplossing.



Grafiek 1, ΔpH van EDTA-oplossingen bij verschillende concentraties EDTA

## 5.5

### Resultaten Experiment D

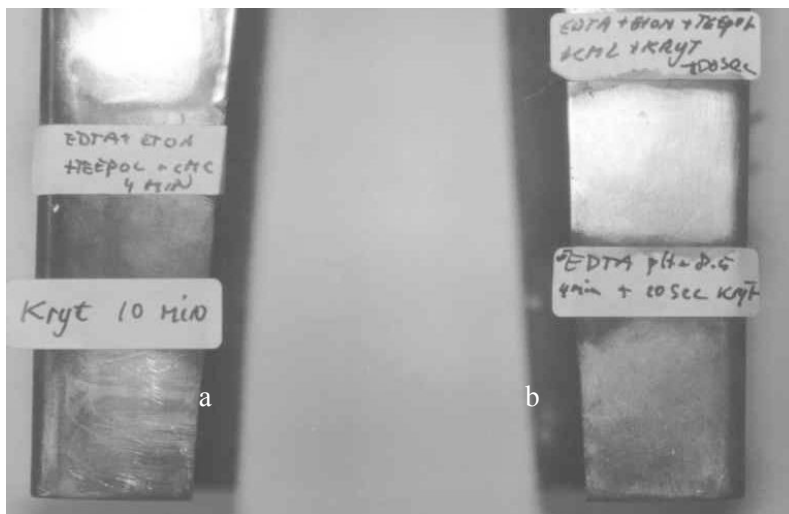
Kunstmatig en langs natuurlijke weg ge corrodeerde en geoxideerde testplaten zijn gedurende 4 minuten gepoetst met 0,5 M EDTA-oplossingen bij pH 8,5 en pH 10. De resultaten van deze test zijn opgenomen in *Bijlage B*

Drie testplaten zijn gedurende 4 weken wekelijks besproeid met 5% oplossingen van keukenzout, azijnzuur en zwavelzuur in demi-water, elke testplaat werd met een andere oplossing besproeid. Een testplaat was blootgesteld aan de buitenlucht. Een testplaat bestond uit het oppervlak van een object waarop in de loop van jaren, een regelmatig natuurlijk patina is ontstaan<sup>85</sup>, mogelijk in combinatie met een initiële chemische patinerings. De testplaten besproeid met azijnzuur en zwavelzuur waren dusdanig onregelmatig ge corrodeerd dat deze niet geschikt waren voor vergelijkende poetstesten.

Het oppervlak van het aan chloriden blootgestelde oppervlak was onregelmatig ge corrodeerd en vertoonde sterke ontzinking, de gevormde corrosie bestond voornamelijk uit zinkhydroxide chloride hydraat<sup>86</sup>. Dit oppervlak bleek enkele uren na het poetsen opnieuw geoxideerd te zijn.

De oplossing met pH 8,5 bleek de meeste corrosie en oxiden te verwijderen. Ook bij een langere blootstelling van de testplaten aan EDTA bleek de oplossing met pH 8,5 het meest succesvol.

Na 4 minuten poetsen bleek het merendeel van de corrosie en oxiden verwijderd, maar bij langere blootstelling werd het oppervlak nog schoner. De langere blootstelling simuleerde een gebruik als dompelbad. Het gebruik als dompelbad is gesimuleerd door gedurende 20-60 minuten een grote druppel EDTA-oplossing op ge corrodeerde testplaten aan te brengen. Langere “dompeling” resulteert in een betere reiniging. Daar de oplossing niet in beweging is lijkt de corrosie niet op te lossen totdat met een wattenstok of zachte borstel het oppervlak wordt afgewreven. Een poetstest met 0,1M EDTA-oplossing met pH 8,5 toonde aan dat een lagere concentratie EDTA minder snel de corrosie en oxiden verwijdert. Het toevoegen van 2,5% ethanol, 1% non-ionische zeep en 0,5% CMC verbeterd in zeer kleine mate de poetsprestaties van de EDTA-oplossing. Wel wordt duidelijk het oppervlak beter bevochtigd hetgeen een voordeel kan zijn bij zeer onregelmatige en vuile oppervlakken – dit bleek uit de test op het door keukenzout aangetaste messing –. De pH verandert nauwelijks door deze toevoegingen.



**Afbeelding 6**

Testobject gepoetst met: (a) krijt 10 min.,  
(b) 4 min. EDTA + krijt 30 sec., (c) EDTA + krijt  
+ CMC + zeep + EtOH 60-70 sec.

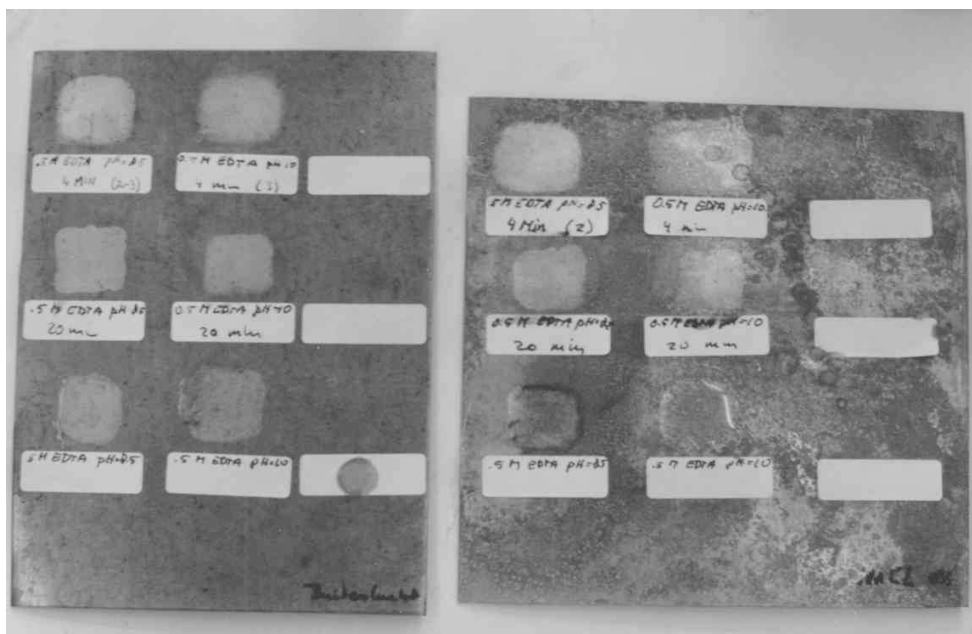
Tien minuten poetsen met krijt in demi-water van  $\pm 6 \text{ cm}^2$  langs natuurlijke weg geoxideerde messing plaat resulteerde in een gedeeltelijk schoon oppervlak. Vier minuten blootstellen aan EDTA, gevolgd door 30 seconden poetsen met EDTA resulteerde in een bijna schoon oppervlak. Het toevoegen van krijt aan de EDTA-oplossing met de andere toevoegingen verbetert de poetsprestatie van de oplossing in hoge mate. Per 10 ml testoplossing wordt 10 gram krijt toegevoegd.

Het poetsen met de EDTA-oplossing met krijt, zeep, CMC en ethanol resulteerde, na slechts  $\pm 60-70$  seconden, in een schoon oppervlak.

<sup>85</sup> voornamelijk koperoxide, geanalyseerd middels XRD

<sup>86</sup> geanalyseerd middels XRD

De pH van de EDTA-oplossing verandert door toevoeging van krijt. De EDTA-oplossing met pH 8,5 vertoonde 15 minuten na toevoeging van het krijt een pH van 9,7. Dezelfde pH werd gemeten 45 minuten na toevoeging van het krijt. Het krijt lost mogelijk wel langzaam op in de EDTA-oplossing, hiervan was echter niets te merken. Na 45 minuten was de EDTA-oplossing met krijt nog even effectief als poetsmiddel.



Afbeelding 7: Testplaten blootgesteld aan de buitenlucht (l) en 5% NaCl oplossing (r) gedurende experiment D

## 5.6 Discussie en conclusie naar aanleiding van experimenten C & D

De opzet van *experiment C* bleek niet haalbaar doordat het eindpunt van de reacties niet was vast te stellen. Een dergelijk experiment zal alleen uitgevoerd kunnen worden met zeer zuivere metaalzouten. Deze waren niet voorhanden. Het is wellicht mogelijk om met lichtabsorptiemetingen met een spektrofotometer vast te stellen hoeveel en hoe snel EDTA metaalzouten oplost. Hiermee kan – bijvoorbeeld voor koperionen – de intensiteit van de (blauw)kleuring gerelateerd worden aan de hoeveelheid opgelost metaalzout.

