

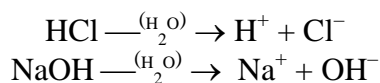
Birutė Sivakova

pH – NEMATOMA BŪTINYBĖ

Rūgštys, bazės ir pH

Rūgštys ir bazės (šarmai) yra žinomos nuo seniausių laikų, tačiau chemijoje rūgštis sąvoka atsirado tik 17 a. Pirmasis ją pavartojo anglų mokslininkas Robertas Boilis (Robert Boyle, 1627 – 1691), ėmęs klasifikuoti medžiagas pagal jų savybes. Rūgštimis jis vadino junginius, kurie buvo rūgštūs ir reaguodami su metalais išskirdavo vandenilį [1].

Naują rūgščių ir bazių apibrėžimą XIX a. pabaigoje pateikė švedų mokslininkas Svantė Arenijus (Svante Arrhenius, 1859 – 1927). 1884 m. savo disertacijoje *Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes* (Elektrolitų galvaninio laidumo tyrimai) jis pateikė išvadą, kad daugelis vandenyje ištirpintų medžiagų (vadinamieji elektrolitai) skyla (disocijuoja) į priešingą krūvį turinčius (teigiamus ir neigiamus) jonus, galinčius pernešti elektros srovę [2]. Nors iš pradžių Arenijaus idėja nebuvo tinkamai suprasta, tačiau ją patvirtino elektrolitų tirpalų laidumo matavimai bei vandens užšalimo ar virimo temperatūros pakitimas, pridėjus į jį elektrolitų. 1903 m. Arenijaus elektrolitinės disociacijos teorija buvo įvertinta Nobelio premija. Pagal elektrolitinės disociacijos teoriją vandens molekulės gali disocijuoti į vandenilio ir hidroksido jonus: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Rūgštines tirpalų savybes lemia H^+ jonai, o šarmines – OH^- jonai. Gryname vandenyje ar neutraliuose vandeniniuose tirpaluose vandenilio ir hidroksido jonų yra po lygiai, todėl tokia terpė nepasižymi nei rūgštinėmis, nei šarminėmis savybėmis. Atsižvelgdamas į junginių elektrolitinę disociaciją tirpaluose, Arenijus rūgštis apibūdino kaip medžiagas, kurios vandenyje išskiria teigiamą krūvį turinčius vandenilio jonus – protonus (H^+), todėl padidina jų koncentraciją ir terpę parūgština. Bazės (šarmai) buvo apibūdintos kaip medžiagos, išskiriančios neigiamai įelektrintus hidroksido jonus (OH^-), taip padidindamos jų koncentraciją ir suteikdamos tirpalams šarmiškumo. Rūgštys ir bazės kartais vaizduojamos kaip dvi priešingybės. Tipiškos rūgštis pavyzdžiu gali būti druskos rūgštis (HCl), o tipiška bazė – natrio šarmai (NaOH), vandenyje disocijuojantys į jonus:



Arenijaus apibrėžimas nepaaiškino netirpių junginių arba tokių junginių kaip NH_3 rūgštinių ar bazinių savybių.

1923 m. nepriklausomai vienas nuo kito naują rūgščių – bazių teoriją paskelbė tirpalus tyrinėjęs danų fizikochemikas J. N. Brionstedas (Johannes Nicolaus Brønsted, 1879 – 1947) ir anglų mokslininkas T. Louris (Thomas Martin Lowry, 1874 – 1936). Pagal Brionstedo – Lourio teoriją rūgštys apibūdinamos kaip medžiagos, galinčios atiduoti vieną ar kelis protonus (vandenilio jonus), o bazėmis vadinamos medžiagos, galinčios protonus prisijungti. Kitaip tariant, rūgštys – tai protonų donoriai, o bazės – protonų akceptorai. Toks apibrėžimas tiko visiems (ne tik vandeniniams) elektrolitų tirpalams, o be to, galėjo paaiškinti, kodėl skirtingai reaguoja grynos rūgštys ir praskiesti rūgščių tirpalai.

Tuo pat metu amerikiečių mokslininkas G. N. Liuisas (Gilbert Newton Lewis, 1875 – 1946) pasiūlė vadinamąją elektroninę rūgščių bei bazių sampratą, pagrįstą

atomų sandara ir cheminio ryšio teorija. Pagal Liuisą rūgštis yra junginys, galintis prisijungti elektronų porą, o bazė - junginys, turįs laisvą elektronų porą. Pagrindinis šios teorijos trūkumas – per plati rūgščių ir bazių sąvoka.

