

Birutė Sivakova, Laimutė Pitrenaitė

POPIERIAUS pH MATAVIMO YPATUMAI

Gaminant popierių, pH pradedamas matuoti žymiai anksčiau negu suformuojamas popieriaus lakštas. Šis rodiklis svarbus perdurbant žaliavas, balinant medienos masę, gryninant celiuliozę, malant plaušus, ruošiant klijinimo kompozicijas ar plaušų suspensiją. Terpės rūgštingumas turi įtakos formuojantis popieriaus lakštui ir net jam džiūstant. Nuo tinkamai sureguliuoto plaušų suspensijos vandenilinio rodiklio didele dalimi priklauso gaminamo popieriaus sudėtis ir struktūra, nes keičiantis terpės rūgštingumui, kinta plaušų sorbcinės savybės, vadinasi, - ir sugebėjimas išbrinkti, sudaryti dribsnius, adsorbuoti, užpildyti, dažiklių daleles. Popierių klijinant kanifolija ir klijinimo medžiagų dedant į plaušų suspensiją, būtina palaikyti reikiamą terpės rūgštingumą, kad vyktų heterokoaguliacija. Tuomet prie augalinių plaušų pritraukiamos dervos dalelės tolygiai pasiskirsto popieriaus lakšte. Esant netinkamai terpei, dervos dalelės sudaro aglomeratus, todėl popierius įkljinamas netolygiai. Terpės pH labai svarbus gaminant popierių su šarminiais užpildais. Tokie užpildai (dažniausiai kalcio karbonatas) reaguoja su rūgštimis, todėl rūgštinėje suspensijoje jų kiekis labai sumažėja. Nuo įvairiuose gamybos etapuose naudojamų tirpalų ar suspensijų terpės pobūdžio priklauso popieriaus gamybos kaštai: tinkamai reguliuojant terpės rūgštingumą suvartojama mažiau chemikalų, nuo korozijos apsaugoma įranga, gaunama kokybiškesnė produkcija. Todėl beveik visuose popieriaus pramonės procesuose pH tikrinamas bei reguliuojamas dažniau negu kitose pramonės šakose. Šis rodiklis svarbus ir pagamintam popieriui, nes pagal pH reikšmę sprendžiama apie popieriaus kokybę bei ilgalaiškumą.

Rašytinio kultūros paveldo priežiūros ir restauravimo bei konservavimo srityse informacija apie popierinės laikmenos rūgštingumo pokyčius ne tik suteikia žinių, reikalingų vertinant popieriaus būklę, bet ir padeda suprasti dokumentų pokyčių priežastis. Tokia informacija reikalinga nustatant restauravimo prioritetus, pasirenkant restauravimui tinkamas medžiagas, vertinant restauracinių apdorojimų tinkamumą, sudarant palankią saugojimo aplinką. Taigi popierinių istorinių dokumentų pH pradedamas matuoti dar prieš popierių pagaminant, o pagaminus – matuojamas ir reguliuojamas visą laiką, nes yra bene svarbiausias popieriaus stabilumo požymis.

Žinome, kad pH (vandenilio jonų rodiklis) yra vandenilio jonų koncentracijos tirpale neigiamas dešimtainis logaritmas ir naudojamas tirpalų rūgštingumui ar šarmiškumui nusakyti. Iš apibrėžimo aišku, kad, kalbant tiksliais terminais, popieriaus (kietos medžiagos) pH pamatuoti negalima. Kambario temperatūroje išdžiovintame popieriuje yra vidutiniškai 5 – 7 % vandens, kurio kiekis plaušuose pasiskirstęs netolygiai: kristalinėse srityse vandens yra mažiau, o amorfinėse - žymiai daugiau. Todėl popieriaus lakšte turi būti tam tikras pH reikšmių pasiskirstymas (junginiai turi disocijuoti, o tam reikalingas vanduo), dėl kurio popieriaus pH reikšmės įvairiose lakšto vietose turėtų būti skirtingos. Be to, popieriuje esančio vandens kiekis tiesiogiai priklauso nuo jį supančios atmosferos drėgnio, todėl nustatyti tikrąjį popieriaus pH ir įvertinti jo matavimo tikslumą yra gana sunku. Naudojantis metodika, negalinčia pavaizduoti vandenilio jonų aktyvumo pasiskirstymo visoje popierių sudarančių plaušų ir priedų struktūroje, galima gauti tik vidutinę popieriaus pH reikšmę [1].

Kadangi tikrasis popieriaus pH yra sunkiai nustatomas parametras, norint įvertinti popieriaus rūgštingumą ar šarmiškumą, matuojamas pusiausvyroje su popieriumi ar su popieriaus plaušais esančių tirpalų (ekstraktų) vandenilio jonų rodiklis, kurį ir vadiname popieriaus pH. Daugeliu atvejų tokie matavimai yra priimtini, o gautos pH vertės tinkamai atspindi popieriaus būklę.

Taip apibrėžtas popieriaus pH gali būti nustatomas keliais būdais. Matavimo procedūros nėra sudėtingos, ir apytiksliai nustatyti pH galima labai greitai. Tačiau, norint vandenilio jonų rodiklio pokyčiais remtis prognozuojant popieriaus ilgalaiškumą arba pagrindžiant restauravimo procedūrų bei medžiagų tinkamumą, matavimus reikia atlikti preciziškai. Tokiais atvejais

neužtenka apytikslio matavimo, todėl popieriaus rūgštingumas ar šarmiškumas matuojamas pH-metrais, vadovaujantis atitinkamais standartais. Restauravimo praktikoje ir tiriamajame darbe dažniausiai matuojamas specialiai paruoštų popieriaus ekstraktų pH arba popieriaus paviršiaus pH. Ekstraktų ruošimą ir matavimo procedūras reglamentuoja TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*), ISO (*International Organization for Standardization*), nacionaliniai (pvz., ASTM - *American Society for Testing and Materials*) standartai:

TAPPI T 435 (popieriaus karšto ekstrakto pH matavimas)

TAPPI T 509 (popieriaus šalto ekstrakto pH matavimas)

TAPPI T 529 (popieriaus paviršiaus pH matavimas)

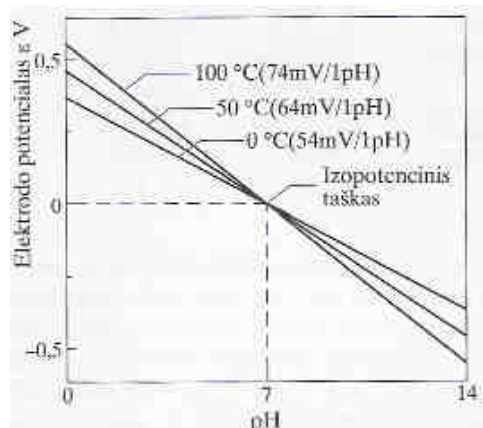
ISO 6588-1: 2005 (popieriaus vandeninių ekstraktų pH nustatymas)

ASTM D778 - 97(2007) - (*Standard Test Methods for Hydrogen Ion Concentration (pH) of Paper Extracts (Hot-Extraction and Cold-Extraction Procedures)*).

