

## Výzkumný záměr

Výzkum a vývoj nových postupů v ochraně a konzervaci vzácných písemných památek

# Zkvalitnění vlastností krabic pro ochranu písemných památek

Zpráva za rok 2009

Magda Součková

## Krabice jako ochrana proti polutantům

Vyhodnocení pokusu z roku 2008/2009

Cílem této práce bylo zjistit, do jaké míry brání vybrané obalové materiály průchodu polutantů ke skladovanému materiálu.

## Materiál a metody

*Použité obalové materiály:*

Novosedlice – lepenka dodavatel Novosedlice

Klug – lepenka dodavatel Klug

Nielsen – lepenka dodavatel Nielsen

Microchamber – Microchamber Bond

Nekyselý karton – papír nekyselý

Canson – filtrační papír Canson

Obalové materiály byly charakterizovány kyselostí (pH vodného výluhu za studena podle ČSN ISO 65 88) a alkalickou rezervou (ČSN ISO 10716) viz zpráva za rok 2008.

Z uvedených materiálů byly zhotoveny obaly s jednotným vnitřním objemem  $0,0065 \text{ m}^3$  a plochou  $0,22 \text{ m}^2$ . Do obalů byly uzavřeny pasivní senzory pro měření průniku oxidů siřičitého a dusíku. Kontrolní sensor byl umístěn na stanoviště volně bez obalu.

*Měřicí stanoviště:*

Kopisty – místo s obecně vyšší koncentrací  $\text{SO}_2$

Klementinum, průchod ke Karlovu mostu – místo s obecně vyšší koncentrací  $\text{NO}_x$

Centrální depozitář Hostivař – místo s nízkou koncentrací  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$

Popis měřících senzorů pro polutanty a bližší popis umístění krabic na jednotlivých stanovištích viz zpráva za rok 2008.

*Stanovení  $\text{SO}_2$  pasivním senzorem (metodika SVUOM)*

Stanovení se provádí dle ČSN ISO 9225 Koroze kovů a slitin. Korozní agresivita atmosféry. Měření znečištění metodou pasivní sorpce do alkalického materiálu (speciálně připravované nasycené filtražtové desky napuštěné uhličitánem sodným).

Po expozici, během které se v alkalickém prostředí destiček zachycují kyselé reagující složky ovzduší, především tedy  $\text{SO}_2$ , se provede oxidace vznikajícího siřičitanu sodného na síran a stanoví se celkové množství síranů. Tímto stanovením se podchytí celková úroveň znečištění ovzduší sloučeninami síry. Největší podíl tohoto znečištění je tvořen právě oxidem siřičitým, a protože ostatní jmenované složky v něm mají svůj původ, vyjadřuje se výsledná hodnota jako  $\text{SO}_2$ . Vzhledem ke způsobu sorpce se získá výsledek, vyjádřený jako „rychlost depozice“, tj. množství  $\text{SO}_2$ , zachycené na jednotce plochy za jednotku času. Empirickým vztahem lze tuto veličinu přepočítat na objemovou koncentraci.

*Stanovení  $\text{NO}_x$  pasivním senzorem (metodika SVUOM)*

Stanovení se provádí dle ČSN ISO 9225 Koroze kovů a slitin. Korozní agresivita atmosféry. Měření znečištění. Jednoduchá technika měření pasivními vzorkovače je založená na Palmesových difusních trubicích. Metoda je založená na ustavení koncentračního spádu

(gradientu) v trubici, mezi reprezentativním bodem v ovzduší a místech adsorpce na protilehlé straně v trubici.

Chemický princip procesu adsorpce a analytický postup:

Trietanolamin (TEA) váže všechny  $\text{NO}_2$ , se kterým přijde do styku, a proto se používá pro zachycení atmosférického oxidu dusičitého. Při absorpci  $\text{NO}_2$  přechází TEA na mitrosodietanolamin a při analýze se tato sloučenina hydrolyzuje zpět na dusitan. Následně je možné koncentraci této poslední sloučeniny stanovit spektrofotometrickou metodou. Při této reakci se diazsole vzniklé reakcí s N-1-naftyletylendiamin dihydrochloridem (NEDA) přeměňují ve fialové azobarvivo.