Iš rūgščių ir bazių apibrėžimų matome, kad terpės rūgštingumas priklauso nuo protonų (H^+ jonų) koncentracijos: kuo daugiau tirpale yra H^+ jonų, tuo tirpalo rūgštingumas didesnis. Norėdami kiekybiškai įvertinti terpės rūgštingumą ar šarmiškumą, turime koki nors būdu tą koncentraciją išmatuoti. H^+ jonų koncentracija žymima $[H^+]$ ir išreiškiama moliais litre tirpalo. Pavyzdžiui, litre chemiškai gryno vandens yra 0,0000001 molis H^+ jonų. Gamtinis lietaus vanduo dėl reakcijos su dujiniais teršalais gali būti rūgštesnis ir turėti apie 0,00001 mol/l H^+ jonų. Tokie skaičiai nėra patogūs naudoti, todėl buvo ieškoma kitokių būdų terpės rūgštingumui ar šarmiškumui nusakyti. 1909 m. danų biochemikas S. Sorensenas (Søren Peter Lauritz Sørensen, 1868 - 1939) pasiūlė vandenilio jonų koncentraciją reikšti dydžiu pH – neigiamu dešimtainiu vandenilio jonų koncentracijos logaritmu:

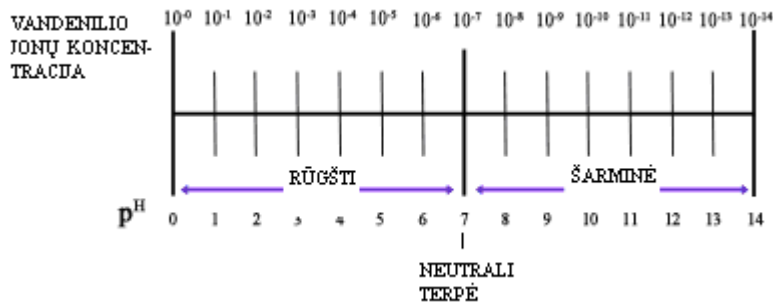
$$pH = - \lg [H^+], \text{ kur } [H^+] \text{ – vandenilio jonų koncentracija}$$

Kadangi rūgštingumą lemia vandenilio jonai, pH žymėjime panaudotas vandenilio simbolis: raidės pH yra žodžių junginio "*pondus hydrogenii*", kurią apytiksliai galima išversti “vandenilio potencialas” ar “vandenilio jėga” (potential of hydrogen), abreviatūra. S. Sorensenas "*pondus hydrogenii*" žymėjo P_H , tačiau nuo 1920 m., kaip patogesnis spaustuvinkams, priimtas šiuolaikinis pH žymėjimas [3]. Gryno vandens pH yra 7, nes jame esančių vandenilio jonų koncentracija, kaip minėta, yra 0,0000001 mol/l, todėl dydį pH apskaičiuojame taip:

$$pH = - \lg [H^+] = - \lg 0,0000001 = - \lg 10^{-7} = 7.$$

Pridėjus rūgšties, vandenilio jonų koncentracija padidėja. Pavyzdžiui, pridėjus 0,000001 mol/l druskos rūgšties (HCl), gausime labai smarkiai praskiestą rūgšties tirpalą, kurio $pH = - \lg [H^+] = - \lg 0,000001 = - \lg 10^{-6} = 6$. Matome, kad, vandenilio jonų koncentracijai pakitus 10 kartų, pH reikšmė pakinta vienu vienetu. Be to, kuo mažesnė vandenilio jonų koncentracija, tuo didesnė pH vertė, o H^+ jonų koncentracijai didėjant, pH vertė mažėja. Dydis pH dažnai naudojamas tirpalų rūgštingumui palyginti. Pavyzdžiui, tirpalas, kurio pH = 2, yra 10 kartų rūgštesnis už tirpalą, kurio pH = 3, 100 kartų rūgštesnis už tirpalą, kurio pH = 4 ir t.t. Žinoma, taip lyginti galima tik tuos tirpalus, kurie yra pagaminti naudojant tą patį tirpiklį.

Kai H^+ jonų yra labai daug (rūgštis koncentruota), jų kiekybiniam apibūdinimui pH vertė paprastai nevartojama – tokiais atvejais patogesnė yra įprasta koncentracijos išraiška. Taigi dydis pH, vadinamas vandenilio jonų rodikliu, labiau tinka ir yra naudojamas praskiestiems rūgščių ar bazių tirpalams charakterizuoti. Visus rūgštingumo ar šarmiškumo pokyčius galime nusakyti skaičiais nuo nulio iki 14, o pH verčių skalė gali būti pavaizduota taip:



Terpė, kurios pH yra 7, vadinama neutralia. Didžiausią rūgštingumą atitinka nulinė padala, o didžiausią šarmiškumą – dydis 14 *.

Su rūgščių ir bazių tirpalais susiduriame visur: buityje, žemės ūkyje, pramonėje, negyvojoje gamtoje ir gyvuose organizmuose. Beveik visų cheminėmis reakcijomis paremtų gamybos procesų ekonomiškumas, o neretai ir produkcijos kiekis bei kokybė priklauso nuo tinkamo reakcijos terpės pH. Daugumos žemės ūkio kultūrų derlingumui didžiulės įtakos turi dirvos rūgštingumas. Labai svarbi rūgščių – bazių pusiausvyra yra gyviems organizmams. pH yra vienas svarbiausių fiziologinių skysčių rodiklių, nes daugumos gyvų organizmų pH verčių, kurioms esant jie gali išgyventi, kitimo intervalas yra labai mažas. Net ir nedidelis žmogaus kraujo pH pokytis į vieną ar kitą pusę sukelia realią grėsmę gyvybei. Tam tikros pH vertės palaikymas yra būtina sąlyga normaliai funkcionuoti ląstelėms, prie hemoglobino prisijungti deguoniui, aktyviai veikti organizmų fermentams. Ekologiniu aspektu labai aktuali rūgščių kritulių problema: daugelyje pasaulio šalių susirūpinimą kelia nuolat rūgštėjantys vandens telkiniai ir dirvožemiai, nuo rūgščių kritulių kenčiantys augalai, gyvūnai, istoriniai pastatai.