Het bufferende vermogen van een EDTA-oplossing komt goed van pas, daar het toevoegen van (andere) buffers leidt tot aantasting van het oorspronkelijk materiaal zoals is aangetoond in *experimenten A & B*. De oplosbaarheid van EDTA is afhankelijk van de pH van de oplossing. Bij pH 10 is een concentratie van 0.5M EDTA haalbaar zonder dat hierdoor een neerslag ontstaat. Bij lagere pH's kan bij concentraties van 0.5M en lager neerslag ontstaan. Wanneer een dergelijke neerslag zich voordoet, kan deze worden opgelost in een (basische) 0.1 M EDTA-oplossing.

Het snelle hernieuwt corroderen van de met EDTA gereinigde gedeelten van de testplaat blootgesteld aan 5% NaCl is mogelijk het gevolg van verkeerd spoelen. Na het poetsen met EDTA werd het gepoetste oppervlak gespoeld met watten gedrenkt in demi-water. Zoutrestanten op het ongepoetste oppervlak zijn door dit spoelen wellicht op het gepoetste oppervlak terechtgekomen en hebben daar het versnelde hercorroderen veroorzaakt. Door de hele testplaat voorafgaande aan de poetstesten grondig te spoelen, kunnen zoutrestanten voorafgaand verwijderd worden, zodat zich dit probleem niet voordoet.

*Experiment D* toont aan dat een EDTA-oplossing bij pH 8,5 effectiever is dan een EDTA-oplossing bij pH 10. Ook wordt aangetoond dat het toevoegen van krijt een positieve invloed heeft op de efficiëntie waarmee de corrosie en oxiden verwijderd worden. Door aan een EDTA-oplossing bij pH 8,5 krijt toe te voegen, verschuift de pH naar  $\pm 9,7$ . Deze pH komt dicht in de buurt van de als minst schadelijk geteste pH van 10. Door het toevoegen van natronloog-oplossing kan de pH van de EDTA-krijt-oplossing, na het toevoegen van krijt, worden ingesteld op pH 10.



## 6 Discussie en Conclusie

Het doel van dit onderzoek was het ontwikkelen van een methode waarmee met een EDTA-oplossing oxidatie en corrosie op koper-zinkgelegeerde voorwerpen optimaal en kan worden verwijderd zonder aantasting te veroorzaken van het oorspronkelijk materiaal. Om dit doel te bereiken was het nodig enkele vragen te beantwoorden.

- *Wat is de invloed van de pH van een EDTA-oplossing op het oorspronkelijke materiaal en de reinigende werking van de oplossing*

De schade aan het oorspronkelijk materiaal is groter naarmate de pH van de toegepaste EDTA-oplossing lager is. Dit blijkt uit de beschikbare literatuur en *experimenten A & B*. Van de geteste EDTA-oplossingen veroorzaakte de oplossing met een pH van 10 de minste schade. De snelste reiniging wordt echter verkregen bij een lagere pH. Volgens de literatuur is voor het verwijderen van koper- en zinkcorrosie met EDTA een pH van 8,5-9 optimaal.

- *Wat is de invloed van de concentratie EDTA op het oorspronkelijke materiaal en de reinigende werking van de oplossing*

Een hogere concentratie EDTA resulteert in een snellere verwijdering van corrosie en oxiden. Tevens zorgt een hogere concentratie EDTA voor een bufferende werking. Uit de experimenten is niet naar voren gekomen dat een hogere concentratie EDTA schadelijker is voor het oorspronkelijke materiaal. Een 0.5 M EDTA-oplossing bleek beter dan een 0.1 M of 0.3 M oplossing.

- *Wat is de invloed van de bufferoplossing van een EDTA-oplossing op het oorspronkelijke materiaal en de reinigende werking van de oplossing*

Alle geteste buffers veroorzaken aantasting van het oorspronkelijke materiaal. Van de geteste buffers veroorzaakte de ammonia buffer de meeste schade, gebruik ervan resulteerde in spanningscheurcorrosie en dezinkificatie. Vanwege schadelijkheid voor het oorspronkelijke materiaal is verder geen onderzoek gedaan naar de invloed van buffers op de reinigende werking van een EDTA-oplossing.

- *Kan de toevoeging van een mechanisch poetsmiddel en/of detergent de reinigende werking van een EDTA-oplossing verbeteren zonder negatieve effecten voor het oorspronkelijke materiaal*

Een EDTA-oplossing waaraan non-ionische zeep, CMC, ethanol en krijt zijn toegevoegd werkt significant beter dan een EDTA-oplossing zonder deze toevoegingen. Het toevoegen van alleen non-ionische zeep, CMC en ethanol had geen meetbaar effect op de reinigende werking van de EDTA-oplossing.

- *Is het type EDTA – Na<sub>4</sub>.EDTA / Na<sub>3</sub>.EDTA / Na<sub>2</sub>.EDTA / Na<sub>1</sub>.EDTA / H<sub>4</sub>.EDTA – dat wordt gebruikt voor de bereiding van een oplossing van invloed op de werking ervan.*

Uit de beschikbare literatuur blijkt overduidelijk dat de gebruikte EDTA-variant niet van invloed is op de werking van een ermee bereide EDTA-oplossing. De proportionele aanwezigheid van de verschillende EDTA-varianten is pH afhankelijk.

- *Is het corrosietype van belang bij de keuze voor een bepaalde EDTA-oplossing*

*Experiment C* was gericht op het beantwoorden van deze vraag. Helaas is dit experiment in dat opzicht mislukt. Uit *experiment D* bleek dat – logischer wijs – de efficiëntste oplossing bij alle geteste corrosievormen het snelst uit de bus kwam. Wel is er verschil in snelheid van oplossen tussen verschillende corrosie typen.

De hypothesen geformuleerd in *Hoofdstuk 2* kunnen allen onderbouwd worden.

- *Een EDTA-oplossing met pH = 8-12 veroorzaakt de minste schade aan koper-zinklegeringen.*

Bij pH 10 is de minste schade geconstateerd. Een pH van 8,5 resulteert in een iets hogere schade, dit blijkt bij bestudering van dwarsdoorsneden van de testplaten bij vergrotingen van 50-200x

- *Door gebruik van ammoniabuffers kan spanningscheurcorrosie ontstaan.*

De scheuren zijn duidelijk zichtbaar op de doorsneden van de testplaten blootgesteld aan ammonia buffer en EDTA + ammonia buffer.

- *De actieve werking van EDTA zorgt voor een verschuiving van de zuurgraad van de oplossing. Een buffer is noodzakelijk om de verschuiving naar een voor het oorspronkelijk materiaal schadelijke zuurgraad te voorkomen.*

De zuurgraad van de oplossing stijgt. De reden voor het stijgen van de pH is onduidelijk, zie §3.3 & §5.3. Een buffer is niet noodzakelijk. EDTA fungeert zelf als buffer, zie Bijlage B.

- *Toevoeging van mechanische poetsmiddelen en detergentia levert een beter reinigend product op. De mechanische poetsmiddelen kunnen wel krassen veroorzaken in het oorspronkelijke materiaal.*

Het toevoegen van krijt aan een EDTA-oplossing versneld de verwijdering van corrosie en oxiden bij gebruik als poetsmiddel. Krasvorming door gebruik van krijt is niet geconstateerd.

- *EDTA is geschikt als poetsmiddel, maar kan ook als dompelbad worden toegepast.*

Het gebruik als dompelbad is alleen getest door gedurende 20-60 minuten een grote druppel EDTA-oplossing op gecorrodeerde testplaten aan te brengen. Langere 'dompeling' resulteert in een betere reiniging. Daar de oplossing niet in beweging is lijkt de corrosie niet op te lossen tot dat met een wattenstok of zachte borstel het oppervlak wordt afgewreven.

- *Het ontstaan van schade aan het oorspronkelijk materiaal als gevolg van de behandeling is niet te voorkomen, maar kan wel worden beperkt tot een minimum*

Bij bestudering van de dwarsdoorsneden bleek dat alle testplaten in meer of mindere mate waren aangetast als gevolg van de blootstelling aan de testoplossingen. Samen met de resultaten van de verschillende experimenten blijkt overduidelijk dat de minste schade wordt veroorzaakt bij gebruik van een EDTA-oplossing met pH 10. Bij gebruik van deze oplossing wordt de schade tot een minimum beperkt.

