

Hromadné odkyselování v archivech

Srovnání metod Bookkeeper a CSC BookSaver

Dr. ing. Michal Ďurovič, Ing. Hana Paulusová a Roman Straka - Národní archiv Praha

1. Úvod

Tato práce navazuje na projekt „*Hromadné odkyselování papírových archiválií*“¹, který byl řešen v Národním archivu v letech 1995 až 1997. Jednou z perspektivních metod hromadného odkyselování archiválií, která byla shledána a k dalším testům doporučena byla metoda Bookkeeper vyvinutá společností Preservation Technologies, Inc., Cranberry, stát Pennsylvania, USA. V roce 2001 byla uvedena do provozu další metoda hromadného odkyselování CSC Book Saver vyvinutá španělskou společností Conservación de Sustratos Celulósicos, Terrassa. Tuto technologii dále modifikovala německá společnost Preservation Academy Leipzig, která ji uvedla do provozu v roce 2003.

Protože s metodou CSC Book Saver i její německou modifikací nebyly v Národním archivu žádné praktické zkušenosti, byly v roce 2005 zaslány vzorky různých typů papírů a typických archivních dokumentů oběma společnostem s žádostí o jejich odkyselení. Na těchto vzorcích byl studován nejen vliv odkyselovacích technologií na fyzikálně-chemické vlastnosti papírové podložky, ale též jejich vliv na záznamové prostředky a celkový vzhled dokumentu. Získané výsledky byly srovnány se vzorky odkyselenými v roce 1997 technologií Bookkeeper provozovanou společností Archimascon v nizozemském Heerhugowaardu v rámci projektu „*Hromadné odkyselování papírových archiválií*“ .

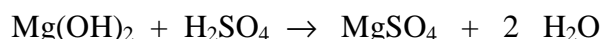
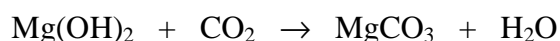
2. Popis technologií hromadného odkyselování

2.1 Bookkeeper

Metoda je kapalný proces využívající tři základní komponenty. Neutralizačním médiem jsou částice **oxidu hořečnatého**. Velikost mikročástek oxidu hořečnatého, které se ukládají na povrchu papírových vláken, je menší než 1 μm . Submikronové částičky oxidu mají plochu 170 - 180 m^2/g . Rozměr umožňuje snažší penetraci částiček MgO do papírových vláken, plocha způsobuje velkou povrchovou aktivitu a snadnější vznik elektrostatických sil vážící MgO na povrch papírových vláken. Částice oxidu hořečnatého jsou dispergovány v nosiči - **perfluoroheptanu**, jehož bod varu je 80 °C. Koncentrace oxidu hořečnatého v disperzi je 2,5 g/l. Aby byla disperze stabilní a byla znemožněna její koagulace (tvorba

větších shluků částic), je použita **polyoxyperfluoroalkanová kyselina**, povrchově aktivní sloučenina snižující povrchové napětí částic oxidu hořečnatého.

Mechanismus samotného odkyselování se skládá ze dvou na sebe navazujících chemických reakcí: první je tvorba alkalických solí a druhou je samotná neutralizace.^{2,3} První typ reakcí je vcelku dobře znám - oxid hořečnatý reaguje s vodou přítomnou v okolí za vzniku hydroxidu hořečnatého, který účinkem oxidu uhličitého konvertuje na uhličitan hořečnatý. Hydroxid hořečnatý i uhličitan hořečnatý jsou neutralizační agens :



Doposud však není přesně znám mechanismus neutralizace. V odkyseleném papíru při normálních okolních podmínkách (přítomnost kapilární vody) probíhá pravděpodobně transport kyselin k nerozpustným hořečnatým solím nebo migrace kyselého a alkalického roztoku. Tyto fyzikální procesy budou významně ovlivňovat samotné neutralizační reakce. Avšak tato hypotéza do dnešního dne není potvrzena.² Dále je nutné podotknout, že standardní metody sledování účinnosti neutralizace - měření pH výluhu a stanovení alkalické rezervy - vždy vyžadují přítomnost vody, proto výsledky měření pouze potvrzují přítomnost neutralizačních agens v papíru. Na druhé straně však reakce hydroxidu i uhličitanu hořečnatého mají určitou „vnitřní výhodu“ spočívající v uvolňování vody a oxidu uhličitého, které podporují kompletní neutralizaci na úkor ustavení rovnovážné směsi s nezreagovanými kyselinami. Podle výsledků testů výrobce zařízení je při 52 % relativní vlhkosti vzduchu konverse oxidu hořečnatého na hydroxid hořečnatý 100 % po 28 dnech.²

Zařízení Bookkeeper společnosti Archimascon je tvořeno dvěma reakčními válci (horizontální a vertikální), zásobníkem rozpouštědla, koncentrátem reakčního roztoku, vakuovou pumpou, odvodem a chlazením par, které se vracejí po zkapalnění zpět do okruhu. Provoz je uzavřený a neznečišťuje životní prostředí. Je řízen elektronicky.

Archivní a knihovní materiál je nutno před odkyselením třídit. Odkyselování křehkého papíru není vhodné vzhledem k riziku mechanického poškození. Knihy s nepoškozenými vazbami se upínají do speciálních stojanů a zasunují se do vertikální reakční komory. Do komory se vejde průměrně 16 knih, podle typu držáků a velikosti knih lze umístit i větší množství. Archivní aktový materiál se předem rozvrství do zvláštních kapes v koších a odkyseluje se v horizontální komoře. Do této komory je nutné umístit v koších i knihy

s poškozenými vazbami. Kapacita komory je 8 - 10 kg. Obě komory jsou zapojeny tak, že se naplňují odkyselovacím roztokem postupně. Po odkyselení v jedné komoře, které trvá přibližně 20-30 minut, se roztok přečerpá do druhé komory. Při odkyselování se osa vertikálního stojanu pomalu otáčí, aby se roztok dostal až ke hřbetu knih, u horizontálního reakčního válce je zajištěn pohyb košů vpřed a vzad. Výstupní otvor u komor je opatřen filtry, které zachycují případné nečistoty uvolňované z papíru. Po odčerpání roztoku z komory dochází k vysoušení materiálu. Páry nosné kapaliny jsou odsávané vakuovou pumpou, zkapalňovány a znovu vráceny do zásobníku. Fáze sušení probíhá asi 90 minut, pak se komory mohou otevřít.

2.2 Conservación de Sustratos Cellulósicos (CSC) Book Saver^{4,5}

Neutralizačním mediem této technologie je uhličitán di-n-propanolátu hořečnatého rozpuštěný v n-propanolu, jako nosič byl zvolen fluorovaný uhlovodík 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropan 1,1,1,2,3,3,3 (HFC 227). Vyvinutý odkyselovací prostředek se používá nejen pro hromadné odkyselování, ale i pro individuální odkyselování a dodává se jako sprej.

Uhličitán di-n-propanolátu hořečnatého je rozpustný v bezvodém n-propanolu a roztok obsahuje přibližně 32% uhličitánu a 68% propanolu. Odkyselovací lázeň je složena z 1,06 kg uhličitánu di-n-propanolátu hořečnatého, 2,25 kg n-propanolu a 190 kg HFC 227

Uhličitán reaguje s přítomnými organickými i anorganickými kyselinami za vzniku hořečnatých solí, reakcí se uvolňuje propanol a oxid uhličitý. Neutralizační činidlo dále reaguje s vlhkostí v papíru a vytváří alkalickou rezervu ve formě zásaditého uhličitánu hořečnatého $[MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5 H_2O]$.

Samotné odkyselovací zařízení se skládá ze dvou zásobníků - 20 litrového zásobníku odkyselovacího činidla a 284 litrového zásobníku pro fluorovaný uhlovodík HFC 227. Vlastní odkyselování probíhá v reakční komoře při laboratorní teplotě a tlaku 3,9 bar (za těchto podmínek je HFC 227 v kapalně fázi). Po neutralizaci je nosič regenerován destilací zbytkového roztoku a odveden zpět do zásobníku. Zařízení pro hromadné odkyselování je mobilní a nezatěžuje životní prostředí. Před ošetřením je však nutné třídění materiálu. Jednak je třeba respektovat rozměry komory, nelze ošetřit mikrobiologicky poškozený archivní materiál, nedoporučuje se též odkyselovat křehký papír a dokumenty s novodobými inkousty a razítky, které jsou rozpustné v polárních rozpouštědlech.

Samotný odkyselovací proces se skládá ze tří etap – předsušení odkyselovaného materiálu v proudu teplého vzduchu, impregnace odkyselovacím roztokem a odčerpání

odkyselovacího činidla a jeho recyklace. Materiál je v komoře umístěn na roštech, kde zůstává po celou dobu probíhajícího cyklu.

2.3 Preservation Academy Leipzig (PAL) Book Saver^{6,7}

Společnost Preservation Academy Lipsko modifikovala španělskou technologii CSC Book Saver a významně touto modifikací snížila nežádoucí efekty technologie, především „krvácení“ některých novodobých inkoustů.