Nežiūrint standartizuotų metodų, nusakančių, kaip paruošti ekstraktus ir atlikti matavimus, nustatyti popieriaus pH nėra paprasta. Matuojant beveik visada gaunami skirtingi rodmenys. Taip atsitinka ne tik lyginant įvairiose laboratorijose skirtingais prietaisais gautus duomenis, bet ir tada, kai naudoti tie patys prietaisai, pasirinkti tie patys matavimo metodai ir matuotas toks pat popierius. Maža to, skirtingi rezultatai beveik visada gaunami net toje pačioje laboratorijoje tuo pačiu metodu tiriant tą patį popierių. Dažnai skiriasi ir to paties lakšto įvairių vietų pH, todėl gautų rezultatų interpretavimas nėra paprastas. Matuojant popieriaus rūgštingumą ar šarmiškumą, gauti rezultatai turi būti vertinami atsižvelgiant į daugelį faktorių, galinčių turėti įtakos tiek popieriui, tiek ir pačioms matavimo procedūroms. Apibendrinę daugybės matavimų rezultatus ir įvertinę gautas paklaidas, skandinavų mokslininkai jau daugiau kaip prieš keturis dešimtmečius teigė, kad pH matavimo rezultatų svyravimams turi įtakos vandens kokybės skirtumai (0,4 vieneto); skirtingi oro teršalų kiekiai (0,2 vieneto); pH-metru ir elektrodų skirtumai (0,2 vieneto); stiklinių indų valymo būdų bei kokybės ir mėginių paėmimo skirtumai (0,2 vieneto). Rezultatai gali priklausyti ir nuo atsitiktinių faktorių bei matavimo įgūdžių [2].

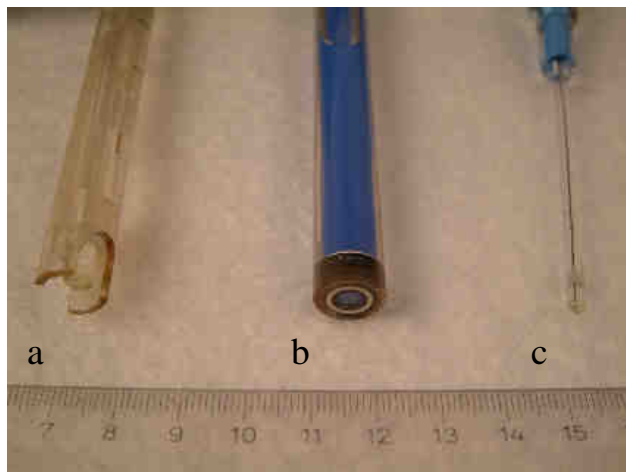
Lietuvos restauravimo įstaigose popieriaus pH dažniausiai nustatomas matuojant šalto ekstrakto vandenilio jonų rodiklį arba (žymiai rečiau) – matuojant popieriaus paviršiaus pH kontaktiniu metodu. Šiame straipsnyje norime atkreipti dėmesį į kai kuriuos svarbius matavimo procedūrų niuansus, į kuriuos rūpestingai išsigilinus, galima išvengti didesnių paklaidų ir popieriaus pH nustatyti tiksliau, greičiau bei patikimiau.

Lyginant skirtingose laboratorijose gautus duomenis, pravartu žinoti, kokie prietaisai buvo naudojami matavimui, nes popieriaus pH skirtumai gali atsirasti dėl prietaisų specifinių savybių. Žinotina, kad galvaninės celės įtampas ir tirpalo rūgštingumo priklausomybė yra „jautri“ aplinkos temperatūrai (1 pav.). Todėl, dirbant su atrankiniais jonų elektrodais, matuoti reikia esant pastoviai temperatūrai arba dirbti su geru pH-metru, turinčiu temperatūros kompensatorių, kuris keičia pH-metro jautrumą, suderindamas jį su dėl temperatūros pasikeitusia matavimo celės įtampa. Matuojant pH paprastesniais prietaisais, šiltoje ir šaltoje aplinkoje gauti duomenys gali nesutapti. Temperatūros pokyčiams jautrūs ir kai kurie standartiniai buferiniai tirpalai.



1 pav. Stiklo pH elektrodo elektrodinės funkcijos priklausomybė nuo temperatūros [3]

Popieriaus pH matavimo rezultatai priklauso ir nuo elektrodų tipo. Matavimui gali būti pasirenkami skirtingi elektrodai (2 pav.). Pastaraisiais metais popieriaus tyrimams dažniausiai naudojami kelių rūšių mišrieji pH matavimo elektrodai: vadinamieji makro elektrodai, skirti matuoti didesniuose induose (2 pav. a), plokštieji elektrodai, kuriais galima matuoti popieriaus paviršiaus pH (2 pav. b) ir mikro elektrodai matavimams mikrocelėse (2 pav. c).



2 pav. Popieriaus pH matavimui naudojami elektrodai: a) makro- mišrusis pH elektrodas; b) plokščias mišrusis pH matavimo elektrodas; c) mikro- mišrusis pH elektrodas (K. Lukoševičienės nuotrauka)

Matavimo rezultatai priklauso tiek nuo matavimo būdo, tiek ir nuo pasirinkto elektrodo. Naudojant skirtingus elektrodus, net ir standartizuotais metodais matuojant to paties popieriaus pH, gaunami skirtingi rodmenys. Ypač skiriasi matuojant tirpale (ekstrakte) gauti duomenys ir kontaktinio matavimo plokščiuoju elektrodu rezultatai. Skirtumų priežastis ta, kad, matuodami popieriaus paviršiaus pH, matuojame su popieriumi kontaktuojančio tirpalo rūgštingumą, tikėdamiesi, jog gauti duomenys parodys popieriaus rūgštingumą. Šis metodas standartizuotas, tačiau nėra tikslus, nes matuojama ant dokumento užlašinto vandens lašo vietoje. Dėl skirtingos įvairių rūšių popieriaus absorbcijos sunku kontroliuoti po elektrodu esančio vandens kiekį, vadinasi, ir kontaktiniu elektrodu tiriamo tirpalo koncentraciją. Dėl skirtingo įvairių rūšių popieriaus porėtumo ir nevienodų kapiliarų vanduo popieriuje išplinta nevienodai. Turi reikšmės ir popieriaus klajinimo medžiagos, kiti priedai. Be to, popieriuje esantys tirpūs junginiai neišvengiamai migruoja į drėgno ploto kraštus, palikdami neestetiškas žymes (3 pav.). Dėl lokalaus paviršiaus sudrėkinimo gali atsirasti patakos, kurių srityse popieriaus irimas vyks sparčiau [4]. Vadinasi, popieriaus paviršiaus pH matavimas kontaktiniu būdu nėra neardantis, todėl ne visada gali būti taikomas vertingų dokumentų pH matavimui. Šis metodas tinka tiriamo modelinio popieriaus rūgštingumo pokyčiams nustatyti.

Lyginti skirtingo popieriaus pH vertes ar vertinti to paties popieriaus pH pokyčius yra prasmės tada, kai visi matavimai atlikti tuo pačiu metodu, naudojant tokį pat elektrodą.



