

Krause, Janusz

Badania nad oznaczaniem pH papieru w materiałach archiwalnych i bibliotecznych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 5 (52), 149-164

1974

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

*Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych*

Janusz Krause

BADANIA NAD OZNACZANIEM pH PAPIERU W MATERIAŁACH ARCHIWALNYCH I BIBLIOTECZNYCH

Konserwacja zabytkowych książek, dokumentów oraz obiektów graficznych w pierwszym etapie prac związana jest z określeniem kwasowości lub zasadowości papieru. Dokonując tego oznaczenia możemy pośrednio określić przyczyny zniszczenia obiektu, i zabezpieczyć go przed dalszym uszkodzeniem. W pracy przedstawiono wszystkie czynniki wpływające na zmiany kwasowości papieru, szczególnie te, które wpływają na wzrost zakwaszenia papieru. Ponadto praca przedstawia stosowane metody oznaczeń pH papieru wraz z omówieniem ich przydatności do badań konserwatorskich.

Za pomocą pH charakteryzujemy ilościowo kwasowość lub zasadowość roztworów, w odniesieniu do papieru są to roztwory otrzymane na drodze ekstrakcji odpowiednich naważek papieru. Przez pH rozumiemy logarytm stężenia jonów wodorowych w roztworze.

Podjmując badania nad oznaczaniem pH materiałów archiwalnych, bibliotecznych oraz grafik starano się w oparciu o różnorodny materiał doświadczalny wskazać na dogodną metodę oznaczeń pH papieru, która nie powodowałaby zniszczeń obiektu.

Część doświadczalna pracy omawia oznaczenia pH papieru uzyskane na drodze ekstrakcji materiału (pH wyciągu wodnego papieru) w zestawieniu z wynikami oznaczeń uzyskanych z pomiaru bezpośredniego.

CZYNNIKI WYWOŁUJĄCE ZMIANY pH W PAPIERZE

O trwałości materiału zabytkowego, którego głównym tworzywem jest papier, decyduje stopień zakwaszenia obiektu. Wraz ze wzrostem zakwaszenia papier staje się mniej trwały, a przez to ulega wcześniejszemu zniszczeniu.

Czynniki powodujące wzrost kwasowości papieru podzielić możemy na zewnętrzne i wewnętrzne. Przez czynniki wewnętrzne rozumieć należy

takie, które powodują zakwaszenie papieru w trakcie procesu jego wytwarzania. Najistotniejszymi tego rodzaju czynnikami są: surowce włókniste stosowane w produkcji¹, odczyn wody produkcyjnej², kleje, barwniki oraz substancje wypełniające stosowane do uszlachetnienia papieru. Czynniki zewnętrznymi są wszystkie te, które wpływają na zakwaszenie papieru po zakończonym cyklu produkcyjnym względnie w trakcie użytkowania papieru. Zanieczyszczenia środowiska, farby, tusze, atramenty oraz mikroorganizmy atakujące papier to najważniejsze spośród czynników zewnętrznych.

Całkowicie wolne od kwasów i alkaliów winny być papiery przeznaczone do długotrwałego przechowywania, a więc papiery archiwalne i biblioteczne, środowisko tych obiektów powinno być zbliżone do pH 6—6,5³. Czerpane papiery zabytkowe, będące obiektami w trakcie zabiegów konserwatorskich, prawie całkowicie składają się z włókien roślinnych: lnu, konopi, bawełny oraz juty. Cała produkcja papieru czerpanego przebiega w wodzie, aż do momentu uformowania gotowego arkusza, z tej też racji odczyn wody produkcyjnej wpływa na kwasowość papieru (pH). Ponadto w trakcie obróbki włókien często wprowadzane są różne zanieczyszczenia typu mineralnego, które wywołują zmiany pH papieru. Główny składnik włókien — celuloza stanowi doskonałe podłoże dla rozwoju wielu mikroorganizmów, które niszcząc ją uwalniają enzymy zapoczątkowujące enzymatyczny rozkład błonnika z wydzieleniem kwasów organicznych (octowy, cytrynowy, szczawiowy oraz glukonowy) powodujących zakwaszenie papieru⁴. Atak mikroorganizmów ułatwiony jest dzięki dużej skłonności papieru do magazynowania wilgoci, wynikającej z higroskopijności włókien. Wzrost kwasowości papieru jest proporcjonalny do wzrostu szybkości ataku mikroorganizmów⁵. W starych papierach do produkcji stosowany był klej zwierzęcy, który w znacznym stopniu ułatwiał atak mikroorganizmów — będąc dla nich pożywką przyspieszającą i podtrzymującą ich rozrost na papierze. Również skrobia dodawana w celach klejących ulega rozkładowi pod wpływem temperatury z wydzieleniem produktów kwaśnych⁶. Złe atramenty oraz tusze zawierające dużo soli żelaza oraz kwasów mineralnych wpływają na znaczny wzrost zakwaszenia papieru⁷.

Zły wpływ atramentów zaobserwować możemy na papierze w miejscach o dużej kruchości i łamliwości wokół pisma i ilustracji wykonanych

¹ E. Szwarcsztajn, *Technologia papieru*.

² W. Ilukiewicz, *Badania nad oznaczaniem pH papieru*, Łódź 1964.

³ R. Kowalik, *Konserwacja papieru*, Blok-Notes Muzeum Mickiewicza, nr 1, Warszawa 1959, s. 148—151.

⁴ R. Kowalik, *Ochrona materiałów bibliotecznych i archiwalnych*, op. cit., s. 152.

⁵ Ibid.

⁶ R. Kowalik, *Kleje stosowane w papiernictwie*, op. cit., s. 153.

