

DETERMINAREA pH-ULUI HÂRTIEI CU ELECTRODUL CU TALPĂ. POSIBILITĂȚI ȘI SURSE DE ERORARE

Gheorghe NICULESCU
Ana-Maria VLAD

În domeniul conservării materialului papetar, aciditatea hârtiei reprezintă factorul esențial de care trebuie ținut seama, atunci când se dorește evitarea degradării, în timp a suportului documentelor și a lucrărilor de artă grafică. Din acest motiv, s-a luat hotărârea ca anumite documente de importanță deosebită, elaborate în prezent, să fie imprimate pe o hârtie specială, care să evite, în primul rând, degradarea datorată compoziției necorespunzătoare a suportului.

În cazul materialelor vechi, se pune problema determinării cu exactitate a pH-ului, în vederea evaluării riscurilor și aplicării metodelor celor mai eficiente de tratament, pentru evitarea degradării în timp, datorate acidității hârtiei.

În apa chimic pură există un echilibru de disociere, exprimat numeric prin produsul activității ionilor constituenți ai apei, proporțional cu constanta de disociere:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = k_w \sim 1.10^{-14}$$

Pentru definirea acidității sau alcalinității unei soluții se utilizează logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionului de hidrogen conform definiției lui Sørensen:

$$pH = -10g c_{H^+}$$

Unde c_{H^+} = concentrația ionilor de hidrogen, în ion gram/l. Această definiție trebuie însă corectată conform teoriei electroliților și ținând cont că potențialul de electrod este definit prin activitatea și nu prin concentrația ionilor de hidrogen. Deci, definiția pH-ului, măsurabil prin forța electromotoare a unei celule voltaice, este:

$$pH = -10g (f_{H^+} \cdot c_{H^+}) = -10g a_{H^+}$$

Unde f_{H^+} - coeficientul de activitate a H^+ , iar a_{H^+} - activitatea H^+ .

Coeficientul de activitate depinde însă de densitatea ionică a soluției.

De aceea este indicat să se utilizeze în determinarea pH-ului coeficientul de activitate medie a electrolitului f_{\pm} , deoarece acest coeficient este determinant în formarea forței electromotoare a cuplului voltaic.

$$pH = -10g (f_{\pm} \cdot c_{H^+})$$

Din cauza dificultăților practice, se preferă totuși definiția originală a lui Sørensen, stabilind însă norme convenționale ale valorii pH-ului.

Pentru definirea scării convenționale de valori ale pH-ului se utilizează următoarea celulă, compusă dintr-un electrod de măsură - electrod de hidrogen: (Pt; H₂gazos), H⁺ - soluție de concentrație 0,1_n ioni H⁺ și KCl(Hg₂Cl₂)Hg, ca electrod de referință - electrod de calomel saturat. Potențialul electrodului de măsură trebuie să varieze proporțional cu concentrația ionului H⁺. Electrodul de referință are un potențial riguros constant, cunoscut și ușor reproductibil. În practică se recurge la etalonarea celulei de măsură cu o soluție cu activitate cunoscută a ionului H⁺, măsurându-se, de fapt, pH-ul relativ.

Având în vedere cele de mai sus, în cazul hârtiei, ca și în cazul altor materiale solide (textile, piatră, lemn, tencuială etc.) putem vorbi despre o reacție acidă a fibrelor sau particulelor în contact cu apa, prin punerea în libertate de ioni H⁺. Pentru evaluarea cantitativă a acestei reacții acide extindem oarecum arbitrar noțiunea de pH la materiale ce nu se află în mod normal, în soluții apoase.

Pentru definirea riguroasă a activității ionilor H⁺ puși în libertate în soluție apoasă, s-au elaborat metode standardizate de analiză, prin extracție și măsurare, în condiții date, a pH-ului soluției rezultate (evident, toate aceste metode presupun prelevarea unei cantități mari de material).

Lucrarea de față își propune să stabilească în ce măsură se poate realiza o corelație între valorile de pH, obținute prin metoda standard, și cele măsurate cu electrodul cu talpă, în vederea elaborării unei strategii

aplicabile în cazul materialelor cu valoare istorică și artistică ce nu permit prelevarea de probă, pentru determinarea pH-ului prin extracție.

