

L'Institut canadien de conservation (ICC) considère que les renseignements suivants sont à la fois utiles et pertinents pour la recherche en conservation ou à des fins de référence. Ce contenu a été fourni ici à titre de matériel archivé, ce qui signifie qu'il n'est pas assujéti aux normes Web du gouvernement du Canada. Pour obtenir une version dans un autre format, veuillez communiquer avec l'ICC (www.cci-icc.gc.ca).

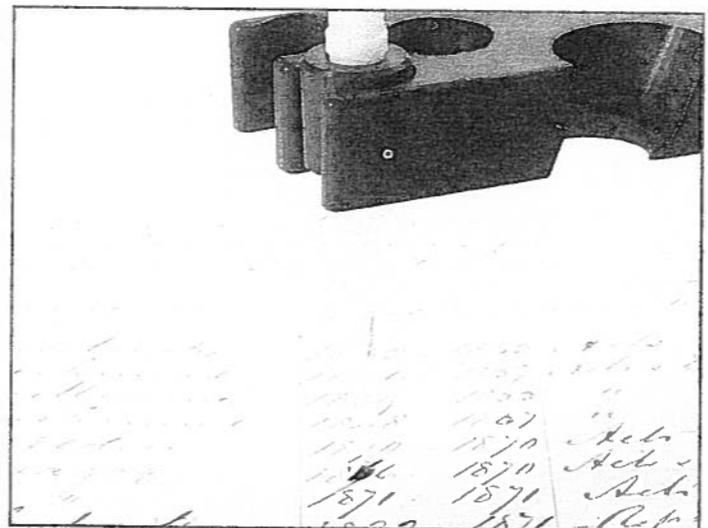
The Canadian Conservation Institute (CCI) considers the following information to be useful and relevant for conservation research or reference purposes. This content has been provided here as archived material, which means it is not subject to Government of Canada Web Standards. To request an alternate format, please contact CCI (www.cci-icc.gc.ca).

CANADIAN
CONSERVATION
INSTITUTE



INSTITUT
CANADIEN DE
CONSERVATION

Lignes directrices pour la mesure du pH en conservation



Lignes directrices pour la mesure du pH en conservation

par Season Tse

©Ministre des Travaux publics et des Services
gouvernementaux, Canada, 2007

Publié par
l'Institut canadien de conservation
Ministère du Patrimoine canadien
1030, chemin Innes
Ottawa (Ontario) K1A 0M5
Canada

N° de catalogue : CH57-3/1-28-2007F
ISSN : 0706-4152
ISBN: 978-0-660-97269-5

Text also available in English
Guidelines for pH Measurement in Conservation

Imprimé au Canada

Bulletins techniques de l'ICC

L'Institut canadien de conservation, situé à Ottawa, publie occasionnellement ses Bulletins techniques, afin de diffuser les renseignements relatifs aux techniques et principes de conservation les plus récents, aux conservateurs et restaurateurs d'objets culturels du Canada. L'auteur accueillera avec intérêt les commentaires qui lui seront adressés.

Résumé

Le pH d'un objet de musée est un paramètre important dont il faut tenir compte dans le choix adéquat de traitements de conservation et de restauration, de conditions d'entreposage et de matériaux avec lesquels les objets seront exposés. Par conséquent, la détermination du pH compte parmi les méthodes courantes d'évaluation et de documentation des objets de musée. La mesure du pH est généralement simple, mais les contraintes propres à ces objets peuvent la rendre plus complexe et produire des résultats ambigus ou difficiles à interpréter, voire des valeurs erronées. Le présent bulletin technique traite des principes permettant d'obtenir des mesures de pH fiables et reproductibles, énumère les méthodes les plus courantes en ce domaine et propose des moyens de déterminer le pH de nombreux matériaux dont sont composés plusieurs objets de musée. On y retrouve aussi la description de techniques de mesure générales et une comparaison de divers dispositifs et méthodes de mesure du pH.

L'auteur

Season Tse est titulaire d'un baccalauréat avec spécialisation en chimie appliquée de l'Université de Waterloo, située à Waterloo (Ontario), et d'une maîtrise ès sciences en chimie de l'Université Carleton d'Ottawa (Ontario). Depuis 1984, elle occupe un poste de scientifique en conservation à l'ICC. Ses principaux domaines de recherche comprennent l'évaluation d'enzymes pouvant servir en conservation et en restauration, la détermination de la qualité de l'eau de lavage et la technique de désacidification aqueuse du papier et des textiles, ainsi que l'évaluation des processus de désacidification de masse destinés aux bibliothèques et aux archives. Ses travaux de recherche en cours portent sur l'évaluation des techniques et du matériel de nettoyage par voie humide et d'élimination des taches, destinés à la soie et aux textiles cellulosiques, de même que sur la préservation d'œuvres contenant de l'encre ferro-gallique, dans les collections canadiennes.

Remerciements

L'auteur remercie Matija Strlič (Ph.D.) de la faculté de chimie et de technologie chimique de l'Université de Ljubljana, Robin Hanson, restaurateur de textiles au Cleveland Museum of Art, Paul Wyeth (Ph.D.) du département de chimie de l'Université de Southampton, au Royaume-Uni, ainsi que ses collègues de l'ICC, notamment David Grattan (Ph.D.), gestionnaire, Recherche en conservation, Paul Bégin, Nancy Binnie et Jane Down, tous trois scientifiques en conservation, Jan Vuori, restauratrice de textiles, Carole Dignard et Robert Barclay (Ph.D.), restaurateurs d'objets, et Sherry Guild et Edward Kulka, restaurateurs de papier. Elle tient à les remercier pour la révision du présent bulletin technique et pour leurs nombreuses critiques constructives.



Table des matières

Qu'entend-on par le pH?	1
Pourquoi le pH constitue-t-il un paramètre important en conservation?	1
La mesure du pH	2
Facteurs dont il faut tenir compte avant de mesurer le pH	2
Facteurs qui influent sur les résultats de mesure du pH	2
La qualité de l'eau	2
La durée de l'extraction	3
Le rapport échantillon/eau	4
La température de l'eau	4
La force ionique et la composition de la solution	4
Les substances interférentes	4
La contamination de l'échantillon	5
L'entretien et l'étalonnage de l'électrode	5
Les récipients	5
Dispositifs de mesure du pH	6
Dispositifs potentiométriques (ou électrométriques)	7
Dispositifs colorimétriques	7
Comparaison des dispositifs de mesure	7
Méthodes normalisées de mesure du pH	7
Méthodes de détermination du pH d'objets de musée	8
Mesure du pH de l'eau de lavage	8
Mesure du pH de la surface	8
Électrodes combinées à extrémité plane	10
Papiers indicateurs de pH à couleurs résistantes	11
Méthode de micro-extraction	11
Ajout de sels neutres durant le processus d'extraction (méthode de Scallan)	12
Microélectrodes de carbone à revêtement polymère	12
Enregistrement des résultats et rédaction des rapports	12
Annexe 1. Méthodes normalisées de mesure du pH	13
Annexe 2. La mesure du pH dans le domaine des traitements de conservation et de restauration et des travaux de recherche connexes	14
Traitements de conservation et de restauration	14
Travaux de recherche en conservation et en restauration et mise à l'essai de matériaux connexes	15
Annexe 3. Mesure du pH au moyen d'électrodes combinées en verre	15
Annexe 4. Utilisation et coût de certains dispositifs de mesure du pH	17
Annexe 5. Facteurs particuliers des calculs utilisant les valeurs de pH	19
Bibliographie	20
Produits et fournisseurs	23

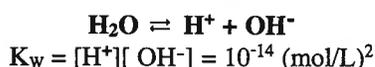
Le pH est une mesure de l'acidité ou de l'alcalinité d'une substance.

Plus précisément, le pH est une mesure de la concentration des ions hydrogène (H⁺) présents dans une solution, mesure exprimée par la valeur négative du logarithme décimal (-log₁₀) de l'activité ou de la concentration efficace de H⁺, mesurée en moles par litre (mol/L). L'activité d'un soluté dans une solution diluée étant très proche de 1, la formule servant à calculer le pH est généralement exprimée en fonction de la concentration de H⁺, plutôt qu'en fonction de l'activité (Galster 1991, p. 5), à savoir :

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

où la valeur entre crochets représente la concentration, exprimée en moles par litre.

Le pH des solutions aqueuses est habituellement exprimé comme une valeur entre 0 et 14; un pH de 0 correspond à une concentration de 10⁰ mol/L de H⁺ et un pH de 14, à une concentration de 10⁻¹⁴ mol/L de H⁺. Cette échelle est fondée sur le produit ionique (K_w) de l'eau, soit 10⁻¹⁴(mol/L)² :



Les concentrations de H⁺ et d'ions hydroxyde (OH⁻) dans de l'eau pure sont égales, soit 10⁻⁷ mol/L, ce qui correspond à un pH de 7. Comme l'eau pure est une solution neutre, un pH de 7 est donc considéré comme un pH neutre. La concentration de H⁺ dans les solutions acides est supérieure à leur concentration de OH⁻, donc leur pH est inférieur à 7. Inversement, la concentration de OH⁻ dans les solutions alcalines est supérieure à leur concentration de H⁺, ainsi, leur pH est supérieur à 7.

Le tableau 1 présente les valeurs de pH de certaines solutions courantes.

Veuillez noter que l'échelle du pH (de 0 à 14) n'est valide que pour les solutions aqueuses (à base d'eau) diluées. Bien que le concept de pH ne soit pas restreint aux solutions aqueuses, les autres solvants pouvant subir une auto-protolyse, par exemple l'alcool, exigent une échelle différente (Galster 1991, p. 11).

Pourquoi le pH constitue-t-il un paramètre important en conservation?

Le pH d'un objet peut donner des renseignements sur son histoire et son état, et orienter les décisions relatives à son traitement et à sa manipulation. La détermination du pH compte donc parmi les analyses les plus fréquentes en conservation.

Puisque le pH est défini comme étant la mesure de la concentration d'ions H⁺ en solution, le « pH » d'une substance ou d'un objet entièrement déshydraté n'a, en théorie, aucun sens (Chamberlin 1961). Toutefois, comme la plupart des substances d'intérêt en conservation absorbent l'eau et en contiennent déjà, à humidité relative ambiante, les ions H⁺ sont présents en solution et le pH mesuré constitue un paramètre signifiant.

Le pH d'un objet signale d'autres propriétés intéressantes ou des préoccupations en conservation. Ainsi, il constitue un indicateur essentiel de la stabilité des matériaux. Le pH d'un objet fournit aussi des renseignements qui peuvent servir à diverses fins, notamment :

- évaluer l'état de conservation de l'objet
- élaborer des stratégies de traitement
- surveiller la progression d'un traitement
- évaluer la pertinence de l'utilisation de produits particuliers lors du traitement, de l'entreposage et de l'exposition de l'objet
- déterminer la vitesse de dégradation d'un matériau

Tableau 1. Concentration d'ions hydrogène [H⁺] et pH approximatif de certains liquides*

[H ⁺] en moles par litre		pH	Liquides courants
0,00000000000001	1 x 10 ⁻¹⁴	14	<i>Très alcalins</i> Lessive alcaline domestique, débouche-tuyaux du type Drano ^{MD}
0,0000000000001	1 x 10 ⁻¹³	13	
0,000000000001	1 x 10 ⁻¹²	12	Agent de blanchiment chloré
0,00000000001	1 x 10 ⁻¹¹	11	Ammoniaque
0,0000000001	1 x 10 ⁻¹⁰	10	Lait de magnésie
0,000000001	1 x 10 ⁻⁹	9	Carbonate de calcium
0,00000001	1 x 10 ⁻⁸	8	Bicarbonate de soude, eau du robinet à Ottawa, eau de mer, eau de piscine
0,0000001	1 x 10 ⁻⁷	7	<i>Neutres</i> Eau pure, salive humaine, sang
0,000001	1 x 10 ⁻⁶	6	Eau de pluie pure, jaune d'oeuf
0,00001	1 x 10 ⁻⁵	5	Bananes, bière
0,0001	1 x 10 ⁻⁴	4	Pommes, oranges
0,001	1 x 10 ⁻³	3	Vinaigre
0,01	1 x 10 ⁻²	2	Jus de citron
0,1	1 x 10 ⁻¹	1	<i>Très acides</i> Acide de batterie de voiture
1,0	1 x 10 ⁰	0	

* Ces valeurs sont tirées du CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press 2005a) et du site Web Water on the Web (waterontheweb.org/under/waterquality/ph.html).

La mesure du pH

La détermination du pH d'un objet fait partie des analyses courantes en conservation, ce qui explique que des dispositifs de mesure du pH se retrouvent dans la plupart des laboratoires de conservation et de restauration. Il existe différentes techniques pour mesurer le pH, mais la plupart sont basées sur l'extraction de substances solubles dans l'eau, présentes dans l'objet étudié. La nature des substances extraites et leur quantité influent sur la valeur de pH qui est mesurée.

Les principes fondamentaux et les méthodes de base qui assurent la fiabilité et la reproductibilité des résultats de mesure du pH figurent dans diverses normes (voir l'annexe 1) ainsi que dans des documents sur la conservation, par exemple le *Paper Conservation Catalogue* (AIC-BPG, 1994) et le *Textile Conservation Catalogue* (AIC-TSG, 1995). En pratique, de nombreux dispositifs et méthodes sont utilisés pour une vaste gamme d'applications. Les exemples de l'annexe 2, tirés des travaux réalisés dans les laboratoires de recherche et de traitements de conservation de l'ICC, illustrent certaines d'entre elles, ainsi que les appareils utilisés.

La mesure du pH est généralement simple, mais les contraintes propres aux objets de musée peuvent la rendre plus complexe. C'est pourquoi il faut tenir compte d'un certain nombre de facteurs avant d'entreprendre la mesure du pH de tels objets.

Facteurs dont il faut tenir compte avant de mesurer le pH

La mesure du pH d'un objet exige l'extraction des ions solubles dans l'eau - un processus irréversible. Dans certains cas, il faut prélever un échantillon de l'objet. Même si l'analyse peut être directement exécutée sur l'objet, une zone d'essai devra être exposée à l'eau, ce qui pourrait provoquer des dommages irréversibles, par exemple la formation d'auréoles (Dupont, 1996; Eusman, 1995), la déformation des couches du substrat, la migration des colorants non résistants à l'eau, ainsi que le blanchiment et le gonflement des revêtements. À l'échelle microscopique, l'extraction de l'eau entraîne la solubilisation de certains composés et, par conséquent, la modification du milieu interne du matériau mis à l'essai. Lorsque les mesures ont été réalisées, les résultats ne représentent pas vraiment la valeur « réelle » du pH du matériau, mais il existe, au mieux, une corrélation entre ceux-ci et le pH exact (Strlič, 2005). Compte tenu de ces problèmes éventuels, il est donc important d'évaluer la pertinence de mesurer le pH et la fiabilité des mesures et, le cas échéant, de choisir la méthode la plus appropriée.