pH matavimas

Rūgštys ir bazės (šarmai) yra cheminiai junginiai, kurių vandeniniai tirpalai pasižymi savitomis savybėmis. Viena įdomesnių yra ta, kad jie gali keisti indikatorių spalvą. Indikatoriai - tokios medžiagos, kurios keičia spalvą, priklausomai nuo terpės rūgštingumo ar šarmiškumo. Tirpalo, į kurį pridėta indikatoriaus, spalva priklauso nuo indikatoriaus būsenos: nedisocijavusios indikatorių molekulos tirpalui suteikia vienokią, o jonai – kitokią spalvą. Ar tiriamame tirpale indikatorius disocijuos, priklauso nuo tirpale esančių H^+ ir OH^- jonų koncentracijos. Rūgščiuose tirpaluose indikatorių molekulos dažnai būna nedisocijuotos, o tirpaluose su didesne OH^- jonų koncentracija - disocijavusios į jonus. Vienas seniausių ir plačiausiai žinomų rūgščių - bazių indikatorių yra lakmusas – medžiaga, gaunama iš kai kurių rūšių kerpių. Lakmuso (litmus) pavadinimas kilęs iš senovės skandinavų kalbos žodžio, reiškiančio “dažyti, spalvinti”, nes lakmuso žaliava – kerpės – nuo seno buvo naudojamos audiniams dažyti. Beje, kerpės yra ir geras aplinkos kokybės indikatorius, nes labai jautriai reaguoja į įvairius teršalus.

Chemijos moksle ar restauravimo praktikoje naudojamas lakmusas - vandeninė kerpių ištrauka arba lakmuso tirpale įmirkytas neklįjintas popierius, kurio juostelės dar vadinamos lakmuso popierėliais. Tikrinant lakmuso popierėliu, galima paprastai ir greitai nustatyti, ar tiriamas tirpalas yra rūgštus, ar šarminis. Rūgščių tirpalu sudrėkintas lakmuso popierėlis yra raudonos spalvos, o panardinus į šarmišką

*Panašiai galima išreikšti ir OH^- jonų koncentraciją bei nusakyti tirpalo šarmiškumą: $pOH = - \lg [OH^-]$. Be to, dydžiai pH ir pOH yra susieti tokia priklausomybe: $pH + pOH = 14$

terpę pasidaro mėlynas. Taigi lakmusu tikslios pH vertės neišmatuosime; jis tinka tik terpės pobūdžiui nustatyti.

Kada lakmusą pradėjo naudoti chemikai, nėra aišku. Iš negausių žinių galima tikrai daryti prielaidą, kad lakmuso popierių 19 a. pradžioje sukūrė prancūzų chemikas Gei-Liusakas (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778 - 1850).

Buitiniais terpės rūgštingumo ar šarmiškumo rodikliais gali būti ir kiti “gamtiniai indikatoriai”: priklausomai nuo dirvos rūgštingumo rausvais arba mėlynos spalvos žiedais gali pasipuošti hortenzija, kintant terpės pH spalvą keičia žibuoklės, raudonieji kopūstai, aronijų sultys, įdėjus citrinos (parūgštinus) nublanksta juodosios arbatos spalva.

Lakmusą chemikai ir restauratoriai tebenaudoja dėl prieinamos kainos ir paprasto taikymo, nors dabar yra ir kitokių indikatorių. Kai kurių rūšių kerpės ima nykti, todėl pereinama prie sintetinių medžiagų ir yra gaminamas pH popierius bei vadinamieji pH pieštukai su sintetiniais indikatoriais. Pavyzdžiui, bibliotekoms ir archyvams popierinių dokumentų neutralizavimo produktus bei paslaugas teikianti JAV bendrovė *Preservation Technologies* siūlo greitai ir nesudėtingai nustatyti sauso popieriaus rūgštingumą, brūkštelint jame indikatoriniu pieštuku *Abbey pH Pen* [6].

Tokio pieštuko šerdis yra prisotinta indikatoriaus chlorfenolio raudonojo, todėl jo štrichai rūgščiam popieriuje yra geltoni, o neutraliame ar šarminiame - levandų spalvos (1 pav.). Aišku, kad šiuo metodu nustatomas tik apytikris popieriaus rūgštingumas ar šarmiškumas. Be to, gali iškilti sunkumų tikrinant rūgštaus popieriaus pavyzdžius, nes dėl senėjimo pageltusiam popieriuje sunku įvertinti štricho spalvą. Tačiau šis indikatorius labai pravartus renkantis popierių vertingų eksponatų pakavimui, jį patogiu naudoti saugyklose, periodiškai tikrinant dėžučių, vokų ar dėklų, kuriuose saugomos vertybės, rūgštingumo pokyčius, restauravimo dirbtuvėse – restauravimui naudojamų medžiagų (ypač popieriaus) būklės kontrolei.