- *EDTA lost het snelst corrosie op bij een pH van 8,5.*

Corrosie en oxiden worden het snelst verwijderd door een EDTA-oplossing met pH =8,5. Een dergelijke oplossing resulteert wel in een grotere aantasting van het oorspronkelijk materiaal dan noodzakelijk.

De vragen met betrekking tot het gebruik van EDTA als poetsmiddel voor koper-zinklegeringen die er waren voorafgaand aan dit onderzoek zijn allemaal beantwoord.

De experimenten zijn vanwege de beperkt beschikbare tijd in enkelvoud uitgevoerd. De pH-range van de testoplossingen is beperkt. Het zou nuttig kunnen zijn gelijksoortige testen uit te voeren in meervoud bij een groter scala aan pH's. Het gebruik van buffers wordt op basis van de verkregen testresultaten afgeraden. De negatieve effecten van de buffers worden veroorzaakt doordat de buffers oxidatoren en reductoren in de oplossing brengen die door redox-reacties het oorspronkelijk materiaal aantasten. Het is onwaarschijnlijk dat andere buffers dit probleem niet hebben. De meest opvallende en schadelijke aantasting vindt plaats onder invloed van ammonia, hierdoor ontstaat spanningscheurcorrosie. EDTA kan zelf als buffer fungeren. De bufferende werking van EDTA wordt versterkt door het verhogen van de EDTA-concentratie. Een te hoge EDTA-concentratie kan resulteren in het ontstaan van een neerslag. Dit is niet waargenomen bij gebruik van een 0.5 M EDTA-oplossing.

Ook de minst schadelijke EDTA-oplossing veroorzaakt schade aan het oorspronkelijke materiaal. Na het toepassen van de EDTA-oplossing moet er daarom zorgvuldig gespoeld worden met demi-water.

## 7 De behandeling van objecten met EDTA

### 7.1 *Inleiding*

Het doel van dit onderzoek was het ontwikkelen van een methode waarmee met een EDTA-oplossing oxidatie en corrosie op koper-zinkgelegeerde voorwerpen optimaal en kan worden verwijderd zonder aantasting te veroorzaken van het oorspronkelijk materiaal.

Dit doel is bereikt. In dit hoofdstuk worden enkele praktische tips gegeven met betrekking tot het gebruik van EDTA voor het reinigen van messing. De keuze voor het gebruik van EDTA voor de behandeling van koper-zinkgelegeerde voorwerpen is aan de behandelend restaurator. Alleen een goede overweging van de eisen die worden gesteld aan de behandeling van een voorwerp voorafgaand aan de behandeling ervan, kan de keuze voor gebruik van EDTA of een andere methode rechtvaardigen.

Dit onderzoek heeft zich gericht op het gebruik van EDTA ten behoeve van de behandeling van koper-zink legeringen. Het is dus niet noodzakelijkerwijs zo dat de resultaten van dit onderzoek en de onderstaande recepten, toepasbaar zijn op koper en andere koperlegeringen zoals brons.

Het poetsen met EDTA kan gecombineerd worden met het dompelen van het object in een EDTA-oplossing voorafgaand aan de poets behandeling. Bij sterk aangetaste objecten kan het noodzakelijk zijn het object afwisselend te poetsen en dompelen totdat voldoende corrosie en oxiden zijn verwijderd.

### 7.2 *EDTA als poetsmiddel*

EDTA kan worden toegepast als poetsmiddel voor de behandeling van messing. De minste schade levert een EDTA-oplossing met een pH van 10. Ter stabilisering van de pH en het sneller werken van de oplossing wordt gebruik gemaakt van een 0.5 M oplossing. Elke EDTA-variant kan gebruikt worden voor het maken van een dergelijke oplossing. Het goedkoopst is  $H_4$ .EDTA, de di- en tetranatriumzouten van EDTA zijn duurder, maar wel eenvoudiger in gebruik.

Omdat het toevoegen van krijt de pH verhoogt wordt de pH van de oplossing eerst ingesteld op pH 8,5. De hoeveelheden EDTA hoeven niet nauwkeurig te worden afgewogen, de oplossing wordt immers gebruikt als poetsmiddel.

#### **Recept voor 0.5 M EDTA-oplossing pH 8,5**

*Meerdere varianten zijn mogelijk, bijvoorbeeld:*

1. 146 g  $H_4$ .EDTA oplossen in 800 ml 1.0 M natronloog<sup>87</sup>, pH meten, zoveel NaOH – eventueel in vaste vorm – toevoegen totdat al het EDTA is opgelost en pH = 8,5 vervolgens aanvullen tot 1000 ml. Het  $H_4$ .EDTA lost zeer slecht op, het kan lang duren voordat alle EDTA is opgelost.  
óf
2. 186 g  $Na_2$ .EDTA oplossen in 600 ml 1.0 M natronloog, pH meten, NaOH toevoegen totdat pH = 8,5 en aanvullen tot 1000 ml  
óf
3. 93 g  $Na_2$ .EDTA + 95 g  $Na_4$ .EDTA oplossen in 800 ml demi-water, pH meten, natronloog oplossing toevoegen totdat pH = 8,5 en aanvullen tot 1000 ml

Aan ± 97 ml van de 0.5 M EDTA-oplossing wordt toegevoegd:

- 2,5 ml ethanol (IMS of geketoneerde Ethanol kan natuurlijk ook)
- spatelpunt CMC
- 3-5 druppel non-ionische zeep (bijvoorbeeld Triton® X-100)

Vlak voordat de behandeling van een object begint, wordt het krijt toegevoegd aan de EDTA-oplossing met zeep en ander toevoegingen. De hoeveelheid krijt bepaald de consistentie van het poetsmiddel. De gewenste consistentie is meestal individueel bepaald. Bij dit onderzoek werd gebruik gemaakt van 10 g krijt per 10 ml EDTA-oplossing. De pH van de oplossing verschuift dan van 8,5 naar 9,7. Deze pH kan eventueel worden verhoogd tot pH 10 met druppels natronloogoplossing.

<sup>87</sup> 40 g NaOH oplossen in 950 ml demi-water, na oplossen aanvullen tot 1000 ml, NB. NaOH wordt het makkelijkst opgelost door deze toe te voegen aan demi-water en niet andersom.

Na het poetsen van het voorwerp dienen poetsmiddel resten grondig verwijderd te worden, bijvoorbeeld met behulp van een zachte borstel. Na verwijdering van zichtbare poetsmiddelresten dient het object zorgvuldig gespoeld te worden. Aangeraden wordt het object gedurende 15 minuten te spoelen met kraanwater onder een lopende kraan, waarna het object gespoeld wordt in demi-water door het object herhaaldelijk gedurende 30 minuten te dompelen in een bak met demi-water, totdat de elektrische geleidbaarheid van het dompelbad gelijk is aan dat van demi-water –  $\pm 5-15 \mu\text{S}$  –. Meestal zijn drie opeenvolgende dompelbaden van 30 minuten voldoende.

Na het spoelen dient het object goed gedroogd te worden, bijvoorbeeld met behulp van gedroogde, olievrije perslucht.

Ter conservering kan eventueel het object na behandeling met EDTA voorzien worden van een beschermlaag van was of lak om hernieuwd corroderen of oxideren tegen te gaan.

### 7.3 ***EDTA als dompelbad***

EDTA kan ook worden toegepast als dompelbad voor de behandeling van messing. Wanneer het hele oppervlak bedekt is met corrosie of oxiden is het vaak efficiënt voorafgaand aan het poetsen met een EDTA-krijt-oplossing het object te dompelen in een EDTA-oplossing. De minste schade levert een EDTA-oplossing met een pH van 10. Ter stabilisering van de pH en het sneller werken van de oplossing wordt gebruik gemaakt van een 0.5 M oplossing. Wanneer de kosten voor een dergelijk hoge concentratie onoverkomelijk hoog zijn kan ook gebruik worden gemaakt van een lagere concentratie EDTA. De pH van de oplossing moet dan regelmatig worden gemeten en worden bijgesteld door toevoegen van natronloog – voor het verhogen van de pH – of door toevoeging van een EDTA-oplossing met een pH van bijvoorbeeld 5-8,5 – voor verlaging van de pH –.