*Stanovení ochranné účinnosti obalu*

K jejímu stanovení byl použit vzorec

$$U_r = (c_o - c_p) / c_o \cdot 100,$$

kde

$U_r$  ochranná účinnost obalového materiálu v %

$c_o$  koncentrace plynné složky znečištění okolního prostředí v  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

$c_p$  koncentrace plynné složky znečištění v testovaném obalu v  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

## Výsledky a diskuse

### *Měření průniku $\text{SO}_2$ obalovými materiály*

Obaly byly umístěny v žaluziové budce v atmosférické zkušební stanici SVUOM v Kopistech u Mostu ve dnech 29.8.2008 – 6.5.2009. V tomto období byla průměrná koncentrace  $\text{SO}_2$  ve vnějším prostředí  $13,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Další sada obalů byla umístěna v klimatizovaném centrálním depozitáři NK v Hostivaři ve dnech 8.9.2008 – 28.4.2009. Z výsledků měření z roku 2007 – 2008 byla předpokládaná koncentrace  $\text{SO}_2$  vně depozitáře cca  $6,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ve vnější atmosféře a cca  $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  uvnitř depozitáře.

Naměřené hodnoty a vypočítaná účinnost obalových materiálů jsou uvedeny v tab.č.1.

Lokalita	Obalový materiál	$\text{SO}_2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Účinnost %
Hostivař	Kontrolní vzorek	1,35	-
	Filtr. Canson	0,93	31,1
	Nielsen	0,26	80,7
	Klug	0,35	74,1
	Novosedlice	0,28	79,3
	Nekyselý karton	0,2	85,2
Kopisty	Microchamber	0,32	76,3
	Kontrolní vzorek	4,06	-
	Filtr. Canson	0,31	92,4
	Nielsen	0,28	93,1
	Klug	0,54	86,7
	Novosedlice	0,11	97,3
	Microchamber I.	0,49	87,9
Microchamber II.	0,2	95,1	

Tab.č.1 – Účinnost obalových materiálů proti pronikání  $\text{SO}_2$

Koncentrace  $\text{SO}_2$  v prostředí Centrálního depozitáře Hostivař je velmi nízká a ještě nižší jsou koncentrace zjištěné uvnitř jednotlivých krabic. Jejich vzájemné rozdíly jsou minimální, vyšší průnik  $\text{SO}_2$  do obalu byl zjištěn pouze u filtračního papíru Canson. Vzhledem k tomu, že

nižší účinnost tohoto materiálu při ochraně proti SO<sub>2</sub> nebyla potvrzena u krabice umístěné ve více znečištěném prostředí v Kopistech, mohlo se jednat o netěsnost zalepeného spoje krabice. V Kopistech byl omylem testován místo obalu z nekyselého kartonu další obal z Microchamber.

Porovnáním účinností jednotlivých obalových materiálů lze konstatovat, že nejlepší ochranu proti průniku SO<sub>2</sub> poskytla lepenka dodavatel Nielsen, lepenka z Novosedlic, případně nekyselý karton. Nejnižší účinnost byla zjištěna u lepenky Klug.

#### *Měření průniku NO<sub>x</sub> obalovými materiály*

Obaly byly umístěny v Klementinu v prostoru mezi okny v průchodu do Křížovnické ulice ke Karlovu mostu, vnější okno bylo pootevřené, ve dnech 8.9.2008 – 28.4.2009. Z výsledků měření z roku 2007 – 2008 byla předpokládaná koncentrace NO<sub>x</sub> vně budovy cca 65 µg.m<sup>-3</sup> ve vnější atmosféře a cca 20 µg.m<sup>-3</sup> uvnitř budovy.

Další sada obalů byla umístěna v klimatizovaném centrálním depozitáři NK v Hostivaři ve dnech 8.9.2008 – 28.4.2009. Z výsledků měření z roku 2007 – 2008 byla předpokládaná koncentrace NO<sub>x</sub> vně depozitáře cca 30 µg.m<sup>-3</sup> ve vnější atmosféře a cca 10 µg.m<sup>-3</sup> uvnitř depozitáře.

Naměřené hodnoty a vypočítaná účinnost obalových materiálů jsou uvedeny v tab.č.2.