3. pav. pH matavimo plokščiuoju elektrodu vietoje atsiradusių patakų dydis ir forma priklauso nuo popieriaus savybių (K. Lukoševičienės nuotraukos)

pH matavimo rezultatus atsargiai reikia vertinti ir tada, kai yra tiriamas želatina įklijintas popierius. Jei mėginys paimtas iš viršutinio popieriaus sluoksnio arba jei matuojama kontaktiniu metodu (ploščiuoju elektrodu ar indikatoriniu popierėliu), tai dėl želatinos įtakos, net popieriaus plaušams esant neutraliems, galime gauti mažesnę pH. Šį faktą reikia turėti omenyje tiriant senąjį skudurinį popierių, kuris gilesniuose sluoksniuose dažnai yra beveik neutralus, tačiau jo pH rodo rūgščių terpę dėl į ekstraktą patekusios želatinos. Prietaiso rodmenys gali būti skirtingi ir dėl nepasiektos pusiausvyros su pridėto vandens faze [1]. Matuojant kontaktiniu metodu, želatina įklijinto popieriaus paviršiaus pH gali būti net keliais vienetais mažesnis už to paties lakšto gilesniuose sluoksniuose esančių plaušų vandenilio jonų rodiklį. Tokiu atveju, remiantis paviršiaus pH matavimo duomenimis, gali būti priimtas klaidingas sprendimas dėl popieriaus neutralizavimo būtinumo.

Skirtingi rezultatai gali būti gaunami ir dėl nevienodų mėginių. Iš įvairių to paties lakšto vietų paimti popieriaus plaušai gali labai smarkiai skirtis dėl nevienodo senėjimo, jei ilgo saugojimo metu juos veikė skirtingi faktoriai. Ypač netolygiai sensta knygų popierius. Bibliotekose ir archyvuose saugomų knygų blokų kraštai dažnai yra labiau veikiami šviesos ir oro teršalų, todėl tose vietose popierius gali irti greičiau negu sritys bloko viduryje. Plotai prie nugarėlių gali pasižymėti didesniu rūgštingumu dėl kai kurių junginių migravimo iš nerūpestingai pasirinktų ar dėl senėjimo pakitusių klijų, naudotų nugarėlei suklijuoti. Įtakos gali turėti ir naudojantis knyga ant popieriaus patekę atsitiktiniai teršalai, atsiradusios dėmės. Nustatant knygų popieriaus rūgštingumą, tokias galimas paklaidas reikia turėti omenyje ir atlikti daugiau matavimų, nes remiantis netiksliais duomenimis gali būti pasirinktas netinkamas restauravimo ar konservavimo metodas. Pavyzdžiui, jei prieš restauravimą pamatuosime lapo kraštų pH, kur senėjimo procesas vyko sparčiau, o po restauravimo mėginį paimsime iš centrinės lapo dalies, tai, net neatlikus jokių rūgštis neutralizuojančių ar išplaunančių procedūrų, gali susidaryti įspūdis, kad popieriaus rūgštingumas sumažėjo.

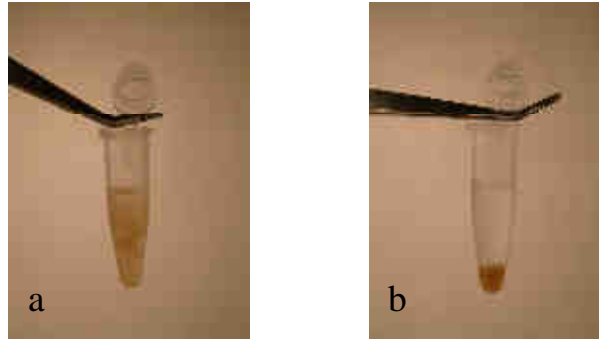
Kita specifinė popieriaus pH matavimo problema kyla dėl popieriaus nehomogeniškumo. Dėl šios savybės matavimui neįmanoma paimti identiškų mėginių net ir tuomet, kai tiriamas naujas popierius. Siekiant didesnio tikslumo, rekomenduojama atlikti 5–10 matavimų ir iš gautų rezultatų apskaičiuoti vidurkį.

Matuojant popieriaus pH, pravartu žinoti, kad rezultatai gali priklausyti ir nuo pačios matavimo procedūros. Paruošus popieriaus plaušų ekstraktą, svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad plaušai turi krūvį. Apie juos kaupiasi kitos įelektrintos dalelės, jei tokių tirpale yra (4 pav.). Prie indo sienelių krūviai pasiskirsto kitaip negu visame indo tūryje.



4 pav. Neigiamai įelektrinti plaušai ir teigiamą krūvį turinčios kitų popieriaus komponentų dalelės vandeninėje suspensijoje [5]

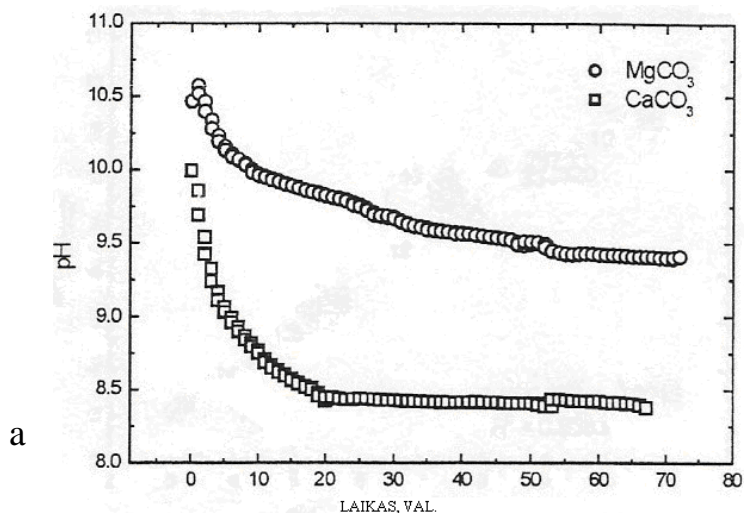
Restauruojant popierinius dokumentus, beveik niekada nėra galimybės paimti daug mėginio, todėl matuojama nedideliuose mėgintuvėliuose. Po ekstrahavimo plaušai “kabo” visame tirpalo tūryje ir tik po kurio laiko atsiskiria skaidri ekstrakto fazė (5 pav.).

