

丙酸钙水酒精溶液对纸质文物脱酸效果的影响

梁 义, 卿 梅

(广州市白云文物保护工程有限公司, 广东 广州 510540)

摘要: 为考察丙酸钙作为新型脱酸溶质、水-乙醇作为混合溶剂用于纸质文物脱酸效果。针对不同质量丙酸钙的水-乙醇饱和溶液、不同的水与乙醇的质量比、去酸溶液的量及纸张在溶液中浸泡的时间等因素, 对纸张脱酸效果的影响做了系列研究。结果表明, 丙酸钙为 3 等的水-乙醇饱和溶液用于纸张脱酸具有较好的效果, 纸张在该溶液中浸泡后 pH 值为 7 左右, 且自然干燥速度快, 基本不发皱、不变色。

关键词: 丙酸钙; 水-乙醇混合溶剂; 纸质文物; 脱酸

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A

0 引言

作为纸的发明国度, 我国具有大量的古籍、档案、书画等纸质文物, 由于时序的单一性和环境的变化, 这些纸质文物已经发生了各种病害, 其中一个重要病害就是纸张酸化, 这主要是在造纸的过程中引入的酸性物质及外界空气中酸性气体引起的。在众多纸质文物中, 从清末至文革时期的纸质文物酸化程度最严重, 急需脱酸保护。

目前常用于纸张液相脱酸的主要有水溶剂型和非水溶剂型^[1], 常用的水性脱酸剂有氢氧化钙、碳酸氢钙和碳酸氢镁等碱性溶液。水性溶液脱酸法的优点是能渗透到纤维内部, 脱酸效果好; 脱酸处理后的碱性残留起到抗酸缓冲的作用, 防止纸张酸化。非水性脱酸剂有氢氧化钡-甲醇溶液、氧化镁、镁钛双金属醇盐、甲氧基甲基碳酸镁、乙氧基乙基碳酸镁、甲基碳酸镁和乙基碳酸镁等, 优点是脱酸后纸张干燥迅速, 不易起皱。

最近的研究显示使用镁化合物会造成纸张发黄和墨水变棕褐色, 而含钙化合物脱酸后最后残留在纸张上是微小颗粒 CaCO_3 。 CaCO_3 能作为碱性填料, 具有抗酸作用, 又能增加纸张的白度。因此选择合适的含钙化合物作为脱酸溶质是较为可行的一种方法。通常氢氧化钙、碳酸氢钙的饱和溶液碱性较强, 不适于现代纸张的中性处理^[2]。丙酸钙为白色轻质鳞片状结晶颗粒或粉末, 无臭或略带异味, 在空气中易潮解, 易溶于水, 微溶于乙醇和乙醚, 几乎

不溶于丙酮和苯; $300 \sim 340^\circ\text{C}$ 分解为碳酸钙, 水溶液 pH 值为 7~9 之间, 常用做食品防腐剂和饲料防腐剂。因此我们选择以丙酸钙作为脱酸溶质, 综合非水性有机溶液和水溶液脱酸的优点, 选择酒精溶液为溶剂, 考察丙酸钙对纸张脱酸效果的影响。

1 实验样品和方法

称取一定量的丙酸钙, 溶解于一定比例的水与酒精混和溶液。采用溶液定量, 单张浸泡处理方式, 将纸质文物(民国 9 年出版的《四书读本》)浸泡在三元体系混合溶液中, 一分钟后取出。在空气中自然干燥。所有待测单张纸质文物在处理前后均用笔式 pH 计(北京中西仪器厂, 精确度为 0.05)进行测量。处理前后纸张变化如图 1 所示:

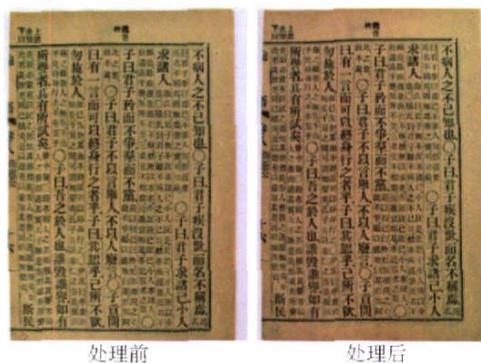


图 1 丙酸钙-水-乙醇三元混合脱酸剂处理纸质文物前后变化

Fig 1 The change of Paper basic relics before and after dealing with $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ mixed solution

实验结果以数字与文字纪录纸张脱酸前后的变化, 脱酸剂对纸张 pH 值的变化用脱酸效率表示, 计算方法如下:

$$\text{脱酸效率} = (\text{处理后纸张 pH 值} - \text{处理前纸张 pH 值}) / \text{处理前纸张 pH 值} \times 100\%$$