Voici les facteurs dont il faut toujours tenir compte avant de mesurer le pH d'un objet de musée.

- *Est-il nécessaire de mesurer le pH?* — Les résultats influenceront-ils sur la manière dont l'objet sera

manipulé et traité (par exemple, le choix d'un traitement particulier ou l'ordre d'exécution des traitements, les conditions de mise en réserve, les incidences sur d'autres objets de la collection, les méthodes pour documenter l'état de conservation ou la stabilité de l'objet). Vaut-il la peine d'altérer l'objet ou d'y prélever un échantillon pour obtenir des renseignements sur le pH?

- *Quel niveau de fiabilité les résultats devraient-ils présenter?* — Les techniques et les appareils nécessaires à la mesure du pH sont-ils disponibles? Quels sont les restrictions associées à ces méthodes et appareils? Quel est le niveau de fiabilité des résultats? Comment l'incertitude de la mesure influera-t-elle sur la prise de décisions?
- *Dans quelle mesure la zone ou l'échantillon devant être mis à l'essai est-il représentatif de l'objet dans son ensemble?*
- *Quelles variables pourraient modifier la valeur du pH?* — La zone d'essai est-elle hydrophile ou hydrofuge? Existe-il des couches de protection, des adhésifs ou des contaminants localisés qui pourraient influencer sur les valeurs de pH mesurées? Le pH de la surface de l'objet est-il le même que celui à l'intérieur de ce dernier? Sinon, laquelle de ces valeurs est la plus importante au chapitre de l'état de l'objet ou du choix du traitement? (Pour en savoir plus, consultez la section suivante, intitulée « Facteurs qui influent sur les résultats de la mesure du pH ».)
- *La méthode de mesure donne-t-elle des résultats reproductibles?* — Est-ce que les mêmes mesures, exécutées dans les mêmes conditions par une autre personne, donneront les mêmes résultats?

Facteurs qui influent sur les résultats de mesure du pH

Comme pour toute technique d'analyse, il faut être conscient des facteurs qui peuvent influencer sur les résultats de mesure du pH.

La qualité de l'eau

La qualité et le pH de l'eau utilisée pour effectuer l'extraction constituent des facteurs cruciaux de la fiabilité de la valeur de pH mesurée. Les méthodes d'essai normalisées exigent habituellement l'emploi d'eau présentant une qualité minimale, soit de l'eau de type II ou de type III (ASTM, 2001a), c'est-à-dire de l'eau distillée ou désionisée, dont le pH se situe entre 6,5 et 7,2.

La valeur théorique du pH de l'eau pure est de 7,0 mais, en pratique, la valeur réelle se situe généralement entre 5,8 et 6,2. Cet écart est attribuable à la faible teneur en ions solubles (10^{-14} mol/L) de l'eau désionisée et de l'eau distillée et à leur faible conductivité électrique (c'est-à-dire leur résistance électrique élevée). En outre, l'eau peut être facilement contaminée par des gaz atmosphériques, des récipients à échantillon et des fuites de chlorure de potassium de l'électrode de référence durant la mesure du pH.

La valeur réelle du pH peut habituellement être ramenée dans l'intervalle de 6,4 à 6,8 si on parvient à éliminer le dioxyde de carbone présent dans l'eau pure en la faisant bouillir ou par barbotage à l'azote.

L'ajout à l'eau distillée ou désionisée d'un agent de rectification de la force ionique - ou d'une solution saline neutre - par exemple, 0,1 M d'une solution de chlorure de potassium (KCl) peut augmenter la concentration d'ions dissous et accroître ainsi la fiabilité de la mesure du pH. L'étalonnage de l'électrode au moyen d'une solution tampon de faible force ionique contribue aussi à accroître la fiabilité (Patko, 1986; Illingworth, 1981).

La détermination du pH de l'eau avant son utilisation comme solution d'extraction est une étape complexe, mais importante. En plus de confirmer que l'eau en question convient bien à la méthode de mesure, la valeur du pH servira de valeur de référence, pour les besoins de comparaison, et d'indicateur de la présence de quantités minimales de contaminants acides ou alcalins dans les récipients ou la source d'approvisionnement en eau.

La durée de l'extraction

Plus la période d'extraction est longue, plus la quantité d'ions extraits sera importante. Dans la plupart des normes, la période d'extraction recommandée pour les textiles et papiers est d'une heure, et de plus d'une heure dans le cas des matériaux non absorbants comme les adhésifs. En ce qui concerne les mesures *in situ*, la période d'extraction est habituellement déterminée en fonction de la capacité d'absorption du matériau, ou alors, du temps pendant lequel une gouttelette d'eau peut rester à la surface de celui-ci afin d'en mesurer le pH. Dans de tels cas, le temps requis pour obtenir une lecture stable doit être consigné. L'annexe 1 contient un résumé des périodes d'extraction recommandées de divers matériaux.

Le rapport échantillon/eau

Le rapport du poids de l'échantillon à celui du volume d'eau influe sur la concentration des substances extraites. Par conséquent, les méthodes d'essai normalisées précisent les valeurs du rapport des poids de l'échantillon au volume d'eau, pour différents matériaux (voir l'annexe 1). Il est important d'utiliser ces valeurs afin de garantir la reproductibilité des mesures de pH. Notez que ce ne sont pas les valeurs mêmes du poids de l'échantillon et de celui du volume d'eau qui sont cruciales, mais bien leurs quantités relatives. Tout écart par rapport aux valeurs spécifiées dans la norme doit être consigné.

La température de l'eau

La température de l'eau a des incidences sur la nature et la quantité des substances qui peuvent être extraites et, par conséquent, sur la valeur réelle de pH. Afin de supprimer tout besoin d'appliquer une mesure de compensation de température, il faut amener l'eau utilisée pour l'extraction et la mesure du pH à la température ambiante (entre 22 et 25 °C). Il est

également important d'étalonner les électrodes de mesure à la température ambiante.

La force ionique et la composition de la solution

La force ionique et la composition d'une solution influent sur la fiabilité des valeurs réelles de pH. Des concentrations élevées (supérieures à 0,1 M) d'électrolytes et de composés organiques solubles dans l'eau entraînent une réduction de la précision et de l'exactitude des valeurs de pH, sauf si l'électrode a été étalonnée dans un milieu ayant la même composition (ASTM, 2001b; Bates, 1981). Les mesures effectuées dans des solutions de faible force ionique, par exemple l'eau purifiée, peuvent également donner des résultats peu fiables, particulièrement lorsqu'on emploie des dispositifs moins sensibles comme des papiers-pH et certains pH-mètres manuels. Dans certains cas, l'erreur peut être très élevée. Afin de s'assurer que les mesures de pH présentent la plus grande fiabilité possible, il est recommandé d'utiliser des électrodes sensibles qui ont été étalonnées dans une solution tampon ayant une force ionique semblable à celle des solutions d'essai (Illingworth, 1981; Kopelove et coll., 1989).

Les substances interférentes

La formation d'une couche sur la membrane détectrice du pH-mètre ou l'obstruction des points de jonction de référence par l'échantillon d'essai peuvent perturber la mesure du pH. Ce sont habituellement les suspensions épaisses ou les coulis, par exemple des adhésifs ou des solutions contenant des substances protéiniques, des poudres, des saletés ou des particules de terre qui présentent ce genre de problèmes. La présence d'ions sodium (Na^+) peut aussi constituer un problème. L'« erreur due à l'ion sodium » est attribuable à la sensibilité des membranes de verre d'électrodes combinées moins récentes aux ions H^+ et aux ions Na^+ . Une concentration de 0,1 M d'ions Na^+ dans une solution fortement alcaline (par exemple, une solution d'hydroxyde de sodium) peut entraîner une réduction du pH de l'ordre de 0,4 à 0,5 unités. Certains fabricants d'électrodes plus anciennes fournissent une courbe d'étalonnage qui permet de corriger adéquatement cette erreur. Les électrodes de fabrication plus récente ne présentent pas ce problème, car elles sont fondamentalement imperméables aux ions Na^+ (Boyer, 1993, p. 32).

La contamination de l'échantillon

L'emploi de mauvaises méthodes de manipulation des objets ou la présence d'impuretés dans le milieu ambiant peuvent entraîner la contamination des échantillons. Pour prévenir ce problème, il faut conserver les matériaux servant à déterminer le pH dans un endroit propre et sans poussière, et toujours les manipuler à l'aide de pinces ou en portant des gants propres.

Les échantillons d'eau peuvent être contaminés durant la mesure du pH si la solution de remplissage de l'électrode se répand dans l'eau par le point de jonction. Si cette situation ne change en rien le pH de l'échantillon, elle aura des incidences sur toute analyse élémentaire

subséquente de la solution d'essai (par exemple, l'identification de composantes solubles dans l'eau de lavage). Pour éviter ce type de contamination, il faut toujours effectuer la mesure du pH après avoir réalisé les analyses élémentaires, ou alors, utiliser un échantillon distinct.

Si elles sont entreposées pendant une longue période, l'eau et les solutions d'essai pourraient être contaminées par la prolifération microbienne, ce qui en changera le pH.

L'entretien et l'étalonnage de l'électrode

L'obtention de résultats fiables exige que les électrodes soient en bon état et bien étalonnées. Il faut toujours conserver et nettoyer les électrodes selon les directives du fabricant. Si une électrode du pH-mètre est utilisée moins d'une fois par mois, toujours humidifier son bulbe avant de l'utiliser. Si le temps de réaction d'une électrode dépasse une ou deux minutes, remplacer la solution de remplissage par une solution fraîche. Afin d'assurer une détection rapide des problèmes et d'éliminer toute erreur systématique causée par la dérive du signal, étalonner les électrodes fréquemment à l'aide de solutions tampons fraîches. L'annexe 3 contient des détails supplémentaires sur l'entretien et l'étalonnage de l'électrode.

Les récipients

La contamination des échantillons par la verrerie de laboratoire ou les récipients d'entreposage est une importante source d'erreur de la mesure du pH. Il est donc essentiel d'utiliser des récipients et de la verrerie propres.

Il faut toujours laver la verrerie neuve, la rincer pour en éliminer les traces de détergent et la conditionner en la laissant tremper pendant au moins 48 heures dans de l'eau distillée ou désionisée. S'assurer que les récipients et les appareils utilisés pour mesurer le pH ne le sont qu'à ces fins; pour ce faire, les entreposer dans des endroits distincts du laboratoire. Utiliser des éprouvettes ou des bouteilles jetables en polypropylène et des récipients en verre borosilicaté pour stocker les solutions d'essai, exécuter l'extraction du pH et le mesurer. Ne pas utiliser de contenants en verre sodocalcique, car ils peuvent libérer des

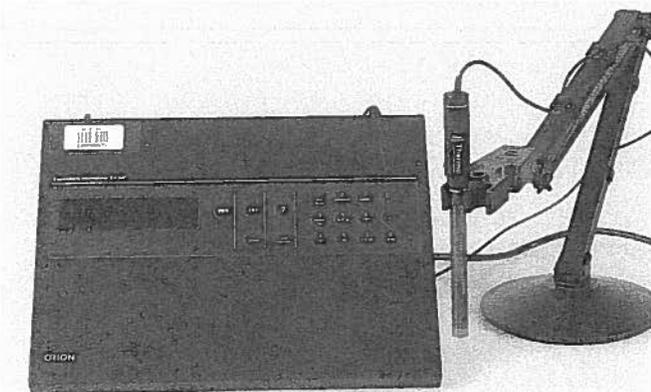


Figure 1. pH-mètre de laboratoire multicanaux (analyseur d'ions) de marque Orion doté d'une électrode combinée ROSS.

contaminants alcalins par lixiviation. Si le détergent employé pour laver la verrerie est fortement alcalin, la rincer avec un acide dilué pour neutraliser l'alcalinité, puis la rincer et la laisser tremper dans de l'eau désionisée ou distillée avant de l'utiliser pour l'extraction et la mesure du pH.

La vérification de la propreté de la verrerie peut être effectuée en mesurant le pH de l'eau désionisée. Si la valeur obtenue se situe entre 5,8 et 6,8, la verrerie ne contient pas de contaminant pouvant influencer sur la mesure du pH.

Dispositifs de mesure du pH

Le fonctionnement des dispositifs de mesure du pH repose sur des méthodes électrométriques (parfois appelées méthodes potentiométriques) ou colorimétriques. Les dispositifs potentiométriques permettent de déterminer les concentrations de H^+ en mesurant la différence de potentiel entre la solution d'essai et une électrode de référence interne. Ils comprennent entre autres les pH-mètres dotés d'électrodes combinées à membrane de verre remplies d'un liquide ou d'un gel (voir les figures 1 à 5) et, plus récemment, les électrodes et pH-mètres à transistor à effet de champ sensible aux ions (ISFET) (voir la figure 6). Les dispositifs colorimétriques indiquent le pH par la variation de la couleur d'acides ou de bases faibles causée par la variation de la concentration de H^+ . Les papiers-pH, les stylos-pH (des pH-mètres portatifs) et les solutions indicatrices en sont de bons exemples (voir les figures 7 à 9). Les dispositifs électrométriques présentent une meilleure fiabilité que les dispositifs colorimétriques et ils conviennent mieux à l'exécution d'analyses quantitatives. On peut toutefois utiliser les dispositifs colorimétriques pour réaliser des analyses semi-quantitatives ou des estimations du pH.

Dispositifs électrométriques

Les dispositifs à électrode combinée en verre sont généralement les dispositifs électrométriques les plus utilisés pour les déterminations systématiques du pH. L'électrode combinée se compose d'une membrane en verre sensible aux ions H^+ et d'une électrode de référence. Cette dernière est séparée de la solution d'essai par une membrane semi-perméable ou une jonction céramique qui permet le contact mais non le mélange des substances. Lorsque l'électrode est plongée dans une solution d'essai, une différence de potentiel est créée entre la membrane de verre sensible aux ions H^+ et l'électrode de référence. La différence de potentiel est proportionnelle à la concentration de H^+ et le potentiel mesuré est calculé au moyen de l'équation de Nernst :

$$E_{\text{mesure}} = E_{\text{ref}} - RT/nF \times 2,3031 \log_{10}[H^+]$$

où R représente la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/K mol}^{-1}$), T, la température absolue exprimée en kelvins, F, la constante de Faraday ($96 487 \text{ C mol}^{-1}$); $n = 1$ dans le cas d'un ion monovalent comme H^+ . L'équation indique clairement que la différence de



Figure 2. pH-mètre portable Orion et électrode combinée remplie d'un gel pour la mesure du pH de solutions de traitement et de l'eau de lavage.

potentiel dépend de la température, ce qui implique que les mesures de pH doivent être corrigées en fonction de la température. Pour ce faire, il faut s'assurer que l'étalonnage des électrodes et les mesures du pH sont effectués à la même température. De nos jours, la plupart des électrodes des pH-mètres sont des sondes combinées qui contiennent l'électrode sensible aux ions H^+ (donc au pH) et l'électrode de référence. De plus, un grand nombre de pH-mètres et d'électrodes sont dotés d'un dispositif intégré de compensation de température.