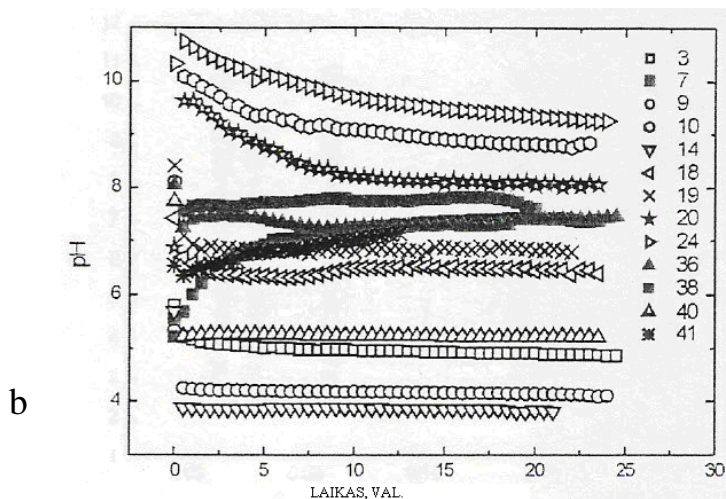


5 pav. Popieriaus plaušų ekstraktai: a) tuoj po ekstrahavimo; b) praėjus valandai nuo ekstrahavimo pabaigos (K. Lukoševičienės nuotraukos)

Matuojant ką tik paruošto ekstrakto pH, prie elektrodo esančių plaušų krūviai gali turėti įtakos elektrodo potencialui ir iškreipti ekstrakto pH reikšmę. Toks reiškinys vadinamas **suspensijos efektu**. Norint išvengti paklaidų, ekstraktą reikia centrifuguoti arba palaukti, kol plaušai nusės ir matuoti įmerkus elektrodą į skaidriąją suspensijos fazę. Suspensijos efektas gali pasireikšti ir priglaidus elektrodą prie mėgintuvėlio sienelės arba matuojant kontaktiniu būdu, kai elektrodas yra priglaidus prie popieriaus. Prispaudus elektrodą prie popieriaus paviršiaus, lakštą sudarantys įelektrinti plaušai ar kitos dalelės gali turėti įtakos prie elektrodo paviršiaus esančiam elektriniam laukui, todėl rodmenys gali būti žemesni. Sisteminės paklaidos dydis gali priklausyti ir nuo krūvi turinčių makromolekulių dalių bei funkcinių grupių.

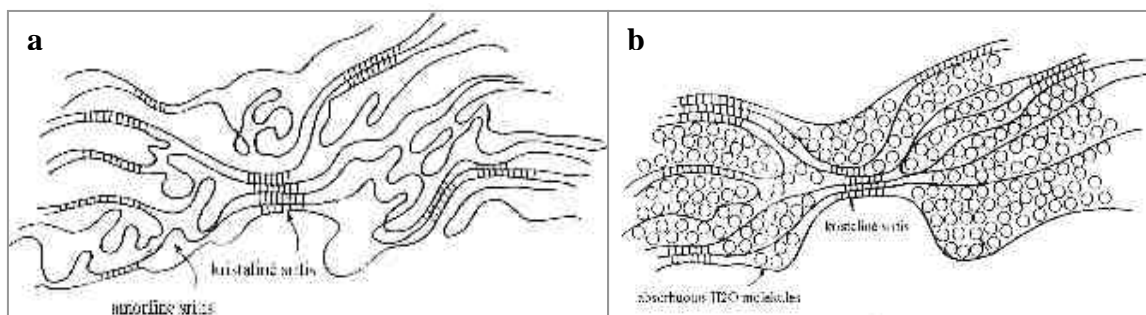
Matuojant rūgštaus ir šarmiško popieriaus pH matavimo procedūros skiriasi. Ypač sudėtingas yra šarmiško popieriaus pH matavimas. Kadangi restauravimo praktikoje popieriaus šarminimui dažniausiai naudojami šarminių žemių metalų karbonatai, nustatant šarmino popieriaus pH, reikia turėti omenyje kad CaCO_3 ir MgCO_3 tirpsta lėtai, o šarminiai tirpalai iš atmosferos absorbuoja anglies dvideginį. Matuojant tokių tirpalų pH, prietaisų rodmenys lėtai kinta, kol nusistovi pusiausvyra. Priklausomai nuo ekstrahuojant gauto tirpalo savybių ir nuo matavimo sąlygų, pusiausvyrai nusistovėti gali prireikti iki keliasdešimties valandų. Šarmiško popieriaus pH matavimo bandymus yra atlikę slovėnų mokslininkai, duomenys apibendrinti ir paskelbti 2004 metais [1]. Čia pateikiami grafikai [6 pav.], akivaizdžiai parodantys šarminių tirpalų pusiausvyros su atmosferos CO_2 pasiekimo tendencijas. Matome, kad kalcio ir magnio karbonatų suspensijų pusiausvirajai pH reikšmei pasiekti reikalingas gana ilgas laikas (6 pav., a). Panašiai atsitinka ir matuojant popieriaus ekstraktų pH: rūgštinio popieriaus ekstraktų pH reikšmės beveik nepakinta per visą eksperimentą. Tuo tarpu matuojant šarminio popieriaus ekstraktus prietaiso rodmenims nusistovėti prireikia iki 10 valandų (6 pav. b). Procesą galima paspartinti tirpalą intensyviai maišant.





6 pav. CaCO_3 ir MgCO_3 suspensijų pH verčių kitimas (a) ir popieriaus ekstraktų pH verčių kitimas (b) priklausomai nuo matavimo laiko (3–41 – popieriaus bandinių žymėjimas) [1]

Matuojant popieriaus pH, pravartu žinoti ir popierių sudarančių plaušų savybes. Augalinių plaušų struktūra nėra paprasta. Jų sienelės yra sudarytos iš skaidulų (fibrilių), kurias savo ruožtu sudaro mikroskaidulos (mikrofibrilės), o pastarąsias – celiuliozės molekulės, dėl kurių daugiau ar mažiau tvarkingo išsidėstymo celiuliozės struktūroje yra kristalinių ir amorfinių sričių [6–9]. Iš plaušų, kuriuos sudaranti celiuliozė yra amorfiškesnė, rūgštūs produktai išekstrahuojami lengviau, nes ten lengviau patenka vandens molekulės (7 pav.).



7 pav. Celiuliozės makromolekulės pluošte išsidėsto sudarydamos kristalines ir amorfines sritis (a). Brinkstant celiuliozei, vandens molekulės lengvai prasiskverbia į amorfines sritis, tačiau gali nepasiekti kristalinių sričių (b) [30]

Gamtinės celiuliozės plaušų savybės kinta ruošiant žaliavą popieriaus gamybai arba apdorojant jau pagamintą popierių. Celiuliozės brinkimo greitis, vadinasi ir rūgščių produktų išsiskyrimo iš plaušų sienelių galimybės, priklauso nuo plaušų prigimties bei jų būklės. Matuojant skirtingomis savybėmis pasižyminčių plaušų ekstraktų pH, rodmenys gali palaipsniui kisti, o pusiausvyrai nusistovėti reikalingas laikas gali smarkiai skirtis.