⁷ R. Kowalik, *Wpływ atramentów na papier*, op. cit., s. 147.

tuszem. Środowisko zawierające takie składniki jak tlenki siarki, węgla lub zanieczyszczenia mechaniczne (będące powodem absorbowania wilgoci) bardzo silnie wpływa na zmiany kwasowości papierów. Często środowisko zawiera bakterie, które przez rozkład związków siarki (tak zwane bakterie siarkowe) wywołują w papierze wolny siarkowódór wpływający na zakwaszenie podłoża ⁸.

METODY OZNACZEŃ pH W PAPIERZE

Przemysł papierniczy stosuje do oznaczenia odczynu papieru pomiar pH wyciągu wodnego, uzyskanego z ekstrakcji materiału. Oznaczenie powyższe przeprowadzone jest zgodnie z Normą Polską ⁹. Przy oznaczaniu pH tą metodą, podajemy w jaki sposób został sporządzony wyciąg wodny z papieru (na gorąco lub na zimno), ponieważ w podwyższonej temperaturze następuje pełniejszy hydrolityczny rozkład papieru, i z tej racji otrzymujemy niższe wartości pH ¹⁰. Pracownie nie dysponujące pH-metrem pomiar przeprowadzić mogą na drodze analitycznej, poprzez miareczkowe wyznaczenie wolnych kwasów lub zasad i przeliczeniu wyników na wolny kwas siarkowy lub wodorotlenek sodowy, zgodnie z wzorami ¹¹:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{(a-b) 0,00049 25}{n} \cdot 100 \quad \text{\%NaOH} = \frac{c-(a+b) 0,00046 25}{n} \cdot 100$$

w których:

- a — ilość 0,1 n NaOH do miareczkowania próby badanej
- b — ilość 0,1 n NaOH zużyta do próby ślepej
- c — ilość 0,1 n H₂SO₄ dodana do próby
- n — ilość papieru wzięta do oznaczenia (w gramach).

Orientacyjne wyniki oznaczeń pH papieru uzyskać możemy przy zastosowaniu papierka wskaźnikowego (uniwersalnego) ¹². Pomiedzy dwa kawałki badanego papieru wkładamy zwilżony w wodzie destylowanej (o pH 6—7) paperek wskaźnikowy, całość umieszczamy pod szkłem i obciążamy (w celu dokładnego przylegania papierka do papieru). Po kilku minutach kontrolujemy zabarwienie papierka, zestawiając go ze skalą porównawczą i określamy w przybliżeniu pH papieru.

Ponadto do oznaczeń pH stosowana jest metoda kontaktowego (stykowego) pomiaru, oparta na zasadzie bezpośredniego oznaczenia pH papieru bez konieczności sporządzania wyciągu wodnego. Pomiar tą me-

⁸ R. Kowalik, J. Sadurska, *Dezynfekcja pomieszczeń bibliotecznych i archiwalnych*, op. cit., s. 142.

⁹ PN-55/P-04027, Oznaczenie kwasowości i zasadowości wyciągu wodnego.

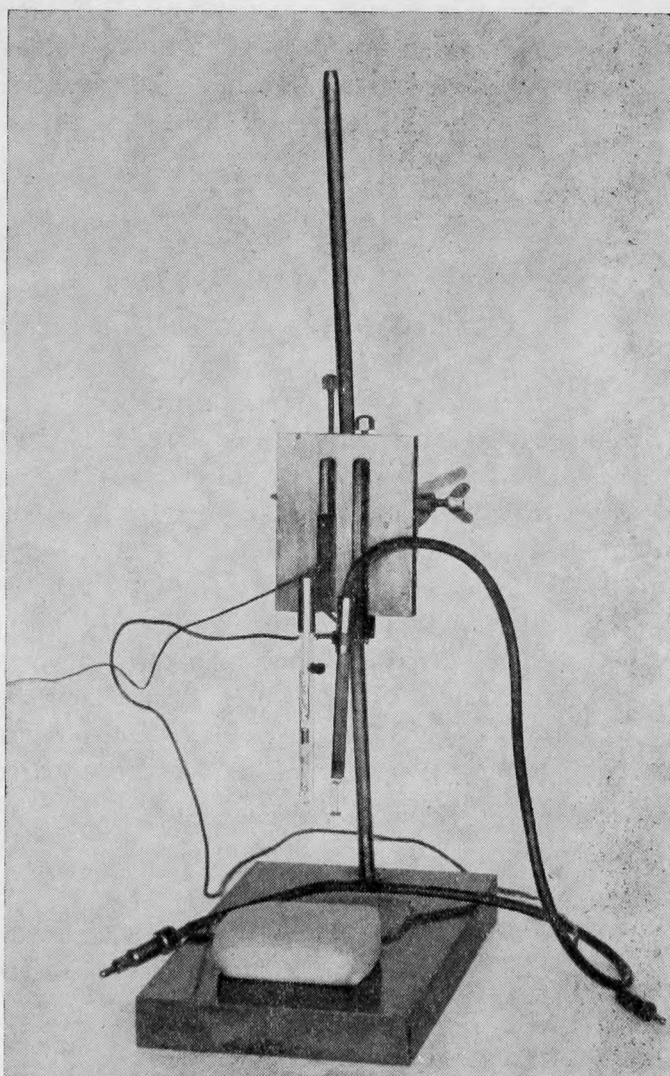
¹⁰ B. Schulze, *Zellstoff und Papier*, nr 8, 1928, s. 803.

¹¹ W. Surewicz, A. Wienczakiewicz, *Metody badania papieru*, Warszawa 1953.

¹² B. Schulze, op. cit.