Dokumenty před zásahem nejsou předsušovány, místo toho jsou zmraženy na -20°C . To činí metodu použitelnou i pro materiál citlivý na změny teploty jako například pergamen nebo useň, navíc imobilizuje rozpustné inkousty a barvy. Odkyselovací roztok nemusí být zkapařňován vysokým tlakem, odpadá také následná rekondicionace odkyselených dokumentů po ukončení procesu. Archivní dokumenty jsou umístěny do reaktoru, reaktor je evakuován a naplněn roztokem uhličitanu di-n-propanolátu hořečnatého, který je rozpuštěný v 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropan (HFC 227). Po 15 minutách se roztok nechá odtékat (asi 45 min), materiál je vyjmut a ponechán volně, aby se odvětral nepříjemný zápach. Celý proces netrvá déle než 1 den, vlastních cyklů probíhá až 20 denně. Firma používá dva reaktory s kapacitou 50 kg. Odkyselovací roztok je možné až 67krát regenerovat.

I zde je třeba provádět selekci. Citlivý materiál s rozpustnými barvami a podobně je odkyselován individuálně tímtež roztokem, ale ve spreji. Sušení následuje bezprostředně po aplikaci roztoku.

3. Experimentální část

3.1 Příprava vzorku

Pro detailní studium vlivu odkyselovacích metod Bookkeeper a CSC Book Saver na fyzikálně-chemické vlastnosti archiválií byly použity následující vzorky:

W - chromatografický papír Whatman 1 – složení: 100 % chemická buničina

V - kniha z roku 1942 – složení :10 % dřevoviny + 90 % sulfitové buničiny

L - kniha z roku 1913 – složení: 70 % dřevoviny + 30 % sulfitové buničiny

M - kniha z roku 1974 – složení: 40 % dřevoviny + 60 % sulfitové buničiny

Knihy byly rozříznuty na dvě půlky, z nichž jedna polovina z každého bloku sloužila jako standard a druhá byla odkyselena. Při testování vlivu metod na mechanické vlastnosti papíru, byla každá vlastnost zkoušena na stejných (sobě odpovídajících) listech ze standardní

a odkyselené poloviny. Každá vlastnost se zkoušela na krajních i vnitřních listech bloku, ve směru podél i napříč ke směru výroby papíru.

3.2 Umělé stárnutí

Vzorky byly stárnuty dle ISO 5630/3–1981: Stárnutí ve vlhké atmosféře při 80 °C a 65% relativní vlhkosti v klimatizační komoře (Sanyo Gallenkamp PLC, Velká Británie) po dobu 24 dnů a dle ISO 5630/1-1981: Stárnutí v suché atmosféře v komoře (Sanyo Gallenkamp OMT OVEN, Velká Británie) při 105°C po dobu 12 dnů.

3.3 Stanovení odolnosti v přehýbání

Odolnost v přehýbání v příčném i podélném směru byla stanovena dle ČSN 50 0305 na zkušebním přístroji podle Schoppera (VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig, Německo) při minimálním a maximálním tahu pružin 3,04 – 3,97 N.

3.4 Stanovení tržného zatížení, tržné délky a tažnosti

Tržné zatížení, tažnost a tržná délka byly stanoveny na přístroji Alvetron TH1 (výrobce Lorentzen & Wettre, Švédsko) podle ČSN EN ISO 1924 – 2, Papír a lepenka. Stanovení tahových vlastností. Vzdálenost klem byla $100 \pm 0,1$ mm.

Vzorky určené pro stanovení mechanických vlastností byly před měřením kondicionovány dle ISO 187 při 23°C a 50% relativní vlhkosti po dobu 24 hodin. Mechanické vlastnosti vzorků byly měřeny v podélném i příčném směru.

Výsledky měření mechanických vlastností byly statisticky zpracovány. Byl vypočten aritmetický průměr, směrodatná odchylka a interval spolehlivosti při hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

3.5 Sledování změn optických vlastností

Celková barevná diference ΔE stárnutých a nestárnutých vzorků byla stanovena přenosným spektrofotometrem CM – 2600d, (Minolta, Japonsko). U uměle stárnutých a nestárnutých vzorků byly měřeny jasová odchylka ΔL^* a Δa^* , Δb^* znázorňující rozdíly pozic v kolorimetrickém diagramu CIEL*a*b* a byla vypočtena celková barevná diference.

Podmínky měření byly následující: úhel pozorovatele 10°, osvětlovací zdroj D65 (teplota chromatičnosti 6504 K), průměr měřené plochy 8 mm.

3.6 Stanovení pH

Hodnoty pH byly stanoveny metodou studeného extraktu podle ČSN ISO 6588 na přístroji PerpHecT–metru, model 370 za použití výluhové kombinované elektrody PerpHec Ross 8272 BN (ATI ORION, USA).

3.7 Stanovení alkalické rezervy

Alkalická rezerva byla stanovena dle ČSN ISO 10716 nepřímou metodou zpětné titrace přebytku 0,1 M kyseliny chlorovodíkové 0,1M roztokem hydroxidu sodného na methylčerveně jako indikátor.

3.8 Měření distribuce hořčíku v ploše papíru

Pro studium distribuce alkalické rezervy v ploše jednotlivého odkyseleného listu papíru byla použita prvková mapa hořečnatých iontů, která byla stanovena pomocí energodisperzního rentgenfluorescenčního spektrometru EAGLE III μ Probe - RTG lampa s Rh anodou, Si(Li) detektor s plochou 30 mm², polykapilární čočka 50 μ m (Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Německo).

Z odkyseleného listu byly na krajích a uprostřed vystřiženy vzorky o velikosti asi 25x20 mm. Snímaná plocha byla přibližně 19x15 mm a byla měřena spektra ze 64 bodů o průměru 0,05 mm v každém z 50 řádků, každý bod byl za vakua ozařován po dobu 1 s při rozlišení asi 140 eV. Pro zpracování prvkových map byl použit firemní SW.

3.9 Vizuální hodnocení odkyselených archivních dokumentů

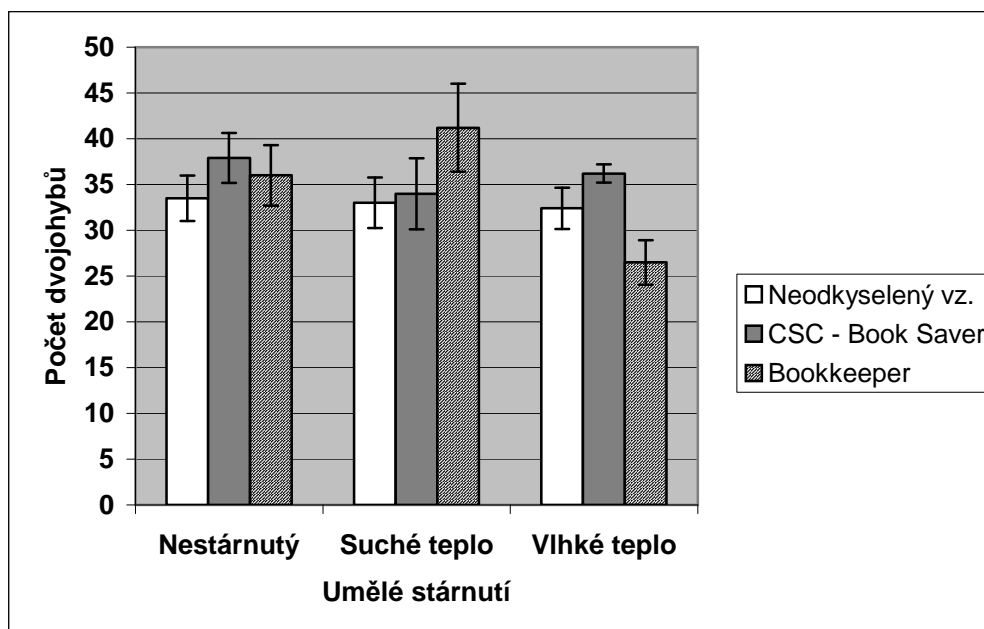
Pro vizuální hodnocení vlivu testovaných technologií hromadného odkyselování Bookkeeper, CSC Book Saver a PAL Book Saver na celkový vzhled odkyseleného dokumentu a především na novodobé záznamové prostředky byly jednotlivým společnostem zaslány k odkyselení vzorky typických archivních dokumentů, tj. různé druhy papírů (ruční, strojový, průklepový, novinový...) s různými typy záznamových prostředků (inkousty a razítka na basi arylmetanových barviv a azobarviv, pásy do psacích strojů, tisk ...).