表 1 不同体积水与酒精及不同丙酸钙质量的水溶液对纸张脱酸效果影响

Table 1 Influence of the ratio of water and ethanol in the mixed water-ethanol saturated solution on the effect of acid removing of paper basic relics

丙酸钙 水 乙醇	处理前 pH 值	处理后 pH 值	纸张变化情况
30:100:0	4.53	8.01	纸张发皱, 颜色明显加深变黄
3:100:0	4.51	6.99	纸张发皱, 颜色变深
0.3:100:0	4.51	6.16	纸张发皱, 颜色变深
0.3:70:30	4.59	6.20	纸张略发皱, 颜色略变深
0.3:50:50	4.56	6.29	纸张非常轻微皱折, 颜色基本无变化
0.3:30:70	4.57	6.49	纸张非常轻微皱折, 颜色基本无变化

从表 1 可以看出, 在以水作为溶剂的体系中, 丙酸钙的含量越高, 处理前后纸张的 pH 值变化越大, 且基本能达到去酸的目的。然而, 丙酸钙的含量越高对纸张本身的影响也越大。当 100 g 水中含有 30 g 丙酸钙时, 纸张发皱, 且颜色明显加深变黄, 这不符合脱酸的要求。

在以水-乙醇为混合溶剂体系中, 在溶质质量相同情况下, 随着水的含量减少, 纸张处理后 pH 值越大。这是因为水的量越少, 相应丙酸钙的浓度越大, 其对纸张的 pH 值的影响也就越大。由于水含量少, 酒精水溶液的挥发速度快, 水对纸张产生的溶胀作用也越小, 所以纸张基本不发皱; 而纸

2 结果与讨论

2.1 水与酒精的不同比例对纸张脱酸效果的影响

以 100 g 水作为溶剂, 考察不同质量的丙酸钙对纸张 pH 值的影响, 同时以 0.3 g 丙酸钙作为研究对象, 考察了不同的水、酒精与丙酸钙质量比对纸张脱酸效果的影响, 结果见表 1。

张颜色的变化与溶质丙酸钙的浓度有关系, 浓度越高颜色也越深, 这可能是由于浓度高的丙酸钙在纸张上残留比较多, 一方面碱性残留较高, 另一方面晶粒渗透至纤维空隙, 在光的散射下颜色有所变化。

2.2 不同质量丙酸钙水酒精饱和溶液对纸张脱酸效果的影响

由于丙酸钙饱和水溶液中, 丙酸钙的含量高, 碱性较强, 因此通过在丙酸钙的饱和水溶液中添加乙醇进行稀释, 拟寻找较为合适比例的丙酸钙、水、乙醇混合脱酸液。表 2 列出的是不同质量丙酸钙饱和溶液对纸张脱酸效果的影响。

表 2 不同质量丙酸钙饱和溶液对纸张脱酸效果的影响

Table 2 Influence of different quantities of calcium propionate in the mixed water-ethanol saturated solution on the effect of acid removing of paper basic relics

丙酸钙 水 乙醇	处理前 pH 值	处理后 pH 值	纸张自然干燥时间 /min	纸张变化情况
0.3:13:80	4.63	6.3	65	非常轻微皱折, 纸张不变色
1:16:80	4.62	6.61	67	非常轻微皱折, 纸张不变色
2:19:80	4.62	6.8	74	非常轻微皱折, 纸张不变色
3:23:80	4.63	6.89	80	非常轻微皱折, 纸张不变色
5:29:80	4.59	6.99	88	轻微皱折, 纸张颜色略加深
10:60:80	4.61	7.1	92	皱折, 纸张颜色加深变黄

由表 2 可知, 在乙醇一定量的情况下, 随着溶质质量的增加, 达到饱和时所需水的质量在不断的增加, 但不是以倍数增加。这主要是丙酸钙在水中的溶解度远远大于在乙醇中的溶解度 (即在水中的分配系数要远远大于乙醇中的分配系数) 所致。同时丙酸钙-水-乙醇饱和溶液随溶质的质量越大, 纸张处理后的 pH 值也越大, 纸张自然干燥的时间越长,