De duur van de behandeling door dompelen is afhankelijk van de mate van aantasting van het object. Wanneer een langdurige dompeling noodzakelijk is, is het raadzaam gedurende de behandeling het object regelmatig met een borstel schoon te vegen. Het in beweging houden van het dompelbad middels een pomp of roerinstallatie bevordert de reinigende werking.

#### ***Recept voor 0.5 M EDTA-oplossing pH 10***

*Meerdere varianten zijn mogelijk, bijvoorbeeld:*

1. 146 g  $\text{H}_4\text{EDTA}$  oplossen in 800 ml 1.0 M natronloog<sup>88</sup>, pH meten, zoveel NaOH – eventueel in vaste vorm – toevoegen totdat al het EDTA is opgelost en pH = 10 vervolgens aanvullen tot 1000 ml. Het  $\text{H}_4\text{EDTA}$  lost zeer slecht op, het kan lang duren voordat alle EDTA is opgelost.  
óf
2. 186 g  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  oplossen in 600 ml 1.0 M natronloog, pH meten, NaOH toevoegen totdat pH = 10 en aanvullen tot 1000 ml  
óf
3. 93 g  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  + 95 g  $\text{Na}_4\text{EDTA}$  oplossen in 800 ml demi-water, pH meten, natronloog oplossing toevoegen totdat pH = 10 en aanvullen tot 1000 ml

Deze EDTA-oplossing kan ook worden toegepast als poetsmiddel zonder krijt. Eventueel kan ethanol, non-ionische zeep en CMC worden toegevoegd, zie §6.2.

Voorafgaand aan het dompelen van het object moeten eventueel aanwezige afdeklagen als was of lak worden verwijderd met een geschikt oplosmiddel. Het is aan te raden objecten met een poreuze structuur voorafgaand aan de behandeling te dompelen in demi-water. De poriën vullen zich dan met water waardoor de EDTA-oplossing hier minder makkelijk toegang heeft. Dit vereenvoudigt het spoelen van het voorwerp na de behandeling –. Na het behandelen van het object door dompelen in EDTA-oplossingen en eventueel poetsen met EDTA-oplossing moet het object zorgvuldig gespoeld en gedroogd worden, zie §6.2.

<sup>88</sup> 40 g NaOH oplossen in 950 ml demi-water, na oplossen aanvullen tot 1000 ml, NB. NaOH wordt het makkelijkst opgelost door deze toe te voegen aan demi-water en niet andersom.

#### 7.4 *Hoe lang is de oplossing werkzaam*

Middels een eenvoudige test kan worden nagegaan of er nog ongereageerde EDTA aanwezig is in de oplossing. Zodoende kan er maximaal gebruik worden gemaakt van een EDTA oplossing. Het langdurig en herhaaldelijk gebruiken van een EDTA-oplossing is hierdoor mogelijk.

Meng 0,1g Eriochromzwart (Erio T) met 10g keukenzout (NaCl) in een mortier. Voeg in een bekeerglas aan een spatelpunt van de gemengde kleurindicator 5ml buffer pH 10<sup>89</sup> en 10ml leidingwater (géén demi-water) toe. De blauwe indicatorvloeistof verandert van kleur en wordt rood – de kleur van het gevormde calcium-indicator-complex –.

Wanneer aan de rode oplossing 5-10 ml EDTA-oplossing wordt toegevoegd en er wordt geschud, zal deze oplossing blauw kleuren indien er nog ongecomplexeerde EDTA in de oplossing aanwezig is – er vormt zich een kleurloos calcium-EDTA-complex en de oplossing neemt weer de kleur aan van de indicatorvloeistof –. Indien de EDTA-oplossing sterk blauwgekleurd is zal dit de kleuromslag beïnvloeden. Enige ervaring met deze testmethode zal tot betrouwbare resultaten leiden.

Het dient opgemerkt te worden dat bij het afnemen van de concentratie EDTA de buffercapaciteit van de EDTA-oplossing afneemt. Naarmate een EDTA-oplossing langer of herhaaldelijk gebruik wordt moet het pH-verloop van de oplossing regelmatig gemeten worden. Het verdient aanbeveling al eerder gebruikte EDTA-oplossingen alleen te gebruiken voor toepassingen waarbij een controleerbare constante pH niet of minder noodzakelijk is.

#### 7.5 *Mogelijke problemen en vragen bij gebruik van EDTA-oplossingen*

- *Bij het bereiden van de EDTA-oplossing lost niet alle EDTA op.*

H<sub>4</sub>EDTA lost zeer slecht op in een zure oplossing. Wanneer een kleine hoeveelheid H<sub>4</sub>EDTA is opgelost is de oplossing zuur, pH=2-3. Voeg natronloog oplossing toe of natriumhydroxide in vaste vorm om de pH te verhogen. Ook kan het toevoegen van meer demi-water helpen.

- *Er ontstaat een neerslag van EDTA*

De concentratie EDTA is te hoog voor de pH van de oplossing. Door het verhogen van de pH van de oplossing kan de neerslag worden opgelost. De neerslag lost eventueel ook op door toevoeging van demi-water. Neerslag op een oppervlak kan ook worden verwijderd door dompeling of poetsen met een ongeconcentreerde EDTA-oplossing, bijvoorbeeld met 0,1M EDTA (bijv. 37 g Na<sub>2</sub>EDTA oplossen in 800 ml demi-water, pH instellen op 10 met 1.0 M natronloog en aanvullen tot 1000 ml).

- *De pH van de oplossing is niet stabiel en stijgt of daalt te snel*

De concentratie EDTA is te laag. Een voldoende hoge concentratie EDTA buffert de oplossing. Wellicht is teveel EDTA al gecomplexeerd of is een afweegfout gemaakt. Voeg extra EDTA toe, of maak een nieuwe hoeveelheid EDTA-oplossing aan.

- *De oplossing kleurt sterk blauw*

Dit is normaal. De gecomplexeerde koper-ionen veroorzaken deze verkleuring. Naarmate er meer kopercorrosie wordt opgelost zal de oplossing donkerder kleuren.

- *Beïnvloedt het werken met EDTA de gezondheid*

Wanneer gebruik gemaakt wordt van chemicaliën is altijd enige voorzichtigheid geboden. Bestudeer altijd de van toepassing zijnde veiligheidsbladen. Een EDTA-oplossing kan veilig zonder afzuiging worden toegepast. Het is verstandig om de oplossingen te bereiden in de zuurkast en bij het bereiden en toepassen van de EDTA-oplossing gebruik te maken van kunststof handschoenen, een veiligheidsbril en een labjas.

---

<sup>89</sup> buffer pH 10; bijvoorbeeld 70 g NH<sub>4</sub>Cl overgieten met gec. ammoniak en aanvullen tot 1 liter, zie ook bufferrecepten in §4.2

## Aanbevelingen voor verder onderzoek

Het beschreven onderzoek heeft antwoord gegeven op een aantal vragen, maar heeft ook nieuwe vragen opgeroepen. Ook zijn tijdens het bestuderen van de literatuur aspecten van het gebruik van EDTA naar voren gekomen die vanwege de beperkt beschikbare tijd niet konden worden opgenomen in dit onderzoek.

Emmerling<sup>90</sup> heeft in 1965 een onderzoek gedaan naar het gebruik van EDTA voor het behandelen van verschillende metalen. Een van de conclusies van dit onderzoek is dat een EDTA-oplossing sneller werkt wanneer de temperatuur van de oplossing wordt verhoogd. De verhoging van de temperatuur leidt tot een verlaging van de pH van de oplossing. Het is nuttig onderzoek te doen naar veilige methoden om EDTA toe te passen bij een verhoogde temperatuur om zo het verwijderen van oxiden en corrosie te versnellen.

Naast EDTA zijn er veel andere complexvormers beschikbaar. De stabiliteitconstanten voor complexen van koper- en zinkionen met deze complexvormers zijn in sommige gevallen (veel) hoger dan die voor EDTA-complexen met deze metaalionen, *zie Tabel 2*. Dergelijke complexvormers zijn wellicht in staat om op een veilige wijze sneller corrosie en oxiden op te lossen. Het onderzoek hiernaar is gecompliceerder dan dit onderzoek, daar over deze complexvormers veelal veel minder informatie beschikbaar is. Een vergelijkend onderzoek tussen EDTA en andere complexvormers kan leiden tot het vinden van complexvormer die efficiënter werkt.