4. Výsledky a diskuse

4.1 Mechanické vlastnosti

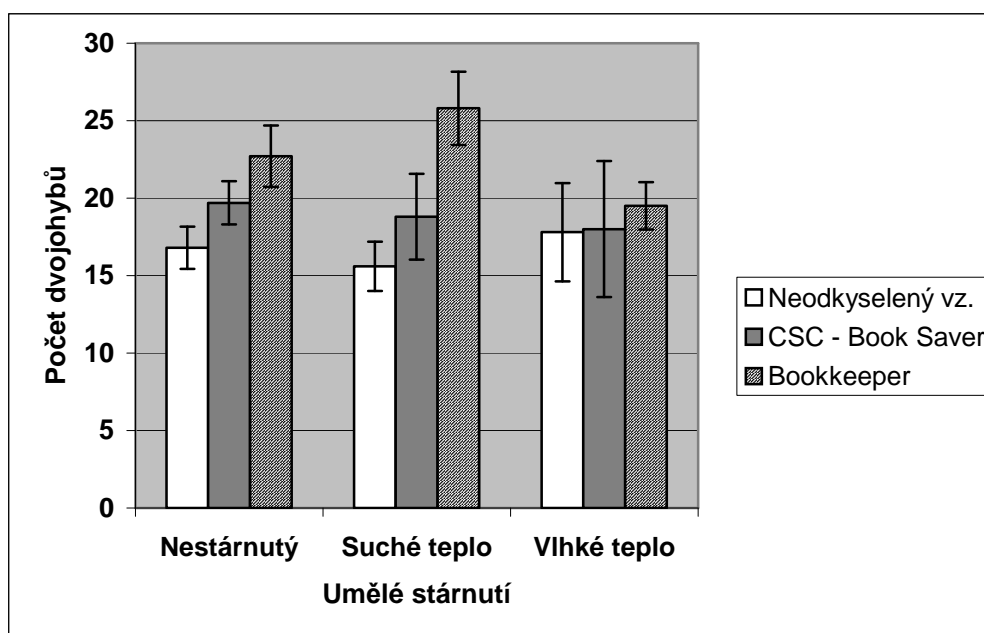
4.1.1 Odolnost v přehýbání

Vliv odkyselení technologiemi CSC Book Saver a Bookkeeper na odolnost v přehýbání chromatografického papíru Whatman 1 a vliv umělého stárnutí jsou patrné z obr. 1 a 2. Odkyselení prakticky neovlivňuje odolnost v přehýbání v podélném směru, v příčném směru je statisticky významný vzrůst odolnosti v přehýbání vzorku odkyseleného jak technologií Bookkeeper, tak i CSC Book Saver – v tomto směru se výrazněji projevuje vznik nových intermolekulárních příčných vazeb (pravděpodobně reakce hořčnatého iontu s přítomnými karboxylovými skupinami).



Obr.1 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na odolnost v přehýbání papíru Whatman v podélném směru

Umělým stárnutím vlhkým teplem dochází k výraznému statisticky významnému poklesu odolnosti v přehýbání v podélném směru výroby vzorku odkyseleného technologií Bookkeeper, v příčném směru se tento pokles neprojevuje, naopak po umělém stárnutí suchým teplem odolnost v přehýbání dále vzrůstá (obr.2)

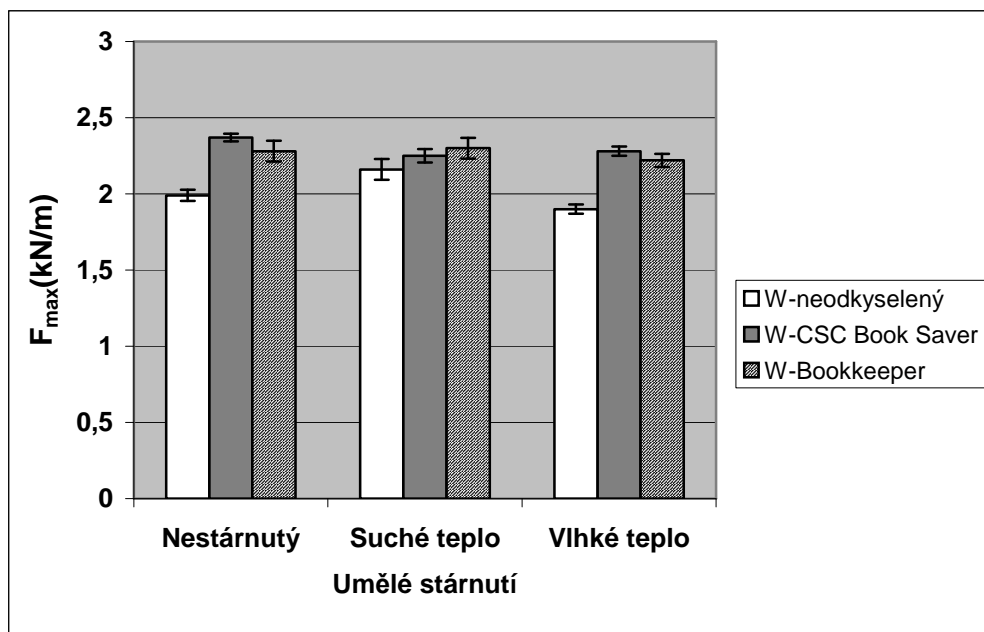


Obr.2 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na odolnost v přehýbání papíru Whatman v příčném směru

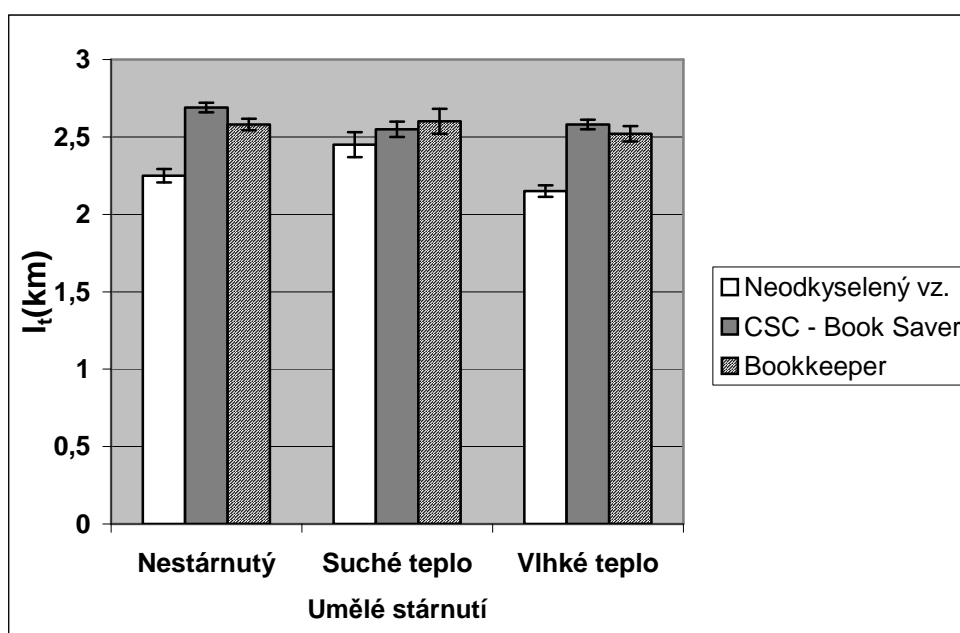
4.1.2 Tržné zatížení a tržná délka

Tržné zatížení a tržná délka odkyselených a uměle stárnutých vzorků v obou směrech výroby jsou uvedeny v histogramech na obr. 3 – 6. Z grafů je zřejmé, že odkyselením oběma technologiemi dochází v obou směrech k statisticky významnému zvýšení jak tržného zatížení tak i tržné délky. Tyto tahové vlastnosti jsou dány pevností jednotlivých vláken a pevností mezivlákněných vazeb. Za předpokladu, že pevnost vláken se nemění (první člen Pageho rovnice), jsou za celkové zvýšení pevnosti v tahu pravděpodobně odpovědné nově vzniklé příčné vazby (druhý člen Pageho rovnice).

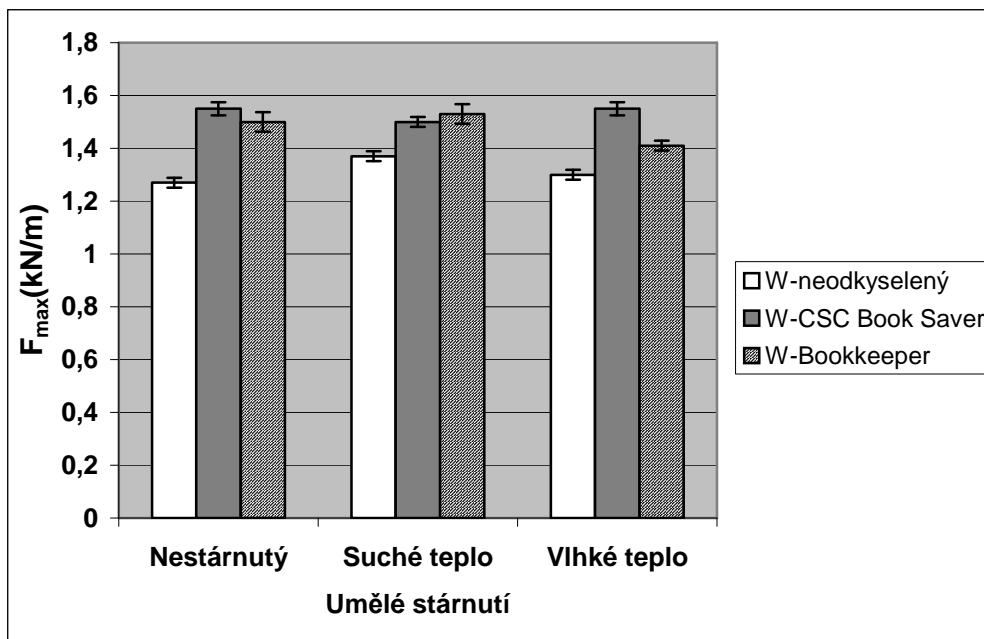
Po umělém stárnutí suchým i vlhkým teplem si vzorky odkyselené jak technologií CSC Book Saver tak Bookkeeper zachovávají vyšší pevnost v tahu než vzorky neodkyselené, což potvrzuje celkový pozitivní vliv neutralizace.