La plupart des électrodes sensibles aux ions H^+ sont conçues pour produire un signal de 0 mV à un pH de 7, et, à 25 °C, une variation équivalente de 59 mV pour chaque unité de pH. Les solutions acides donnent un potentiel positif par rapport au pH neutre, et les solutions alcalines un potentiel négatif. Pour étalonner une électrode, on doit utiliser des solutions tampons normalisées, à 25 °C, selon les indications ci-après (CRC Press, 2005c, p. 8 à 41) :

pH de 4,01	solution d'hydrogénophthalate de potassium 0,05 M
pH de 6,86	solution d'hydrogénophosphate de disodium 0,025 M et de dihydrogénophosphate de potassium 0,025 M
pH de 10,01	solution de bicarbonate de sodium 0,025 M et de carbonate de sodium 0,025 M

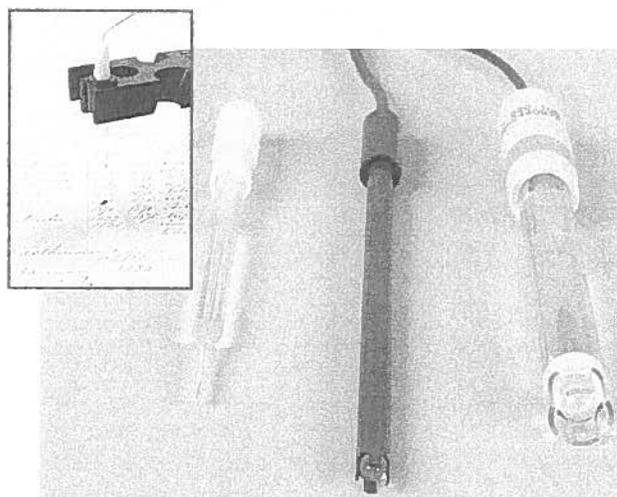


Figure 3. Électrodes de marque Orion : électrode à extrémité plane ROSS, semi-microélectrode combinée et microélectrode en verre.

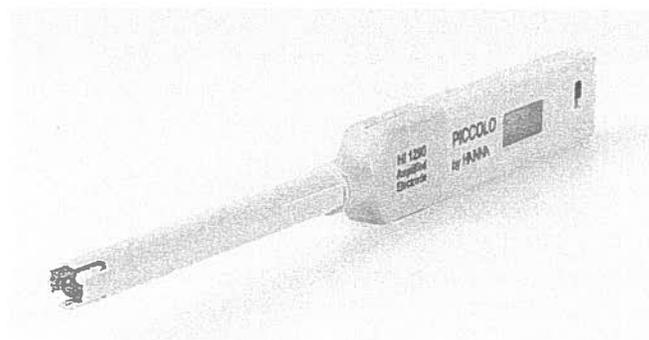


Figure 4. pH-mètre manuel Piccolo pour la mesure du pH de bains de teinture.



Figure 5. pH-mètre résistant à l'eau de marque Hanna, pour la mesure du pH sous l'eau.

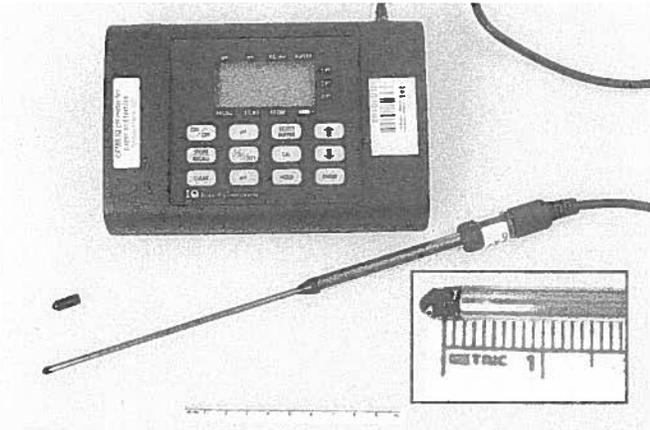


Figure 6. pH-mètre à transistor à effet de champ sensible aux ions (ISFET); modèle IQ240 doté d'une microsonde.

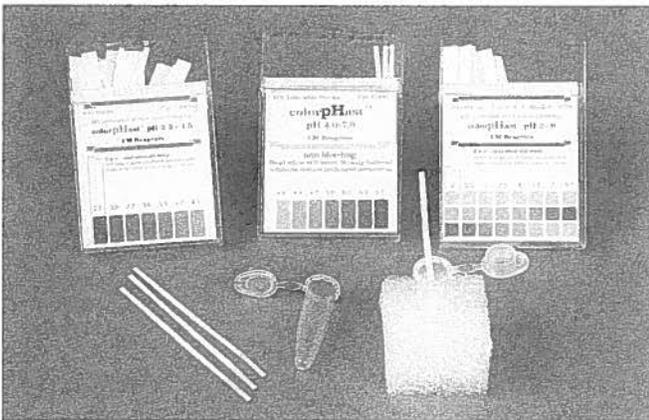


Figure 7. Bandes de papier-PH ColourpHast pour la détermination in situ du pH d'objets de musée.

Le verre sensible au pH étant très mince, le bulbe de l'électrode est très fragile et on doit le manipuler avec beaucoup de soin. Pour assurer le bon fonctionnement de l'électrode de verre, il faut assurer l'humidification et la propreté de la membrane sensible au pH et de la jonction céramique et prendre les mesures nécessaires pour prévenir leur obstruction. Les solutions contenant

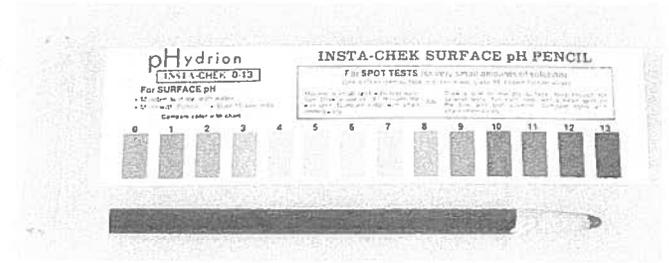
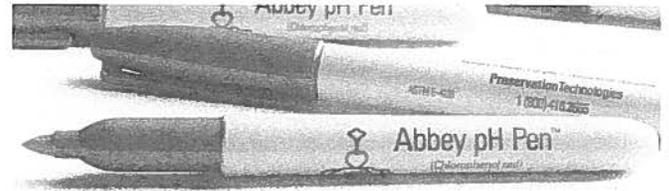


Figure 8. Stylos-pH — Stylos-pH Abbey au rouge de chlorophénol (Photo courtoisie de Preservation Technologies) et crayons-pH Universal.



Figure 9. Trousse-pH Hach pour la détermination du pH de l'eau de lavage.

des substances protéiniques, des matières grasses, des huiles, des colloïdes ou des particules fines ou encore, des adhésifs, peuvent constituer des problèmes pour les électrodes de verre.

La marche à suivre pour déterminer le pH au moyen d'une électrode combinée en verre est présentée en détail à l'annexe 3.

Les dispositifs électrométriques de l'autre type - les pH-mètres et les sondes du type ISFET (voir la figure 6) - sont de plus en plus populaires. Ces instruments, qui ont été mis au point pour le secteur de la surveillance in vivo, utilisent un semi-conducteur au silicium comme détecteur d'ions H^+ . L'emploi de ces transistors permet une réduction de la taille du détecteur et du prix de l'appareil et un élargissement des différents domaines d'utilisation et des milieux propices à la mesure du pH (Down et coll., 2005; Galster, 1991, p. 189; Bergveld et Sibbald, 1988, chap. 10). Certaines de ces électrodes contiennent des capteurs de référence et de température qui permettent d'effectuer la

correction automatique de la lecture du pH en fonction de la température. Elles peuvent être entreposées à sec, nécessitent un entretien minime et peuvent être facilement nettoyées avec une brosse à dents. Elles sont offertes sous différentes formes : électrodes à extrémité plane ou en biseau, ou de petit diamètre (microsonde). La microsonde permet d'analyser des volumes de liquide aussi faibles que 50 μL . Les électrodes du type ISFET sont généralement plus solides et moins coûteuses que celles des pH-mètres classiques et des électrodes en verre. Des essais préliminaires effectués sur des textiles acides indiquent que les résultats obtenus avec les deux types de dispositifs sont comparables (Vuori et Tse, 2004).

Dispositifs colorimétriques

Les dispositifs colorimétriques comprennent les solutions indicatrices de pH, les bandes de papier-pH et les stylos-pH (pH-mètres portatifs). Les indicateurs de pH présents dans ces dispositifs sont des colorants organiques dont la couleur vire en fonction de la concentration d'ions H^+ . Ces indicateurs peuvent être solubles dans l'eau ou des solvants organiques. Il convient de noter que les indicateurs solubles dans l'eau laissent une marque indélébile sur le substrat mis à l'essai et qu'ils ne doivent en aucun cas être utilisés directement sur un objet de musée. Les bandes de papier-pH sont composées de papier imprégné de colorants sensibles au pH, tandis que dans les stylos-pH, les colorants font partie intégrante du milieu poreux de la pointe du stylo. Le tableau 2 contient une liste d'indicateurs acide-base courants.

Les dispositifs colorimétriques fournissent des résultats semi-quantitatifs et ils n'ont pour seule fonction que l'estimation du pH. Comme le changement de couleur se produit habituellement pour une plage de pH déterminée, l'évaluation visuelle ne permet pas d'obtenir des valeurs précises, et ce, même lorsqu'on combine les résultats de différents indicateurs. Dans le meilleur des cas théoriques, l'exactitude d'une telle évaluation visuelle n'est que de 0,3 à 1 unité de pH (Lawn et Pritchard, 2003). La mesure de la couleur de l'indicateur au moyen d'un colorimètre permet toutefois d'obtenir des valeurs plus précises (Strlič et coll., 2004).

Comparaison des dispositifs de mesure

Les méthodes électrométriques sont habituellement plus fiables que les méthodes colorimétriques et moins sujettes à une évaluation subjective (Flynn, 1961; Mattock, 1966). L'écart entre les deux types de méthodes est plus grand avec des solutions de faible force ionique. Lorsque l'exactitude de la mesure et la sensibilité aux faibles variations de pH constituent des facteurs clés, par exemple en recherche et pour certaines analyses, on devra utiliser un pH-mètre

à électrode combinée. La nature de certains objets rend toutefois cette approche peu pratique, voire impossible. Dans de nombreux cas, les données fournies par les bandes de papier-pH et les stylos-pH sont suffisantes. Dans de nombreux articles de recherche, on a comparé les divers dispositifs et méthodes de mesure du pH pour le papier (Brandis, 1993; King, 1970; Saverwyns, 2002; Strlič et coll., 2004, 2005; Yasue, 1992), le tissu en fibres d'écorce (Thompson et Norton, 1999) et les textiles (Vuori et Tse, 2004), et on a mentionné leurs forces et leurs faiblesses.

Tous les dispositifs de mesure du pH présentent des avantages et des restrictions qui leur sont propres. Le choix d'un dispositif repose sur la nature de l'objet et les circonstances. Si la précision de la mesure est toujours importante, elle ne constitue pas nécessairement le facteur déterminant. Ainsi, il peut être suffisant de savoir qu'un article de papier est acide, plutôt que neutre ou alcalin; dans ce cas, une mesure d'une précision de ± 1 à 2 unités de pH est acceptable. Il est donc essentiel d'établir le degré de précision nécessaire de la valeur du pH avant de choisir le dispositif de mesure approprié.

Le tableau 3 présente un résumé des points forts et faibles de six types de dispositifs de mesure du pH, et ce, en fonction de cinq critères (exactitude, conformité, flexibilité, facilité d'entretien et coût, et le tableau 4 décrit leurs utilisations et restrictions. L'annexe 4 contient des renseignements relatifs aux fournisseurs et aux prix des dispositifs de mesure.

Méthodes normalisées de mesure du pH

Les résultats de la mesure du pH ne seront fiables et reproductibles que si l'on utilise des techniques d'extraction et de mesure adéquates. L'élaboration des méthodes normalisées tient compte de ces critères et celles-ci fournissent des lignes directrices portant sur les sujets suivants :

- la manipulation des échantillons
- la taille des échantillons

Tableau 2. Indicateurs acide-base courants (CRC Press 2005b, pp. 8-18, 8-19)

Indicateur	Plage de pH	Couleur, pour une valeur inférieure à la plage (région acide)	Couleur, pour une valeur supérieure à la plage (région alcaline)
Méthylorange	3,2-4,4	Rouge	Jaune
Rouge de chlorophénol	5,2-6,8	Jaune	Rouge
Alizarine	5,6-7,2 11,0-12,4	Jaune Rouge	Rouge Violet
Curcumine	7,4-8,6	Jaune	Rouge
Phénolphthaléine	8,2-10,0	Incolore	Rose vif
Bleu de thymol	8,0-9,6	Jaune	Bleu
Thymolphthaléine	9,4-10,6	Incolore	Bleu

- le rapport échantillon/eau
- la durée d'extraction
- la qualité de l'eau
- l'état et la propreté de la verrerie
- l'entretien des électrodes
- la production de rapports sur les données

L'annexe 1 présente certaines méthodes normalisées de mesure du pH du papier, de textiles, d'adhésifs et du cuir. Dans la mesure du possible, il faut utiliser ces méthodes normalisées (c.-à-d. s'il y a une quantité suffisante d'échantillon qui peut être « sacrifiée »).

Méthodes de détermination du pH d'objets de musée

Il est toujours plus important d'éviter d'endommager un objet historique que d'en déterminer le pH. Les objets historiques imposent donc de nombreuses contraintes au chapitre de la mesure du pH. Les méthodes normalisées sont souvent inadéquates, notamment en raison de la quantité d'échantillon disponible, l'inhomogénéité du substrat et les mesures qui doivent être prises afin d'éliminer tout risque de formation de tache d'eau durant le processus d'extraction. En modifiant les méthodes normalisées et en appliquant les directives avec une certaine flexibilité, il est toutefois possible d'obtenir normalement des résultats de mesure du pH relativement fiables et reproductibles. Notez que toute modification entraînant un écart par rapport aux normes doit être soigneusement documentée.