1 pav. pH pieštukas rūgščiam popieriuje brėžia geltoną liniją, o neutraliame ar šarminiame – levandų spalvos (K. Lukoševičienės nuotrauka)

Skirtingi indikatoriai disocijuoja (vadinasi, ir keičia spalvą) esant skirtingoms pH reikšmėms, todėl, norint nustatyti tirpalų rūgštingumo ar šarmiškumo dydį, reikia turėti keletą indikatorių. Be to, skirtingi indikatoriai keičia spalvą tam tikrame, jiems

būdingame pH verčių intervale, todėl tikslios tiriamo tirpalo pH vertės atskirais indikatoriais nustatyti negalima.

Norint sužinoti tikslesnę pH vertę, naudojami universalieji indikatoriai. Tai mišiniai, sudaryti iš įvairių indikatorių, keičiančių spalvą esant skirtingoms terpės pH vertėms. Tokių mišinių spalvų gama keičiasi visame pH verčių intervale. Universalieji indikatoriai gali būti skysčiai arba tokiais skysčiais įmirkytas popierius. Kiekvieno universaliojo indikatoriaus pakuotėje yra spalvų paletė - etalonas, kur skirtingos spalvos atitinka tam tikras pH vertes ir su kuriuo galima palyginti tiriamame tirpale pakitusią indikatoriaus spalvą, rasti identišką ir tokiu būdu sužinoti tiriamos terpės pH maždaug vieneto tikslumu (2 pav.).

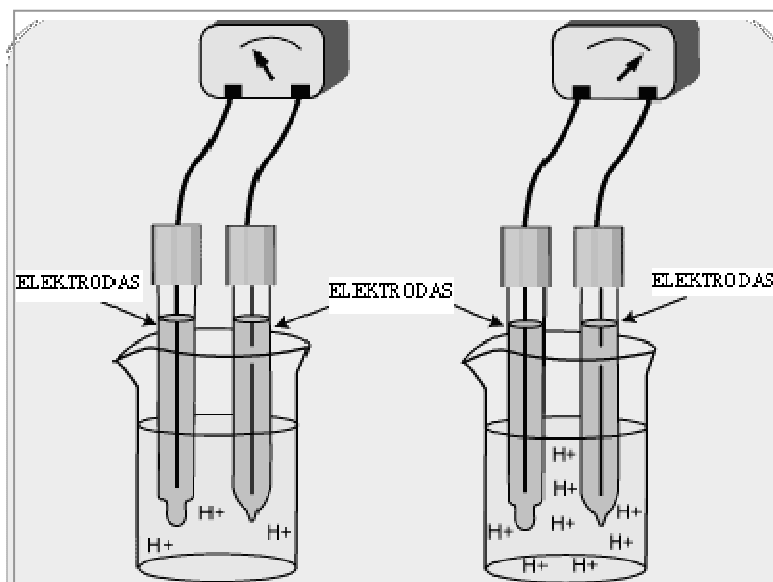


2 pav. Universaliojo indikatoriaus pakuotės su etalonišėmis spalvų paletėmis. Šalia dėžutės – indikatorinis popierėlis, kuriuo tikrintas rūgštus(dešinėje) ir nerūgštus (kairėje) popierius (K. Lukoševičienės nuotrauka)

Tiriant tirpalų rūgštingumą, indikatoriniai popierėliai merkami į tirpalą, tačiau sudrėkintą tokį popierėlį palaikius prispausta prie paviršiaus, galima apytiksliai nustatyti ir restauruojamų dokumentų popieriaus pH. Kai kuriais atvejais tokio tikslumo pakanka, tačiau, nustatant vertingus dokumentus sudarančio pluošto rūgštingumą, reikia turėti omenyje ir galimą kitų popieriaus komponentų įtaką. Pavyzdžiui, priglaidus indikatorinį popierėlį prie dokumento, kurio popieriaus paviršius įklįjintas želatina, spalvos pokytis atitiks rūgščių terpę, nes indikatorius greičiausiai lies tik želatininę plėvelę. Gali būti padaryta klaidinga išvada, kad popierių sudarantys plaušai yra rūgštūs, tačiau iš tikrųjų plaušų pH rodiklis liks nepamatuotas. Norint tiksliau nustatyti popieriaus pH arba įvertinti šio rodiklio pokyčius, ruošiami popieriaus plaušų ekstraktai ir pH matuojamas elektrometriniais aparatais - pH-metrais.

pH – metru matuojamas dviejų į tirpalą įmerktų elektrodų potencialų skirtumas galvaninėje celėje. Tokia celė susideda iš matavimo elektrodo, kurio potencialas proporcingai kinta, kintant vandenilio jonų koncentracijai tirpale, ir lyginamojo elektrodo, kurio potencialas pastovus (3 pav). Matavimo elektrodas dažniausiai yra vadinamasis stiklo pH-elektrodas. Jis gaminamas iš specialaus stiklo, kuris yra laidus H^+ jonams, bet nepraleidžia jokių kitų jonų. Kai plonas tokio stiklo sluoksnis skiria du tirpalus (tirpalą, esantį elektrode ir tirpalą, į kurį elektrodas

įmerktas), kuriuose H^+ jonų koncentracija yra skirtinga, didesnės koncentracijos tirpalo jonai per stiklą difunduoja į tirpalą, kur jų koncentracija mažesnė. Dėl to, ten, kur vandenilio jonų padaugėja, padidėja teigiamas krūvis, o ten, kur jų sumažėja – pasidaro didesnis neigiamas krūvis. Taip tarp abiejose stiklo pusėse esančių tirpalų susidaro potencialų skirtumas, kurio dydis priklauso nuo H^+ jonų koncentracijos (3 pav.).