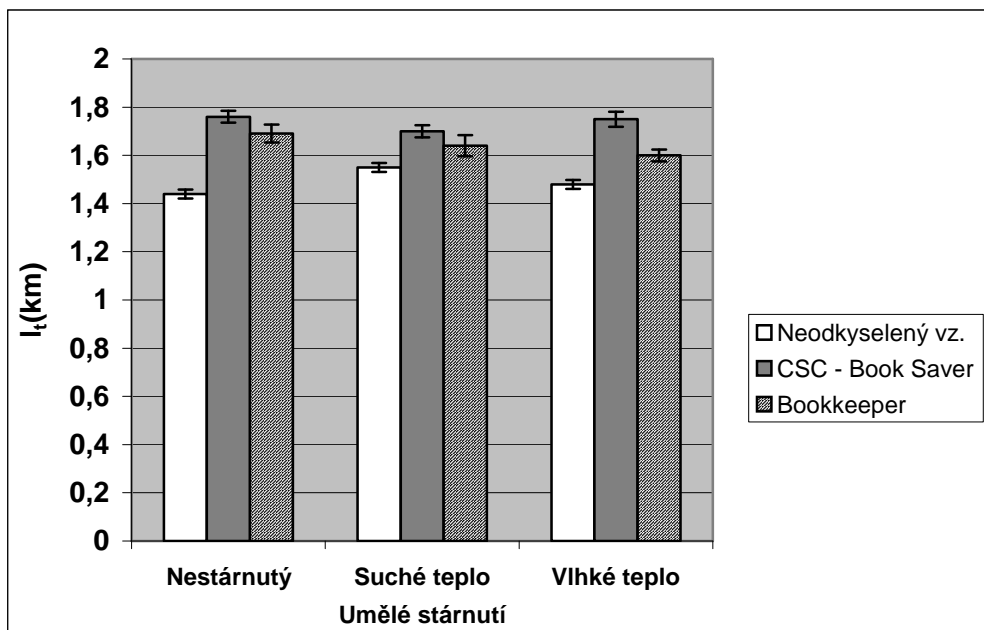
Obr.3 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na tržné zatížení (kN/m) papíru Whatman v podélném směru



Obr.4 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na tržnou délku (km) papíru Whatman 1 v podélném směru



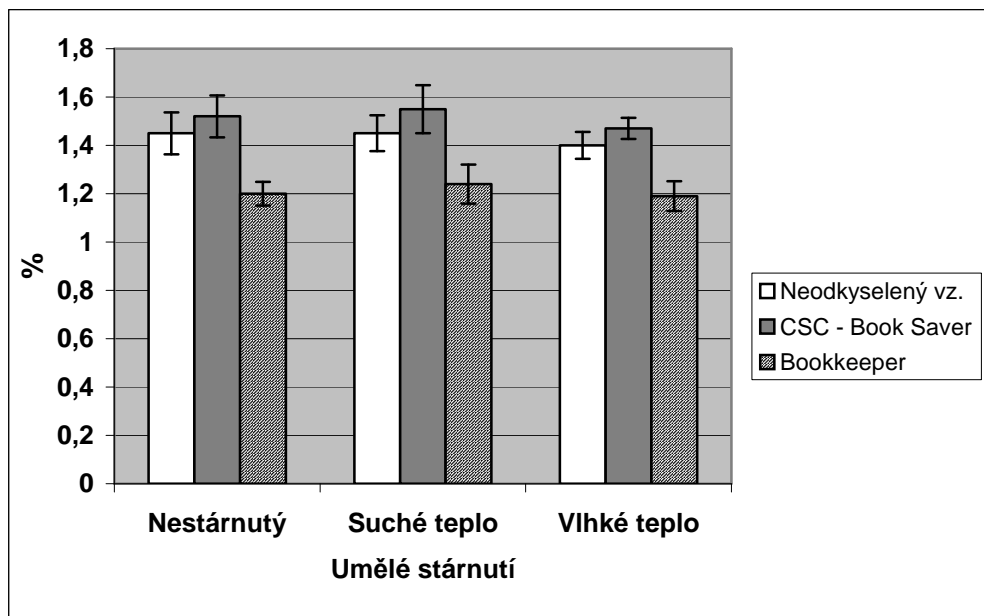
Obr.5 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na tržné zatížení (kN/m) papíru Whatman v příčném směru



Obr.6 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na tržnou délku (km) papíru Whatman 1 v příčném směru

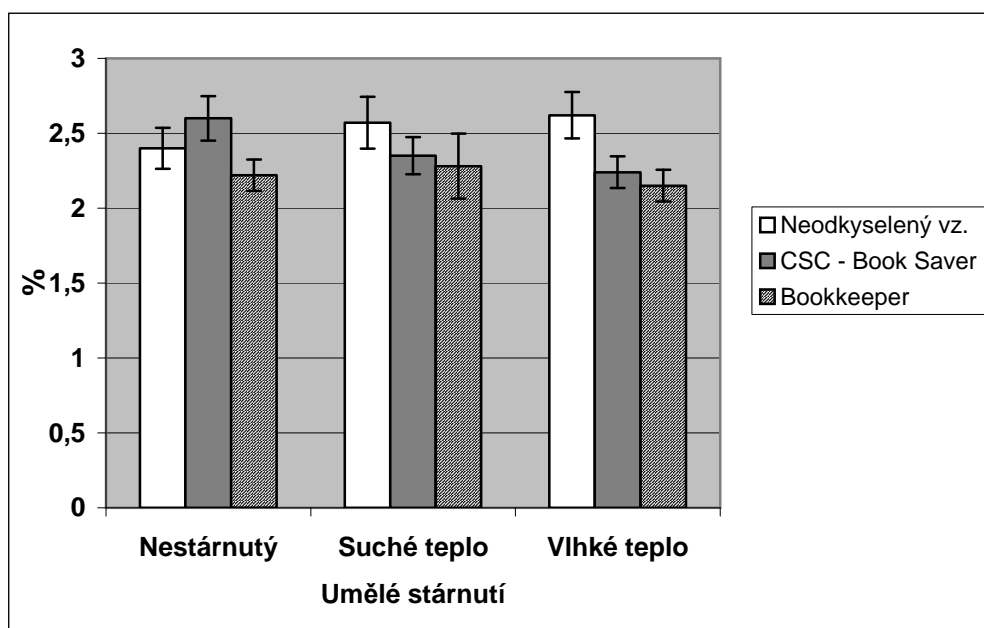
4.1.3 Tažnost

Tažnost vzorků odkyselených technologií Bookkeeper v obou směrech výroby klesá a v podélném směru je tento pokles statisticky významný (obr.7). Pokles tažnosti může souviset s velikostí distribuovaných částic oxidu hořečnatého mezi vlákna papíru. Po umělém stárnutí suchým i vlhkým teplem se tento pokles již prakticky nemění.



Obr.7 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na tažnost (%) papíru Whatman v podélném směru

V příčném směru výroby se tažnost odkyselených vzorků významně snižuje pouze po umělém stárnutí vlhkým teplem (obr. 8).

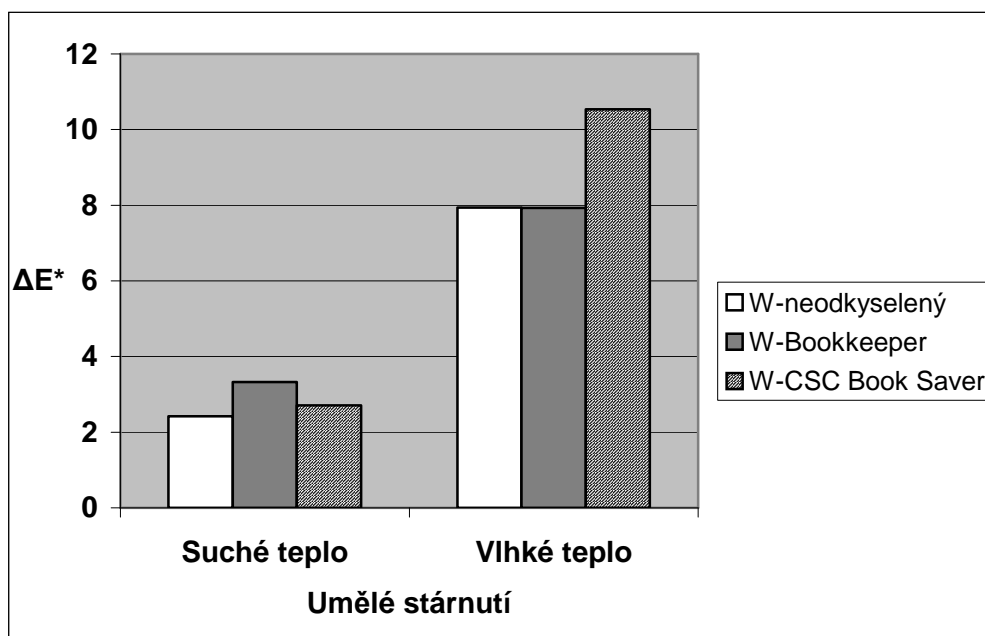


Obr.8 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na tažnost (%) papíru Whatman v příčném směru