EDTA wordt gebruikt voor het behandelen van diverse metalen. Een onderzoek als deze kan uitsluitend geven over hoe deze metalen het best kunnen worden behandeld met EDTA. Objecten bestaande uit meerdere metalen of metalen objecten voorzien van een afwerklaag van een (nobeler) ander metaal, kunnen ook behandeld worden met EDTA, meer onderzoek naar veilige methoden is ook hier noodzakelijk.

---

<sup>90</sup> Emmerling 1965

## Overzicht van geraadpleegde literatuur

### Antiek 1967

Dony, Fr. L. M. (ed.), *Antiek, Gids voor antiek uit alle landen, Geïllustreerd met Foto's en tekeningen*, vierde herziene druk, Amsterdam – Brussel, Elsevier, 1967, Elsevierpocket U24

### Altmann 1987

Altmann, C.J.G., J.J.G. Corbeij en P.I. Schröder, *Toegepaste Analytische chemie*, vierde druk, Utrecht en Antwerpen, Bohn, Scheltema & Holkema, 1987, Heron-reeks

### Barney 2000

Barney, G., *Electrolytic Cleaning of Three Brass Chandeliers, Summer 2000, conservation report*, Amsterdam, Rijksmuseum, 2000

### Bauer 1994

Bauer, W.P., Grundzüge der Metallkorrosion, In: P. Heinrich (ed.), *Metall-Restaurierung, Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie*, München, Callwey, 1994

### Bodt 1987

Bodt de, S (ed.), *Lamp en Licht in 16<sup>de</sup> en 17<sup>de</sup> eeuwse woonhuizen*, Museum Boymans – van Beuningen, Rotterdam, Gemeente Drukkerij Rotterdam, 1987

### Burgess 1991

Burgess, H., "The use of chelating agents in conservation treatments" *The Paper Conservator, The Journal of the Institute of Paper Conservation*, H. Shenton (ed.), 15, 1991, p. 36-44

### Bennekom 1998

Bennekom, J. van, *Conservering van historisch metaal bij het rijksmuseum te Amsterdam, stage verslag*, Amsterdam, Instituut Collectie Nederland, 1998

### Binas 1986

Verkerk, G., J.B. Broens, W. Kranendonk, F.J. v.d. Puijl, J.L. Sikkema en C.W. Stam (eds.), *Binas, Informatieboek VWO/HAVO voor het onderwijs in de natuurwetenschappen*, tweede druk, Groningen, Wolters-Noordhoff, 1986

### Cronyn 1990

Cronyn, J.M. and W.S. Robinson, *The elements of archaeological conservation*, fifth edition, London and New York, Routledge, 1999

### Dick 1973

Dick, J.G., *Analytical Chemistry*, International Student Edition, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha ltd., 1973

### Emmerling 1965

Emmerling, J., "Komplexon III – seine Verwendungsmöglichkeiten in der Präparationswerkstadt" *Neue Museumskunde*, 8; 1, 1965, p. 52-61

### Fiorentino 1982

Fiorentino, P., M. Marabelli, M. Matteini and A. Moles, "The condition of the Door of Paradise by L. Ghiberti. Tests and proposals for cleaning" *Studies in Conservation*, 27; 2, 1982, p. 145-153

### Fontana 1986

Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*, third edition, Boston et al, McGraw-Hill, 1986, McGraw-Hill Series in Materials science and engineering.

### Ham 2000

Ham, G. van der, *Rijksmuseum tweehonderd jaar : geschiedenis van een nationaal symbool*, Amsterdam, Waanders Uitgeverij, 2000

### **Hamilton 1998**

Hamilton, Donny L., *Methods of Conserving Underwater Archaeological Material Culture. Conservation Files: ANTH 605, Conservation of Cultural Resources I. Nautical Archaeology Program*, Texas A&M University, 1998, World Wide Web, <http://nautarch.tamu.edu/class/ANTH605>

### **Harvey 1998**

Harvey, David, Informatie op de ConsDistList, 13 jan 1998. Ook vermeld bij de San Diego AIC meeting 1998 op posters, 1998

### **Herold 1990**

Herold, Karl, *Konservierung von archäologischen Bodenfunden, Metall, Keramik, Glas*, Wien, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, 1990

### **Hofenk – De Graaff 1968**

Hofenk – De Graff, J.H., “The constitution of detergents in connection with the cleaning of ancient textiles” *Studies in Conservation*, 13, 1968, p. 122-141

### **Jones 1996**

Jones, Denny A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd edition, Upper Saddle River, Prentice Hall, 1996

### **Kriebel 1998**

Kriebel, Michael, “Legierungen aus dem Historismus, Konservierung und Restaurierung einer Stuttgarter Prunkkassette, datiert 1896” *Restauro*, 104; 1, 1998, p. 32-37

### **Mattsson 1996**

Mattsson, E., *Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers*, second edition, The Institute of Materials, Bournemouth, Bourne Press, 1996

### **Mazanetz 1963**

Mazanetz, G., “Die Konservierung von tauscieren Eisenfunden durch chelatkomplexbilende Stoffe” *Mitteilungsblatt der Museen Österreichs*, Wien, 12, (1/2), 1963, p. 25

### **Müller 1994**

Müller, R., *Licht und Feuer im ländlichen Haushalt*, Altonaer Museum in Hamburg – Norddeutsches Landes Museum, Hamburg – Altona, Dinwort Druck, 1994

### **Plenderleith 1971**

Plenderleith, P.J. and A.E.A. Werner, *The conservation of antiquities and works of art, treatment, repair and restoration*, second edition, London, Oxford University press, 1971

### **Selwyn 1991**

Selwyn, Lyndsie S and Charles G. Costain, *Evaluation of Silver-Cleaning products*, Ottawa, Canadian Conservation Institute, 1991

### **Skoog 1976**

Skoog, D.A. and D.M. West, *Fundamentals of analytical chemistry*, 3th edition, New York, Holt, Rinehart and Winston, 1976

### **Southall 1990**

Southall, A., “Detergents Soaps Surfactants” (p. 29-34) In: *Dirt and Picture Seperated*, S. Hackney and J. Townand (eds), London, N. Estaugh, UKIC, 1990

### **Spring 1963**

Spring, S., *Metal Cleaning*, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1963

### **Stambolov 1985**

Stambolov, T., *The Corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art*, revised edition, Amsterdam, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, 1985

### **Ter Kuile 1986**

Kuile, ter, Onno, *Koper & Brons, Catalogi van de verzameling kunstnijverheid van het Rijksmuseum te Amsterdam, Deel I*, `s-Gravenhage, Staatsuitgeverij, 1986



#### **Schadee 1999**

Schadee, N (ed.), *Kanonnen Klokken Kandelaars, Koper & Brons uit Rotterdam*, Histotisch museum Rotterdam, Zwolle, Waanders Uitgevers, 1999

#### **Tomashov 1967**

Tomashov, N.D., *Theory of corrosion and protection of metals, The science of corrosion*, translated and edited by: B.H. Tytell, I. Geld and H.S. Preiser, New York & London, Macmillan, 1967

#### **Ullmanns 1972**

Buchholz-Meisenheimer, H., J. Frenzel und R. Pfefferkorn (Red.), *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Weinheim, Verlag Chemie, 1972-1984

#### **Vogel 1978**

Vogel, A. (ed), *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, including elementary instrumental analysis*, Fourth revised edition, London and New York, Longman Group Limited, 1978

#### **Wharton 1990**

Wharton, Glenn, Susan Lansing Maish and William S. Ginell, "A comparative study of silver cleaning abrasives" *Journal of the American Institute for Conservation*, 29, 1990, p. 13-31

#### **Webster 1967**

Webster, R., *The Gemmologists' Compendium, fourth edition*, London, N.A.G. Press Limited, 1967

#### **West 1969**

West, T.S., *Complexometry with EDTA and related reagents*, 3rd Edition, completely revised and rewritten, Poole, BDH Chemicals ltd., 1969

#### **Wilks 1996**

Wilks, H. (ed), *Science for Conservators, Volume 2, Cleaning*, reprint, London and New York, The Conservation Unit of the Museums & Galleries Commission, Routledge, 1996, Conservation Science Teaching Series

## **Bijlage A; Theoretische achtergrond**

1. Recepten

## **Recepten voor EDTA reiniging**

De titels van de recepten verwijzen naar het literatuuroverzicht in de bibliografie