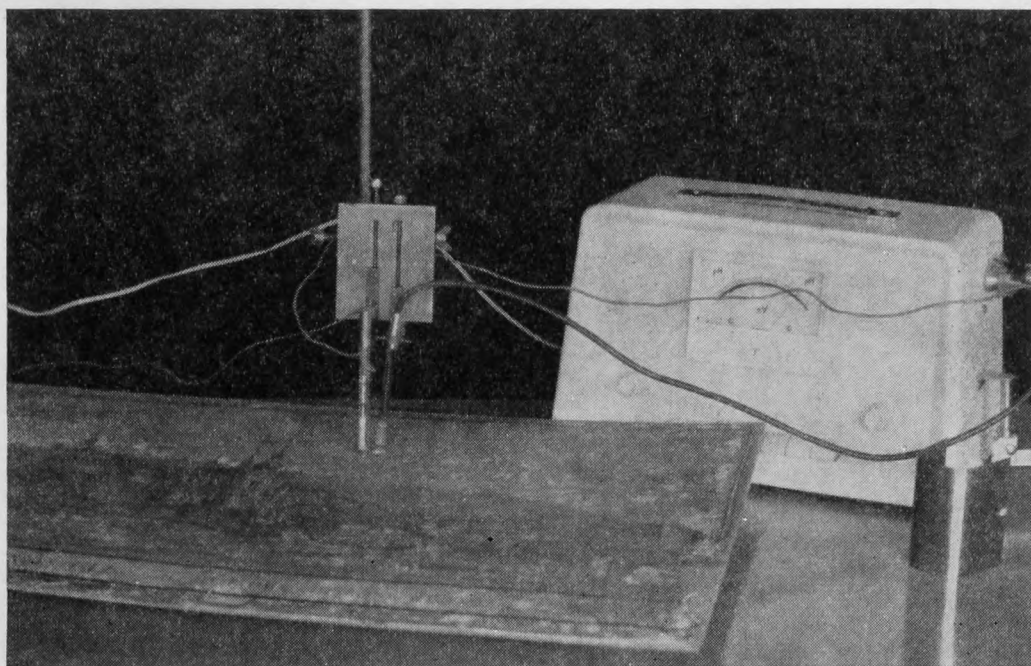
tołą przeprowadzany jest w następujący sposób¹³: gąbkę (gumową lub nylonową) kilkakrotnie wygotowaną w wodzie destylowanej umieszcza się na płytce i nasącza wodą destylowaną o pH 6—7. Wodę o takim pH otrzymujemy dzięki wygotowaniu normalnej wody destylowanej i przepuszczeniu przez nią, azotu w okresie 15 minut¹⁴.

Badany papier nawilża się z obu stron przez zetknięcie z gąbką. W ten sposób przygotowany papier umieszcza się pod elektrodami zamocowanymi w specjalnie skonstruowanej suwnicy, pozwala to na swobodne przesuwanie elektrod w kierunkach poziomym i pionowym. Elektroda szklana posiada spłaszczoną banieczkę, która stanowi płaszczyznę styku z badanym papierem, oraz przewód wyprowadzający ją poza pH-metr.



1. Suwnica z elektrodami do kontaktowego oznaczania pH

1. Tiroir avec électrodames pour marquer le contact pH



2. Kontaktowe oznaczanie pH papieru

2. Désignation de contact du papier pH

Również elektroda kalomelowa (zwykła) posiada przewód doprowadzający ją do aparatu oraz drugi stanowiący uziemienie urządzenia. Oba przewody zamocowane są przyciskiem na suwnicy. Po umiejscowieniu elektrod na badanym papierze, włącza się całość w obwód elektryczny i dokonuje oznaczenia pH papieru.

OMÓWIENIE PRZYDATNOŚCI PRZEDSTAWIONYCH METOD POMIARU pH PAPIERU DO PRAC KONSERWACYJNYCH

Większość przedstawionych metod oznaczeń pH papieru nie możemy zastosować w praktyce konserwatorskiej. W oznaczania pH metodą sporządzania wyciągu wodnego, według Normy Polskiej (zwanej dalej metodą klasyczną) następujące przyczyny eliminują ją od praktycznego zastosowania.

- próbka do sporządzania wyciągu musi wynosić 2 gramy papieru;
- konieczność zniszczenia materiału.

Orientacyjny pomiar pH poprzez zastosowanie papierka uniwersalnego nie gwarantuje nam dokładnych wyników.

¹³ H. L a u n e r, *Determination of pH the papers Purnal of Research*, nr 22, 1939, s. 553.

¹⁴ M. C h e n e, Bartin-Borret — ATIP, Bull. nr 7, 1953, s. 200

Najodpowiedniejszą metodą oznaczeń pH papierów w obiektach zabytkowych jest metoda pomiaru kontaktowego. Dzięki niej możemy uzyskiwać takie wyniki oznaczeń, jak przy pomiarze klasycznym nie niszcząc obiektu.

O zgodności wyników oznaczeń pH metodą pomiaru kontaktowego z pomiarem klasycznym (pH wyciągu wodnego) świadczą badania przeprowadzone przez W. Ilukiewicza¹⁵ i M. Boustead'a¹⁶. Ważną zaletą oznaczenia pH metodą kontaktową jest możliwość dokonania pomiaru w dowolnym punkcie papieru (obiekcie).