Il existe de nombreux moyens d'obtenir des valeurs utiles du pH des objets, mais dans tous les cas, il est essentiel d'exécuter une extraction appropriée de l'échantillon. Pour ce faire, il faut toujours tenir compte des facteurs suivants :

- la durée de l'extraction
- le rapport entre le poids de l'échantillon et le volume d'eau
- la capacité d'absorption d'eau de l'échantillon ou sa porosité

Mesure du pH de l'eau de lavage

Si un objet peut être nettoyé par voie humide (c.-à-d. par immersion dans l'eau), la mesure du pH de l'eau du premier bain de trempage fournira une estimation acceptable du pH des substances extraites de l'objet. De même, le pH du bain de rinçage final indiquera le degré d'efficacité du nettoyage par voie humide au chapitre du lessivage des matières acides solubles. Cependant, pour

obtenir des mesures du pH utiles, il est essentiel d'employer de l'eau distillée ou désionisée pour nettoyer l'objet par voie humide. L'eau du robinet ou l'eau dure ne conviennent pas, car elles contiennent d'importantes quantités de sels dissous qui influent sur le pH. Dans le laboratoire de l'ICC par exemple, le pH de l'eau du robinet varie de 7,8 à 8,2. Dans la mesure du possible, les valeurs du rapport entre le poids de l'objet et le volume d'eau, ainsi que la durée du nettoyage (c.-à-d. la durée d'extraction), devraient être à peu près les mêmes que celles apparaissant dans les lignes directrices normalisées portant sur les matériaux (voir l'annexe 1). Le pH de l'eau de lavage peut être mesuré en utilisant tout dispositif approprié. Notez que tout écart par rapport aux lignes directrices normalisées (par exemple, une durée d'immersion plus longue ou plus courte) doit être consigné, tout comme la valeur du pH.

Mesure du pH de la surface

La technique décrite ci-dessus ne convient pas à l'analyse des objets historiques ne pouvant être immergés dans l'eau. Dans leur cas, on peut parfois effectuer la mesure du pH de leur surface, une méthode qui convient particulièrement au papier. Il faut toutefois tenir compte du fait que le pH de la surface est rarement le principal souci d'une activité de conservation. L'incidence du pH interne sur la stabilité du matériau mis à l'essai est beaucoup plus importante. La mesure du pH de la surface comporte aussi un risque de formation d'auréoles ou de blanchiment de certaines couches supérieures et, de plus, les résultats pour les matériaux absorbants ne sont pas toujours fiables.

Tableau 3. Comparaison des dispositifs de mesure du pH

	Exactitude	Facilité d'utilisation	Flexibilité (utilisation pour divers types de substrats)	Facilité d'entretien	Coût
pH-mètres dotés d'électrodes combinées en verre	5	2	5	2	\$\$\$\$ à \$\$\$
pH-mètres et sondes du type ISFET	5(?) autres essais nécessaires	4	5	4	\$\$\$
pH-mètres manuels	4	4	3	2	\$\$
Trousse-pH avec indicateurs	2	2	1	5	\$\$\$
Papiers-pH	2	5	3	5	\$
Stylos-pH	1	5	1	5	\$

Nota : Les renseignements présentés ci-dessus sont fondés sur l'expérience acquise dans les laboratoires de l'ICC et les indices d'évaluation, établis par l'auteure, varient entre 5 (excellent) et 1 (médiocre). Les données de référence utilisées pour effectuer la comparaison des dispositifs, en matière d'exactitude, sont celles obtenues avec un pH-mètre de laboratoire multicanaux (analyseur d'ions) Orion, modèle EA940 doté d'une électrode combinée de marque ROSS.

Tableau 4. Utilisations et restrictions des dispositifs de mesure du pH

Avantages/Utilisations	Inconvénients/Restrictions
<i>pH-mètres et électrodes combinées (en verre et du type ISFET) — Figures 1, 2, 3 et 6</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • mesures quantitatives • dispositifs les plus fiables et les plus sensibles • les électrodes à extrémité plane offrent une grande flexibilité en matière de types d'échantillons (mesures à la surface ou en solution) et du volume requis • les « microélectrodes » et les « semi-microélectrodes » sont utiles dans le cas de petits volumes • les électrodes remplies d'un gel exigent moins d'entretien que celles remplies d'un liquide, mais ces dernières sont plus faciles à nettoyer • les électrodes à corps de résine époxy sont plus résistantes que celles en verre • les microélectrodes du type ISFET sont utiles, fiables et adéquates dans le cas de petits échantillons (1 mg ou 50 µL d'extrait), d'adhésifs, de gels et de matières visqueuses • les électrodes du type ISFET n'exigent que très peu d'entretien • les microélectrodes en verre sont utiles pour mesurer le pH de traits d'encre ou de petits échantillons (le volume requis peut être aussi faible que 5 µL) 	<ul style="list-style-type: none"> • les pH-mètres de laboratoire de grande taille ne conviennent pas aux mesures de terrain • le coût des pH-mètres et des électrodes est élevé (supérieur à 1 000 \$CAN) • le temps de réaction des électrodes combinées remplies d'un gel et du type ISFET peut augmenter avec le temps et la fréquence d'utilisation; ces électrodes peuvent aussi subir un « effet mémoire » après l'immersion dans des solutions fortement alcalines • les électrodes en verre, particulièrement les microélectrodes, sont très fragiles, se brisent facilement, et leur remplacement est coûteux • la fiabilité des résultats fournis par les électrodes en verre dépend de l'entretien régulier et de l'étalonnage adéquat de celles-ci
<i>pH-mètres manuels — Figures 4 et 5</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • conformes aux besoins, solides et adéquats pour les travaux de terrain et de surveillance des traitements <i>in situ</i> • prix abordable (de 100 à 1 000 \$CAN) • fiabilité satisfaisante, en fonction de la qualité de l'appareil et des solutions dont le pH est mesuré 	<ul style="list-style-type: none"> • moins sensibles que les pH-mètres d'analyse à électrodes • résultats plus ou moins fiables dans le cas de solutions faiblement tamponnées ou de faible force ionique • flexibilité moyenne en matière de types d'échantillons et du volume requis • les électrodes à extrémité plane ne sont pas largement disponibles • la décharge des piles donne des lectures incorrectes
<i>Papiers-pH à couleurs résistantes — Figure 7</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • peu coûteux et d'utilisation facile • la couleur ne migre pas sur l'objet • fournissent une bonne estimation du pH pour les solutions incolores, si la bonne plage de pH est choisie • résultats fiables dans le cas de solutions ou de substrats fortement acides ou fortement alcalins • utiles pour vérifier le pH de produits de conservation 	<ul style="list-style-type: none"> • peuvent donner de faux résultats, lorsqu'ils sont appliqués directement sur un substrat pour une durée trop courte ou à un degré d'humidité insuffisant, ou si les bandes sont trop vieilles • peuvent laisser une tache d'eau sur le substrat • résultats non fiables dans le cas de solutions de faible force ionique • il faut souvent effectuer plusieurs essais sur diverses bandes de papier-pH afin de déterminer quel papier-pH est adéquat pour la plage de pH visée
<i>Trousses-pH avec tableau de comparaison des couleurs — Figure 9</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • résultats fiables, dans le cas de solutions fortement acides ou fortement alcalines • n'exigent que très peu d'entretien • pratiques 	<ul style="list-style-type: none"> • coût élevé (1 000 \$CAN, en comptant tous les indicateurs et tableaux de comparaison des couleurs) • flexibilité médiocre, en matière de types d'échantillons (seulement des solutions) • le volume d'essai est fonction de la capacité de la cuvette • ne peuvent être employées avec des solutions colorées • l'évaluation des couleurs est subjective • résultats non fiables dans le cas de solutions de faible force ionique
<i>Stylos-pH Abbey (au rouge de chlorophénol) — Figure 8</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • peu coûteux • résultats rapides (très utiles pour déterminer l'acidité d'un grand nombre de matériaux) • pratiques pour vérifier l'acidité de produits de conservation 	<ul style="list-style-type: none"> • ne peuvent être employés sur des surfaces colorées • les résultats constituent de vagues estimations (les stylos-pH ne fournissent pas d'information sur le degré d'acidité ou d'alcalinité) • les stylos-pH permettent de déterminer si un objet n'est pas acide, mais pas de distinguer s'il est neutre ou alcalin • laissent une tache après le séchage

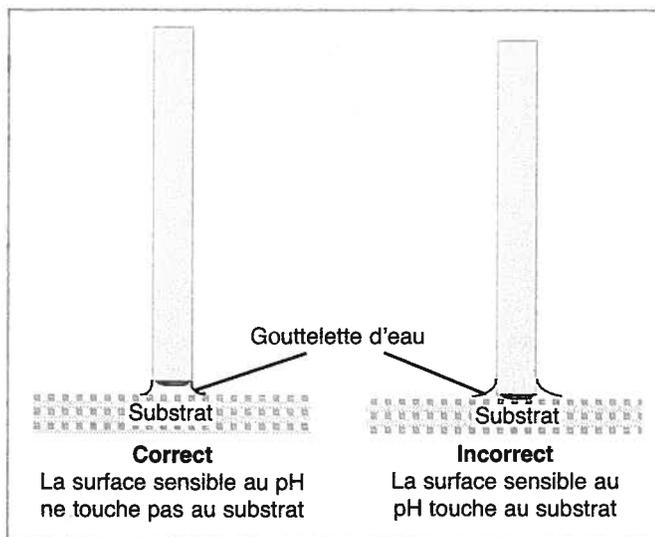


Figure 10. Mesure du pH de la surface – position de l'électrode à extrémité plane par rapport au substrat.

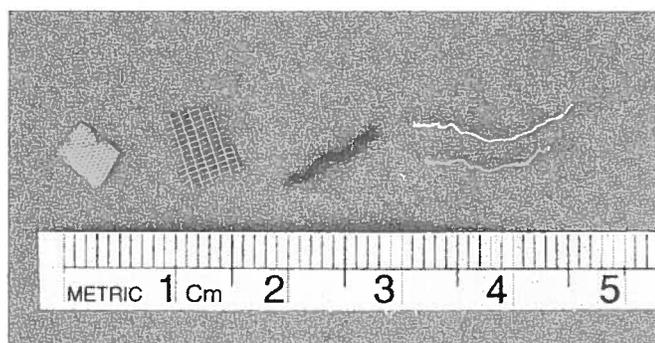


Figure 11. Fragments de textiles utilisés en micro-extraction (1 mg).

Électrodes combinées à extrémité plane

La méthode normalisée de mesure du pH de la surface (voir l'annexe 1) a été élaborée par des spécialistes de l'industrie papetière (Huber, 1964; Ray, 1972), un secteur pour lequel la connaissance du pH de la surface du papier est essentielle pour certains procédés d'impression, la rapidité d'analyse est importante et les dommages subis par les matériaux d'essai ne constituent pas un problème. La méthode consiste à placer sous le papier un matériau étanche, par exemple une pellicule de polyester du type Mylar^{MC}, et de déposer une goutte d'eau à la surface. Après 2 à 10 minutes d'extraction, le pH de la goutte d'eau est mesuré au moyen d'une électrode à extrémité plane (AIC-BPG, 1994). Le volume de la goutte d'eau peut varier de 50 à 100 μL , selon le type et la forme de l'électrode utilisée et la capacité d'absorption du matériau mis à l'essai. Une pipette (voir la figure 13) ou une seringue graduée jetable de 1 mL peuvent servir à déposer des gouttes d'eau de très petite taille. Si le papier absorbe facilement l'eau, la durée d'extraction peut être réduite à 30 secondes.

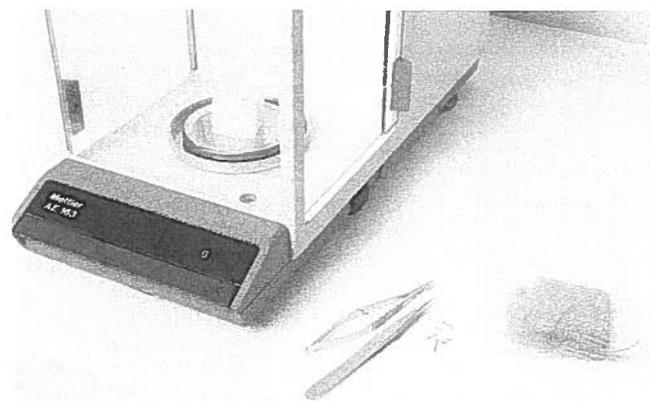


Figure 12. Technique de micro-extraction au moyen d'éprouvettes à microcentrifugation jetables.

La reproductibilité des mesures de pH de la surface dépend principalement de l'uniformité du volume d'eau utilisé et de la durée de l'extraction. Dans le cas des électrodes en verre, il faut aussi éviter tout contact direct de la membrane de verre avec la surface du substrat, car ceci influe sur les résultats. Pour des substrats moins absorbants, à cause de la tension superficielle de la gouttelette d'eau, la membrane sensible au pH sera entièrement enduite d'eau et ne touchera pas au substrat (voir la figure 10). Dans le cas des matériaux absorbants, il pourrait être impossible d'éviter le contact direct de la membrane avec le substrat humidifié.

La mesure du pH de la surface de matériaux non absorbants donne d'assez bons résultats. Ceux obtenus pour des matériaux absorbants peuvent toutefois être erronés lorsque la quantité d'eau varie en fonction de la portion qui est absorbée par le substrat (Saverwyn et coll., 2002), ce qui peut provoquer une extraction des substances présentes dans les régions sous la surface. Selon les résultats de certaines études, les méthodes de mesure du pH de la surface fournissent des valeurs qui sont constamment inférieures à celles attendues, mais ces valeurs pourraient toutefois être attribuables au contact direct de la membrane avec la surface du papier (Strlič et coll., 2004).