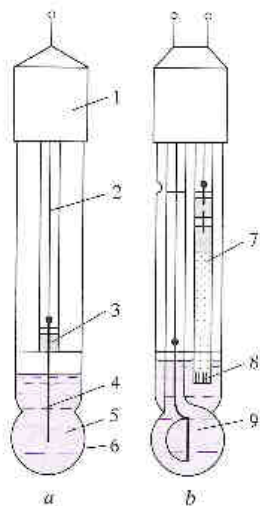


3 pav. Dvi galvaninės celės.

(Prietaisų parodymai priklauso nuo H^+ jonų koncentracijos tirpale)

Už šį pH matavimo metodą turime būti dėkingi vokiečių chemikui Fricui Haberiui (Fritz Haber, 1868 – 1934), kuris 1901 m. atrado dėsninę sąsają tarp galvaninės celės įtampos kitimo su šios celės tirpalo rūgštingumo pokyčiais. Šiuolaikiniai pH matavimo prietaisai yra išbulintasis šis fundamentalus atradimas.

Pastaruoju metu pH matavimui naudojami mišrieji (kombinuoti) pH elektrodai, kurie yra lyg ir minėtų dviejų elektrodų sistemos atmaina. Mišriojo elektrodo korpuse yra matavimo elektrodas (t.y. stiklo pH-elektrodas) ir lyginamasis elektrodas (4 pav.).



4 pav. Stiklo pH-elektrodo sandara:

a – paprastojo; b – mišriojo; 1 – antgalis; 2 – izoliuota viela; 3 – gyvsidabris; 4 – vidinis lyginamasis elektrodas

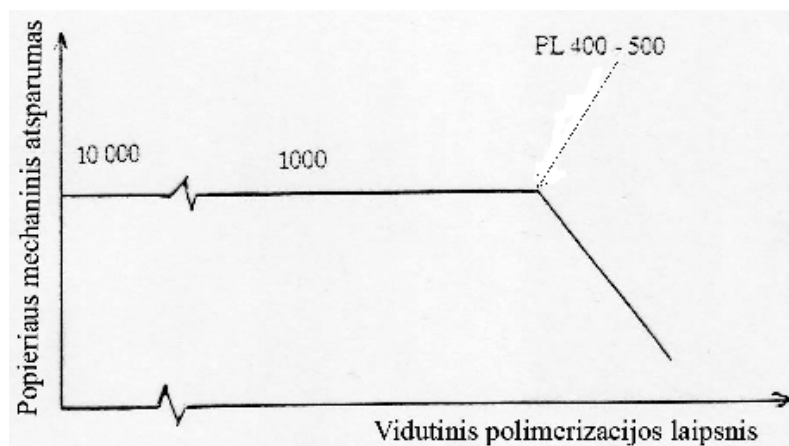
($Ag^{1/2}AgCl^{1/2}Cl^-$); 5 – vidinis elektrolitas (0,1 mol/l HCl + sotusis AgCl); 6 – stiklo membrana; 7 – kalomelio elektrodas; 8 – poringas keraminis kamštis; 9 – stiklo pH-elektrodas [8]

Mišriųjų elektrodų privalumas tas, kad matuoti yra žymiai patogiau, galima matuoti mažesniame tūryje, mažesniame tirpalo kiekyje, inde su maža anga arba tiesiog objekto paviršiuje. Tai labai svarbu restauravimo praktikoje, nes, tiriant vertingus kūrinius, beveik niekada nėra galimybės tyrimui paimti didelį mėginio kiekį.

Fondų priežiūra ir pH

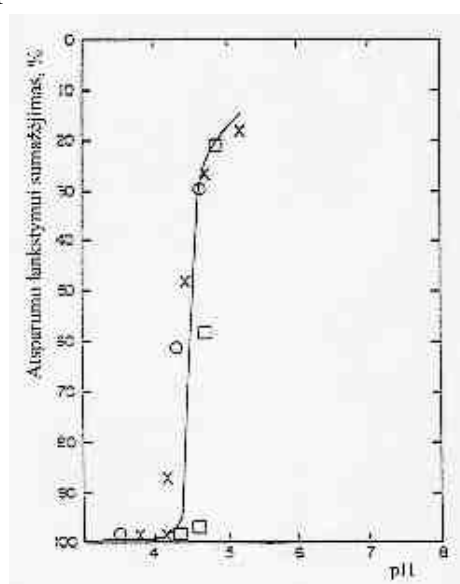
Restauravimo, konservavimo ir fondų priežiūros specialistai (ypač “popierininkai”) su rūgštingumo rodikliu susiduria nuolat. Kartais užtenka apytikslio pH nustatymo, o kartais šis rodiklis nustatomas šimtųjų vieneto dalių tikslumu.