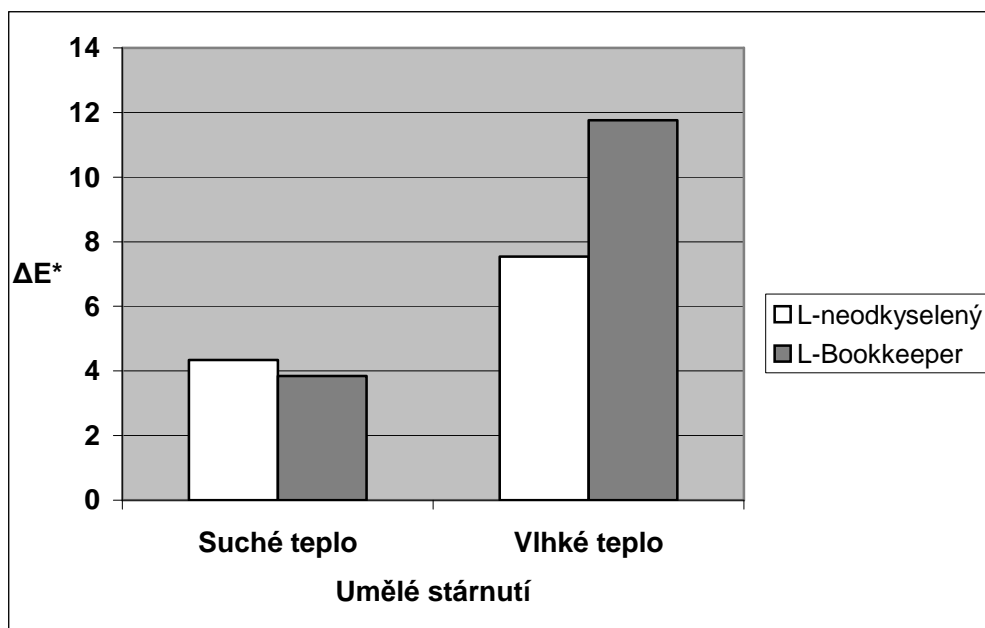
4.2 Optické vlastnosti – celková barevná diference ΔE^*

Samotným odkyselením se celková barevná diference papírů zvyšuje pouze minimálně: Whatman odkyselený technologií CSC Book Saver - $\Delta E^* = 1,21$ a Bookkeeper - $\Delta E^* = 0,81$, kniha z roku 1913 odkyselená technologií Bookkeeper - $\Delta E^* = 2,62$, kniha 1974 odkyselená technologií CSC Book Saver - $\Delta E^* = 0,7$ a kniha 1942 odkyselená technologií CSC Book Saver - $\Delta E^* = 3,46$.

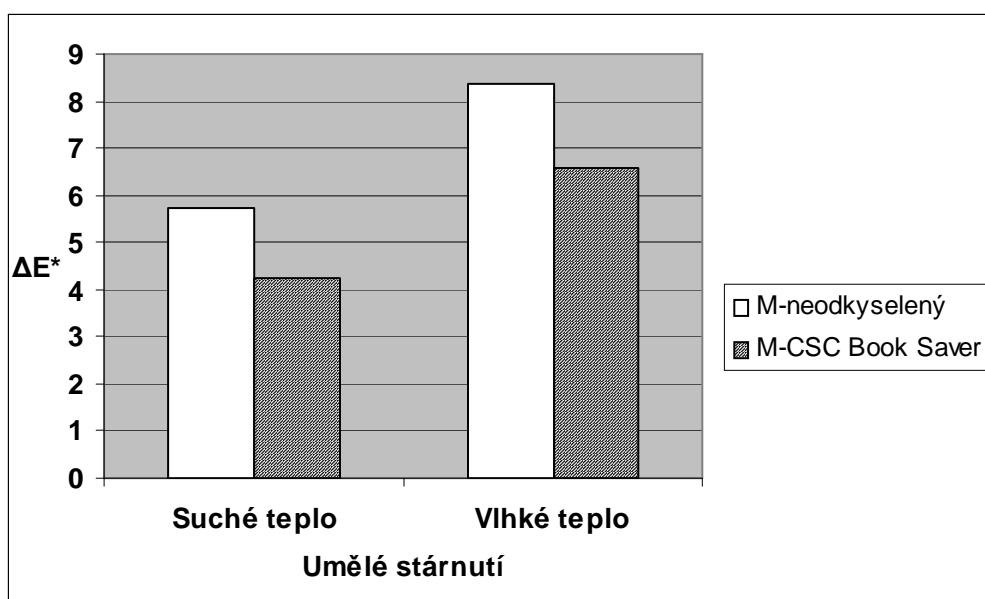
Na obr. 9 až obr.12 jsou uvedeny výsledky kolorimetrických měření a výpočtu celkové barevné diference ΔE^* odkyselených a uměle stárnutých papírů o různém vlákninovém složení.



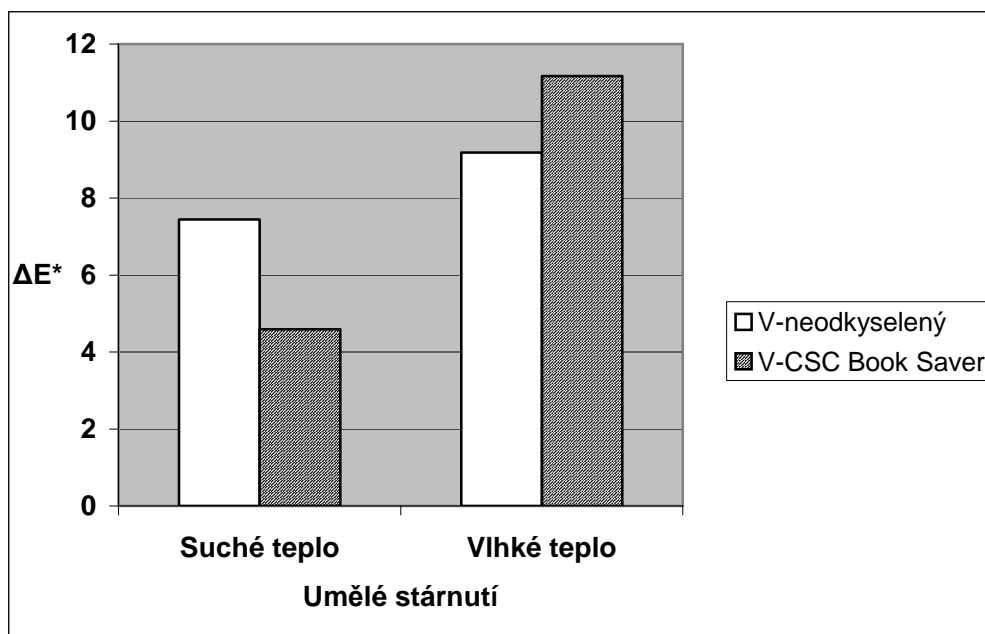
Obr.9 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na celkovou barevnou diferenci (ΔE) papíru Whatman 1



Obr.10 Vliv odkyselení metodou Bookkeeper a umělého stárnutí na celkovou barevnou diferenci (ΔE) papíru knihy z roku 1913 (70 % dřevovina + 30 % sulfitová buničina)



Obr.11 Vliv odkyselení metodou CSC Book Saver a umělého stárnutí na celkovou barevnou diferenci (ΔE) papíru knihy z roku 1974 (40 % dřevovina + 60 % sulfitová buničina)

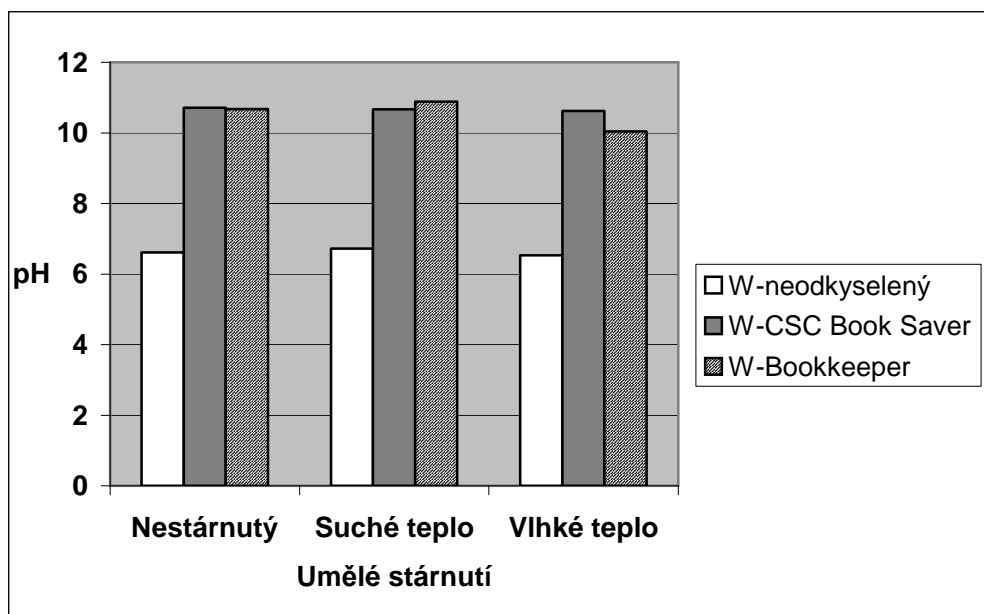


Obr.12 Vliv odkyselení metodou CSC Book Saver a umělého stárnutí na celkovou barevnou diferenci (ΔE) papíru knihy z roku 1942 (10 % dřevovina + 90 % sulfitová buničina)