纸张本体在丙酸钙为 5 g 时开始发生变化, 且变化逐渐加大。因此综合评比, 丙酸钙为 3 g 时的水-乙醇饱和溶液对纸张脱酸的效果最好。

2.3 脱酸溶液量对纸张的脱酸效果的影响

图 2 表示了溶质为 0.3 g 和 3 g 丙酸钙的水-乙醇混合饱和溶液的体积分别为 5、7、10、15、20 mL 时对纸张脱酸效果的影响。

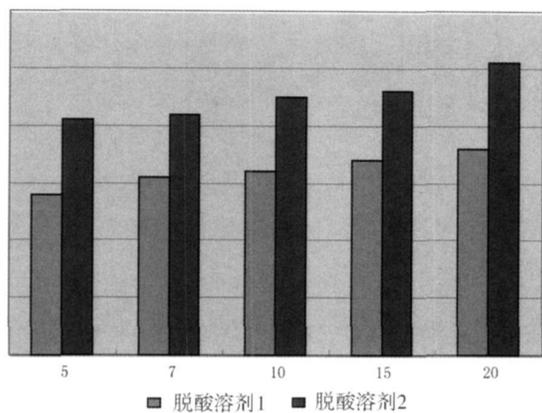


图 2 不同脱酸溶液量对纸张的脱酸效果的影响

1. 3g的丙酸钙水-乙醇饱和溶液 2. 0.3g丙酸钙水-乙醇饱和溶液
 Fig 2 Influence of the volume of mixed solution on the effect of deacid of paper basic relics

- 1. 3 g calcium propionate in the water-ethanol saturate solution
- 2. 0.3 g calcium propionate in the water-ethanol saturate solution

由图 2可知,随着脱酸溶液量不断增加,其脱酸效率不断有序增加,3g的丙酸钙水-乙醇饱和溶液(脱酸溶剂 2)要优于 0.3g丙酸钙水-乙醇饱和溶液(脱酸溶剂 1)。且增加的幅度高于脱酸溶剂 1。这主要是溶质丙酸钙的质量增加了,相应饱和溶液的碱性要强,且消耗脱酸溶液的体积越多,残留在纸张上的丙酸钙也越多,能够起到缓冲酸化的作用这有利于纸张脱酸后的保护。

2.4 浸泡时间对纸张脱酸效果的影响

图 3是考察了纸张在足量脱酸溶液 1和脱酸溶液 2中浸泡时间为 1、3、7、15、30、60min时脱酸效果示意图。

由图 3可知,在脱酸溶液 1中,浸泡时间对纸张 pH值影响不大,并随时间增长,其变化幅度越小,至 30min后脱酸效率基本没有提高;在脱酸溶液 2中,浸泡时间对纸张的 pH值影响较大,到 30min后脱酸效率增加不明显。原因主要是脱酸溶液 1浓度较小,在纸张上扩散速度较快,加上溶液本身碱性较弱,使得纸张脱酸的相对速度比较快,纸张的 pH值较快与溶液的 pH值相同。与此相反,脱酸溶液 2浓度高,

扩散速度比较慢,且碱性较强,能较大幅度除去纸张中酸性物,时间越长,效果就越充分,直至与溶液本体的 pH值相近。从脱酸结果看,浸泡时间为 30min为较合适的时间。

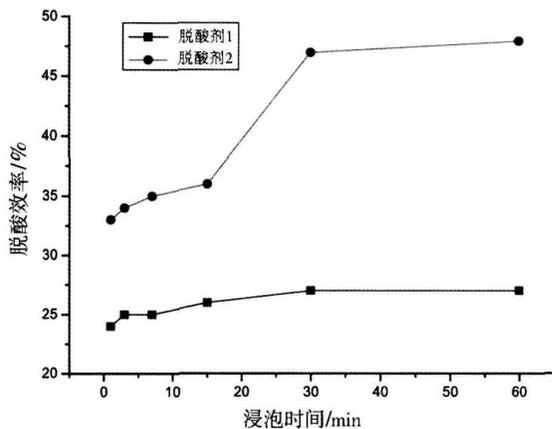


图 3 浸泡时间对纸张脱酸效果的影响

Fig 3 Influence of the time of paper dipping in mixed solution on the effect of acid removing of paper basic relics

3 结论

从上述结果可以看出,丙酸钙-水-乙醇三元混合溶液用于脱酸具有较为理想的结果,自然干燥速度快,基本上能将纸张的 pH值脱酸至 7左右,基本上不引起纸张发皱,无色差。在三元混合体系中,丙酸钙为 3g时,脱酸效果最佳。

参考文献:

- [1] 上海图书馆上海科技情报研究所. 历史文献中心文献保护修复部. 文献脱酸方法会议 [J]. 文献保护信息动态, 2008 (2): 10-11. Shanghai Library The department of literature's protection and restoration of the center of history literature The Institute of scientific and Technological Information of Shanghai The disputation of methods of removing acid from literature [J]. The Development of Lit Prot 2008 (2): 10-11.
- [2] Stefanis E, Panayiotou C. Protection of lignocellulosic and cellulosic paper by deacidification with dispersions of micro and nanoparticles of Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ in a alcohol [J]. Restaurator 2007 28 (3): 185-200.