Prognozuojat popieriaus ilgalaikiškumą ar restauravimo metodų tinkamumą, pH pokyčiai matuojami popierių dirbtinai sendinant. Kadangi celiuliozei senstant susidaro rūgščių junginių, paprastai tikimasi, kad po dirbtinio sendinimo popieriaus pH sumažės. Tačiau popieriaus senėjimas – sudėtingas procesas, priklausantis nuo daugybės vidinių ir išorinių veiksnių, todėl, interpretuojant gautus rezultatus, vien duomenų apie pH pokyčius dažniausiai nepakanka. Reikia vertinti ne tik sendinamo popieriaus, bet ir sendinimo procedūrų bei pH matavimo metodų ypatumus. Žinome, kad sendinant celiuliozę, jos molekulėse vyksta pokyčiai. Pagrindinės popieriaus irimo reakcijos yra celiuliozės oksidacija

ir rūgščių katalizuojama hidrolizė. Lietuvos restauratoriai ar restauravimo technologai popierių dažniausiai sendina sausoje atmosferoje maždaug 100 - 105°C temperatūroje. Tokia temperatūra yra pakankama, kad iš plaušų būtų pašalintas vanduo, todėl labiausiai tikėtina, kad vyraujanti sendinimo metu vykstančio irimo reakcija yra celiuliozės oksidacija. Veikiant įvairiems oksidatoriams, celiuliozės elementariose grandyse gali susidaryti aldehydinių, keto- ir karboksilinių grupių prie skirtingų šešianario žiedo anglies atomų. Karbonilinių ir karboksilinių grupių santykis celiuliozės oksidacijos produktuose priklauso nuo oksidatoriaus prigimties ir proceso sąlygų (taip pat ir nuo terpės pH). Oksiduojant celiuliozę gaunami reakcijų produktai pagal savo funkcinę grupę gali būti sąlyginai suskirstyti taip:

1. Redukcinių savybių turintys reakcijų produktai, t.y. junginiai su dideliu kiekiu aldehydinių grupių.
2. Rūgštūs reakcijų produktai (su dideliu kiekiu karboksilinių grupių).

Pirmojo tipo produktai (su aldehydinėmis grupėmis) kaip taisyklė gaunami oksiduojant celiuliozę rūgščioje arba neutralioje terpėje. Oksiduojant šarminėje aplinkoje, aldehydinės grupės palaipsniui virsta karboksilinėmis, todėl pastarosios vyrauja gautuose oksidacijos produktuose. Naudojant tuos pačius oksidatorius, priklausomai nuo terpės pH, gauti produktai turi skirtingus kiekius karbonilinių ir karboksilinių grupių. Terpės pH turi įtakos ne tik funkcinių grupių santykiui, bet ir reakcijos greičiui. Sendinant nešarminą (neutralų) popierių labiausiai tikėtina, kad dėl oksidacijos sendinimo metu susidarys pirmojo tipo produktai, nedidinantis sendinamų mėginių rūgštingumo. Vadinasi, sendinamo ar tam tikrais oksidatoriais balinamo popieriaus pH verčių pastovumas dar nereiškia, kad celiuliozės molekulėse neįvyko jokių pokyčių.

Netekus vandens gali pakisti ir plaušų struktūra – įvykti vadinamasis plaušų suragėjimas, nes vandens pašalinimas yra esminis suragėjimo veiksnys. Plaušams suragėjus, pakinta juos sudarančios celiuliozės struktūra ir pačių plaušų struktūra: padidėja celiuliozės kristališkumas, susidaro fibrilių agregatai. Dėl to pakinta plaušų sorbcinės savybės ir galimybė išbrinkti. Iš suragėjusių plaušų sunkiau išekstrahuojamos tirpios medžiagos, todėl ekstraktų pH vertės gali neparodyti rūgščių junginių buvimo plaušuose [10, 11]. Dėl šių priežasčių, vertinant popieriaus senėjimo padarinius, be pH nustatomi ir kiti su celiuliozės pokyčiais susiję rodikliai: karboksilinių grupių kiekis (vario skaičius), celiuliozės polimerizacijos laipsnis, popieriaus mechaninis atsparumas, optinių savybių pokyčiai.

Vertinant rūgštingumo pokyčius popieriaus senėjimo metu, nereikėtų pamiršti ir galimų pH matavimo paklaidų.

Popieriaus pH matavimo tikslas yra kuo tiksliau sužinoti, kokia vandenilio jonų koncentracija yra popierių sudarančiuose plaušuose. Dar XX a. pirmoje pusėje buvo iškelta hipotezė, kad išbrinkusių plaušų sienelėse pH reikšmė yra mažesnė už plaušus supančio ekstrakto rūgštingumo rodiklį. Šis reiškinys aiškinamas faktu, kad celiuliozės molekulėse esančių rūgščių grupių vandenilio jonų perėjimas iš polimerinės matricos į plaušus supantį tirpalą yra apsunkintas [12]. Į šį popieriaus pH matavimo ypatumą jau seniai atkreiptas dėmesys, todėl dauguma autorių siūlo popieriaus plaušų ekstraktą ruošti naudojant ne grynintą (distiliuotą ar demineralizuotą) vandenį, o praskiestą stipraus elektrolito (kalio ar natrio chlorido) tirpalą, kuris neturi įtakos ekstrakto pH dydžiui, bet pagreitina ir palengvina vandenilio jonų koncentracijos išsilyginimą plaušų sienelėse ir plaušus supančiame tirpale. Be to, naudojant praskiestą NaCl tirpalą, lengviau ir tiksliau galima pamatuoti pH tokių mėginių, kurių ekstraktai yra beveik neutralūs. Dauguma pH matavimui skirtų elektrodų yra pritaikyti matavimams didelės joninės jėgos tirpaluose, todėl į neutralią arba beveik neutralią terpę jie reaguoja lėtai, o neretai ir klaidingai. Matuojant pH praskiestame kalio ar natrio chlorido tirpale, ši problema neiškyla. Lietuvos Nacionalinės bibliotekos Dokumentų konservavimo ir restauravimo centre popieriaus pH ilgą laiką buvo matuojamas ruošiant popieriaus plaušų ekstraktus distiliuotame ar demineralizuotame vandenyje. Atkreipę dėmesį į aukščiau aptartas priežastis, pamėginome palyginti matavimo rezultatus, gautus matuojant popieriaus

vandeninių ekstraktų pH ir tų pačių rūšių popieriaus vandenilio jonų rodiklį, išmatuotą vandeniniuose ekstraktuose su stipraus elektrolito priedu.

Eksperimento metu buvo tirtas 32 rūšių popierius, naudojamas restauravimo ir konservavimo darbams.

Darbo tikslai:

1. Palyginti įvairių rūšių popieriaus pH reikšmes, gautas matuojant ekstraktus demineralizuotame vandenyje ir 0,1N NaCl tirpale;
2. Palyginti dvejopai paruoštų ekstraktų pH matavimo laiką.