Les mesures du pH de la surface sont influencés par la présence de revêtements, d'encollages et de contaminants de surface, de la capacité d'absorption d'eau du substrat,

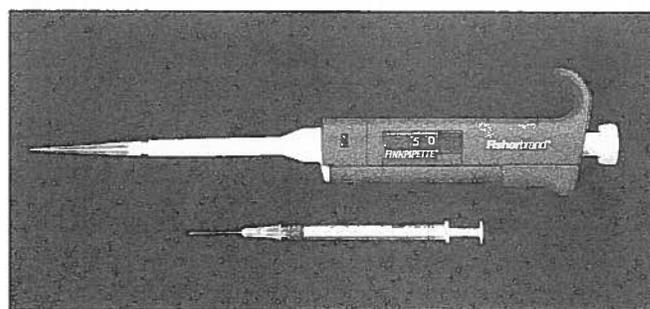


Figure 13. Micropipettes jetables, de type Eppendorf.

de la durée d'extraction et du volume d'eau utilisé (Saverwyn et coll., 2002; Huber, 1972). La valeur mesurée du pH de la surface peut donc être très différente de celle de l'extrait, ou de la valeur globale de l'échantillon. Par exemple, la mesure du pH de la surface de papiers encollés à la gélatine donne des valeurs qui sont constamment inférieures à celles du pH de l'extrait correspondant (Strlič et coll., 2004). Par conséquent, les mesures du pH de la surface ne sont vraiment utiles dans le domaine de la conservation que dans les cas où le sujet d'intérêt est l'état des surfaces que l'eau ne peut facilement pénétrer (par exemple, des peintures, des papiers couchés, des textiles peints, etc.). Dans le cas des matériaux très absorbants, les valeurs du pH de la surface se rapprochent de celles de l'extrait, mais les résultats tendent à être contradictoires et ambigus, en raison de la quantité variable d'eau absorbée (Saverwyn et coll., 2002). L'ensemble de ces facteurs se traduit souvent par des mesures incertaines du pH de la surface de matériaux absorbants.

Papiers indicateurs de pH à couleurs résistantes

Les restaurateurs spécialisés en papiers et textiles qui doivent mesurer le pH de la surface d'un objet utilisent souvent des papiers indicateurs de pH à couleurs résistantes ayant une étroite plage de pH. Notez qu'il est important de n'utiliser que les bandes de papier dont la solidité des couleurs est certifiée, car les colorants d'autres papiers-pH peuvent être fugaces et tacher l'objet. En ce qui a trait aux méthodes décrites ci-après, les pellicules de polyester de type Mylar et les bandes de papier-pH utilisées doivent toutes mesurer environ 5 cm sur 5 cm.

Pour effectuer la mesure du pH, placer un morceau de pellicule de polyester Mylar sous l'objet et humidifier la zone d'essai avec une gouttelette d'eau. Après 30 secondes d'extraction, déposer une bande de papier-pH à couleurs résistantes sur la surface mouillée et la recouvrir d'un morceau de pellicule de polyester Mylar de même taille, puis exercer une pression à l'aide du doigt ou d'un poids. Après 30 secondes, dans le cas d'un papier, retirer la bande de papier-pH et comparer sa couleur à l'échelle des couleurs fournie, pour déterminer le pH. Pour obtenir des résultats reproductibles avec les textiles, il faut parfois maintenir le contact plus longtemps (1 minute ou plus), exercer une plus forte pression, ou les deux. (AIC-BPG, 1994).

Lorsqu'on traite des objets très absorbants ou sur lesquels les gouttelettes d'eau risquent de former des auréoles, il est possible de modifier la méthode comme suit : placer un morceau de pellicule de polyester Mylar sous l'objet. Humidifier la bande de papier-pH à couleurs résistantes avec de l'eau distillée ou désionisée, enlever l'excès d'eau en agitant la bande ou à l'aide d'un papier buvard, et placer la bande humidifiée sur l'objet. Recouvrir la bande de papier-pH d'un morceau de pellicule de polyester Mylar et exercer une pression à l'aide du doigt ou d'un poids pendant 1 à 2 minutes, afin d'assurer un bon contact de la bande de papier-pH et l'objet. Retirer la bande de papier-pH

et comparer sa couleur à l'échelle des couleurs, afin de déterminer le pH. Les bandes peuvent être utilisées dans leur état d'origine ou coupées en bandelettes plus étroites pour réduire encore plus les risques de formation d'auréoles.

L'efficacité de la méthode basée sur l'emploi de bandes de papier-pH est optimale pour les objets fortement acides ou fortement alcalins. Dans des conditions proches de la neutralité (pH de 6 à 8), ou dans les cas où les quantités de substances pouvant être extraites dans l'eau sont minuscules (ce qui produit une solution de faible force ionique), les résultats de cette méthode peuvent être ambigus ou incertains. Il ne faut pas utiliser des bandes de papier-pH si les colorants de l'objet étudié ne résistent pas à l'eau, car leur saignement les fera migrer dans la bande de papier-pH et influera sur la lecture de la couleur. Des bandes de papier-pH périmées peuvent aussi donner des résultats erronés.

Méthode de micro-extraction

La méthode de « micro-extraction » constitue une solution de rechange, dans le cas d'objets qui ne peuvent être immergés dans l'eau. Le processus consiste à prélever de petits fragments de l'objet, ou des fibres ou des morceaux peu solides, ou encore de petits échantillons de l'objet même, dans des zones moins visibles, puis d'effectuer l'extraction des substances solubles avec de l'eau désionisée, en utilisant les valeurs du rapport échantillon/eau et une durée d'extraction qui sont propres à chaque matériau, conformément aux normes correspondantes (voir l'annexe 1). Le volume d'extraction minimal dépend du type d'électrode utilisée. Les volumes peuvent être aussi faibles que 1 μL dans le cas des microélectrodes combinées en verre (Strlič et coll., 2005), 50 μL dans celui des microélectrodes de type ISFET (voir la figure 6) et 400 μL dans celui des électrodes à extrémité plane de marque ROSS d'Orion (voir la figure 3). La technique de micro-extraction constitue la méthode la plus efficace pour obtenir une valeur fiable du pH d'un objet. Elle convient particulièrement bien à l'étude des objets acides (Saverwyn et coll., 2002) ou alcalins.

Pour exécuter cette méthode, prélever des échantillons sous forme de fragments ou de fibres peu solides (voir la figure 11), les peser et les placer dans des éprouvettes à microcentrifugation jetables (capacité de 0,5 ou 1,5 mL; voir la figure 12), ajouter une quantité équivalente d'eau désionisée et extraire avec de l'eau pendant 1 heure ou plus. Des volumes d'eau connus peuvent être pipetés (voir la figure 13). Le pH de l'extrait peut être mesuré au moyen d'une microsonde de type ISFET, d'une microélectrode combinée en verre ou d'une bande de papier-pH à couleurs résistantes ayant une étroite plage de pH.

La méthode de micro-extraction a été utilisée avec succès pour mesurer le pH de fragments de cuir (Calnan, 1996) et de papier et de textiles. L'utilisation d'échantillons de papier, pesant aussi peu que 30 à 50 μg ou en cercles mesurant aussi peu que 0,8 mm de diamètre avec un volume d'eau aussi faible que 2 μL a donné des résultats fiables

(Saverwyn et coll., 2002; Strlič et coll., 2004). Vuori et Tse (2004) ont utilisé la technique de micro-extraction et une microsonde de type ISFET pour déterminer le pH de fibres et de fragments de textile acides et neutres, pour des échantillons aussi légers que 1 mg; il existe une étroite corrélation entre les résultats et les valeurs de pH obtenues pour des échantillons plus importants analysés au moyen de volumes d'extraction plus élevés (soit un échantillon de textile pesant 0,5 g et un volume d'extraction de 25 mL d'eau).

Il est important de se rappeler que les résultats obtenus sont caractéristiques de la zone d'échantillonnage. On ne peut considérer ces résultats comme représentatifs de l'objet dans son ensemble que si la nature de celui-ci et son état de conservation sont homogènes. Il est donc tout aussi important de tenir compte de cette restriction lors de l'interprétation des résultats.

Ajout de sels neutres durant le processus d'extraction (méthode de Scallan)

Lors de la mesure du pH du papier, on ajoute parfois des sels solubles à l'eau d'extraction (Flynn, 1961; Scallan, 1990). Cette méthode accroît la capacité d'extraction des ions acides présents dans la paroi des fibres de cellulose. Le pH est généralement mesuré après une heure d'extraction à l'eau pure. Le sel (par exemple, NaCl, KCl ou KNO₃) est ensuite ajouté à l'eau, en une quantité équivalente à une solution de concentration 0,1 M, et on poursuit l'extraction pendant encore une heure, pour ensuite mesurer de nouveau le pH. Les valeurs de pH déterminées avant et après l'ajout du sel diffèrent souvent, car la quantité d'ions pouvant être extraits dans l'eau et la vitesse d'extraction varient. Si on veut comparer diverses valeurs, il est donc important de clairement établir quelle méthode a été utilisée pour la mesure du pH.

On peut utiliser la méthode de Scallan dans d'autres activités de conservation afin de déterminer si une extraction adéquate a été réalisée. La méthode est particulièrement utile dans des situations où il est probable que les mesures de pH soient ambiguës, par exemple si les quantités de substances pouvant être extraites dans l'eau sont faibles (ce qui produit des solutions de faible force ionique), si l'extraction est très lente en raison de la densité élevée du substrat, ou si le matériau mis à l'essai est hydrophobe (par exemple, des polymères synthétiques) ou enduit d'une couche hydrophobe. Selon les résultats d'une étude sur l'ajout de NaCl lors de la mesure du pH de textiles par micro-extraction (Vuori et Tse, 2004), l'ajout de ce sel entraîne une forte réduction du temps requis pour assurer l'extraction des composés solubles, notamment dans le cas des tissus de soie dont le pH est presque neutre (pH de 5 à 6).

Microélectrodes de carbone à revêtement polymère

Les techniques d'essai non destructif à l'échelle du micromètre ou du nanomètre jouent un rôle de plus en plus important en analyse des objets historiques. Pour répondre à ces besoins particuliers, on a mis au point et mis à l'essai une nouvelle électrode d'analyse à l'échelle nanométrique (une « nanoélectrode ») qui permet de mesurer le pH de papiers d'intérêt historique. Le dispositif comprend une électrode de carbone vitreux enduit de polyaniline (Zhang et coll., 2002) et une électrode de référence argent-chlorure d'argent distincte, et est doté d'un support et d'un porte-électrode faits sur mesure. Il permet de mesurer directement le pH d'un objet ou de le déterminer en utilisant des échantillons mesurant aussi peu que 0,8 mm de diamètre (ou pesant aussi peu que 5 à 10 µg, dans le cas de fibres de papier), humidifiés avec 1 µL d'eau. Il existe une bonne corrélation entre les résultats obtenus au moyen de cette microélectrode et ceux fournis par des dispositifs classiques. Elle pourra sans doute bientôt facilement se prêter à un usage quotidien, et sa taille pourrait même être réduite à l'échelle du nanomètre (Strlič et coll., 2005).

Enregistrement des résultats et rédaction des rapports

L'enregistrement détaillé des données constitue un élément important — bien que souvent négligé — du processus de mesure du pH. Un rapport ne doit pas se borner au simple enregistrement de la valeur du pH (par exemple, « le pH de l'objet est de 3,8 »), mais il devrait plutôt comprendre les renseignements suivants :

- la nature de l'échantillonnage et le lieu ou la zone de prélèvement
- la méthode de mesure du pH, par exemple, le type de pH-mètre et d'électrodes, d'indicateur, de bandes de papier-pH ou de stylos-pH
- la méthode d'extraction, par exemple si l'eau a été appliquée directement sur l'objet, ou indirectement sur les bandes de papier-pH
- le rapport échantillon/eau ou la quantité d'eau utilisée pour effectuer l'extraction à la surface de l'objet
- la durée d'extraction ou la période de contact
- la qualité de l'eau (méthode de purification, par exemple, distillation, désionisation ou par osmose inverse, etc.) et son pH
- s'il y a eu mesure répétée et, le cas échéant, le nombre de mesures

Un rapport contenant cette information fournit une indication de la fiabilité et de l'exactitude de la mesure et permet aux spécialistes de répéter la méthode et de vérifier les résultats.

Annexe 1. Méthodes normalisées de mesure du pH

Matériau	Norme	Description	Rapport échantillon/eau (g:mL)	Durée d'extraction (h)
Solution aqueuse	American Society for Testing and Materials (ASTM) E70-97, Vol. 15.05	« Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode » (méthode d'essai normalisée pour mesurer le pH de solutions aqueuses au moyen d'une électrode de verre)	—	—
Eau	ASTM 1293-99, Vol. 11.01	« Standard test methods for pH of water » (méthodes d'essai normalisées pour mesurer le pH de l'eau)	—	—
Eau	ASTM 5464-93 (nouvelle approbation en 2001), Vol. 11.01	« Standard test methods for pH of water of low conductivity » (méthodes d'essai normalisées pour mesurer le pH de l'eau de faible conductivité)	—	—
Cuir	ASTM D2810-01, Vol. 15.04	« Standard test method for pH of leather » (méthode d'essai normalisée pour mesurer le pH du cuir)	1/20	4 à 18
Cuir	American Leather Chemists' Association, Method Booklet, 1954, Method D35	« pH of cold water extract of ground leather » (détermination du pH de l'extrait de cuir moulu dans l'eau froide)	1/20	1
Cuir	Micro-extraction	Méthode d'extraction modifiée pour les échantillons de petite taille (Larsen et coll., 1996)	1/50	1
Adhésif	ASTM D1583-61, Vol. 15.06	« Hydrogen ion concentration for dry adhesive film » (détermination de la concentration d'ions hydrogène de pellicules adhésives); l'échantillon d'adhésif est pulvérisé, plutôt que découpé en morceaux	2/10	+ de 48
Textile-laine	ASTM D2165-94 (nouvelle approbation en 2000), Vol. 7.01	« pH of aqueous extracts of wool and similar animal fibre » (détermination du pH d'extraits aqueux de laine et de fibres animales semblables); fibres de 5 mm, extraction à la température ambiante	10/100	2, avec agitation
Textiles	Office des normes générales du Canada (CAN/CGSB) 4.2 N° 74-M91 <i>ou</i> ISO 3071: 1980	« Textiles — Détermination du pH de l'extrait aqueux »	1/50	1
Textiles	American Association of Textile Colourists and Chemists (AATCC) 81-1989 RA 34	« pH of the water extract from bleached textiles » (détermination du pH de l'extrait aqueux de textiles blanchis); extraction par ébullition de la solution	10/250	10 min
Papier	Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) T509 om-02 <i>ou</i> ASTM D778-97 (Cold), Vol. 15.09	« pH of paper extracts — Cold extraction method » (détermination du pH d'extraits de papier; méthode d'extraction à froid)	1/70	1
Papier	ISO 6588-1:2005 [ISO 6588 (1981)]	« Papier, carton et pâtes — Détermination du pH des extraits aqueux — Partie 1: Extraction à froid » (Nota : La norme ISO 6588:1981 a été remplacée par la norme ISO 6588-1:2005)	2/100	1
Papier	TAPPI T529 om-99	« Surface pH measurement of paper » (mesure du pH de la surface du papier)	1 goutte	2 à 10 min (ou moins si la lecture est stable)
Papier	TAPPI T435 om-02 <i>ou</i> ASTM D778-97 (Hot), Vol. 15.09	« pH of paper extracts — Hot extraction method » (détermination du pH d'extraits de papier; extraction à chaud)	1/70	1

Annexe 2. La mesure du pH dans le domaine des traitements de conservation et des travaux de recherche connexes

Traitements de conservation

Œuvres sur papier

On peut utiliser un pH-mètre portatif (voir la figure 2 et la section « Produits et fournisseurs ») et une électrode combinée à extrémité plane, remplie d'un gel, pour mesurer le pH de la surface d'objets de musée et pour vérifier la qualité des produits de papier qui sont en contact avec ceux-ci. On peut utiliser une électrode combinée à bulbe, remplie d'un gel, pour mesurer le pH de solutions de lavage, de désacidification, de blanchiment et de traitement enzymatique.