CEL I ZAKRES BADAŃ

Badania nad opracowaniem przydatności metody bezpośredniego (kontaktowego) pomiaru pH papieru do prac konserwatorskich były prowadzone przez wspomnianego wyżej Bousteda oraz przez D. Tworka¹⁷. W obu pracach poza stwierdzeniem zgodności pomiaru pH metody kontaktowej z metodą klasyczną nie przedstawiono pomiarów porównawczych dla papierów czerpanych. Również nie przeprowadzono badań pH papierów metodą kontaktową i klasyczną w uzależnieniu od takich parametrów (czynników) charakteryzujących papier jak: gramatura, zabarwienie (w masie, powierzchniowo), wypełniacze, stopień przeklejenia, warstwowość. Celem opracowania pełnej przydatności metody kontaktowego pomiaru pH papierów postanowiono przeprowadzić pomiary pH z uwzględnieniem:

- oznaczenie pH papieru archiwalnego (czerpanego);
- oznaczenie pH papierów barwionych w masie i powierzchniowo;
- wpływ wypełniaczy na dokładność oznaczenia pH;
- wpływ gramatury na dokładność oznaczenia pH.

Ponadto na przykładzie badań pH dla dwóch obiektów graficznych starano się wykazać przydatność metody kontaktowego pomiaru pH dla prac konserwacyjnych. Do badań wzięto papiery archiwalne (czerpane) z lat 1570—1848 otrzymane z Archiwów Państwowych oraz Biblioteki UMK i papiery czerpane współczesne z Zakładów Papierniczych „Mirków” w Jeziornej, oraz papiery maszynowe (z wypełniaczami, barwione, o różnej gramaturze).

¹⁵ W. Ilukiewicz, op. cit.

¹⁶ W. M. Boustead, *Powierzchniowe pomiary pH i odkwaszanie rycin oraz rysunków w klimacie tropikalnym*, Conservation, nr 2, 1964, s. 50—58 (tłum. w posiadaniu autora).

¹⁷ D. Tworek, *Nieniszcząca metoda pomiarów pH w obiektach zabytkowych*, Ochrona Zabytków, nr 2, 1963, s. 69.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Technologia produkcji oraz skład materiału włóknistego dawnych papierów czerpanych jest różny aniżeli w papierach współczesnych (maszynowych). W celu określenia wpływu powyższych różnic na dokładność oznaczeń pH papierów archiwalnych (czerpanych) postanowiono przeprowadzić badania wstępne prowadzone do ustalenia naważki papieru czerpanego, koniecznej do sporządzenia wyciągu wodnego aby określić jego odczyn (pH).

BADANIA WSTĘPNE

Do badań wzięto jednolity papier archiwalny o gramaturze 80 g/m² z XVIII w. oczyszczony z zanieczyszczeń mechanicznych. Z papieru pobrano próbki, które pocięto na kwadraty o wymiarach 1 cm² i sporządzono naważki o ciężarach: 0,5 g, 1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g. Dla każdej ilości papieru przygotowano po 6 naważek, które poddano ekstrakcji na zimno i na gorąco (po trzy) w 100 ml wody destylowanej o pH 6,4. Oznaczenie pH przeprowadzono zgodnie z Normą Polską¹⁸, jako wynik ostateczny w tabeli brano wynik średni z trzech równoległych oznaczeń dla naważki. Wyniki tych prób ilustruje tab. 1.

Tabela 1

Zestawienie wartości pH wyciągu wodnego papieru archiwalnego po ekstrakcji na gorąco i na zimno dla różnych ilości papieru użytego do ekstrakcji pH wody destylowanej 6,40 — papier XVIII wiek, gramatura 80 g/m²

Ilość papieru w g	E k s t r a k c j a		Różnica	Różnica oznaczeń pH	
	na zimno	na gorąco		na zimno	na gorąco
0,5	5,85	5,25	+ 0,60		
1,0	5,90	5,40	+ 0,50	0,05	0,15
2,0	5,95	5,45	+ 0,50	0,05	0,05
3,0	6,00	5,50	+ 0,50	0,05	0,05
4,0	6,10	5,70	+ 0,40	0,10	0,20
5,0	6,25	5,80	+ 0,45	0,15	0,10

Wyniki przedstawione w tab. 1 pozwalają stwierdzić, że ilość papieru wzięta do sporządzania wyciągu wodnego nie wpływa w zasadniczy sposób na wartości pH. Wartości pH przy sporządzeniu wyciągu wodnego z 2 gram papieru (archiwalnego) wykazują małe odchylenia od wartości pH uzyskanych przy wyższych stężeniach (naważkach) papieru archiwalnych metodą klasyczną. Stwierdzić należy, iż ilość ta jest zgodna

¹⁸ PN-55/P-04027, op. cit.

z zaleceniami normy. Różnice w oznaczeniach pH pomiędzy ekstraktami sporządzonymi na zimno i gorąco są wynikiem pełniejszego hydrolytycznego rozkładu papieru jaki zachodzi w warunkach podwyższonej temperatury¹⁹.

POMIAR PORÓWNAWCZY pH PAPIERÓW ARCHIWALNYCH METODAMI KLASYCZNĄ I KONTAKTOWĄ

Celem przeprowadzonych oznaczeń było porównanie wyników pH papierów uzyskanych z pomiarów metodą klasyczną i kontaktową. W metodzie klasycznej oznaczano pH wyciągu uzyskanego z papieru poprzez ekstrakcję na zimno. Dla każdego papieru przeprowadzono po trzy równoległe oznaczenia, jako wynik ostateczny przyjęto wartość średnią. Przy kontaktowym pomiarze oznaczenie dla danego papieru dokonywano w odstępach minutowych aż do momentu ustabilizowania wartości pH. Zestawienie wartości pH uzyskanych z pomiarów obiema metodami ilustruje tab. 2.