Darbo Metodika:

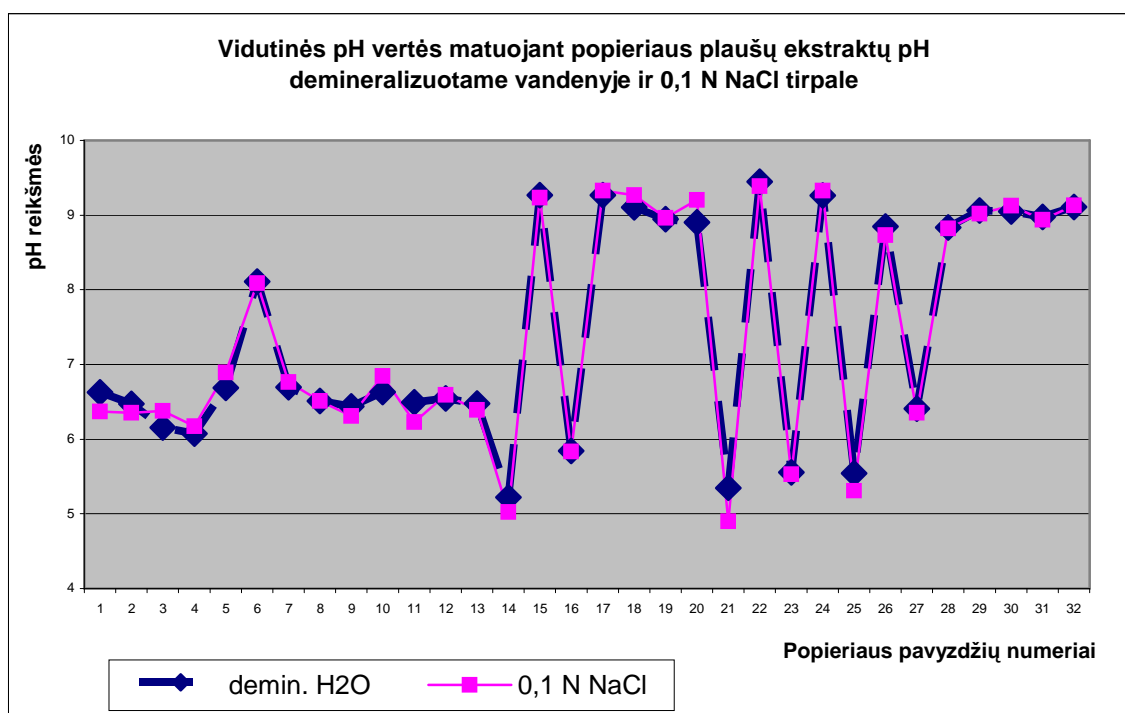
1. Popieriaus pH matuotas šveicarų gamybos pH – metru *METTLER TOLEDO MP 220* (matavimo tikslumas 0,01).

Tyrimui naudotas pusiau mikro elektrodas *In Lab 423*, pritaikytas matavimams mikrocelėje.

2. Kiekvienos rūšies popieriaus ekstraktai buvo gaminami demineralizuotame vandenyje ir 0,1N NaCl tirpale. Naudotas šalto ekstrahavimo metodas.

3. Matuota po 5 kiekvienos rūšies popieriaus ekstraktus.

Rezultatai, gauti apskaičiuavus 5-ių matavimų rezultatų vidurkį, pateikti 8 paveiksle ir 1 lentelėje.



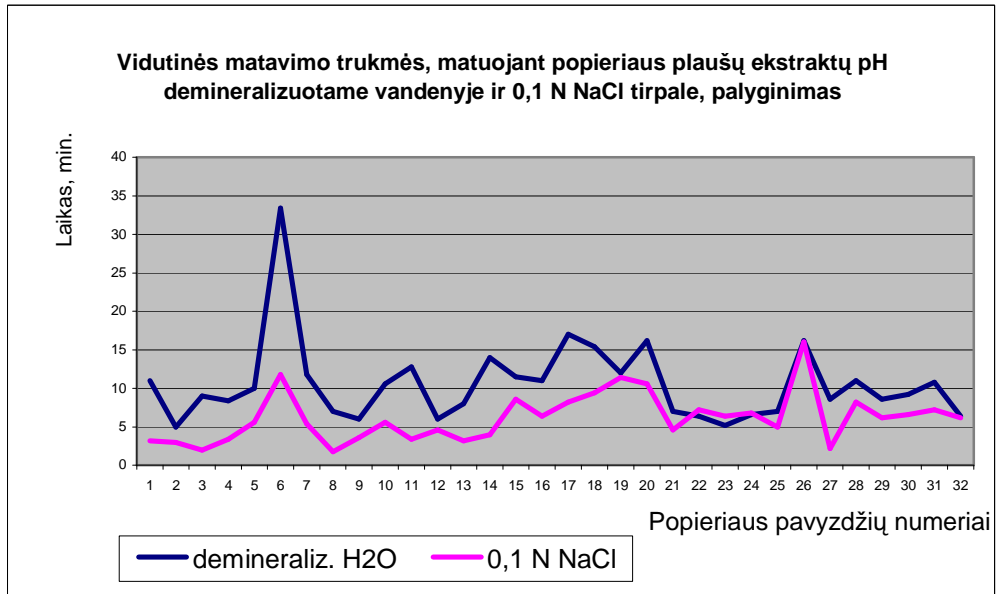
8 pav. Vidutinės pH vertės, gautos matuojant popieriaus plaušų ekstraktų pH demineralizuotame vandenyje ir 0,1N NaCl tirpale

1 lentelė. Popieriaus pH verčių matavimo rezultatai, gauti matuojant skirtinguose ekstraktuose

Bandinio numeris ir popieriaus pavadinimas	pH (5 matavimų vidurkis)		pH skirtumas
	demin. H ₂ O	0,1 N NaCl	
1. RD (Sulfitinė celiuliozė)	6,628	6,37	0,258
2. Čara 10 g/m ²	6,474	6,352	0,122
3. Karonai 9 g/m ²	6,158	6,378	-0,22
4. Sekishu-shi 31 g/m ²	6,074	6,172	-0,098
5. Kizuki-Kozu 6 g/m ²	6,688	6,892	-0,204
6. Rusiškas voratinklinis	8,11	8,086	0,024
7. Mikalentnaja	6,696	6,764	-0,068
8. Viledon 30 g/m ²	6,514	6,512	0,002
9. Gampi	6,438	6,312	0,126
10. Japoniškasis 9 g/m ²	6,63	6,844	-0,214
11. Tosa washu 28 g/m ²	6,494	6,228	0,266
12. Hadaura	6,548	6,594	-0,046
13. Arakaji 33 g/m ²	6,478	6,394	0,084
14. Bollorè	5,22	5,024	0,196
15. Colorline canson 220 g/m ²	9,27	9,234	0,036
16. Ingres-Vidalon 100 g/m ²	5,844	5,836	0,008
17. Ingres-Vidal. Blanc 100 g/m ²	9,27	9,33	-0,06
18. Ingres-Vidal. M 100 g/m ²	9,104	9,27	-0,166
19. Mi-Teintes 112coquille 160 g/m ²	8,948	8,964	-0,016
20. Mi-Teintes 340 chanvre	8,904	9,202	-0,298
21. Rives clasik 90 g/m ²	5,346	4,898	0,448
22. Rives clasik	9,45	9,388	0,062
23. Vivaldi crème 120 g/m ²	5,558	5,532	0,026
24. Vivaldi 290 g/m ²	9,262	9,328	-0,066
25. Classic ivoire nat. 120 g/m ²	5,546	5,31	0,236
26. Classic ivoir nature	8,848	8,732	0,116
27. Filtrinis–laborator. 74 g/m ²	6,41	6,354	0,056
28. Smurfit (2 mm)	8,834	8,824	0,01
29. Eskaboard (1 mm)	9,064	9,022	0,042
30. Eskaboard (1,5 mm)	9,052	9,126	-0,074
31. Eskaboard (3 mm)	8,976	8,94	0,036
32. Eskaboard (2,4 mm)	9,11	9,132	-0,022

Iš 1 lentelėje ir 8 pav. pateiktų duomenų matyti, kad pH vertės, gautos matuojant tiek vienu, tiek kitu metodu, yra labai panašios, jų skirtumai nedideli. Tik vieno popieriaus atveju (Nr. 21), pH skirtumas viršija standartinę paklaidą (0,2) ir siekia 0,448.