Dans le domaine de la conservation, les enzymes servent souvent à enlever des taches ou des adhésifs contenant de l'amidon ou des protéines, et à effectuer le désencollage des tissus de soutien. L'efficacité des enzymes étant déterminée par le pH des solutions ou des cataplasmes qui les contiennent, leur utilisation exige une mesure fiable du pH de solutions tampons de traitement. On peut utiliser un pH-mètre doté d'électrodes combinées pour mesurer le pH des solutions d'enzymes et des solutions tampons.

Textiles

Pour mesurer le pH de l'eau de rinçage et ainsi déterminer la fin du processus de lavage, on a déjà utilisé un pH-mètre doté d'une électrode combinée, ainsi qu'une trousse-pH de marque Hach, avec tableaux de comparaison des couleurs (voir la figure 9 et la section « Produits et fournisseurs »).

Le pH-mètre manuel de modèle Piccolo (voir la figure 4 et la section « Produits et fournisseurs ») est très efficace pour mesurer le pH d'un bain de teinture, un paramètre crucial pour certains colorants. L'étroitesse de la longue sonde permet de l'insérer dans divers récipients de colorants, ce qui fait de ce dispositif résistant un outil adéquat pour l'analyse de milieux fortement colorés.

Les mesures de pH peuvent servir à déterminer la fin du processus de rinçage, après un traitement de blanchiment localisé avec des solutions fortement alcalines de borohydrure de sodium. On a utilisé des bandes de papier-pH à couleurs résistantes directement sur un objet (Daly Hartin et coll., 1999), après un traitement de blanchiment localisé, avec du borohydrure de sodium, de supports de toile sans apprêt (voir la figure 7 et la section « Produits et fournisseurs »).

Un pH-mètre doté d'une électrode combinée (voir la figure 2 et la section « Produits et fournisseurs ») permet de mesurer le pH d'échantillons d'essai pour lesquels il est impossible d'effectuer la mesure directe à la surface. Les résultats obtenus peuvent faciliter l'élaboration de protocoles de rinçage d'objets de musée (Vuori et coll., 2000).

Un pH-mètre du type ISFET (voir la figure 6 et la section « Produits et fournisseurs ») doté d'une microsonde est très utile pour mesurer le pH d'adhésifs, de gels et de matériaux visqueux, des substances difficiles à mesurer avec une électrode à membrane de verre. Une sonde à surface plane et à extrémité en biseau peut être utilisée pour mesurer le pH d'une surface. La microsonde, qui permet de mesurer le pH de minuscules volumes (50 µL) d'extrait obtenu à partir de fibres et de fragments de textile de très petite taille, offre un degré de fiabilité comparable à celle d'un pH-mètre doté d'une électrode combinée en verre (Vuori et Tse, 2004). Le dispositif est décrit en détail dans la section « Dispositifs de mesure du pH » (voir la page 6).

Cuir

La mesure du pH fait partie des diverses méthodes permettant de documenter l'état de conservation de cuir ayant subi une dégradation (Calnan et coll., 1991; Larsen et coll., 1996). Dans le cas d'un cuir acide, la détermination du pH avant et après son traitement à l'alcoolate d'aluminium est très utile pour établir la réussite du traitement. La taille restreinte des échantillons exige parfois l'utilisation de la micro-extraction et la mesure subséquente du pH au moyen d'une semi-microélectrode ou d'une bande de papier-pH à couleurs résistantes ayant une étroite plage de pH. La technique de micro-extraction est décrite en détail dans la section « Méthodes de détermination du pH d'objets de musée » (voir la page 8).

Peintures et sculptures polychromes

Pour ces objets, on effectue la mesure du pH lors de la préparation de savons de résine, de tampons et de gels de nettoyage. Pour ce faire, on utilise un pH-mètre manuel très peu coûteux.

Objets archéologiques

Les restaurateurs d'objets archéologiques déterminent le pH d'objets métalliques après le décapage à l'acide des produits de corrosion et la neutralisation subséquente. Au cours de cette étape, on utilise des bandes de papier-pH ou des pH-mètres manuels pour déterminer le pH de l'eau de rinçage et s'assurer que tous les composés acides ont été éliminés. La mesure *in situ* du pH d'objets métalliques immergés est essentielle pour déterminer le risque de corrosion. Pour ce faire, on utilise un robuste dispositif portatif résistant à l'eau, composé d'un pH-mètre et d'une électrode, qui a été modifié sur commande pour permettre la mesure du pH sous l'eau (voir la figure 5). L'article de Stewart et coll. (1997) donne un aperçu de la complexité du processus de détermination d'une valeur de pH utile dans les milieux sous-marins.

Vérification du pH des produits de conservation

Les stylos-pH (voir la figure 8) comme ceux au rouge de chlorophénol de marque Abbey sont des outils très utiles pour vérifier le pH de produits de conservation, notamment ceux servant de supports aux objets et à leur entreposage. Ces stylos permettent d'établir rapidement si la surface ou l'intérieur du produit, ou les deux, sont sans acide (McCrary, 1993, 1995).

Annexe 2. La mesure du pH dans le domaine des traitements de conservation et des travaux de recherche connexes (suite)

Travaux de recherche en conservation et en restauration et mise à l'essai de matériaux

La mesure du pH peut servir à caractériser la détérioration d'un objet, à évaluer l'importance du risque associé à l'usage de substances expérimentales, l'efficacité des traitements, ainsi qu'à déterminer la conformité ou la compatibilité des substances et matériaux utilisés pour le traitement, l'entreposage ou l'exposition d'objets.

Le pH est l'un des principaux indicateurs de la permanence du papier (Bégin et coll., 1998, 1999; Strlič et coll., 2004; [Office des normes générales du Canada, 2000] [Norme canadienne de permanence du papier]), car l'acidité et l'alcalinité peuvent contribuer à la détérioration de la cellulose. Les milieux acides catalysent l'hydrolyse et altèrent les propriétés physiques et chimiques du papier, tandis que les milieux fortement alcalins favorisent l'oxydation et la dégradation alcaline (Malesic et coll., 2002; Tse et coll., 2002). Ces réactions endommagent également les textiles cellulosiques et les autres matériaux contenant de la cellulose (Strlič et Kolar, 2005).

La mesure du pH est utilisée pour surveiller le processus d'extraction des composés acides par lavage du papier et des textiles cellulosiques, évaluer l'efficacité de la désacidification et déterminer la résistance des matériaux cellulosiques (papier et textiles) aux vieillissements naturel et artificiel (Tse et coll., 2002). Lors du traitement d'objets portant des traits d'encre ferro-gallique, on a utilisé des microélectrodes (voir la figure 3) pour mesurer le pH de ces traits, avant et après le traitement. L'exactitude des résultats obtenus est équivalente à celle des valeurs habituellement fournies par des électrodes en verre de qualité analytique. Lors d'études sur les adhésifs à base de poly(acétate de vinyle) et les adhésifs acryliques ou pour évaluer les rubans adhésifs et les textiles fixés à chaud, la mesure du pH de divers produits de ce type, à différentes étapes du processus de vieillissement artificiel, constitue un indicateur clé de leur stabilité et, conséquemment, de la pertinence de leur emploi en conservation (Down et coll., 1996, 2005). Les résultats démontrent que les pH-mètres du type ISFET et les microsondes (voir la figure 6) constituent de très précieux outils lors de la mise à l'essai des adhésifs.

La valeur du pH compte parmi les critères les plus couramment utilisés pour choisir des produits de conservation appropriés. En général, l'utilisation de produits acides est inacceptable, car leur acidité témoigne de l'instabilité inhérente du matériau, par exemple dans le cas des papiers acides. Un pH acide peut également indiquer que le matériau pourra libérer des acides qui entraîneront la dégradation des substances organiques, la corrosion des métaux (Selwyn, 2004) ou des réactions avec des matériaux inorganiques alcalins. Les produits alcalins ne sont généralement pas utilisés pour traiter des matériaux protéiniques tels que la soie, la laine, les peaux et le cuir, ou les collections de photographies enduites d'une couche d'albumine ou de gélatine, ni les matériaux contenant des colorants sensibles aux substances alcalines (Standards, 1996; Wilhelm, 1993). De manière générale, les seuls dispositifs de mesure du pH utilisés pour exécuter les travaux de recherche, les analyses et la mise à l'essai de produits de conservation sont les pH-mètres et les électrodes de qualité analytique (voir les figures 1 à 3).

Annexe 3. Mesure du pH au moyen d'électrodes combinées en verre

La mesure du pH d'objets exige l'extraction des substances hydrosolubles présentes dans le substrat d'intérêt. L'annexe 1 présente les valeurs du rapport échantillon/eau et la durée d'extraction de matériaux couramment retrouvés dans les collections muséales.

La norme ASTM E70-97 décrit en détail des méthodes normalisées de mesure du pH de solutions aqueuses. La section qui suit résume les étapes de la détermination du pH d'un extrait, au moyen d'une électrode combinée en verre :

Solution de remplissage

Avant d'entreprendre la mesure du pH, il faut toujours vérifier le niveau de la solution de remplissage dans l'électrode de mesure. S'il est trop bas, la remplir selon les directives du fabricant. Il convient de signaler que les électrodes de marque ROSS (de Orion Research) doivent être remplies avec une solution spéciale, y verser une autre solution pourrait provoquer des dommages irréversibles. Si une électrode n'a pas été utilisée depuis un certain temps, ou si son temps de réaction est lent lorsqu'elle est immergée dans des solutions tampons, on pourrait remplacer la solution de remplissage pour résoudre le problème. Il est important de s'assurer que l'orifice de remplissage n'est pas obstrué durant la mesure du pH. Cette étape n'est pas nécessaire dans le cas des électrodes remplies d'un gel.

Humidification de la membrane sensible au pH

Si une électrode n'a pas été utilisée pendant longtemps, ou si elle a été mal entreposée, on devra humidifier la membrane sensible au pH avant de l'utiliser. Pour ce faire, laisser tremper l'électrode dans une solution d'entreposage, une solution tampon de pH 7 ou une solution de KCl, pendant au moins 30 minutes avant son étalonnage.

Annexe 3. Mesure du pH au moyen d'électrodes combinées en verre (suite)

Étalonnage du pH-mètre et de l'électrode

Non seulement l'étalonnage au moyen de solutions tampons constitue-t-il une étape cruciale pour assurer la fiabilité des résultats de mesure, mais il permet aussi de détecter des problèmes propres au pH-mètre ou à l'électrode. Retirer l'électrode de la solution d'entreposage ou de la solution tampon. La rincer à l'eau désionisée ou à l'eau distillée et éliminer l'excès d'eau de rinçage en l'absorbant doucement avec un papier mouchoir propre; ne pas essuyer la membrane en verre sensible au pH. Verser une solution tampon étalon fraîche (les plus couramment utilisées sont celles de pH 4, 7 ou 10) dans un petit récipient propre, par exemple un bécher jetable en polystyrène de 5 ou 10 mL, et y immerger l'électrode.

Le pH de la solution tampon choisie pour l'étalonnage devrait se situer à moins de 2 unités de pH de celui de la solution mise à l'essai. Une électrode en bon état de fonctionnement indiquera une valeur de pH située à $\pm 0,05$ unité de pH de la valeur connue de la solution tampon. Dans le cas de l'étalonnage en deux points, les pH des deux solutions étalons choisies doivent être situés de part et d'autre de celui de l'échantillon. Ainsi, si le pH approximatif de ce dernier est de 4,6, il faut utiliser des solutions tampons de pH 7 et de pH 4 pour l'étalonnage.

Il faut toujours tenir compte du fait que le pH d'une solution tampon est fonction de la température. Les fabricants fournissent habituellement un tableau qui montre la variation du pH du tampon en fonction de la température. Le pH d'une solution tampon alcaline à base organique est particulièrement sensible aux fluctuations de température. Il est donc important que la température des tampons utilisés pour l'étalonnage soit très proche de celle des solutions d'essai. De plus, les tampons alcalins doivent être frais, car ils absorbent le dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant et perdent lentement leur capacité tampon.

La plupart des méthodes recommandent l'étalonnage en deux points. Dans le cas d'extraits acides, on doit d'abord étalonner avec un tampon de pH 7, puis avec un tampon de pH 4. Dans celui d'extraits alcalins, il doit se faire avec un tampon de pH 7, puis avec un tampon de pH 10. La pente de la courbe d'étalonnage devrait se situer entre 95 et 105 %. Une pente située à l'extérieur de cette plage indique un mauvais fonctionnement du pH-mètre ou de l'électrode.

Dans le cas de solutions de faible force ionique, par exemple les échantillons d'eau et les objets contenant très peu de constituants pouvant être extraits dans l'eau, il faut utiliser des tampons de faible force ionique (comme ceux de la trousse de détermination du pH de l'eau pure de marque Orion) afin d'obtenir des valeurs de pH fiables. La technique de mesure du pH de l'eau est décrite dans la sous-section « La qualité de l'eau » (p. 2).

Mesure du pH

Après avoir effectué l'étalonnage de l'électrode dans une ou plusieurs solutions tampons, la rincer à fond avec de l'eau distillée ou désionisée, la sécher avec un buvard et l'immerger dans la solution d'essai. Attendre que la lecture du pH-mètre soit stable et enregistrer la valeur du pH. Dans le cas des solutions de faible force ionique, ceci peut prendre un certain temps. Lorsqu'on effectue une série de mesures, il faut rincer l'électrode et la faire tremper dans un tampon de pH 7 entre chaque mesure, afin de prévenir toute erreur causée par un « effet mémoire » de l'électrode.