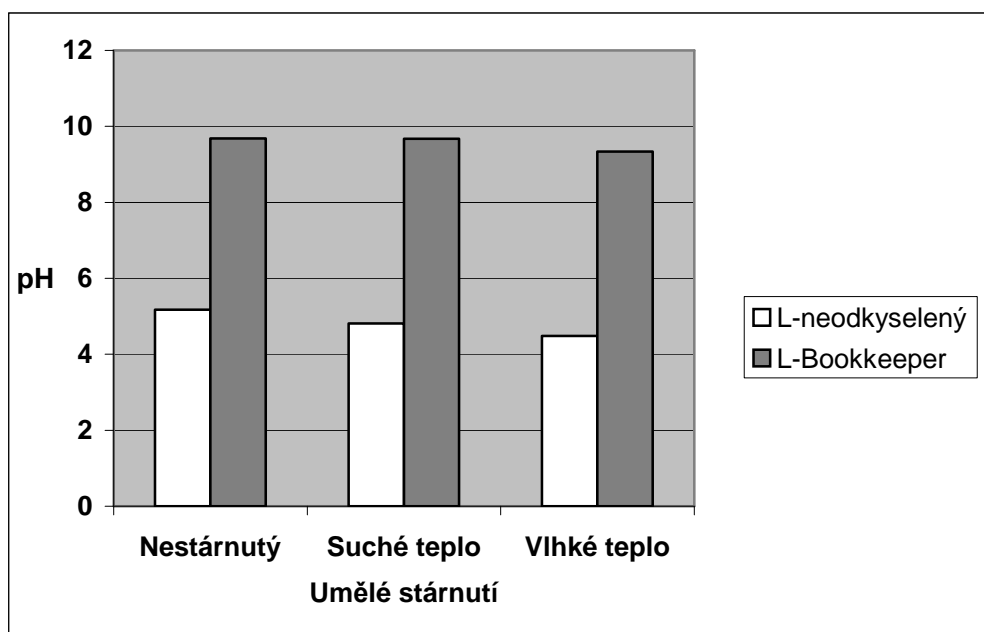
Z uvedených histogramů vyplývá, že vzorky po umělém stárnutí vlhkým teplem vykazují obecně vyšší celkovou barevnou diferenci než vzorky stárnuté suchým teplem a vliv odkyselení není zcela jednoznačný. Pouze v případě papíru knihy z roku 1913 odkyselené technologií Bookkeeper a uměle stárnuté vlhkým teplem se barevná diference oproti neodkyselenému vzorku významněji zvýšila, především díky poklesu světlosti (L^*) a posunu souřadnice b^* po chromatické ose do žluté oblasti. Papír této knihy se skládá ze 70 % dřevoviny, proto lze toto zvýšení ΔE^* vysvětlit vznikem barevných organokovových komplexů mezi hořčnatým iontem a hydroxylovými skupinami ligninu, flavonoidů nebo katechinu⁸.

4.3 pH studeného extraktu a alkalická rezerva

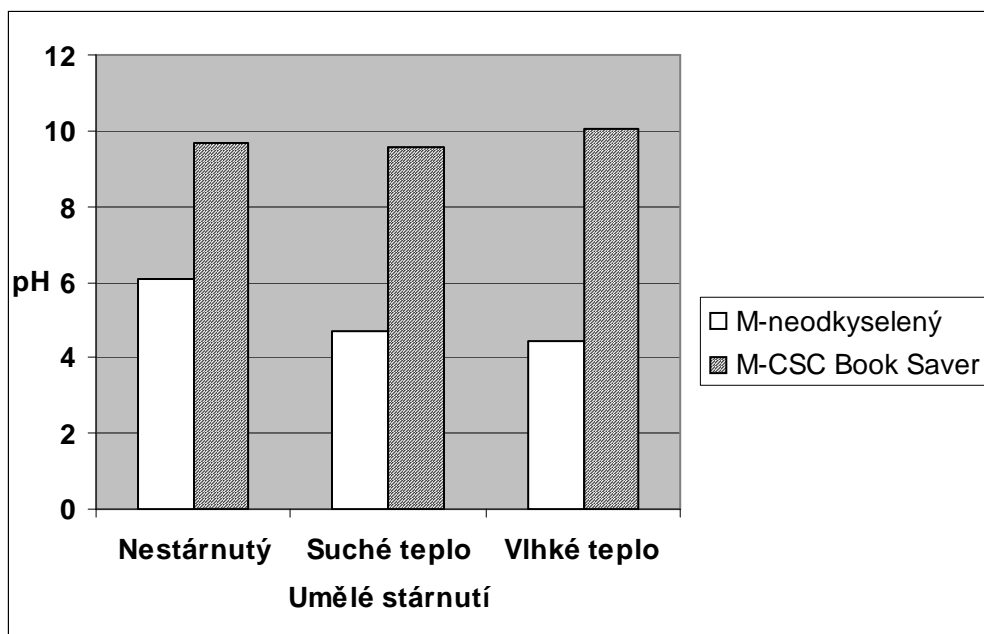
Obě studované odkyselovací technologie zvyšují pH studeného extraktu papíru na hodnoty okolo pH 10 a umělým stárnutím se pH odkyselených papírů významně nemění. (obr.13 až 16).



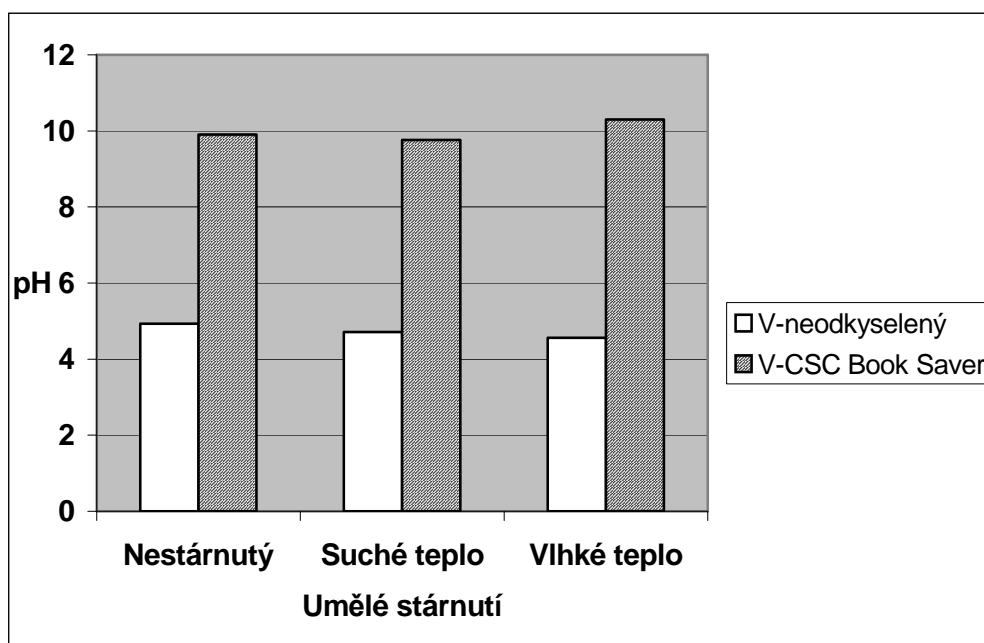
Obr.13 Vliv odkyselení metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělého stárnutí na pH studeného extraktu papíru Whatman 1



Obr.14 Vliv odkyselení metodou Bookkeeper a umělého stárnutí na pH studeného extraktu papíru knihy z roku 1913

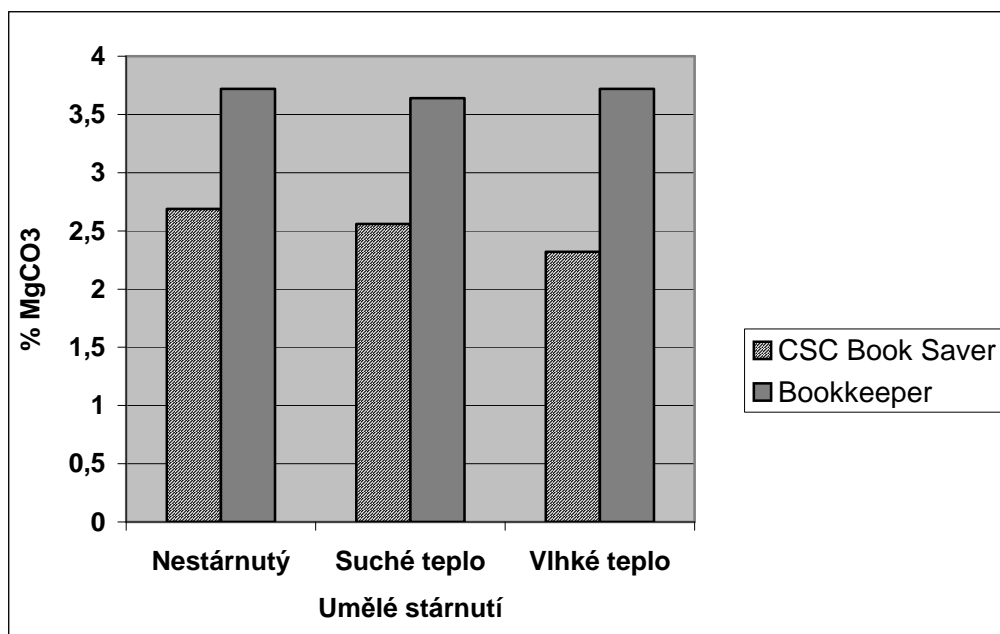


Obr.15 Vliv odkyselení metodou CSC Book Saver a umělého stárnutí na pH studeného extraktu papíru knihy z roku 1974



Obr.16 Vliv odkyselení metodou CSC Book Saver a umělého stárnutí na pH studeného extraktu papíru knihy z roku 1942

Po odkyselení metodou CSC Book Saver dosahuje alkalická reserva v neklíženém chromatografickém papíru Whatman hodnot 2,69 % $MgCO_3$ a Bookkeeper dokonce 3,72. Umělým stárnutím se alkalická reserva ve vzorcích prakticky nemění.