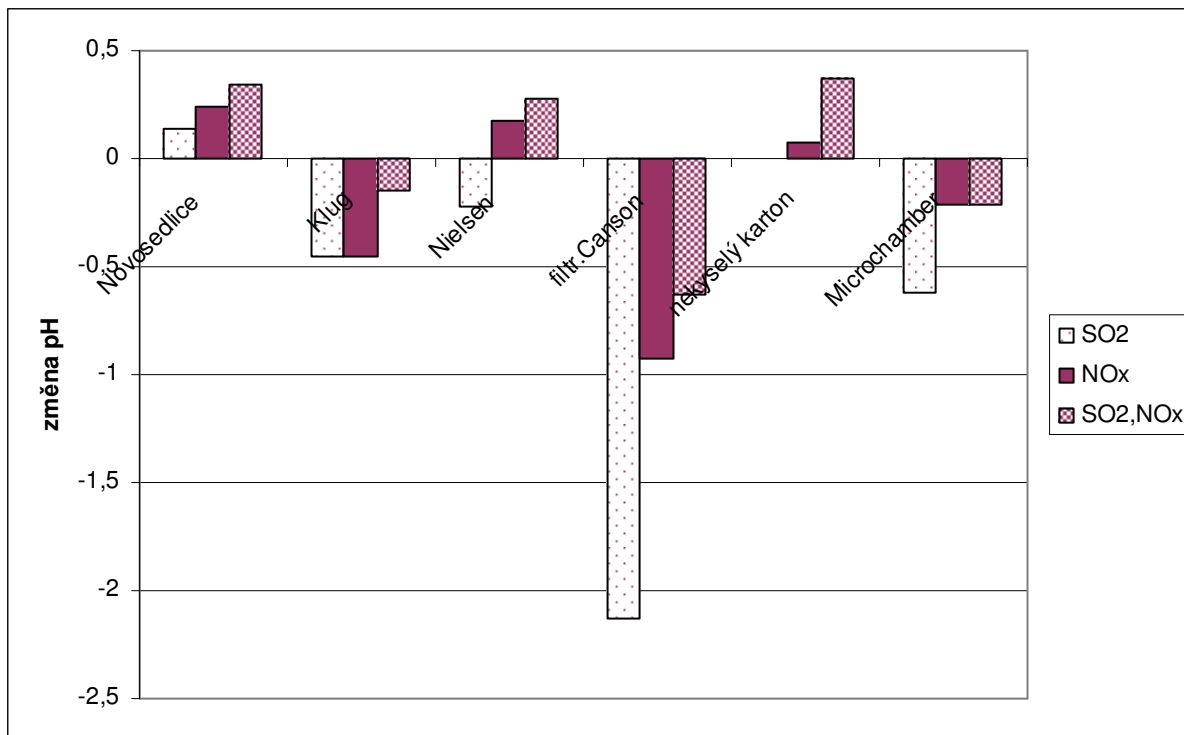
Lokalita	Obalový materiál	NO <sub>x</sub> µg.m <sup>-3</sup>	Účinnost %
Hostivař	Kontrolní vzorek	2,4	-
	Filtr. Canson	1,8	25
	Nielsen	1,5	37,5
	Klug	2	16,7
	Novosedlice	1,3	45,8
	Nekyselý karton	1,8	25
	Microchamber	1,7	29,2
Klementinum	Kontrolní vzorek	74,1	-
	Filtr. Canson	143,7	-
	Nielsen	59,2	20,1
	Klug	129,2	-
	Novosedlice	6,5	91,2
	Nekyselý karton	138	-
	Microchamber	71,7	3,2

Tab.č.2 – Účinnost obalových materiálů proti pronikání NO<sub>x</sub>

V některých obalech umístěných v Klementinu (filtrační papír Canson, nekyselý karton, lepenka Klug) byly zjištěny vyšší koncentrace NO<sub>x</sub> než u kontrolního vzorku. To mohlo být způsobeno průnikem plynného znečištění do obalu a omezením odvětrávání z obalu ( rychlá depoziční reakce s aktivní chemickou sloučeninou pasivního vzorkovače). Nejvyšší ochranná účinnost proti NO<sub>x</sub> byla tedy zjištěna u lepenky z Novosedlic , lepenky Nielsen a u obalu z Microchamber. Nejnižší účinnost byla opět zjištěna u lepenky Klug.