Tabela 2

Zestawienie wartości pH dla papierów archiwalnych uzyskanych przez pomiar metodą klasyczną i stykową

Datowanie papieru	Gramatura w g/m ²	pH wody	pH wyciągu na zimno	pH stykowo	Różnica między metodami
1577—1614	65	6,25	6,45	6,05	—0,40
1621	65	6,25	5,00	4,95	—0,05
1647	65	6,25	5,35	5,15	—0,20
1787	70	6,60	5,20	5,00	—0,20
XVI w	70	6,60	4,95	5,15	+0,20
1692	70	6,60	4,40	4,25	—0,15
1692	70	6,35	4,80	4,55	—0,25
1807	70	6,10	4,75	4,70	—0,05
1846	75	6,10	4,75	4,80	+0,05
1577	75	6,25	4,80	4,90	+0,10
XVIII w	80	6,25	4,75	4,65	—0,10
1695	80	6,25	5,60	5,45	—0,15
1793	85	6,60	4,45	4,60	+0,15
XVIII w	85	6,10	5,00	4,80	—0,20
1809—1848	95	6,35	5,65	5,45	—0,20
XVIII w	100	6,35	4,45	4,60	+0,15
1738	105	6,10	4,70	4,50	—0,20
1726—1768	110	6,35	4,65	5,05	+0,40
XVI w	120	6,60	4,75	5,15	+0,40
—	150	6,10	6,35	7,00	+0,65

¹⁹ B. Schulze, op. cit.

Podane daty w tabeli, wzięto z datowania dokumentów.

Oznaczenia pH przeprowadzano przy różnych wartościach pH wody destylowanej. Gramaturę papierów archiwalnych określono analitycznie²⁰. Porównawcze pomiary pH papierów archiwalnych metodą klasyczną i kontaktową wykazują minimalne różnice (patrz tab. 2) w wartościach. Duże różnice wystąpiły w oznaczeniu pH dla papierów zabarwionych, oraz dla papierów o wyższej gramaturze. Wydaje się, że spowodowane są one krótkotrwałym okresem nawilżania papieru, przy oznaczeniu metodą kontaktową.

OZNACZANIE pH PAPIERÓW BARWIONYCH POWIERZCHNIOWO I W MASIE

Do badań wzięto papiery czerpane barwione w masie i powierzchniowo. Oznaczenie pH metodą kontaktową dla danego arkusza papieru prowadzono w odstępach minutowych, aż do chwili trzykrotnego powtórzenia tego samego wyniku. Notowano wyniki każdego oznaczenia pH, w celu określenia wpływu nawilżania papieru na oznaczenie. Wyniki zebrano w tab. 3, w której pozycje od 1 do 6 stanowią papiery barwione powierzchniowo, a od 7 do 12 barwione w masie.

Tabela 3

Zestawienie wartości pH dla papierów barwionych powierzchniowo i w masie
Oznaczone metodami: klasyczną i kontaktową

Lp.	pH wody	pH wy- ciągu	pH mierzone kontaktowo w uzależnieniu od czasu nawilżania papieru (czas w minutach)								Różnica pomiędzy metodami
			1	2	3	4	5	6	7	10	
1	6,60	4,40	4,95	4,95	5,00	5,05	5,15	5,15	5,15	5,15	+0,20
2	6,40	4,50	5,10	5,15	5,20	5,20	5,25	5,25	5,25	5,25	+0,75
3	6,40	4,95	3,80	3,80	3,70	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	-1,20
4	6,40	5,75	4,85	4,85	4,90	4,90	4,95	4,95	4,95	4,95	-0,80
5	6,40	5,85	5,45	5,45	5,35	5,30	5,30	5,30	5,30	5,30	-0,15
6	6,40	6,40	6,00	6,05	5,95	5,95	5,95	5,95	—	5,95	-0,45
7	6,60	5,60	5,45	5,45	5,50	5,50	5,50	—	—	5,50	-0,10
8	6,60	5,00	5,40	5,35	5,25	5,15	5,15	5,15	—	5,15	+0,15
9	6,60	5,25	5,60	5,50	5,45	5,45	5,35	5,35	5,35	5,35	+0,10
10	6,60	5,30	5,20	5,25	5,15	5,15	5,15	—	—	5,15	-0,15
11	6,60	6,80	6,50	6,50	6,55	6,55	6,55	—	—	6,55	-0,25
12	6,60	5,35	5,60	5,50	5,50	5,40	5,40	5,40	—	5,40	+0,05

Na podstawie przeprowadzonych oznaczeń stwierdzono, że dla papierów barwionych powierzchniowo nawet po dłuższym okresie nawilżania nie otrzymano w obu metodach wyników zbliżonych. Z reguły przy pomiarach metodą klasyczną otrzymywano niższe wartości pH

²⁰ W. Surewicz, A. Winczakiewicz, op. cit.

aniżeli przy oznaczeniu przeprowadzonym metodą kontaktową. Dla papierów barwionych w masie początkowo (po 2—3 min pomiaru) otrzymywano również różne wartości pH. Przy kontaktowym pomiarze pH w miarę wydłużania czasu nawilżania papieru barwionego w masie następuje zbliżenie wartości pH dla obu metod. Sądzić należy, iż przy papierach barwionych powierzchniowo otrzymany wynik pH nie odpowiada właściwej wartości pH dla tego papieru, dlatego też do tych papierów nie możemy stosować kontaktowego oznaczania pH.

WPLYW SUBSTANCJI WYPEŁNIAJĄCYCH NA DOKŁADNOŚĆ OZNACZENIA pH PAPIERU METODĄ KONTAKTOWĄ

Kleje oraz wypełniacze mineralne, dodawane do masy papierniczej celem jej uszlachetnienia mogą również wpływać na dokładność oznaczenia pH.