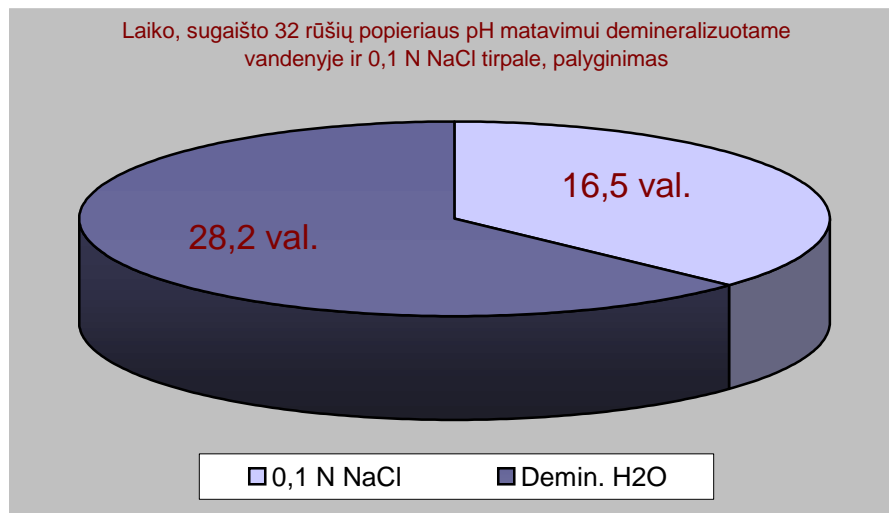
Kitas šio darbo tikslas buvo palyginti vienu ir kitu metodu matuojant sugaištą laiką. Matuojant 0,1N NaCl tirpale paruoštų ekstraktų vandenilio jonų rodiklį, matavimo laikas dažniausiai buvo trumpesnis negu matuojant to paties popieriaus vandeninių ekstraktų pH. (9 pav.).



9. pav. Vidutinės matavimo trukmės, matuojant popieriaus plaušų ekstraktų pH demineralizuotame vandenyje ir 0,1N NaCl tirpale, palyginimas

9 pav. matyti, kad beveik visų popieriaus pavyzdžių pH matavimas 0,1N NaCl tirpale yra spartesnis – pusiausvyra nusistovi greičiau.

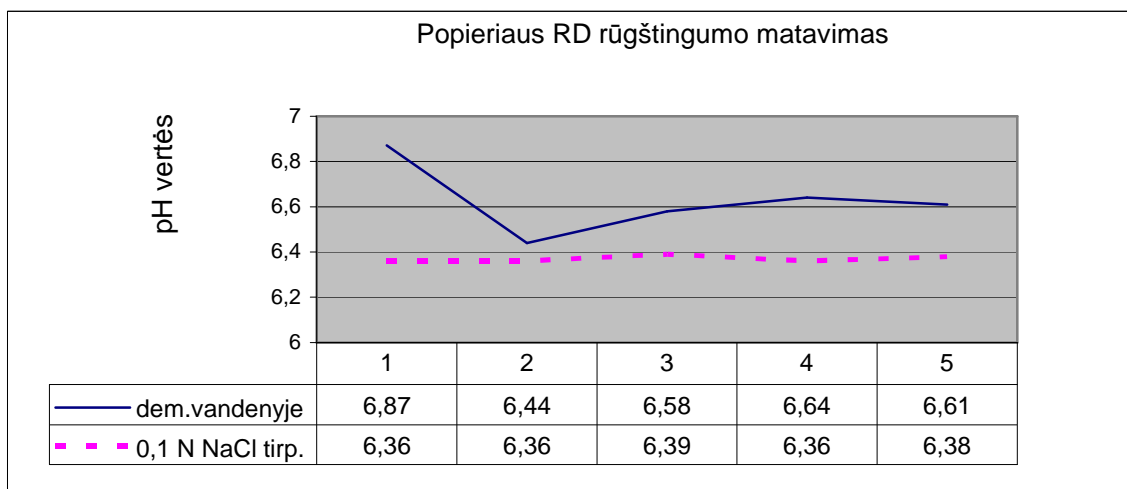
10 pav. iliustruoja, kiek laiko sugaišta matavimams viso eksperimento metu.



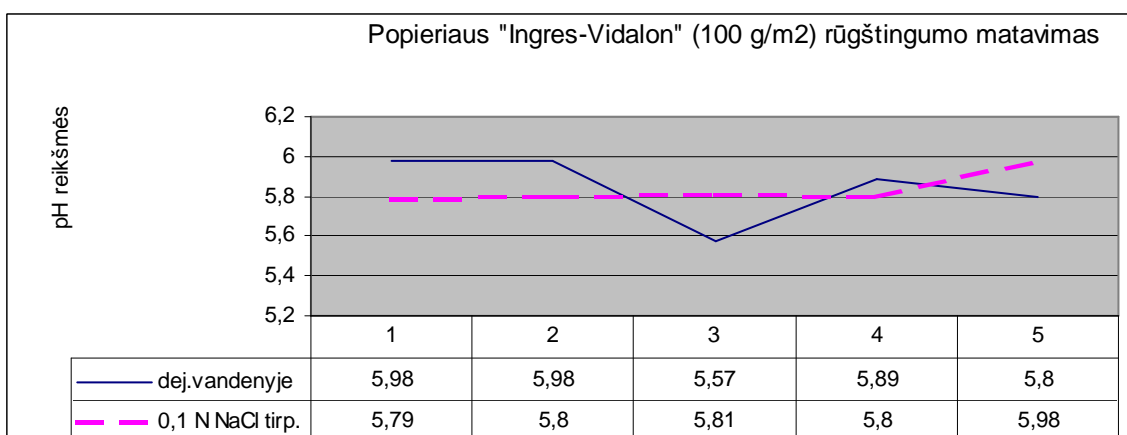
10 pav. Laiko, sugaišto 32 rūšių popieriaus pH matavimui demineralizuotame vandenyje ir 0,1 N NaCl tirpale, palyginimas

Matome, kad vandeninių ekstraktų pH matavimai užtruko beveik dvigubai ilgiau. Čia susumuotas tik matavimui pH-metru sugaištas laikas. Paruošiamiesiems darbams ir ekstrahavimui reikalingas laikas, kuris matuojant abiem metodais yra vienodas, neįskaičiuotas.