Les substrats qui contiennent du carbonate de calcium ou de magnésium constituent des cas particuliers; ces composés présentent une faible solubilité et, de plus, la courte durée d'extraction empêche d'atteindre l'équilibre avec le dioxyde de carbone atmosphérique, ce qui peut provoquer des erreurs de détermination du pH (Strlič et coll., 2004). Pour obtenir des valeurs de pH fiables, c.-à-d. caractéristiques d'un état d'équilibre entre les carbonates et le dioxyde de carbone dissous dans l'eau, on recommande de prolonger la durée d'extraction (période supérieure à 24 heures) ou d'effectuer une fibrillation plus poussée des fibres de papier. Les valeurs de pH obtenues au moyen de ces méthodes modifiées sont généralement de 1 à 2 unités de pH inférieures à celles que donnent les méthodes d'extraction normalisées.

Correction en fonction de la température

Le pH d'une solution dépend de sa température et de nombreux pH-mètres sont dotés d'un dispositif intégré de correction pour la température qui permet d'obtenir des lectures de pH fiables. Dans certains cas, il faut immerger la sonde thermique dans la solution où baigne l'électrode pour effectuer la correction pour la température, tandis que pour d'autres instruments, il suffit d'activer la fonction de « correction pour la température » (temperature correction) de l'appareil avant d'entreprendre l'étalonnage et la mesure. Une autre possibilité consiste à attendre que la température de l'extrait se situe entre 22 et 25 °C, tel qu'indiqué dans la plupart des directives portant sur les tampons d'étalonnage.

Soin et entretien des électrodes

La plupart des électrodes combinées sont fragiles et coûteuses et leur bon fonctionnement exige des conditions d'entretien conformes aux exigences du fabricant. Les électrodes à membrane de verre doivent généralement être conservées dans des solutions d'entreposage. Éviter toute immersion prolongée dans l'eau distillée ou désionisée ou dans des solutions fortement alcalines. L'utilisation répétée d'une électrode à membrane de verre dans des solutions protéiniques ou d'adhésifs peut provoquer l'obstruction des points de jonction de référence, ce qui se traduit souvent par un temps de réaction accru de l'électrode. Les particules causant l'occlusion des points de jonction peuvent être éliminées en faisant tremper l'électrode toute la nuit dans 0,1 M d'une solution d'acide nitrique. Pour éliminer l'accumulation de matières protéiniques, il peut être nécessaire d'utiliser une solution d'enzyme protéolytique comme la pepsine. La documentation du fabricant offre habituellement de plus amples détails sur ces techniques de nettoyage spécialisées. Ces problèmes particuliers ne se posent pas dans le cas des électrodes de nouvelle génération de type ISFET. Leurs sondes résistantes peuvent être nettoyées avec une brosse à dents et, de plus, elles peuvent être entreposées à sec.

Annexe 4. Utilisations et coût de certains dispositifs de mesure du pH

Dispositifs de mesure du pH utilisés à l'ICC	Prix (\$CAN, en 2005)	Volume minimum d'extrait et type d'échantillon	Fournisseurs canadiens	Utilisations et remarques
pH-mètre de laboratoire à multicanaux (analyseur d'ions) Orion ¹ EA940	7 000 \$	—	<ul style="list-style-type: none"> • Fisher • Canlab • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • utilisé avec des électrodes à extrémité plane de marque ROSS • convient aux travaux de recherche
pH-mètre portatif Orion 230A	980 \$	—	<ul style="list-style-type: none"> • Fisher • Canlab • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • très léger et portatif • le voyant « prêt » (« ready ») s'allume trop tôt; la lecture pourrait donc être prise prématurément
Électrode combinée à extrémité plane ROSS	707 \$	<ul style="list-style-type: none"> • 0,2 mL, dans une petite cupule d'essai à la goutte 	<ul style="list-style-type: none"> • Fisher • Canlab • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • habituellement utilisée avec un pH-mètre de laboratoire à multi-canaux (analyseur d'ions) Orion EA940 • les résultats sont fiables et conviennent aux travaux de recherche
Électrode combinée courante Orion à bulbe, remplie d'un gel	200 \$	<ul style="list-style-type: none"> • 3 mL, dans un bécher jetable de 5 mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Fisher • Canlab • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • habituellement utilisée avec un pH-mètre Orion 230A • les résultats obtenus sont très semblables à ceux de l'électrode à extrémité plane ROSS
Électrode combinée de catégorie économique Orion, à extrémité plane, remplie d'un gel (ancien modèle)	280 \$	<ul style="list-style-type: none"> • 0,2 mL, dans une petite cupule d'essai à la goutte 	<ul style="list-style-type: none"> • Fisher • Canlab • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • réaction très lente • semble subir un « effet mémoire », particulièrement après l'immersion dans des solutions fortement alcalines • le retour au pH = 7, dans un tampon, est très lent
Semi-microélectrode Orion, remplie d'un gel	224 \$	<ul style="list-style-type: none"> • 0,5 mL, dans des éprouvettes à microcentrifugation (capacité de 1,5 mL) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fisher • Canlab • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • réaction rapide • les résultats obtenus sont semblables à ceux de l'électrode ROSS • peut servir à analyser de minuscules volumes, dans une éprouvette à microcentrifugation • exige des volumes supérieurs à ceux de la microsonde du type ISFET de marque IQ240
Microélectrode de verre	490 \$	<ul style="list-style-type: none"> • 0,5 μL 	<ul style="list-style-type: none"> • Microelectrodes, Inc. 	<ul style="list-style-type: none"> • très utile pour mesurer le pH de traits d'encre ou de petites zones • le corps en verre mince est très fragile
pH-mètre IQ240 ² ; micro-sonde avec détecteur du type ISFET; sonde avec extrémité en biseau et détecteur du type ISFET	766 \$ 428 \$ 428 \$	<ul style="list-style-type: none"> • 0,05 mL, dans des éprouvettes à microcentrifugation • 0,2 mL, dans une petite cupule d'essai à la goutte 	<ul style="list-style-type: none"> • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • corps en acier inoxydable avec puce de silicium, donc aucune pièce en verre cassable • électrode 3-en-1 (de référence, de mesure du pH et sonde thermique), entreposage à sec (peu d'entretien) • les sondes peuvent être utilisées dans des liquides visqueux et des matériaux semi-solides, et nettoyées avec une brosse à dents • le pH-mètre est léger et portatif • il y a dérive du signal et des lectures si le pH-mètre est branché dans une rallonge plutôt que dans une prise murale

Annexe 4. Utilisations et coût de certains dispositifs de mesure du pH (suite)

Dispositifs de mesure du pH utilisés à l'ICC	Prix (\$CAN, en 2005)	Volume minimum d'extrait et type d'échantillon	Fournisseurs canadiens	Utilisations et remarques
Modèle de pH-mètre manuel Piccolo de marque Hanna	277 \$	<ul style="list-style-type: none"> • 3 mL, dans un bécher jetable de 5 mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Canadawide • Fisher offre des pH-mètres manuels semblables dans une gamme de prix allant de 85 à 350 \$ 	<ul style="list-style-type: none"> • coût légèrement supérieur à celui du pH-mètre de marque pHep1, mais permet d'analyser de plus petits volumes, et les résultats sont plus fiables (comparativement à une électrode ROSS d'Orion) • réaction rapide • utile pour mesurer le pH de bains de teinture
pH-mètre manuel pHep1 ou de type « vérificateur de pH » (<i>pH checker</i>)	100 \$	<ul style="list-style-type: none"> • au moins 10 mL; profondeur de 3 cm 	<ul style="list-style-type: none"> • Canadawide • Fisher offre des pH-mètres manuels semblables dans une gamme de prix allant de 100 à 200 \$ 	<ul style="list-style-type: none"> • dérive du signal et des lectures lors de la décharge de la pile • ne permet pas l'analyse de petits volumes • résultats plus exacts que ceux des bandes de papier-pH
Trousse-pH Hach, avec tableau de comparaison des couleurs	~1 000 \$, y compris tous les disques de comparaison des couleurs en fonction du pH	<ul style="list-style-type: none"> • au moins 2,5 mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Hach • Anachemia • des troussees semblables sont offertes par Fisher et Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • coûteuse • évaluation des couleurs assez subjective • appropriée pour l'analyse de l'eau de lavage, de solutions tamponnées et de solutions de haute force ionique, mais pas de solutions très colorées • résultats ambigus pour les solutions de faible force ionique ou très colorées
Bandes de papier-pH ColorpHast (différentes plages de pH)	29 \$, pour 100 bandes		<ul style="list-style-type: none"> • Fisher • Canlab • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • résultats peu fiables pour des solutions de faible force ionique ou des milieux visqueux, pour lesquels le développement complet de la couleur peut prendre jusqu'à 10 min • l'ajout d'un sel neutre (p. ex. KCl ou NaCl) lors de l'extraction peut accroître l'exactitude des résultats
Papiers-pH présentant une vaste plage de pH; pH de 0 à 14 (JT Baker)	44 \$, pour 200 bandes		<ul style="list-style-type: none"> • Canadawide 	<ul style="list-style-type: none"> • pas très utiles • forment des traînées • couleurs ambiguës
Stylos-pH Abbey (au rouge de chlorophénol)	5,95 \$US		<ul style="list-style-type: none"> • Abbey Publications Inc. • Bookmakers 	<ul style="list-style-type: none"> • jaune, pour un pH inférieur à 6,8 et de rouge à violet, pour les pH plus élevés • les résultats ne permettent pas de distinguer facilement le pH d'un objet neutre et d'un objet alcalin • les résultats ne fournissent pas d'information sur le degré d'acidité ou d'alcalinité • les stylos-pH laissent une marque indélébile

1. Thermal Electron Corporation (Orion), site Web : www.thermo.com (consulté le 8 novembre 2006).

2. IQ Scientific, site Web : www.pHmeters.com (consulté le 8 novembre 2006).

Annexe 5. Facteurs particuliers des calculs utilisant les valeurs de pH

Le pH étant une fonction logarithmique, une variation d'une unité de pH correspond à une multiplication ou à une division par 10 de la concentration. On devra donc porter une attention particulière aux calculs utilisant les valeurs de pH.

Considérons, par exemple, les données suivantes :

Une solution de pH 3 contient 1×10^{-3} (ou 0,001) mol/L d'ions H^+ .

Une solution de pH 6 contient 1×10^{-6} (ou 0,000001) mol/L d'ions H^+ .

Par conséquent, une solution de pH 3 contient 1 000 fois plus d'ions H^+ par litre qu'une solution de pH 6.

Les calculs utilisant les valeurs de pH, particulièrement ceux qui déterminent la moyenne de celles-ci, doivent tenir compte de ces facteurs.

Exemple 1

Supposons que l'on ait mesuré les cinq valeurs de pH suivantes :

$$4,0 / 4,5 / 5,0 / 3,5 / 5,5$$

et que l'on souhaite déterminer la valeur moyenne du pH.

En calculant simplement la moyenne arithmétique des valeurs fournies, on obtient un **pH moyen de 4,50**, à savoir :

$$\begin{aligned} \text{pH moyen} &= (4,0 + 4,5 + 5,0 + 3,5 + 5,5) / 5 \\ &= 4,50 \end{aligned}$$

Toutefois, si l'on convertit d'abord les valeurs de pH en $[H^+]$ (moles d'ions H^+ par litre) et que l'on calcule ensuite la moyenne mathématique des valeurs obtenues, on obtient un **pH moyen de 4,04**, à savoir :

$$\text{pH de } 4,0 = 1 \times 10^{-4} \text{ (ou } 0,0001) \text{ mol/L d'ions } H^+$$

$$\text{pH de } 4,5 = 1 \times 10^{-4,5} \text{ (ou } 0,000032) \text{ mol/L d'ions } H^+$$

$$\text{pH de } 5,0 = 1 \times 10^{-5} \text{ (ou } 0,00001) \text{ mol/L d'ions } H^+$$

$$\text{pH de } 3,5 = 1 \times 10^{-3,5} \text{ (ou } 0,00032) \text{ mol/L d'ions } H^+$$

$$\text{pH de } 5,5 = 1 \times 10^{-5,5} \text{ (ou } 0,0000032) \text{ mol/L d'ions } H^+$$

$$\begin{aligned} [H^+] \text{ moyenne} &= (0,0001 + 0,000032 + 0,00001 + 0,00032 + 0,0000032) / 5 \\ &= 0,000092 \text{ mol/L d'ions } H^+ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH moyen} &= -\log_{10} 0,000092 \\ &= 4,04 \end{aligned}$$

L'exemple 1 nous montre que si les différentes valeurs de pH d'une série diffèrent grandement entre elles, c.-à-d. de plus d'une unité de pH, la simple moyenne mathématique des valeurs de pH donne un résultat différent de celui obtenu en convertissant d'abord les valeurs de pH en concentrations d'ions H^+ et en calculant ensuite la moyenne de ces dernières.

D'autre part, si les valeurs de pH dont il faut faire la moyenne sont semblables (si elles diffèrent de moins d'une unité de pH), une simple moyenne arithmétique peut fournir un résultat assez exact, comme l'illustre bien l'exemple 2.

Exemple 2

Supposons que l'on ait mesuré les cinq valeurs de pH suivantes :

$$\text{pH} = 4,0 / 4,5 / 4,2 / 4,4 / 3,9$$

et que l'on souhaite déterminer la valeur moyenne du pH.