### **Kriebel 1998**

18,6 gram Titriplex III ( $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) oplossen in 900 ml demiwater  
pH instellen op 8,5 met 1M NaOH opl. (40 gr NaOH in 1000ml demiwater)  
oplossing aanvullen tot 1000 ml

Eigenschappen: *0,05M EDTA (aq), pH = 8,5*

Beschreven toepassing: *reiniging van verzilverde en vergulde koper-zinklegeringen ( $\pm 63\%:35\%$ ) in 0,05M EDTA ultrasoonbad, of als CMC gel (22-38 gr Carbopol EZ2 in 1000 ml)*

Opmerkingen: *door reacties en verdunning verschuift bij gebruik van de oplossing de pH naar het zure milieu [-pH 0,2].*

### **Herold 1990**

37,2 gram Titriplex III ( $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) oplossen in 1 liter demiwater  
Met 350 ml bufferoplossing pH instellen op 10

Bufferoplossing: 77 g ammonium acetaat in 200 ml demiwater + 300 ml ammoniak 25%,  
aanvullen tot 1 liter

Eigenschappen: *0,074M EDTA (aq), pH = 10*

Beschreven toepassing: *reiniging van archeologisch zilver*

Opmerkingen: *voor koperhoudend zilver de bufferoplossing aanpassen zodat een pH van 7 ontstaat, Titriplex III in water geeft normaliter een pH van  $\pm 5,5$*

### **Fiorentino 1982**

37,2 gr  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  + 43,4 gr  $\text{Na}_4\text{EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oplossen in 2000<sup>91</sup> ml water  
20 ml oplossing wordt gemengd met 15-16 gr aërosol silica, MDK no. 20 (B.H. Schilling)

Eigenschappen: *0,098M EDTA (aq), pH = 7*

Beschreven toepassing: *reiniging van Ghiberti's verguld bronzen deur panelen, 2x 10 min*

Opmerkingen: *I.p.v. gel of oplossing wordt een modderachtige substantie met silica gemaakt, deze wordt opgebracht en afgespoeld, niet schurend gebruikt. Géén verwijdering koperoxiden*

### **Bennekom 1998**

10 gr  $\text{H}_4\text{EDTA}$  oplossen in 500 ml demiwater  
28,64 gr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 6,84 gr  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  toevoegen als buffer

Eigenschappen: *0,053M EDTA (aq), pH = 7*

Beschreven toepassing: *reiniging van koperlegeringen met kopercorrosie*

Opmerkingen: *bij hoge pH gaan de  $\text{OH}^-$  ionen competitie aan met het EDTA om zich te binden met Cu-ionen. Er vormt zich  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  hetgeen verder reageert tot zwart  $\text{CuO}$  dat neerslaat op het oppervlak. Verwijdering van kalk en zinkcorrosie wel bij hoge pH 10 met buffer van  $\text{NaHCO}_3$  en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .*

<sup>91</sup> Fiorentino 1982, In het artikel staat onjuist een hoeveelheid van 200 ml vermeld.

**Stambolov 1985<sup>92</sup>**

37,2 gr Komplexon III (Na<sub>2</sub>.EDTA.4H<sub>2</sub>O) in 1000 ml water

Met 500 ml bufferoplossing pH instellen op 10

Bufferoplossing: 54 gr ammonium carbonaat in 200 ml demiwater + 350 ml ammoniak 25%, aanvullen tot 1 liter

Eigenschappen: *0,067M EDTA (aq), pH = 10*

Beschreven toepassing: *totale verwijdering van corrosie en patina van koperlegeringen, reiniging door langdurige onderdompeling bij kamertemperatuur*

Opmerkingen: *voor reiniging van hardnekkige ijzercorrosie adviseert Stambolov het volledig bedekken van het voorwerp met EDTA waarna een EDTA-oplossing eroverheen wordt gegoten. Daarnaast gebruik van verhoogde temperatuur (80°C.)*

**Emmerling 1965<sup>93</sup>**

29,2 g Komplexon II (H<sub>4</sub>.EDTA) oplossen in 200 ml 1,0 M NaOH opl. Aanvullen tot 1000 ml.

1,0 M NaOH opl. wordt verkregen door 8 g NaOH op te lossen in 200 ml demiwater

Met 500 ml bufferoplossing pH instellen op 10

Bufferoplossing: 54 gr ammoniumchloride (NH<sub>4</sub>Cl) in 200 ml demiwater + 350 ml ammoniak 25%, aanvullen tot 1 liter

Eigenschappen: *0,067M EDTA (aq), pH = 10*

Beschreven toepassing: *reiniging van koperlegeringen en zilver door langdurige dompeling, zowel bij kamertemperatuur als bij 80° C.*

Opmerkingen: *Bij verhoogde temperatuur is de pH van de oplossing lager; bij 80° C. heeft de gebufferde oplossing een pH van 8,5*

---

<sup>92</sup> Stambolov 1985, De auteur noemt Komplexon II maar bedoelt Komplexon III, zie ook Stambolov 1985, p. 189 en p. 150, 187. De chemische nomenclatuur wordt tevens onjuist toegepast. Dit recept is gebaseerd op Emmerling's recept (Emmerling 1965) er wordt alleen een chloorvrije buffer toegepast.

<sup>93</sup> Emmerling 1965, het artikel handelt over het gebruik van Komplexon III, doch uit economische overwegingen gaat hij uit van Komplexon II (H<sub>4</sub>.EDTA), wellicht dat hierdoor bij Stambolov verwarring is ontstaan. Dit is een van de oudste literatuurverwijzingen en het lijkt erop dat veel recepten hierop zijn gebaseerd. Het artikel behandelt veel aspecten van het werken met EDTA die in latere publicaties niet terug te vinden zijn, maar die wel degelijk van belang zijn.

Emmerlich heeft ook geëxperimenteerd met de hoeveelheden buffer die werden toegevoegd, het resultaat was dat bij meer buffer de oplossing sneller werkte (terwijl dus de concentratie EDTA omlaag gaat). Dit is waarschijnlijk te wijten aan de activiteit van de ammoniak.

## **Bijlage B; Experimenten**

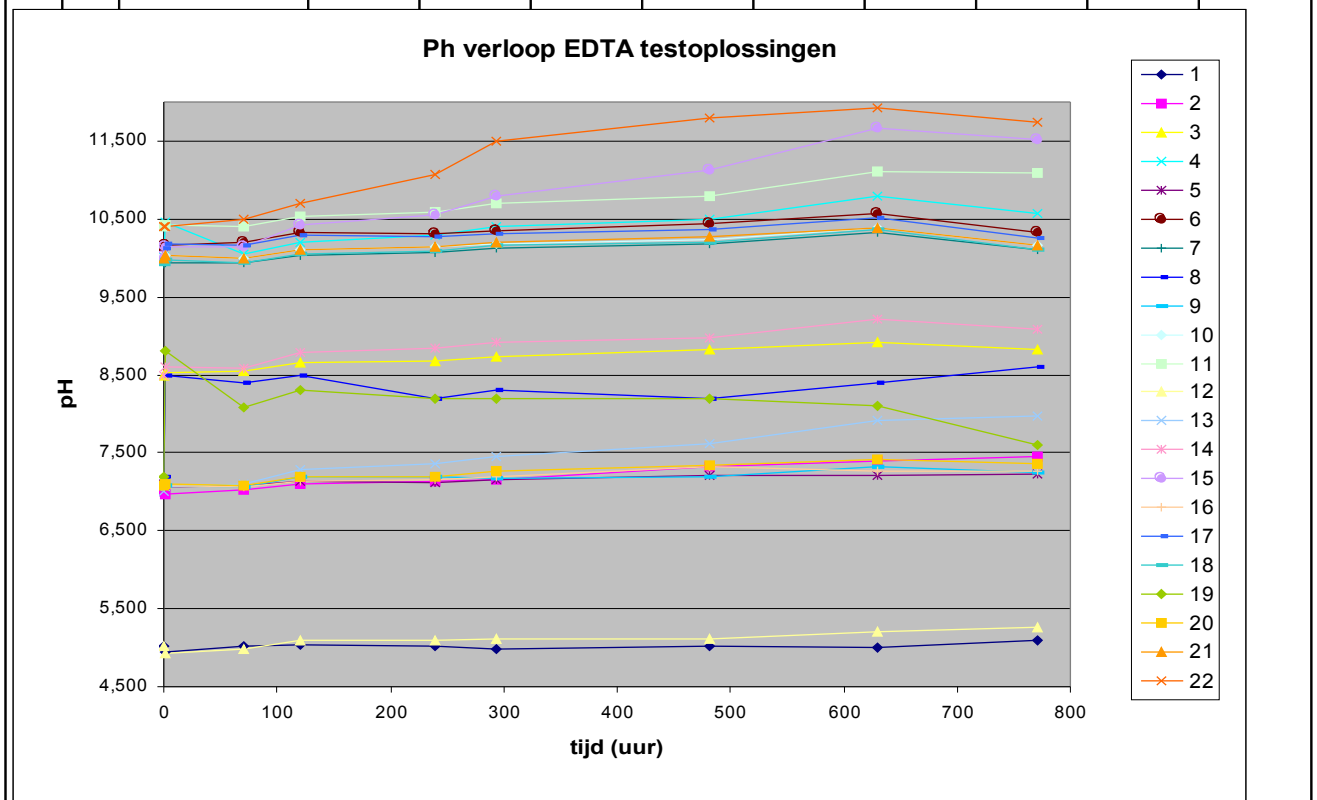
1. Resultaten Experiment A
2. Resultaten Experiment B
3. Resultaten Experiment C
4. Resultaten Experiment D