Pentru exemplificare, am utilizat patru tipuri de hârtie fără valoare de patrimoniu, pe care am efectuat determinări de pH, atât prin extracție, cât și prin măsurare directă cu electrodul cu talpă. Cele patru tipuri de hârtie au fost:

1. Hârtie de ziar
2. Hârtie de filtru
3. Hârtie neutră pentru restaurare-import
4. Hârtie neutră fabricată de întreprinderea „Molidul“ - Vama

S-a făcut extractul la rece, conform standardelor, și s-au obținut următoarele valori:

- pH = 5,15
- pH = 6,98
- pH = 8,74 – măsurat după 2h
pH = 8,48 – măsurat după 24h
- pH = 8,70 – măsurat după 1h
pH = 8,50 – măsurat după 24h

În cazul măsurătorilor cu electrodul de suprafață (cu talpă), s-au făcut determinări în care s-au urmărit influența cantității de apă de umectare și a timpului după care se face măsurarea, în vederea stabilirii corelației optime cu valoarea obținută prin extracție.

Măsurarea pH-ului cu electrodul de suprafață

Proba 1:

t (min) 5'10'15'20'30'

1 picătură 5,034,944,854,81 4,68

3 picături 5,154,974,954,80 4,80

mai multe

picături 5,255,064,954,92 4,90

Proba 3:

$t(\text{min}) 1'5'10'$

1 picătură 7,667,897,90

3 picături 8,128,108,12

Electrodul, fiind foarte sensibil, arată valori diferite pe porțiuni diferite ale aceleiași pete, deci, pentru mai multe picături, s-au făcut mai multe determinări și s-au consemnat media lor:

Proba 3:

$T(\text{min}) 5'10'20'30'1h$

PH8,588,588,478,388,20

Timpul după care valoarea măsurată este reprezentativă depinde de gradul de înclieiere; este, deci, timpul necesar apei să preia aciditatea din hârtie sau să umecteze hârtia. Hârtia de ziar a fost destul de bine înclieiată.

Probele 2 și 4 nu erau deloc înclieiate, de aceea, apa difuza instantaneu.

În primul moment, pH-ul hârtiei de filtru era 6,91 – 6,95, dar scădea rapid o a doua serie de măsurători a dat valori de 6,63; 6,56; 6,55. Hârtia trebuie împăturită pentru ca apa să se păstreze cât de cât pe suprafață, atât cât să se poată face măsurarea.

Aceleași dificultăți au apărut la proba 4. Apa, infiltrându-se imediat în hârtie, nu permite un timp de extragere mai mare de 1', în consecință, valorile măsurate imediat după umectare (cele mai mari) au fost: 8,47; 8,53; 8,50.

La détermination du pH du papier a l'aide de l'électrode de surface; possibilites et sources des erreurs
Résumé

L'article propose une corrélation entre la détermination du pH par les

Se poate observa că, în general, valorile scad cu timpul, probabil, datorită evaporării apei și a concentrării soluției în ioni de H^+ sau legării apei în structura hârtiei și concentrării, prin acest mecanism, a soluției. Este posibil ca o altă explicație să fie și dizolvarea CO_2 din aer, care să influențeze astfel valoarea măsurată a pH-ului.

În concluzie, se poate spune că, pentru obținerea unor rezultate cât mai apropiate de realizarea cu electrodul de suprafață, în cazul hârtiei bine înclieiate, cele mai bune rezultate se obțin după un timp de umectare suficient de lung ca apa să pătrundă în fibră, dar nu mai mare de 10', când pot interveni alte mecanisme, ce nu pot fi controlate, dar pot influența rezultatele.

Cantitatea de apă de umectare trebuie să fie suficientă, dar nu prea mare, iar în cazul hârtiei neînclieiate rezultatul optim se obține imediat dar după aplicarea picăturii de apă.

Ca regulă, eroarea de măsură este, în cel mai bun caz, de $\pm 0,2$ deci a doua zecimală nu are nici o relevanță.

Suprafața de măsură este necesar să fie cât mai netedă, pentru o bună reproductibilitate a rezultatelor.

Din acest motiv, măsurătorile de pH efectuate pe fibrele textile, mai ales pe cele cu fir metalic, trebuie privite cu multă circumspecție.

méthodes standardisées et la mesure du pH à l'aide de l'électrode de surface.

On établit les conditions minimales demandées pour obtenir des résultats proches de la valeur réelle.