En calculant simplement la moyenne arithmétique des valeurs fournies, on obtient un **pH moyen de 4,20**, à savoir :

$$\begin{aligned} \text{pH moyen} &= (4,0 + 4,5 + 4,2 + 4,4 + 3,9) / 5 \\ &= 4,20 \end{aligned}$$

Annexe 5. Facteurs particuliers des calculs utilisant les valeurs de pH (suite)

Toutefois, si l'on convertit d'abord les valeurs de pH en $[H^+]$ (moles d'ions H^+ par litre) et que l'on effectue ensuite la moyenne mathématique des valeurs obtenues, on obtient un **pH moyen de 4,14**, à savoir :

$$\begin{aligned} \text{pH de } 4,0 &= 1 \times 10^{-4} \text{ (ou } 0,00010) \text{ mol/L d'ions } H^+ \\ \text{pH de } 4,5 &= 1 \times 10^{-4,5} \text{ (ou } 0,000032) \text{ mol/L d'ions } H^+ \\ \text{pH de } 4,2 &= 1 \times 10^{-4,2} \text{ (ou } 0,000063) \text{ mol/L d'ions } H^+ \\ \text{pH de } 4,4 &= 1 \times 10^{-4,4} \text{ (ou } 0,000040) \text{ mol/L d'ions } H^+ \\ \text{pH de } 3,9 &= 1 \times 10^{-3,9} \text{ (ou } 0,000126) \text{ mol/L d'ions } H^+ \\ \\ [H^+] \text{ moyenne} &= (0,00010 + 0,000032 + 0,000063 + 0,000040 + 0,000126) \div 5 \\ &= 0,000072 \text{ mol/L d'ions } H^+ \\ \text{pH moyen} &= -\log_{10} 0,000072 \\ &= 4,14 \end{aligned}$$

Les deux exemples ci-dessus démontrent qu'en traitant les valeurs de pH comme des nombres ordinaires dans les opérations mathématiques comme le calcul de la moyenne, des erreurs importantes peuvent se produire si l'écart entre les valeurs de pH est supérieur à une unité de pH, ce qui correspond à un écart d'une ampleur de facteur 10 pour les concentrations d'ions H^+ (Gustafsson, 1986). Cependant, si l'écart entre les valeurs de pH est toujours inférieur à une unité de pH, les erreurs seront faibles. Dans la plupart des cas de traitement de conservation et de rédaction de rapports connexes, il n'est pas nécessaire de se conformer rigoureusement à cette approche, mais il convient toutefois de tenir compte de ce facteur. Lorsque les mesures effectuées dans différentes zones d'un objet indiquent qu'il existe un écart important entre les valeurs de pH, il est souvent plus utile d'enregistrer les valeurs distinctes des diverses zones plutôt qu'une valeur moyenne du pH de l'objet dans son ensemble.

Bibliographie

American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works Textile Specialty Group (AIC-TSG). « Section IX. Research and Testing Methods: Determining pH. » in *Textile Conservation Catalogue*. Washington, DC, American Institute for Conservation, 1995.

American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works Book and Paper Specialty Group (AIC-BPG). « Chapter 10. Spot Tests. », p. 68–71 in *Paper Conservation Catalogue, 9th ed.* Washington, DC, American Institute for Conservation, 1994.

American Association for Testing and Materials (ASTM). « ASTM D1193-99. Standard Specification for Reagent Water. », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol 11.01. Water*. West Conshohocken, PA, ASTM, 2001a.

American Association for Testing and Materials (ASTM). « ASTM E70-97. Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode. », *Annual Book of ASTM Standards 2001. Vol. 15.05. Engine Coolants; Halogenated Organic Solvents and Fire Extinguishing Agents; Industrial and Specialty Chemicals*. West Conshohocken, PA, ASTM, 2001b.

Bates, R.G. « The Modern Meaning of pH. », *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 10, 3 (janvier 1981), p. 247–278.

Bégin, P.L., S. Deschatelets, D.W. Grattan, N. Gurnagul, J.G. Iraci, E. Kaminska, D. Woods et X. Zou. « The Impact of Lignin on Paper Permanence: A Comprehensive Study of the Ageing Behaviour of Handsheets and Commercial Paper Samples. », *Restaurator* 19, 3 (1998), p. 135–154.

Bégin, P. L., S. Deschatelets, D.W. Grattan, N. Gurnagul, J.G. Iraci, E. Kaminska, D. Woods et X. Zou. « The Effect of Air Pollutants on Paper Stability. », *Restaurator* 20, 1 (1999), p. 1–21.

Bergveld, P. et A. Sibbald. *Analytical and Biomedical Applications of Ion-selective Field-effect Transistors*. Amsterdam, New York, Elsevier, 1988.

Boyer, R.F. *Modern Experimental Biochemistry, 2nd ed.*, Redwood City, CA, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1993.

Brandis, L. « A Comparison of Methods used for Measuring the pH of Paper. », *AICCM Bulletin* 18, 3–4 (1993), p. 7–17.

Buck, R.P., S. Rondinini, A.K. Covington, F.G.K. Baucke, M.A. Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K.W. Pratt, P. Spitzer et G.S. Wilson. « Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002). », *Pure and Applied Chemistry* 74 (2002), p. 2169–2200.

- Calnan, C., R. Selm et B. Haines. *The Conservation of Automobile and Carriage Leathers* (rapport préparé pour le Science Museum de Londres, par le Leather Conservation Centre, Northampton). Londres (R.-U.), Science Museum, 1991.
- Office des normes générales du Canada. *Permanence du papier pour dossiers, livres et autres documents*. CAN/CGSB-9.70-2000. Ottawa, Office des normes générales du Canada, 2000.
- Chamberlin, G.J. et R.R. Coupe. « Testing the Surface pH of Paper. », *Printing Technology* (octobre 1961), p. 7–21.
- CRC Press. « Typical pH Values of Biological Materials in Food. », p. 7-16 in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.* Boca Raton, FL, CRC Press, 2005a.
- CRC Press. « Acid–Base Indicators. », p. 8-18 – 8-20 in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.* Boca Raton, FL, CRC Press, 2005b.
- CRC Press. « Typical Values of pH for Primary Standards at 0–50°C. », p. 8-41 in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.* Boca Raton, FL, CRC Press, 2005c.
- Daly Hartin, D., S. Tse et J. Vuori. « A Collaborative Treatment: Reducing Water Stains on a Silkscreen on Linen. », p. 293–298 in *ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial Meeting, Lyon, 29 August – 3 September 1999: Preprints Vol. I*. Londres, (R.-U.) James & James (maison d'édition d'ouvrages scientifiques), 1999.
- Down, J.L., M.A. MacDonald, J. Tétreault et R.S. Williams. « Adhesive Testing at the Canadian Conservation Institute — An Evaluation of Selected Poly(vinyl acetate) and Acrylic Adhesives. », *Studies in Conservation* 41, 1 (1996), p. 19–44.
- Down, J.L., R.S. Williams, S. Tse et S. Guild. « Report on the CCI Tapes and Heat-set Tissues Project. », présentation à la conférence « This Will Stick Forever: Attaching and Releasing » (parrainée par l'International Association of Book and Paper Conservators et la Technical Association of Paper and Printing Industry), Budapest (Hongrie), mai 2005, ainsi qu'à la 31^e réunion annuelle de l'American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (Research and Technical Studies Specialty Group), Minneapolis, MN, juin 2005.
- Dupont, A.-L. « Degradation of Cellulose at the Wet/Dry Interface. I: The Effect of Some Conservation Treatments on Brown Lines. », *Restaurator* 17, 1 (1996a), p. 1–21.
- Dupont, A.-L. « Degradation of Cellulose at the Wet/Dry Interface. II: An Approach to the Identification of the Oxidation Compounds. », *Restaurator* 17, 3 (1996b), p. 145–164.
- Eusman, E. « Tide-line Formation in Paper Objects: Cellulose Degradation at the Wet–Dry Boundary. », p. 11–27 in *Studies in the History of Art* 51. Monograph Series II. Washington, DC, National Gallery of Art, 1995.
- Flynn, J. et L.E. Smith. « Comparative pH Measurements on Papers by Water Extraction and Glass Electrode Spot Tests. », *TAPPI* 44, 3 (mars 1961), p. 223–227.
- Galster, H. *pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*. Weinheim (Allemagne), VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
- Gustafsson, T.K. et K.V. Waller. « Myths about pH and pH Control. », *American Institute of Chemical Engineers Journal* 32, 2 (février 1986), p. 335–337.
- Huber, O. « Messung von pH-Werten an der Papieroberfläche » [La détermination du pH à la surface du papier]. *Das Papier* 18, 2 (février 1964), p. 45–53. [en allemand]
- Illingworth, J.A. « A Common Source of Error in pH Measurements. », *Biochemical Journal* 195 (1981), p. 259–262.
- Organisation internationale de normalisation. *ISO 9706: 1994F. Information et documentation — Papier pour documents — Prescriptions pour la permanence*. Genève (Suisse), Organisation internationale de normalisation, 1994.
- Janata, J. et R.J. Huber. *Solid State Chemical Sensors*. Orlando, FL, *Academic Press*, 1985.
- King, A., A. Pelikan et W.E. Falconer. « The Use of Archivist's Pen and Universal pH Solution for Estimating the Surface pH of Paper. », *Studies in Conservation* 15, 1 (1970), p. 63–64.
- Kopelove, A., S. Franklin et G. McGaha Miller. « Low Ionic Strength pH Measurement. », *American Laboratory* (juin 1989), p. 40–47.
- Larsen, R., C. Chahine, J. Wouters et C. Calnan. « Vegetable Tanned Leather: Evaluation of the Protective Effect of Aluminium Alkoxide Treatment. », p. 742–750 in *ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting, Edinburgh, Scotland, 1–6 September 1996: Preprints Vol. II* (J. Bridgeland, éd.). Londres (R.-U.), James & James (maison d'édition d'ouvrages scientifiques), 1996.
- Lawn, R. et E. Prichard. *Practical Laboratory Skills Training Guides — Measurement of pH*. Cambridge (R.-U.), *Royal Society of Chemistry*, 2003.
- Malesic, J., J. Kolar et M. Strlič. « Effect of pH and Carbonyls on the Degradation of Alkaline Paper: Factors Affecting Ageing of Alkaline Paper. », *Restaurator* 23, 3 (2002), p. 145–153.
- Mattock, G. « Laboratory of pH Measurements. », p. 35–117 in *The Glass Electrode*. New York, NY, Interscience, 1966.
- McCrary, E. « Attention All pH Pen Users. », *Alkaline Paper Advocate* 6, 3 (septembre 1993). palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/ap/ap06/ap06-3/ap06-302.html (site consulté le 8 novembre 2006)

- McCrary, E. "pH Pens and Chlorophenol Red." *Abbey Publications* (7 juillet 1995). palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/phpens.html (site consulté le 8 novembre 2006)
- Museums and Galleries Commission. *Standards in the Museum Care of Photographic Collections*. Standards in the Museum Collections, Series 7. Londres (R.-U.), Museums and Galleries Commission, 1996.
- Patko, M.J., J.P. Coffin et D. Carter. « Some Considerations in Making Accurate pH Measurements in High Purity Water. », *Ultrapure Water* 5 (septembre/octobre 1986), p. 50–57.
- Ray, C.T. « Flat Electrode Measurement of pH in Printing Papers. », *TAPPI* 55, 3 (mars 1972), p. 393–395.
- Scallan, A.M. « The pH Inside the Fibre Wall. », p. 211–215 in *Cellulose Sources and Exploitation* (J.F. Kennedy, G.O. Phillips et P.A. Williams, éd.). New York, NY, John Wiley and Sons, 1990.
- Saverwyns, S., V. Sizaire et J. Wouters. « The Acidity of Paper. Evaluation of Methods to Measure the pH of Paper Samples. », p. 628–634 in *ICOM Committee for Conservation, 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22–27 September 2002: Preprints Vol. II*. Londres (R.-U.), James & James (maison d'édition d'ouvrages scientifiques), 2002.
- Selwyn, L. *Métaux et corrosion : un manuel pour le professionnel de la conservation*. Ottawa, Institut canadien de conservation, 2004.
- Stewart, J., L.D. Murdock et N.B. Binnie. « The Design of a Monitoring Program for Iron Alloys on Underwater Historic Shipwrecks in Fathom Five National Marine Park, Ontario. », p. 359–368 in *Materials Issues in Art and Archaeology V*. Pittsburgh, PA, Materials Research Society, 1997.
- Strlič, M. Communication personnelle, 8 septembre, 2005.
- Strlič, M. et J. Kolar. « Degradation and Stabilisation of Cellulosic Materials. », p. 33–37 in *Scientific Analysis of Ancient and Historic Textiles, Informing Preservation, Display and Interpretation: First Annual Conference 13–15 July 2004, Winchester, UK: Postprints* (R. Janaway et P. Wyeth, éd.). AHRC Research Centre for Textile Conservation and Textile Studies Annual Conference. Londres (R.-U.), Archetype, 2005.
- Strlič, M., J. Kolar, D. Kočar, T. Drnovšek, V.S. Šelih, R. Susič et B. Pihlar. « What is the pH of Alkaline Paper? », *e-Preservation Science* 1 (2004), p. 35–47. www.morana-rtd.com/e-preservationscience/2004/Strlic-03-06-2004.pdf (site consulté le 8 novembre 2006)
- Strlič, M., B. Pihlar, L. Mauko, J. Kolar, S. Hocevar et B. Ogorevc. « A New Electrode for Micro-determination of Paper pH. », *Restaurator* 26 (2005), p. 159–171.
- Thompson, J.L. et R.E. Norton. *A Small Sample Size Version of the TAPPI Cold Extraction Method for pH Measurement*. M.A. Art Conservation Research Report, Buffalo State College, Buffalo, NY, 1999, nouvelle édition publiée en 2002 (disponible en s'adressant à Joel Thompson : jthompson@mfa.org).
- Tse, S., P. Bégin et E. Kaminska. « Highlights of Paper Research at the Canadian Conservation Institute. », p. 193–198 in *Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation* (V. Daniels, A. Donnithorne et P. Smith, éd.). Londres (R.-U.), International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2002.
- Vuori, J., D. Daly Hartin, S. Tse, A. Maheux et A. Ruggles. « Local Stain Removal from "Océanie, la mer" by Henri Matisse: The Development of a Reducing Bleach Technique using a Suction Disk, Ultrasonic Mister, and an Airbrush. », p. 164–175 in *Conservation Combinations: Preprints of a Conference*. Asheville, NC, Biltmore Company, 2000.
- Vuori, J. et S. Tse. « A Preliminary Study of a Micro Extraction Method for Measuring the pH of Textiles. », *ICOM Committee for Conservation Textiles Working Group Newsletter* 19. (janvier 2004), p. 4B15.
- Water on the Web. waterontheweb.org/under/waterquality/ph.html (site consulté le 8 novembre 2006).
- Wilhelm, H. et C. Brower. *The Permanence and Care of Color Photographs: Traditional and Digital Color Prints, Color Negatives, Slides and Motion Pictures*. Grinnell, IA, Preservation Publishing Company, 1993, p. 469–472.
- Wyeth, P. (Professeur de chimie au département de chimie de l'Université de Southampton, Southampton [R.-U.], et au Textile Conservation Centre Winchester Campus, Winchester (R.-U.)). Communication personnelle, septembre 2002.
- Yasue, A. « pH Surveys of Current Publications in Japan. », *Conservation Administration News* 50 (juillet 1992), p. 1–2, 29.
- Zhang, X., B. Ogorevc et J. Wang. « Solid State pH Nanoelectrode based on Polyaniline Thin Film Electrodeposited onto Ion Beam Etched Carbon Fibre. », *Analytical Chimica Acta* 452 (2002), p. 1–10.