## Resultaten Experiment A

### Experiment A

pH metingen aan EDTA-oplossingen en blanco's

Test no:	Plaat	Buffer	pH na 0 uur	pH na 1,5 uur	pH na 70,5 uur	pH na 120,5 uur	pH na 239,5 uur	pH na 294 uur	pH na 481,5 uur	pH na 629,5 uur	pH na 771,5 uur
1	A	-	5,027	4,943	5,020	5,047	5,016	4,983	5,025	4,997	5,095
2	B	-	7,006	6,971	7,030	7,108	7,130	7,153	7,329	7,401	7,458
3	C	-	8,500	8,520	8,551	8,652	8,686	8,727	8,828	8,927	8,830
4	E	-	10,011	10,450	10,055	10,201	10,290	10,396	10,503	10,799	10,572
5	D	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7,094	7,062	7,088	7,127	7,120	7,146	7,214	7,215	7,222
6	F	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	10,133	10,155	10,200	10,330	10,316	10,354	10,433	10,568	10,328
7	G	NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,925	9,932	9,931	10,035	10,062	10,118	10,172	10,324	10,115
8	H	-	7,200	8,500	8,400	8,500	8,200	8,300	8,200	8,400	8,600
9	I	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7,080	7,084	7,061	7,183	7,186	7,176	7,200	7,320	7,240
10	M	NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,997	10,032	9,995	10,104	10,135	10,189	10,236	10,378	10,157
11	N	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	10,409	10,416	10,400	10,537	10,587	10,700	10,791	11,115	11,096
12	X	-	5,027	4,934	4,980	5,103	5,100	5,114	5,107	5,205	5,260
13	Q	-	7,006	7,070	7,097	7,286	7,355	7,455	7,622	7,909	7,980
14	W	-	8,500	8,600	8,575	8,794	8,835	8,925	8,981	9,207	9,077
15	O	-	10,011	10,150	10,151	10,420	10,561	10,787	11,132	11,662	11,526
16	S	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7,094	7,072	7,061	7,143	7,159	7,200	7,325	7,271	7,265
17	R	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	10,133	10,179	10,171	10,291	10,280	10,303	10,370	10,508	10,260
18	U	NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,925	9,980	9,935	10,058	10,095	10,155	10,195	10,365	10,110
19	Y	-	7,200	8,800	8,080	8,300	8,200	8,200	8,200	8,100	7,600
20	P	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7,080	7,106	7,082	7,186	7,200	7,265	7,340	7,411	7,360
21	&	NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,997	10,040	9,999	10,105	10,139	10,205	10,269	10,390	10,162
22	T	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / NH <sub>3</sub>	10,409	10,401	10,490	10,700	11,070	11,490	11,801	11,923	11,742



## Experiment A

Afname gewicht spiralen a.g.v. onderdompeling in EDTA-oplossing

*Totale duur experiment: 676 uur*

Test nr.	pH	Massa voor (g)	Massa na (g)	Massa Afname (g)	Massa Afname (%)
1	5,027	0,82485	0,81970	0,00515	0,62
2	7,006	0,79581	0,79160	0,00421	0,53
3	8,500	0,85989	0,85705	0,00284	0,33
4	10,011	0,81191	0,80775	0,00416	0,51
5	7,094	0,71672	0,71480	0,00192	0,27
6	10,133	0,70366	0,70145	0,00221	0,31
7	9,925	0,80058	0,79729	0,00329	0,41
8	7,200	-	-	-	-
9	7,080	0,82914	0,83092	-0,00178	-0,21
10	9,997	0,73130	0,73064	0,00066	0,09
11	10,409	0,91312	0,82441	0,08871	9,72

## Experiment A

### Schade verschijnselen testplaten

Test no:	Plaat :	pH	Buffer	Visueel	Microscop 22,5 x	XRD <sup>94</sup>	Dwarsdoorsnede microscoop 50-100x
1	A	5,0	-	geen verandering	-		medium aantasting
2	B	7,0	-	lokaal bruin, opp. donkerder	-		medium aantasting
3	C	8,5	-	geen verandering	-		lichte aantasting
4	E	10,0	-	geen verandering	-		amper aantasting
5	D	7,1	fosfaat	lokaal bruin	-		amper aantasting
6	F	10,1	ammonia	geëtt, mat, ontzinking	sterke aantasting op gedeelte sterke etsing		sterke aantasting, SCC en dezinkificatie
7	G	9,9	carbonaat	geen verandering	-		medium aantasting
8	H	7,2	demi	lokaal bruin	-		amper aantasting
9	I	7,1	fosfaat	neerslag	neerslag, mog. geëtt		medium aantasting
10	M	10,0	carbonaat	zwart opp.	lokaal gr., grijs opp	koperoxide & koperzink-carbonaathydraat & zink-carbonaat hydr.hydroxyde	amper aantasting, wel corrosie vorming op oppervlak zichtbaar
11	N	10,4	ammonia	geëtt opp	scheuren in opp, sterke etsing		zeer sterke aantasting, poreus oppervlak en SCC
12	X	5,0	-	schoon	-		-
13	Q	7,0	-	schoon, geëtt, sterke aantasting	verlk. rand, aant.asting bij vloeistof opp.		-
14	W	8,5	-	schoon, lokaal	-		-
15	O	10,0	-	schoon, l. geëtt, ontz.	geëtt		-
16	S	7,1	fosfaat	schoon, l. geëtt, ontz.	geëtt		-
17	R	10,1	ammonia	schoon, sterk geëtt, ontz.	geëtt		-
18	U	9,9	carbonaat	red. schoon, opp. geëtt	licht geëtt		-
19	Y	7,2	demi	vuil, geen verandering	-		-
20	P	7,1	fosfaat	geëtt opp, ontz.	neerslag, geëtt	kopersulfaat hydroxyde	-
21	&	10,0	carbonaat	blauw-zwart opp. Geëtt	zwart oppervlak		-
22	T	10,4	ammonia	bruin opp. Geëtt	sterk aangetast, geëtt, scheuren bruin opp.	koperoxide & koperzink carbonaat hydraat	

**NB. In Bijlage D zijn foto's van alle testplaten en dwarsdoorsneden opgenomen**

<sup>94</sup> XRD middels Debeye-Scherrer camera 2r, CEA REFLEX 25 film, door Dhr. P. Hallenbeek, ICN