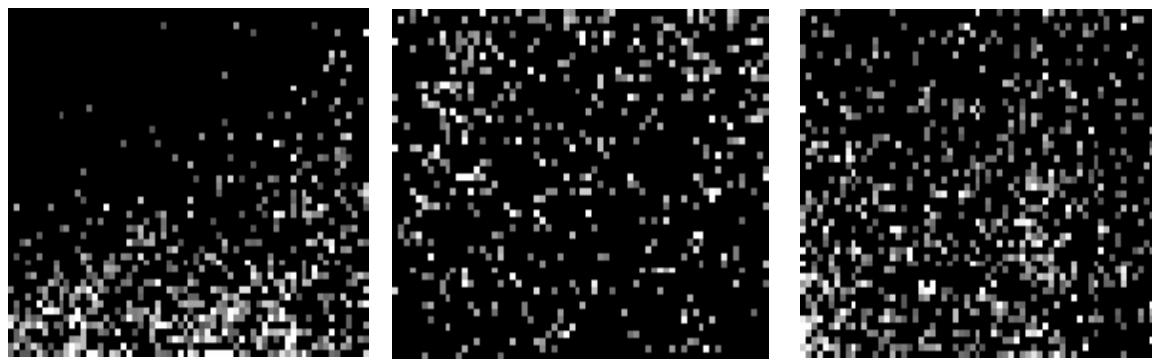


Obr.17 Alkalická rezerva (% MgCO₃) papíru Whatman 1 po odkyseleného metodami CSC Book Saver a Bookkeeper a umělém stárnutí

U knihy z roku 1942 odkyselené technologií CSC Book Saver byla stanovena alkalická rezerva 2,2 % MgCO₃, která se po umělém stárnutí suchým teplem snížila na hodnotu 1,95 % MgCO₃ a po stárnutí vlhkým teplem na 1,51 % MgCO₃. Stejná technologie vnesla do knihy z roku 1974 alkalickou rezervu 1,94 % MgCO₃ a po umělém stárnutí se tato alkalická rezerva snížila na akceptovatelné hodnoty 1,55 % MgCO₃ (suché teplo) a 1,65 % MgCO₃ (vlhké teplo). Obdobných hodnot alkalické rezervy bylo dosaženo u knihy z roku 1913 odkyselené technologií Bookkeeper (1,81 % MgCO₃ po neutralizaci, 1,47 % MgCO₃ po stárnutí suchým teplem a 1,49 % MgCO₃ po stárnutí vlhkým teplem).

4.4. Měření distribuce hořčíku v papíru

Distribuce hořečnatých iontů v listu papíru na začátku, ve středu a na konci knihy odkyselené technologií Bookkeeper a CSC Book Saver jsou uvedeny na obr. 18 a obr. 19 (bílý čtvereček značí přítomnost iontu Mg^{2+} a tudíž i přítomnost uhličitanu hořečnatého v měřeném místě). Z obou obrázků je patrné, že distribuce alkalické rezervy jak v rámci jednotlivých listů, tak v průřezu knihy není příliš homogenní (obr. 18 – začátek knihy, obr. 19 – střed knihy).



Začátek knihy

Střed knihy

Konec knihy

Obr.18 Distribuce hořčíku v knize z roku 1913 odkyselené metodou Bookkeeper

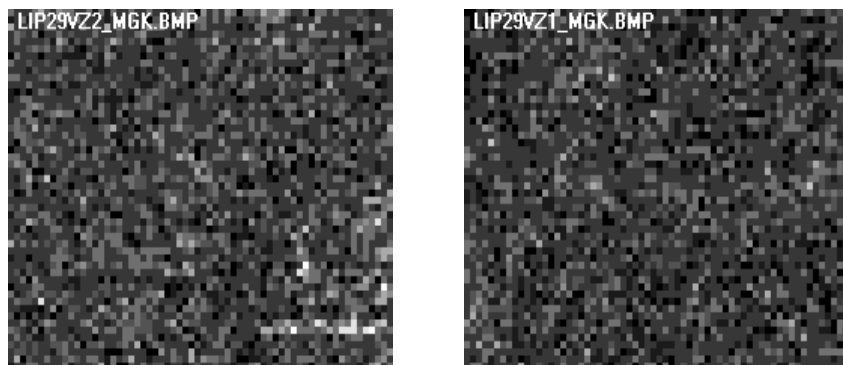


Začátek knihy

Střed knihy

Obr.19 Distribuce hořčíku v knize z roku 1974 odkyselená metodou CSC Book Saver

Technologie PAL Book Saver dosahuje značně rovnoměrnější distribuci alkalické rezervy, jak je patrné z obr. 20.



Střed odkyseleného dokumentu Pravý okraj odkyseleného dokumentu

Obr.20 Dokument z roku 1919 odkyselený metodou PAL Book Saver

4.5 Vizuální hodnocení odkyselených archivních dokumentů

Technologie hromadného odkyselení Bookkeeper díky použitému perfluoroheptanu - jako nosiči částeczek oxidu hořečnatého - nezpůsobuje rozpíjení novodobých inkoustů a razítek (Obr. 1 a 2 – obrazová příloha). Pouze na povrchu odkyselených objektů zůstává slabá bílá vrstvička oxidu hořečnatého.

Technologie CSC Book Saver způsobuje nežádoucí rozpíjení všech záznamů zhotovených inkoustovou tužkou, strojopisů s použitím modrých pásek a modrých razítek (Obr. 4,5 a 6 – obrazová příloha). Společnost Conservación de Sustratos Cellulósicos Barcelona na tento problém a tudíž i nutnost selekce dokumentů před samotným odkyselováním sama upozorňuje.⁹

Ve srovnání s technologií CSC Book Saver modifikovaná technologie PAL Book Saver způsobila rozpítí pouze jednoho zaslaného archivního dokumentu, který byl napsán psacím strojem s použitím modré pásky (Obr.8 – obrazová příloha).

5. Závěr

Po odkyselení metodami Bookkeeper[®] a CSC Book Saver[®] se pH studeného extraktu vzorků zvýšilo na hodnoty kolem pH 10, což je nutné považovat za příliš vysoké a nebezpečné především pro dlouhodobou stabilitu arylmetanových inkoustů a razítek. Pro srovnání bylo dodatečně měřeno pH povrchu odkyselených archivních dokumentů metodou PAL Book Saver[®] a pH z 4 - 4,5 vzrostlo na hodnoty kolem 8 (výjimečně 9,5). Dosažená

alkalická reserva je sice dostatečná, avšak její distribuce – především u vzorků odkyselených metodami Bookkeeper[®] a CSC Book Saver[®] není zcela homogenní.

Odkyselováním se mechanické vlastnosti studovaného chromatografického papíru Whatman mírně zvyšují (především pevnost v tahu), výjimku tvoří pouze významné snížení tažnosti po odkyselení částicemi oxidu hořečnatého.

Neutralizace metodami Bookkeeper[®], CSC Book Saver[®] a PAL Book Saver[®] nezpůsobuje výraznější barevné změny papírů, avšak budou-li odkyselené vzorky uloženy v prostředí s vyšší relativní vlhkostí, lze očekávat – zvláště u papírů s vyšším obsahem dřevoviny - významnější barevné změny (žloutnutí).

Po testech a hodnocení případného negativního vlivu studovaných metod na novodobé záznamové prostředky, lze konstatovat, že pouze metoda Bookkeeper[®] nerozpíjí novodobé arylmetanové inkousty, razítka a záznamy pořízené psacím strojem. Metoda CSC Book Saver[®] vyžaduje selekci u řady odkyselovaných archivních dokumentů a technologie PAL Book Saver[®] rozpíjí modré strojopisné záznamy.

U metody Bookkeeper[®] zatím existují vážné pochybnosti o hloubce penetrace částic MgO do struktury papíru (především hlazených a povrchově upravovaných) a tím i o účinnosti neutralizace všech přítomných kyselin. Tato problematika by měla být předmětem dalšího zkoumání a studia.

Závěrem je nutné zdůraznit, že žádná „ideální“ metoda hromadného odkyselování, která by splňovala požadavky definované Sparksem¹⁰, neexistuje a pravděpodobně ani existovat nebude. Proto – pokud se archivy nebo knihovny vůbec rozhodnou pro hromadné odkyselování - budou se muset smířit s kompromisem. Metody Bookkeeper[®] a PAL Book Saver[®] takový kompromis přijatelný pro archivy představují.