Kaip minėta, kiekvienos rūšies popieriaus pH abiem metodais buvo matuojamas po 5 kartus. Lyginant vienu ir kitu metodu gautas to paties popieriaus penkių ekstraktų pH vertės, matome, kad, matuojant 0,1 N NaCl tirpale, pH vertės geriau atsikartoja, rezultatai yra kur kas mažiau išsibarstę (11, 12 pav.). Tai rodo, kad, apie popieriaus rūgštingumą sprendžiant iš vieno ar dviejų matavimų, natrio chlorido tirpale ruoštų ekstraktų pH vertės geriau atspindėtų vidutinį popieriaus vandenilinio rodiklio dydį.



11 pav. Popieriaus RD penkių ekstraktų, ruoštų demineralizuotame vandenyje ir penkių ekstraktų, ruoštų 0,1 N NaCl tirpale, pH verčių palyginimas



12 pav. Popieriaus "Ingres-Vidalon" penkių ekstraktų, ruoštų demineralizuotame vandenyje ir penkių ekstraktų, ruoštų 0,1N NaCl tirpale, pH verčių palyginimas

Apibendrinus praktinio darbo rezultatus, padarytos išvados:

1. Popieriaus pH reikšmės, gautos matuojant 0,1N NaCl tirpale paruoštų ekstraktų pH vertes, beveik nesiskiria nuo gryname vandenyje paruoštų popieriaus ekstraktų pH reikšmių.
2. Vandeningų ekstraktų pH matavimo rezultatų palyginimas su ekstraktų, paruoštų 0,1N NaCl tirpale, rezultatais rodo, kad matavimas 0,1N NaCl tirpale yra tikslesnis, o tos pačios rūšies popieriaus skirtingų matavimų pH reikšmių skirtumai yra mažesni.
3. Matuojant 0,1N NaCl tirpale paruoštų ekstraktų pH, pusiausvyra nusistovi greičiau, todėl toks matavimas yra spartesnis.

Literatūros sąrašas

1. Matija Strlič, Jana Kolar, Drago Kočar, Tjaša Drnovšek, Vid-Simon Šelih, Robert Susič, Boris Pihlar. *What is the pH of alkaline paper?* e-Preservation Science, Vol. 1, 2004: pg 35 - 47
2. Ilpo Palenius, Paul Ålander and Arne Juselius, *Reliability of the Determination of the pH Value of Pulp, Paper and Board*. Papper och Trä, No. 3, 1962, p. 85 – 90.
3. Donatas Mickevičius. *Cheminės analizės metodai*. 1998.
4. E. Eusman, *Tideline Formation in Paper Objects: Cellulose Degradation at the Wet-Dry Boundary*, in: *Studies in the History of Art*, 51. Monograph Series II, National Gallery of Art, Washington, USA, 1995, 11-27.
5. Wolfgang Falkenberg. *Charge measurement – still the magic and mystery of paper production?* <http://www.btg.com/download/pdf/uptimes/UPTimes16en.pdf> (žiūrėta 2008-02-26).
6. Scientific Principles Course. *Paper and related materials*. Rome, 1996.
7. Hans A. Krässig. *Cellulose. Structure, accessibility and reactivity*. Gordon and Breach Science Publishers. 1996.
8. *Cellulose Sources and Exploitation, Industrial Utilization, Biotechnology and Physico-Chemical Properties*. Editors J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams. Ellis Horwood. 1990
9. T. P. Nevell, S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and Its Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.
10. (K.L Kato and R.E. Cameron. *A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification*. *Cellulose* (1999) 6, 23 – 40).
11. Felipe Rebuzzi, Dmitry V. Evtuguin. *About glucuronoxylan effect on the hornification of Eucalyptus globulus bleached pulps*.
12. A. M. Scallan, *The pH inside the fibre wall*, in: J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, Eds., *Cellulose Sources and Exploitation. Industrial Utilization, Biotechnology and Physico-Chemical Properties*, Ellis Horwood, New York, 1990, 211-215.
13. *A pH Study of an Embrittled Rag-Paper Book*. Abbey Newsletter. Volume 14, Number 8, Dec 1990. (Nick Hindhaugh, "A pH Survey of an Acidic Textblock." *Paper Conservator* v.14, 1990, p. 17-22.)
14. *Recommendations for the Determination of pH in Low Ionic Strength Fresh Waters*. Prepared for publication by A. K. Covington, P.D. Whalley and W. Davison International union of pure and applied chemistry, Analytical chemistry division commission on electroanalytical chemistry.
15. Risto Pajarre, Pertti Koukkari and Erkki Räsänen, *Quantitative Models for pH and Alkalinity in Pulp Suspensions*. VTT Processes, Espoo Finland

16. *What is pH and how is it measured?*
by Dr. J.Floor Anthoni (2005)
www.seafriends.org.nz/dda/ph.htm
17. *Stock Consistency Variations Affect pH Measurement most in Paper Mill.*
by Don Spriggs, Pulp & paper, Dec 2004
18. *The Measurement and Significance of pH in Paper Conservation.*
by A. Joel, N. Indictor, J.F. Hanlan and N.S. Baer. Bulletin of the American Group-IIC 12, No. 2, April 1972.
19. Matija Strlič. Jana Kolar. *Review of Practices for Aqueous Paper Deacidification.*
Published in the 14th triennial meeting the Hague preprints.
20. Bruce Sithole, *New Method of Measuring the pH of Wood Chips.*
http://www.tappsa.co.za/html/new_method_of_measuring.html
21. V. Souza, Alberto Pires Ordine, I.C.S. Fraga, Monique Audrey Getrouw, P.P. Borges, J.C. Damasceno and P.R.G. Couto, *Effect of NaCl and HCl Concentrations on Primary pH Measurement for the Certification of Standard Materials.*
Brazilian Archives of Biology and Technology, An International Journal
22. *The Theory of pH Measurement.*
www.wiselab.appstate.edu/technical_info.php
23. Harald Berndt, *Acidity: A Review of Fundamentals.*
The American Institute for Conservation. The Book and Paper Group.
Annual, volume 10, 1991.
24. Piero Franco, *Improved pH Measurement.*
http://www.idswater.com/Common/Paper/Paper_256/Hanna_Improved%20pH%20Measurement.htm
25. *pH Theory and Practice Guide*
Radiometer analytical resource centre – meterLab-meterLab documentation.
http://www.radiometer-analytical.com/all_resource_centre.asp?code=112&s=go
26. Harald Berndt and Nancy Love. *What's Wrong with pH? A conservator and a scientist search for consensus.* Waac Newsletter, Volume 16, Number 2, May 1994, pp.14-18.
27. W. M. Wooding. *A Summary and Review of the Art of pH measurement and control.*
Paper Trade Journal, 135 (1952): 19.
28. C. T. Ray, Flat electrode measurement of pH in printing papers, TAPPI, 1972, 55, 393-395.
29. D. P. Brezinski, Influence of colloidal charge on response of pH and reference electrodes: the suspension effect, Talanta, 1983, 30, 347-354.
30. Jakes and Howard. *Pseudomorphs of Copper Minerals.* In: Historic Textile and Paper Materials. Washington. D.C. 1986

Publikuota leidinyje **Muziejinių eksponatų priežiūra. I dalis. Meno kūrinių technikos ir tyrimai. Straipsnių rinkinys.** Lietuvos muziejų asociacija, Lietuvos Dailės muziejus. Vilnius, 2008 m.