Influence of calcium propionate-water-ethanol mixed solution on deacidification effect on paper cultural relics

LIANG Yi QING Mei

(Guangzhou Baiyuan Cultural Heritage Conservation Engineering Co. Ltd. Guangzhou 510540 China)

Abstract A new mixed system of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ is used in deacidification of paper cultural relics. Effect of different quantities of calcium propionate in the mixed water ethanol saturated solution, the ratio of water and ethanol, the volume of mixed solution and the time of paper dipping in solution are studied for acid removing from paper cultural relics. The results suggest that the effect of acid removing from paper is better when calcium propionate is 3 g in the water ethanol saturate solution. After immersed in the mixed solution, the value of paper's pH is about 7, the natural drying speed of paper is fast, no color changing and no crumple observed in the paper.

Key words Calcium propionate; Water/ethanol mixed solution; Paper cultural relics; Deacidification

(责任编辑 谢 燕)

· 科技信息 ·

方解石中杂质 Mn^{2+} 电子顺磁共振研究确定大理石来源

大理石主要由方解石 (CaCO_3) 和白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 组成。大理石中所含低浓度的 Mn^{2+} 会取代本构碳酸盐中的阳离子 (Ca^{2+} , Mg^{2+}), 占据确定的晶格。 Mn^{2+} 是 $S=5/2$ 的自旋系统, 大理石的电子顺磁共振谱由该离子的信号支配。对大理石进行电子顺磁共振研究, 将大理石手工艺品同来自不同石矿样品的电子顺磁共振谱进行比较, 可以确定大理石的来源。

对于单晶和粉末的图谱可以通过 S 对称度下 ($S=5/2$) 自旋系统的自旋哈密顿方程来分析:

$$\hat{H} = \mu_B g_x (\hat{S}_x B_x + \hat{S}_y B_y) + \mu_B g_z \hat{S}_z B_z + A_w (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + A_l \hat{S}_z \hat{I}_z + D [\frac{S(S+1)}{3}] + B_0 \hat{O}_0 + B_2 \hat{O}_2 + B_4 \hat{O}_4 + P_D [\hat{I}_z^2 - I(I+1)/3] + P_E (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) + \xi \mu_N (\hat{I}_x B_x + \hat{I}_y B_y + \hat{I}_z B_z)$$

图谱的主要外形总的来说由参数 D 和 A 决定。研究发现, 轴各向异性参数 D 和精细耦合常数 A 有相同的符号。通过方程式可以准确地重现方解石中杂质 Mn^{2+} 电子顺磁共振谱, 其前提是方程式中各参数的符号和量级是准确的。

所观察到谱线的强度模式主要由参数 D 决定, 通过图谱, 可以确定 D 的符号。手动安装约为 $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的单晶, 其晶轴与所用的磁场平行, 使用 230GHz 的激发频率, 得到实验图谱。另外, 选择适当的参数值, 并通过方程式获得计算的图谱。由于手动安装过程中晶体略微的不同心度以及较低频率下所选 g 因子的误差所产生的影响, 实验图谱比计算图谱的左移了 180G 。为了证明实验所得强度与计算值之间的一致性, 将实验图谱上调 180G 。该移动对于自旋哈密顿参数 D 符号的确定没有影响。

由方程式及所选参数得到相应的能级图, 包括各 M_S 级的热粒子数。5 个 $\Delta(M_S)=1$ 跃迁的相对跃迁率计为 $5:8:9:8:5$ 。由方程 $I = (P_j - P_i) P_i$ 可得强度 I , 其中 P 为两能级间热粒子数的差别, P 为跃迁概率。选择能级图中最低能级场值最小两线区域 (记为 A) 和最高能级场值最高两线区域 (记为 B), 这些线不是复合的线, 可用来确定 D 的符号。由于这些线有相似的宽度, 故只需通过高度来估算强度值。计算 $\frac{I_A}{I_B}$ 的实验值和理论值, 比较发现两者很好地吻合, 并且为了与 A 处的强度高于 B 的事实相符, 参数 D 只可能为负。

不同地区大理石片中的杂质 Mn^{2+} 的 EPR 谱有着明显的区别, 其区别主要在于谱线的宽度、形状, 以及方解石/白云石的值, 该比值对于特定地区是具有特征性的。只有当线的位置准确时, 谱线宽度和形状才能准确地模拟。相似的, 准确的谱线位置可以准确地重现强度, 从而可以掌握方解石/白云石比值的信息, 而该信息对于考古计量学来说是重要而具有决定性意义的参数。所以, 提倡在未来大理石中杂质 Mn^{2+} 的 EPR 谱特征研究中利用哈密顿方程。

顾 雯 参考文献《Archaeometry》, 2009, 51(1): 43-48