Tabela 4

Zestawienie wartości pH dla papierów z wypełniaczami oraz dla papierów archiwalnych o dużym stopniu przeklejenia
Pomiar pH metodami: klasyczną i kontaktową

Rodzaj papieru	pH wody	pH wyciągu	pH kontaktowo	Różnica pomiędzy metodami
Ilustracyjny	6,30	5,55	4,60	—0,95
Powlekany	6,30	7,50	6,90	—0,60
Światłoczuły	6,30	4,80	4,80	0,00
Wodoodporny	6,30	5,65	5,00	—0,65
Kredowany	6,30	6,85	6,00	—0,85
Mapowy	6,30	5,05	5,00	—0,05
Archiwalny	6,40	5,75	5,55	—0,20
Archiwalny	6,40	5,00	5,05	—0,05
Archiwalny	6,40	5,25	5,35	—0,10
Archiwalny	6,40	5,30	5,15	—0,15

Papiery archiwalne nie zawierają substancji wypełniających, zastosowane one zostały dopiero po 1800 r.²¹, są bardzo często silnie przeklejone. Dawne papiery klejone były w masie oraz powierzchniowo (najczęściej klejem zwierzęcym). Ten wysoki stopień przeklejenia papieru obniża jego nasiąglikość. Przeprowadzono wiele pomiarów, aby można określić warunki kontaktowego oznaczenia pH. Do badań wzięto papiery archiwalne o dużym stopniu przeklejenia oraz papiery współczesne (maszynowe) z wypełniaczami mineralnymi. Wyniki tych oznaczeń przedstawia tab. 4.

²¹ R. Kowalik, op. cit.

Rozbieżność w wynikach, jaka występuje dla obu metod przy papierach: powlekanym, kredowanym, wodoodpornym, związana jest z małym stopniem nasiąkliwości tych papierów. Nawet przy długotrwałym oznaczaniu pH tych papierów metodą kontaktową, otrzymano wyniki różne niż przy oznaczeniu pH wyciągu wodnego. Dla papierów archiwalnych o dużym stopniu przeklejenia w początkowym okresie oznaczenia pH metodą kontaktową otrzymywano inne wyniki aniżeli w metodzie klasycznej, jednak po upływie 10—15 min wyniki te były prawie identyczne lub bardzo zbliżone (nastąpiło całkowite zwilżenie papieru).

WPLYW GRAMATURY PAPIERU NA DOKŁADNOŚĆ OZNACZENIA pH METODĄ KONTAKTOWĄ

Papiery czerpane bardzo często mają znaczną grubość, a więc wysoką gramaturę, a przez to oznaczenie pH dla takich papierów metodą pomiaru kontaktowego może dawać wyniki różne od oznaczenia metodą klasyczną. Ponadto obiekty zabytkowe (grafiki, akwarele itp.) bardzo często bywają podklejane kartonami, tekturami o znacznych grubościach. Przy takich obiektach również oznaczamy pH odwrocia w celu określenia jego wpływu na lico obiektu. Celem określenia przydatności metody kontaktowego pomiaru pH dla tego rodzaju materiałów przeprowadzono szereg oznaczeń porównawczych dla obu metod. Wyniki powyższych oznaczeń ilustruje tab. 5.

Tabela 5

Zestawienie wartości pH papierów czerpanych i maszynowych uzyskanych przez pomiar metodą klasyczną i kontaktową w zależności od gramatury papierów

Rodzaj papieru	Gramatura g/m ²	pH wody	pH wyciągu	pH oznaczane kontaktowo							Różnica pomiędzy metodami
				czas w minutach							
				1	2	3	4	5	6	10	
Satynowany III	220	6,10	5,80	6,45	6,10	5,85	5,65	5,55	5,55	5,55	—0,25
Rotagrawiurowy Bristol	220	6,10	5,95	6,05	6,00	5,95	5,95	5,80	5,80	5,80	—0,30
III kl.	240	6,10	6,40	6,65	6,45	6,50	6,45	6,45	6,45	6,45	+0,05
Karton	300	6,10	6,80	5,95	5,70	5,65	5,50	5,45	5,45	5,40	—1,40
Tektura	350	6,10	6,15	6,45	6,30	6,10	6,00	5,40	5,30	5,25	—0,95
Karton	350	6,10	5,00	6,60	6,60	6,55	6,50	6,40	6,40	6,35	+1,35
Czer. archiw.	150	6,20	6,65	6,70	6,75	6,80	6,75	6,70	6,70	6,70	+0,50
Czer. akwar	240	6,20	6,95	6,65	6,70	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	—0,20
Czerpany biały	200	6,20	5,85	6,10	5,95	5,95	5,65	5,65	5,65	5,65	—0,20