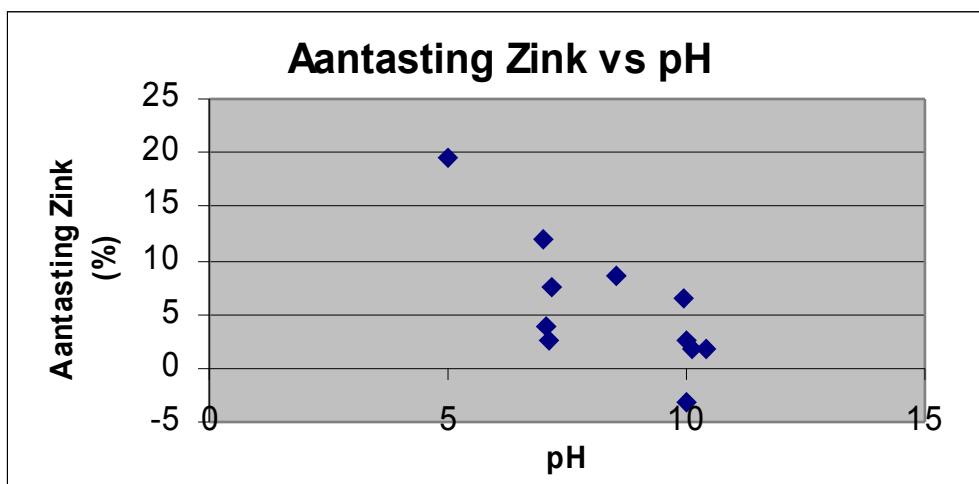
## Resultaten Experiment B

### Experiment B

Aantasting Cu en Zn door EDTA-oplossingen

Totale duur experiment: 673 uur

Test	pH	Gewicht koper vooraf (g)	Gewicht zink vooraf (g)	Gewicht koper achteraf (g)	Gewicht zink achteraf (g)	gewichts-afname koper <sup>95</sup> (g)	gewichts-afname zink (g)	rel. gewichts-afname koper (%)	rel. gewichts-afname zink (%) <sup>96</sup>
1	5,027	25,52927	2,31194	25,53200	1,85782	-0,00273	0,45412	-0,011	19,6
2	7,006	30,61454	3,45721	30,61480	3,04807	-0,00026	0,40914	-0,001	11,8
3	8,5	28,03520	3,41143	28,04070	3,11555	-0,00550	0,29588	-0,020	8,7
4	10,011	32,11198	4,24443	32,11920	4,13779	-0,00722	0,10664	-0,022	2,5
5	7,094	30,66729	3,2762	30,77630	3,19509	-0,10901	0,08111	-0,355	2,5
6	10,133	35,15850	6,6576	35,16030	6,53190	-0,00180	0,12570	-0,005	1,9
7	9,925	29,59152	2,86626	29,59370	2,68033	-0,00218	0,18593	-0,007	6,5
8	7,2	31,51249	3,2565	31,52260	3,10510	-0,01011	0,15140	-0,032	4,6
9	7,08	31,29798	2,89792	31,19990	2,88457	0,09808	0,01335	0,313	0,5
10	9,997	27,7895	4,15705	27,76510	4,28620	0,02440	-0,12915	0,088	-3,1
11	10,409	26,73642	2,61021	26,85160	2,56056	-0,11518	0,04965	-0,431	1,9



<sup>95</sup> Bij de meeste koperplaten werd een gewichtstoename gemeten, dit komt doordat op veel van de platen een neerslag was ontstaan, deze neerslag is niet geanalyseerd maar bestaat hoogst waarschijnlijk uit zinkhydroxiden, koperoxiden en mogelijk EDTA

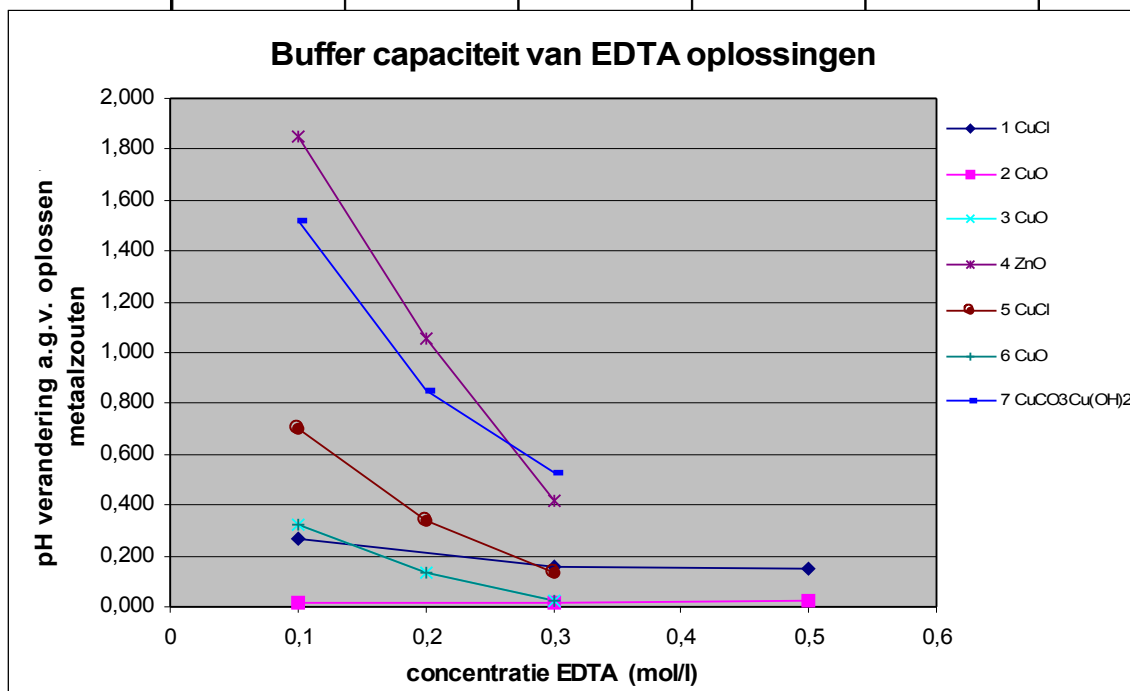
<sup>96</sup> De gewichtstoename van zink in test 10 is mogelijk te wijten aan een meetfout.

## Resultaten Experiment C

### Experiment C

Oplosbaarheid koper- en zinkzouten

Mineraal	massa (g)	[EDTA] (m/l)	pH voor	pH na	pH verschil	T.opl. (s)
CuCl	0,162	0,1	10,016	10,287	0,271	- (25 min)
	0,162	0,3	10,054	10,215	0,161	- (25 min)
	0,164	0,5	10,150	10,300	0,150	- (25 min)
CuO	0,102	0,1	10,016	10,035	0,019	- (25 min)
	0,112	0,3	10,054	10,068	0,014	- (25 min)
	0,115	0,5	10,150	10,170	0,020	- (25 min)
CuO	0,525	0,1	10,011	10,333	0,322	-
	0,525	0,2	10,011	10,144	0,133	-
	0,526	0,3	10,011	10,035	0,024	-
ZnO	0,053	0,1	10,011	11,860	1,849	-
	0,05	0,2	10,011	11,064	1,053	-
	0,049	0,3	10,011	10,429	0,418	-
CuCl	0,600	0,1	10,011	10,709	0,698	34 min
	0,066	0,2	10,011	10,351	0,340	15 min
	0,068	0,3	10,011	10,143	0,132	18 min
CuO	0,069	0,1	10,011	10,333	0,322	40 min
	0,066	0,2	10,011	10,144	0,133	40 min
	0,065	0,3	10,011	10,035	0,024	40 min
CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>	0,146	0,1	10,011	11,531	1,520	
	0,144	0,2	10,011	10,861	0,850	



	0,149	0,3	10,011	10,537	0,526	
--	-------	-----	--------	--------	-------	--

## Resultaten Experiment D

	0.5 M EDTA pH 8,5 4 min. poetsen	0.5 M EDTA pH 10 4 min poetsen	0.1 M EDTA pH 8,5 4 min	Krijt	EDTA CMC zeep ethanol	EDTA CMC zeep ethanol KRIJT
Testplaat NaCl	+++ (2)	++ (3)	+ (4)	-		
Testplaat buitenlucht	+++ (2-3)	++ (4)	+ (4)	-		
Testplaat Object	+++ (3-4)	++ (3-4)	+ (4)	+ (10 min.)	++ (4 + ½ min.)	+++ (1 min)
+++ = meest schoon    ++ = minder schoon    + = minst schoon						
De resultaten van de poetstesten worden per testplaat met elkaar vergeleken. Een resultaat van +++ op de NaCl testplaat is niet gelijk aan een +++ resultaat op het testobject. De tussen haakjes vermelde getallen geven aan na hoeveel minuten het maximale resultaat was behaald.						
	0.5 M EDTA pH 8,5 20 min	0.5 M EDTA pH 10 20 min	0.5 M EDTA pH 8,5 60 min	0.5 M EDTA pH 10 60 min		
Testplaat NaCl	++	+	+++	++		
Testplaat buitenlucht	++	+	+++	++		
Testplaat Object	++	+	+++	++		