6. Použitá literatura

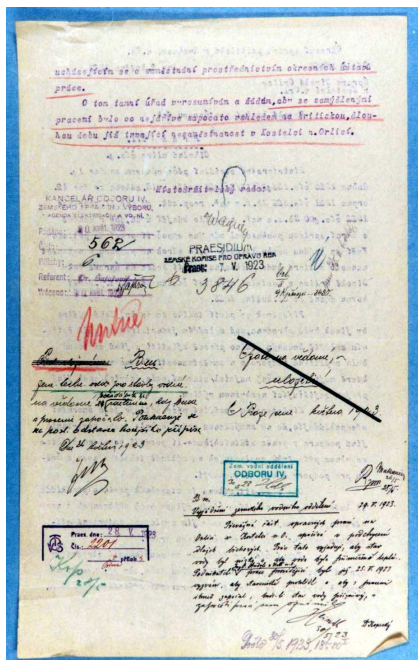
1. Hromadné odkyselování papírových archiválií. Závěrečná zpráva grantového úkolu. Státní ústřední archiv v Praze. Praha 2000.
2. WHITMORE, P.M. Evaluation of the Bookkeeper Process Chemistry. *In An Evaluation of the Bookkeeper Mass Deacidification Process (S.M.Melnick, Ed.)*, Preservation Directorate, Library of Congress, Washington 1994, p. 13.
3. PORCK, H.J. *Mass Deacidification*. An Update of Possibilities and Limitations. European Commission on Preservation and Access, Amsterdam, Commission on Preservation and Access, Washington 1996.
4. GUERRA, R.A., LAFLIN J.A. *Combined deacidification and biocide mass treatment for library and archive materials: new prospects*. The CSC Book Saver process. Udine 2001.
5. DUPONT, A.L., BHARTEZ, J., JEROSCH, H. and LAVÉDRINE, B. *Testing CSC Book Saver® a Commercial Deacidification Spray*. *Restaurator*, 2002, vol. 23, no.1 , p.39.
6. BARTL, B., ĎUROVIČ, M. Cestovní zpráva ze služební cesty do Lipska. Národní archiv. Praha 2006.
7. BECKER, E. *The CSC BookSaver® Process* - soukromé sdělení. Lipsko 2006.
8. ĎUROVIČ, M. a ZELINGER, J. *Chemical Processes in the Bleaching of Paper in Library and Archival Collections*. *Restaurator*, 1993, vol. 14, no.2 , p.78.
9. *CSC Book Saver preliminary evaluation of the samples received from the Prague's archives*. Report of Conservación de Sustratos Cellulósicos. Barcelona 2005.
10. SPARKS, P.G. *Technical considerations in choosing mass deacidification processes*. The Commission on Preservation and Access. Washington 1990.

Poděkování

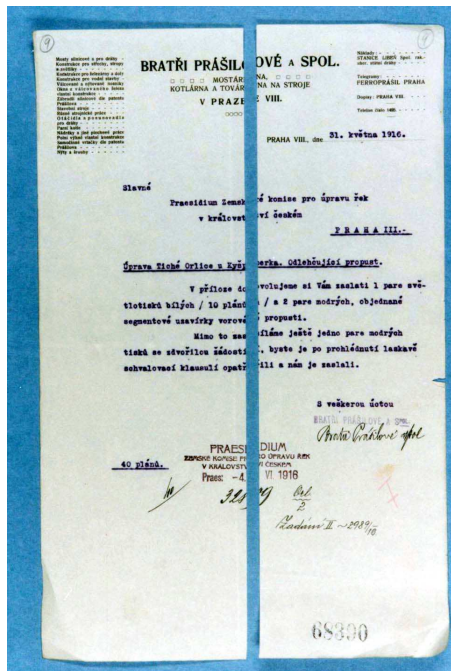
Autoři příspěvku by rádi touto cestou poděkovali Doc. ing. Jiří Karhanovi, CSc. z České národní banky za rentgnefluorescenční stanovení prvkových map odkyselených vzorků.

Obrazová příloha k článku Hromadné odkyselování v archívech- srovnání metod Bookkeeper a CSC BookSaver

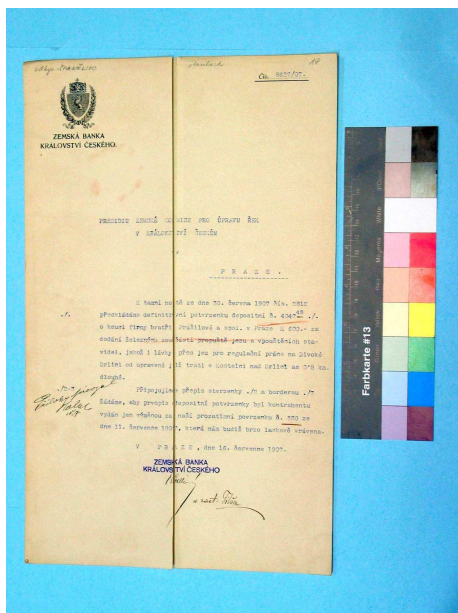
Vizuální hodnocení odkyselených vzorků archiválií technologiemi Bookkeeper®, CSC Book Saver® a PAL Book Saver®



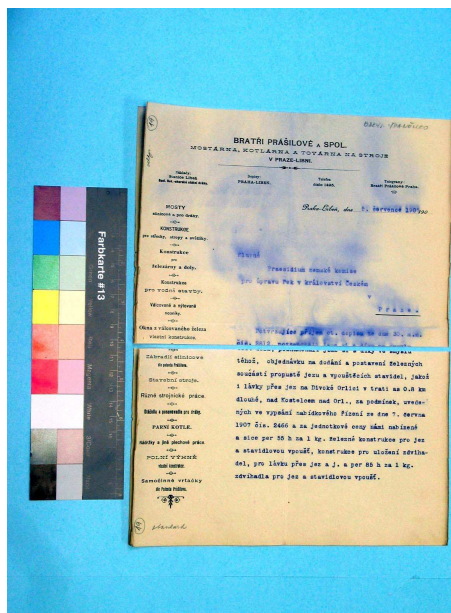
Obr. 1 Odkyseleno technologií Bookkeeper®



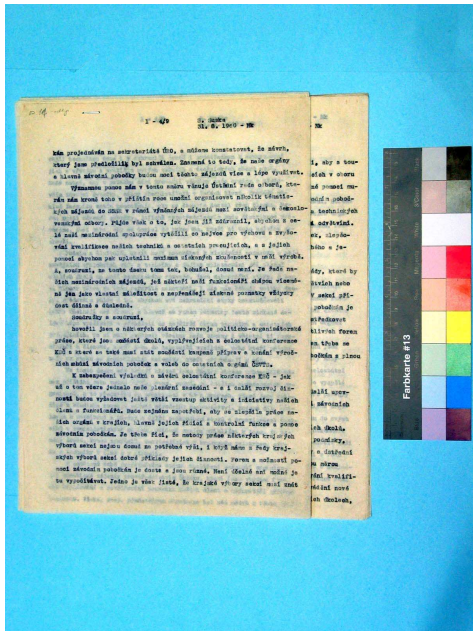
Obr. 2 Pravá část odkyselena technologií Bookkeeper®



Obr.3 Levá část odkyselena technologií CSC Book Saver®



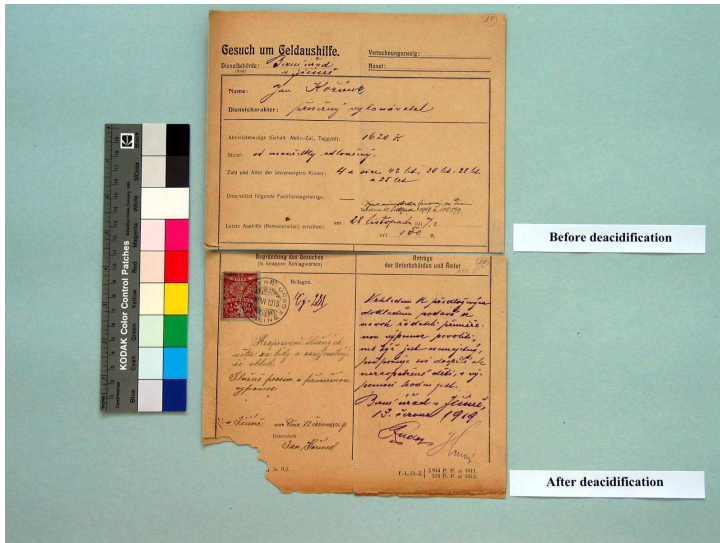
Obr.4 Horní část odkyselena technologií CSC Book Saver®



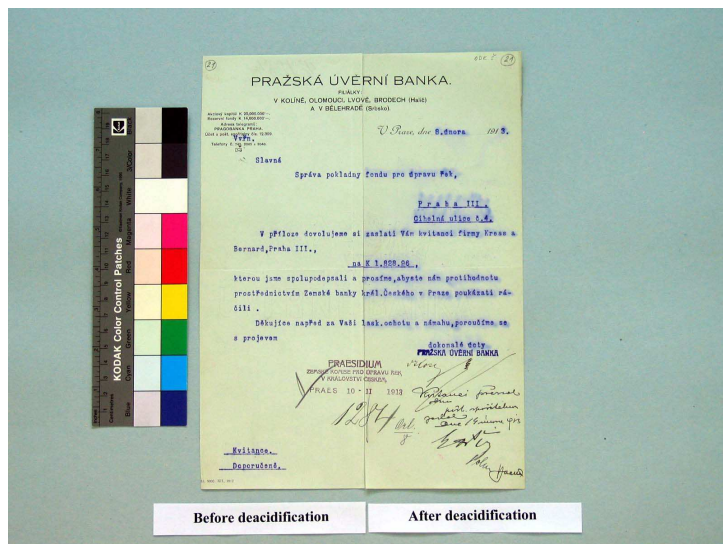
Obr.5 Přední list odkyselen technologií CSC Book Saver®



Obr.6 Pravá část odkyselená technologií CSC Book Saver®



Obr.7 Spodní část odkyselená technologií PAL Book Saver®



Obr.8 Pravá část odkyselena technologií **PAL Book Saver®**