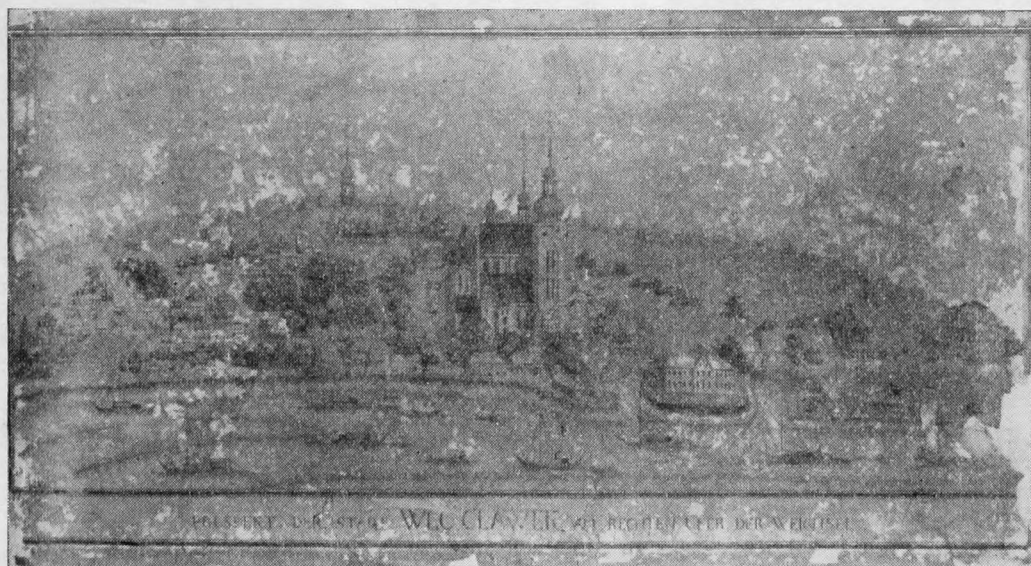
Oznaczenia pH metodą klasyczną i kontaktową prowadzono w analogiczny sposób jak w badaniach poprzednich. Poza kartonami oraz tekturą, wyniki oznaczeń pH dla obu metod są zbliżone. Karton i tektury składają się z trzech warstw, z tej też racji kontaktowy pomiar nie odpowiada właściwemu odczynowi tych papierów. Dla pozostałych papierów o wysokiej gramaturze oznaczenie pH metodą kontaktową należy prowadzić przez dłuższy okres (10—15 min), tak aby uległy one nawilżeniu w całej swej grubości.

KONTAKTOWE OZNACZENIE pH OBIEKTÓW GRAFICZNYCH

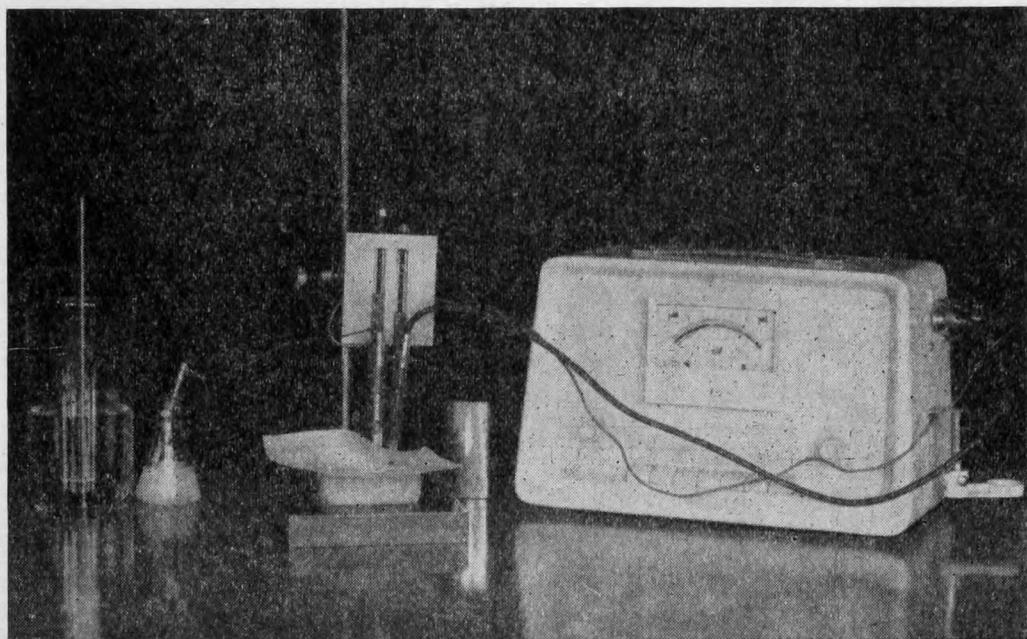
Przeprowadzono oznaczenia pH w różnych punktach obiektów:

- grafika z XIX w. przedstawiająca panoramę Włocławka podklejona na kartonie (fot. 3);
- kolorowa grafika z pierwszej połowy XVIII w. wykonana na papierze czerpanym.

Przed przystąpieniem do oznaczeń miejsca, w których miał być dokonany pomiar oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych; eliminowało to możliwość powstawania brudnych otoczek w miejscu dokonania pomiaru. Pomiar na obiekcie (fot. 4) po naniesieniu kropli wody destylowanej, prowadzono w odstępach minutowych, aż do momentu trzykrotnego powtórzenia tego samego wyniku. Dla całkowitego potwierdzenia uzyskanego rezultatu, pomiar powtórzono po upływie dalszych trzech minut. W tabeli 6 i 7 zebrano wyniki przeprowadzonych oznaczeń dla analizowanych obiektów.



3. Grafika: Panorama Włocławka
3. Panorama de Włocławek, graphique



4. Pomiar kontaktowy pH na obiekcie zabytkowym
4. Mesure de contact pH sur un objet-relique.

Tabela 6

Wartości pH w różnych punktach obiektu grafika — panorama
Włocławka
(pH wody destylowanej — 6,60)

Czas w min.	Lico 5,5 cm × 15 cm	Tusz	Wewnętrzna warstwa papieru	Odwrocie grafiki	Karton
1	5,50	4,60	4,70	5,30	4,60
2	5,45	4,50	4,90	5,20	4,50
3	5,10	4,50	4,90	5,20	4,50
4	5,00	4,60	4,80	4,90	4,60
5	5,10	4,60	4,80	4,80	4,60
6	4,90	4,60	4,80	4,80	4,60
7	4,85	—	—	4,85	—
8	4,85	—	—	4,75	—
9	4,85	—	—	4,75	—
10	4,85	—	—	4,75	—
12	4,85	4,60	4,80	4,75	4,60

Po dokonanych oznaczeniach w miejscach nawilżonych wodą destylowaną położono ligninę pod przyciskiem, zabezpieczyć je przed wypukleniem pod wpływem wilgoci.