Svarbi su pH matavimu susieta darbo sritis yra fondų priežiūra ir restauravimo bei konservavimo prioritetų nustatymas. Bibliotekų, archyvų ar muziejų fonduose saugomus dokumentus vertinant restauravimo ir konservavimo prioritetų aspektu, svarbūs atrankos kriterijai yra jų naudojimo dažnumas, istorinė vertė, unikalumas. Vertinant fizinę dokumentų būklę, dėmesį visų pirma patraukia **matomi** požymiai: mechaniniai pažeidimai, spalvos pokyčiai, pelėsių dėmės ir t.t. Tačiau didesniame pavojuje gali būti tokie leidiniai, kurių būklė iš pirmo žvilgsnio atrodo neprikaištingai, bet jų popieriaus pH vertė yra maža, o pluošto sudėtyje yra lignino (galima įsigyti ir ligniną nustatančių indikatorinių pieštukų [7]). Taigi sprendžiant, ką restauruoti ar konservuoti, būtina išmatuoti ir įvertinti **nematomąjį** popieriaus būklės požymį – jo pH dydį. Šis parametras vaidina svarbų vaidmenį ir pasirenkant konkrečiam dokumentui tinkamą restauravimo ar konservavimo metodą. Specialiojoje literatūroje galima rasti daugybę tyrimais pagrįstų straipsnių apie tai, kad rūgštingumas ar šarmiškumas lemia popierinės laikmenos stabilumą. Esmė ta, kad popieriaus mechaninis atsparumas ir ilgalaikiškumas didele dalimi priklauso nuo jų sudarančios celiuliozės polimerinių grandinių ilgio, nusakomo polimerizacijos laipsniu. Vykstant senėjimo procesui, celiuliozės polimerizacijos laipsnis labiausiai mažėja dėl celiuliozės oksidacijos ir rūgščių katalizuotos hidrolizės. Trumpėjant celiuliozės makromolekulėms, mažėja popierių sudarančių plaušų tvirtumas ir iš jų sudaryto popieriaus mechaninis atsparumas. Celiuliozės makromolekulių polimerizacijos laipsniui pasiekus maždaug 500 – 400 ribą, popieriaus mechaninis atsparumas ima mažėti ypač sparčiai (5 pav.), dokumentas darosi trapus, lengvai pažeidžiamas, laikui bėgant sutrupa į smulkius gabalėlius net ir tada, kai juo niekas nesinaudoja.



5 pav. Popieriaus mechaninio atsparumo priklausomybė nuo jų sudarančios celiuliozės polimerizacijos laipsnio (PL) [9] Kadangi svarbi celiuliozės polimerizacijos laipsnio

mažėjimo priežastis yra popieriaus rūgštingumas (rūgštinė hidrolizė), popierinės laikmenos mechaninis atsparumas gali būti siejamas su jos pH vertėmis, t.y. egzistuoja koreliacija tarp popieriaus rūgštingumo ir jo tvirtumo. 6 paveiksle matome, kad popieriaus mechaninis atsparumas, įvertintas kaip atsparumas lankstymui, labai sparčiai ima mažėti, jo pH vertei nukritus žemiau 5.



6 pav. Popieriaus pH ir jo mechaninio atsparumo ryšys [9]

Fondų saugotojams, restauratoriams, konservavimo specialistams kiltų mažiau problemų, jei apie vertingo dokumento išlikimą būtų pagalvota dar prieš jį sukuriant. Susiruošus užrašyti ilgai saugotiną informaciją, reikėtų pasirinkti tinkamą popierių. Toks popierius vadinamas ilgalaikiu arba archyvinio popieriumi ir jam keliami reikalavimai išdėstyti ilgalaikio popieriaus standartuose, kur (kaip vienas svarbiausių rodiklių) nurodoma tokio popieriaus pH vertė. Paminėtini tarptautiniai standartai:

ISO 11108:1996 Information and documentation -- Archival paper -- Requirements for permanence and durability;

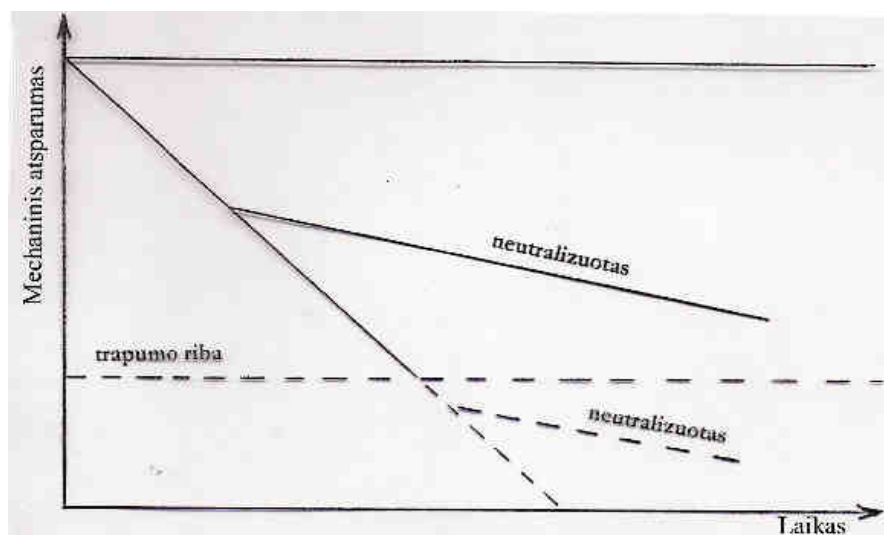
ISO 9706:1994 Information and documentation -- Paper for documents -- Requirements for permanence Tiek tarptautiniuose, tiek ir daugelyje nacionalinių standartų nurodomas ilgalaikiame popieriuje esančios šarminės medžiagos kiekis, dėl kurios tokio popieriaus pH vertė rodo šarminę terpę. Gaminant archyvinį popierių, dažniausiai naudojamas medvilnės pluoštas ir įterpiama kalcio karbonato, kuris neleidžia pluoštui rūgštėti. Popierius su kalcio karbonato užpildu pradėtas gaminti XX a. antroje pusėje [11]. Ilgalaikis popierius turi iki 3% kalcio karbonato, o jo pH yra apie 8 – 8,5. Toks popierius žymimas specialiu ženklu – begalybės simboliu:



Rūgštaus popieriaus irimą galima smarkiai sulėtinti dokumentus šarminant. Į popierių įterpta šarminė medžiaga neleidžia popieriui rūgštėti, tačiau šarminimo procedūros turi būti atliekamos profesionaliai, tik rūpestingai patikrinus, kurie

dokumentai ir kokių būdu gali būti šarminami jų nepažeidžiant ne tik pačios procedūros metu, bet ir įsitikinus, kad dėl įterptos medžiagos pakitusioje terpėje nebluks ar nepsikeis rašalo, dažų, pigmentų spalvos.

Popieriaus rūgštintis irimas ir trapėjimas yra rimta daugumos bibliotekų, archyvų, muziejų problema. Sprendžiant šią problemą, svarbus darbo baras yra popieriaus rūgštingumo kitimo stebėjimas, rizikos grupėms priklausančių dokumentų atranka ir neutralizavimo bei šarminimo procedūrų taikymas. Norint priimti sprendimą, institucijos turi turėti reikiamos informacijos, vadinasi, periodiškai tikrinti savo fonduose saugomų vertingų dokumentų rūgštingumą, ne tik todėl, kad būtų nuspręsta, kokių šarminimo procedūrų imtis, bet ir tam, kad jos būtų atliktos laiku.



7 pav. Restauruojamo dokumento senėjimo greičio sumažinimas, neutralizavus skirtingose irimo stadijose [9]

7 pav. matome, kokie svarbūs gali būti tokie fondų priežiūros veiksmai, kaip savalaikė restauruojamų dokumentų rūgštingumo kontrolė: dokumentas į restauratorių rankas turi patekti tada, kai jo laikmenos būklė dar nėra pasiekusi trapumo ribos. Neutralizavus rūgštis šioje stadijoje, dokumento senėjimo greitis sumažinamas, vadinasi, pailginama jo tinkamumo trukmė. Tuomet, kai dokumento popierius jau yra pasidaręs labai trapus (būklė už trapumo ribos), vien rūgščių neutralizavimo nebepakanka – trapų dokumentą reikia tvirtinti, o tai jau yra papildomos restauravimo procedūros, vadinasi, papildomi kaštai, sugaištas laikas ir – gali būti – tam tikri autentiškumo praradimai.

Kadangi net ir geriausiu atveju šarminimas yra susijęs su rizika, labai svarbu pasirūpinti tinkama dokumentų priežiūra. Naudingiau yra rūpintis prevencinėmis priemonėmis ir senėjimo procesų stabilizavimu negu stengtis pakeisti rūgštaus popieriaus cheminius procesus ar atkurti prarastą laikmenos funkcionalumą.

Esminė rinkinių ar pavienių dokumentų išsaugojimo sąlyga yra tinkamas jų laikymas. Labai pravartu vertingus dokumentus laikyti vokuose, aplankuose, dėžutėse. Toks papildomas “rūbas” leidžia išvengti greito susidėvėjimo, mechaninių pažeidimų pernešant, dedant ar išimant iš lentynų, transportuojant. Be to, apsaugo nuo šviesos, dulkių, sušvelnina saugyklų oro temperatūros ir aplinkos drėgnio staigių pokyčių įtaką. Tačiau naudoti bus tik naudojant iš tinkamos medžiagos pagamintus aptaisus. Netinkamai parinkus vokų, dėžučių ar dėklų popierių bei kartoną, ne tik neapsaugosime dokumento, bet galime net gerokai jam pakenkti.