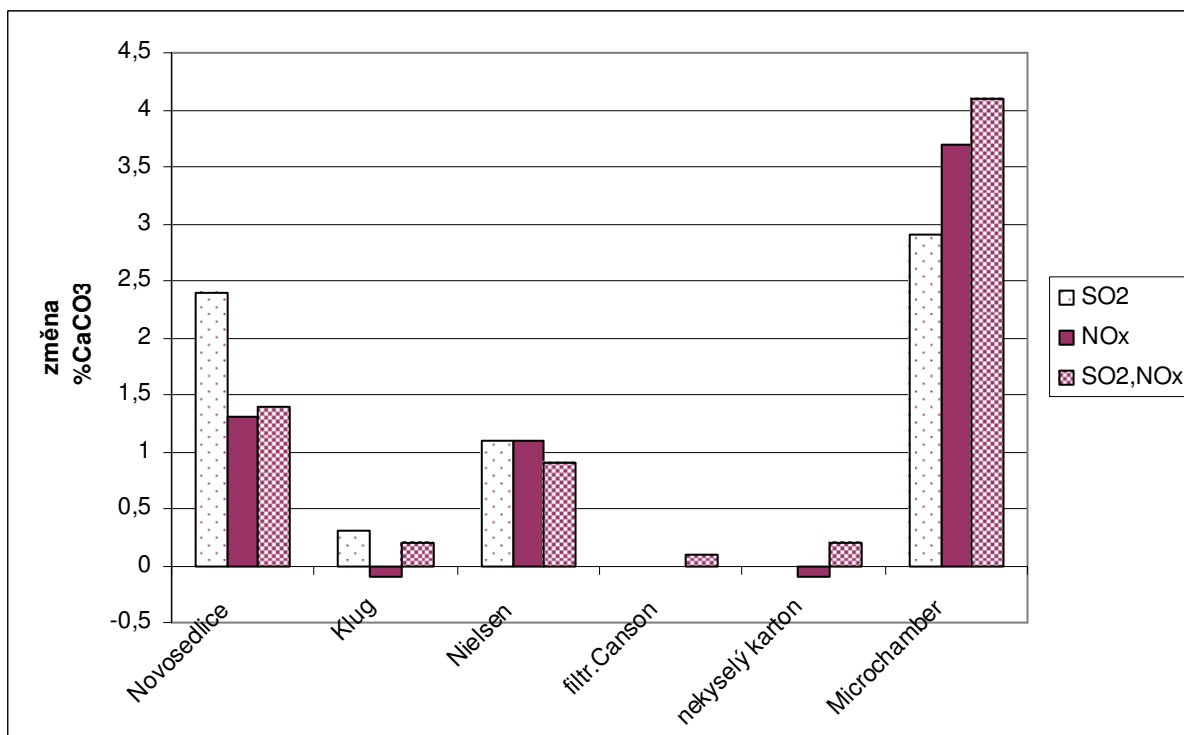
#### *Změna pH a alkalické rezervy obalových materiálů po působení polutantů*

Po otevření obalů a vyjmutí měřících senzorů byla u obalových materiálů stanovena jejich kyselost (pH vodného výluhu za studena podle ČSN ISO 65 88) a alkalická rezerva (ČSN ISO 10716) a porovnána s hodnotami před umístěním obalů na stanoviště.



Obr.č.1 – Změna kyselosti obalových materiálů vlivem působení vzdušných polutantů

K zřetelnému zvýšení kyselosti došlo pouze u filtračního papíru Canson (Obr.č.1), na kyselost ostatních materiálů neměly použité koncentrace polutantů vliv.



Obr.č.2 – Změna alkalické rezervy obalových materiálů vlivem působení vzdušných polutantů

U některých obalových materiálů ( lepenka Novosedlice a zvláště Microchamber) bylo zjištěno významné zvýšení alkalické rezervy (Obr.č.2). Vzhledem k tomuto zjištění a k dalším nejednoznačným výsledkům ( zvýšení koncentrace  $\text{NO}_x$  uvnitř některých obalových materiálů) bude testování obalových materiálů pokračovat v roce 2010 s využitím klimatizační komory s přívodem polutantů. Předpokládá se, že vyšší koncentrace plynů, které budou v komoře na obalové materiály působit, zdůrazní rozdíly v jejich účinnosti.

### **Závěr**

Podle dosavadních výsledků jsou lepenky Nielsen a Novosedlice lepší ochranou před pronikáním oxidů síry a dusíku než Microchamber Bond. Při našem pokusu však nebyla brána v úvahu rozdílná tloušťka materiálů ( Novosedlice - 0,93 mm, Nielsen – 1,55 mm, Microchamber Bond – 0,09 mm).

### **Plán práce na rok 1010**

Za pomoci čidla citlivého na  $\text{NO}_2$  sledovat pronikání plynu do uzavřené krabice umístěné v klimatizační komoře.

Testování obalových materiálů ve zvýšené koncentraci polutantů v klimatizační komoře.