Przeprowadzone oznaczenia pH pozwoliły stwierdzić, iż środowisko

Tabela 7
Wartości pH w różnych punktach grafiki kolorowej

Czas w min.	Farba drukarska czarna	Farba drukarska czerwień	Papier czerpany	
			lico	odwrocie
1	5,75	5,10	4,85	6,00
2	5,45	5,05	4,95	5,95
3	5,60	5,05	4,90	5,95
4	5,70	5,05	4,80	5,95
5	5,70	—	4,90	5,95
6	5,70	—	4,90	—
7	—	—	4,90	—
10	5,70	5,05	4,90	5,05

tych obiektów jest zakwaszone (pH od 4,60 do 4,90). Dodatkowe oznaczenia miejsc pokrytych farbą i tuszem oraz odwrocia obiektu (podklejony karton) sugerowały wpływ tych czynników na całość pH obiektów.

WNIOSKI

Przeprowadzone oznaczenia pH papierów z uwzględnieniem takich parametrów, jak: gramatura papieru, wypełniacze, metoda barwienia przy zastosowaniu bezpośredniego pomiaru pozwalają na podjęcie następujących wniosków:

- 1) kontaktowe oznaczenia pH można stosować do oznaczenia odczynu papierów czerpanych i papierów barwionych w masie;
- 2) przy oznaczaniu papierów o dużej gramaturze, z którą związana jest znaczna grubość papieru bezpośredni (kontaktowy) pomiar należy przeprowadzić po 10—15 min okresie nawilżania papieru;
- 3) pomiar kontaktowy należy prowadzić w odstępach minutowych aż do momentu trzykrotnego powtórzenia tego samego wyniku;
- 4) bezpośredniego oznaczenia pH nie możemy stosować do papierów barwionych powierzchniowo i papierów o niejednolitej strukturze (papiery przeklejane np.: kartony, tektury);
- 5) przy papierach powlekanych, kredowanych oraz wodoodpornych nie można stosować kontaktowego oznaczenia pH;
- 6) przy oznaczeniu pH papierów czerpanych o dużym stopniu przeklejenia pomiar należy prowadzić po 10 min nawilżeniu papieru.

Bezpośredni pomiar pH papierów cechują następujące zalety:

- dokonywanie pomiarów pH bez konieczności niszczenia materiału za-
bytkowego;
- możliwość przeprowadzenia pomiaru w różnych punktach obiektu —
pozwała to na określanie przyczyn zakwaszania lub alkalizowania
obiektu;

- ten sposób oznaczania cechuje duża łatwość i prostota dokonywania pomiaru z równoczesnym zachowaniem maksymalnej dokładności oznaczenia;
- możliwość sprawdzania pH obiektu po przeprowadzonych zabiegach konserwatorskich (odkwaszanie itp.).

Przy prowadzeniu oznaczenia pH papieru metodą pomiaru bezpośredniego w celu uzyskania jak najdokładniejszych wyników przestrzegać należy następujących zasad:

- a) woda destylowana stosowana do oznaczenia powinna być o pH w granicach od 6,00 do 7,00;
- b) stosowana do nawilżania gąbka powinna być kilkakrotnie wygotowana w wodzie destylowanej;
- c) elektrody stosowane do oznaczeń muszą być przed każdym kolejnym pomiarem przepłukane w wodzie destylowanej. W trakcie prowadzenia pomiaru powinny one być zabezpieczone osłoną;
- d) styk elektrody kalomelowej i szklanej z oznaczanym obiektem powinien być luźny, — mocne dociskanie elektrod udaremnia prawidłowe prowadzenie oznaczenia;
- e) miejsca na obiekcie, gdzie ma być prowadzony pomiar powinny być oczyszczane z zanieczyszczeń mechanicznych, a po dokonany pomiarze należy je osuszyć ligniną (nałożoną na nie pod przyciskiem — zabezpiecza to przed powstawaniem uwypukleń na papierze i powstawaniem brudnych otoczek.

Zaznaczyć należy iż bezpośredni pomiar pH pozwala na dokonywanie oznaczeń odczynu atramentów, tuszy oraz farb drukarskich bez pobierania oddzielnych próbek, a dzięki temu określenia wpływu tych czynników na papier.

Janusz Krause

RECHERCHES SUR LA DÉSIGNATION PH DES MATÉRIAUX D'ARCHIVES ET DE BIBLIOTHÈQUES

(Résumé)

Dans cet ouvrage on a analysé les facteurs qui ont une influence sur le milieu du papier, on peut les diviser en deux groupes fondamentales:

- a) facteurs intérieurs — qui se montrent dans la production,
- b) facteurs extérieurs — qui influencent sur le milieu du produit tout fait.

On a traité toutes les méthodes liées à la désignation du papier pH: la désignation par la préparation de l'extrait d'eau, les recherches analytiques, les essais d'orientation à l'aide de petits papiers indicateurs, la mesure de contact du papier pH.

Dans la partie expérimentale on a exécuté l'indication comparative de deux

méthodes: L'indication pH par la préparation de l'extract d'eau et l'indication pH par la méthode de la mesure immédiate de contact. Dans ces recherches comparatives on a taché d'analyser de tels paramètres comme: grammature, remplisseurs, colorants (de surface, en masse) qui peuvent influencer la régularité des indications par la méthode de contact.

On a constaté qu'en exécutant convenablement la mesure en se servant de la méthode de contact on n'obtient pas de trop grandes différences dans l'indication de pH (outre les papiers à la surface colorée et les cartons) avec la mesure pH faite par la préparation de l'extract d'eau du papier. Ainsi donc, l'indication de contact du papier pH peut être appliquée avec un grand succès dans la pratique conservatrice.