Yra žinoma, kad laisvos rūgštys gali migruoti iš vieno popieriaus lakšto į kitą, jei lakštai betarpiškai glaudžiasi vienas su kitu. Tai vyksta net ir tais atvejais, kai rūgštis nėra laki (pavyzdžiui, sieros rūgštis). Šiame procese svarbią rolę vaidina vanduo. Kai drėgmės mažai, jonų judėjimas nevyksta. Aplinkos santykiniam drėgniui esant 50 %, sausas popierius gali turėti apie 6% drėgmės, todėl, jo esant smulkiausiuose popieriaus kapiliaruose, katijonai gali migruoti per anijoninius plaušus ir popierius skiriančią ribą. Tokiu būdu istorinių dokumentų popieriuje rūgščių gali atsirasti ne tik dėl tam popieriui pagaminti naudotos žaliavos ar gamybos procesų ypatumų bei aplinkos užterštumo, bet ir dėl dokumento laikymo rūgščiose dėžėse. Ilgam saugojimui tinka aptaisai, pagaminti iš berūgščio popieriaus [10] ar kartono, kurio pH rodo, kad jis yra neutralus arba šarminis. Tokio popieriaus vokas ar dėžutė sukuria šarminę aplinką, kurioje irimas vyksta lėčiau. Vadinasi, fondų priežiūros specialistai turi domėtis ne tik istorinių dokumentų būkle, bet tikrinti ir su jais besiliečiančio popieriaus ar kartono rūgštingumo pokyčius. Matuoti pH reikia ne tik įsigyjant medžiagą aptaisams gaminti, bet ir periodiškai tikrinti, ar pasirinktas popierius, kartonas netapo rūgštus dėl aplinkos poveikio bei jame pačiame vykstančių senėjimo procesų. Šiam tikslui puikiai tinka jau minėti pH pieštukai, kuriais tikrinant dėžučių rūgštingumą, pastarųjų nereikia išnešti iš saugyklų, tyrimas yra paprastas, nereikalauja daug laiko, darbo jėgos ar lėšų.

Fondų priežiūra, konservavimas ir restauravimas glaudžiai siejasi su moksline analize. Daugelyje šalių (pastaraisiais metais jau ir Lietuvoje) atliekami tyrimai, kurių metu sukaupti duomenys padeda suprasti dokumentų senėjimo procesus, prognozuoti jų eigą ir padarinius, įvertinti restauravimo procedūrų tinkamumą bei tikslingumą. Daugumos eksperimentų programose svarbią vietą užima pH verčių matavimai, kurių pokyčius stengiamasi įvertinti labai tiksliai – šimtųjų vieneto dalių tikslumu. Vandens jonų rodiklis gali būti lemiamas kriterijus lyginant restauravimui naudojamų įvairių medžiagų ar procedūrų poveikį dokumentui ne tik pačių procedūrų metu, bet ir prognozuojant ateityje vyksiančius laikmenos pokyčius. Vertinant jau taikomų restauravimo ar konservavimo procedūrų tinkamumą, o taip pat ir kuriant naujas restauravimo metodikas, šalia kitų parametru dažniausiai yra lyginamos natūralaus senėjimo ar dirbtinio sendinimo metu išmatuotos tiriamųjų objektų pH vertės. Kartu sudėjus restauratorių patirtį ir mokslinių tyrimų duomenis, įvertinami esami ir prognozuojami būsimi pažeidimai.

Vertingų rinkinių ir istorinių dokumentų priežiūra bei restauravimas yra sritys, reikalaujančios specialios kompetencijos, dėmesio menkiausioms smulkmenoms, kantrybės atliekant kruopščiausius darbus ir informacijos, kuri padėtų suprasti irimo mechanizmus, atpažinti jų požymius, greitai reaguoti į pavojų keliančias aplinkybes bei pasirinkti tinkamus “gydymo” metodus. Tokios informacijos sraute svarbų vaidmenį vaidina nematomasis pH.

Literatūros sąrašas

1. (<http://www.essayssample.com/essay/002842.html>) žiūrėta 2008-07-24
2. (<http://dotokol.narod.ru/arrhenius-bio.html>)
3. <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/acidbase/faq/what-is-pH.shtml>
4. <http://www.answers.com/topic/litmus-paper>
5. Ferenc Szabadvary, Gyula Svehla. *History of Analytical Chemistry*. „Taylor & Francis“, 1992
6. <http://www.ptlp.com/abbey.html>
7. <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an23/an23-3/an23-311.html> 8.
8. Donatas Mickevičius. *Cheminės analizės metodai*. 1998.
9. ICCROM *Scientific principles course. Paper and related materials*. Rome, 1996.
10. Lietuvos standartas LST ISO 5127 *Informacija ir dokumentavimas. Aiškinamasis žodynas* (tapatus ISO 5127:2001), 2008.
11. Richard Robertson Davidson *Agglomerated fillers used in paper*
<http://www.google.lt/patents?id=susrAAAAEBAJ&dq=paper+calcium+carbonate+filler>
12. Matija Strlič and Jana Kolar : *Evaluating and enhancing paper stability – needs and recent trends*. Proceedings of the 5th EC conference, May 16-18, 2002, Cracow, Poland.
13. Andrzej Barański, Tomasz Łojewski, Katarzyna Zięba. *Acidic books in Poland*. International Conference Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Bratysława, 17-19.09. 2003, Conference Proceedings, pp. 398-401.
14. Martina Cedzová, Ingrid Gálová, Svetozár Katuščák. *Patents for Paper Deacidification*. *Restaurator*, 2006, 35 – 45.
15. A. Joel, N. Indictor, J.F. Hanlan and N.S. Baer. *The Measurement and Significance of pH in Paper Conservation*. Bulletin of the American Group-IIC 12, No. 2, April 1972.

Publikuota leidinyje **Muziejinių eksponatų priežiūra. I dalis. Meno kūrinių technikos ir tyrimai. Straipsnių rinkinys.**

Lietuvos muziejų asociacija, Lietuvos Dailės muziejus. Vilnius, 2008 m.