

文物附着物水浸取液中阴、阳离子的 离子色谱法测定

史亚利^{1, 2}, 刘京生¹, 蔡亚岐¹, 牟世芬¹, 温美娟²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京科技大学 化学系, 北京 100083)

摘 要: 采用电导检测离子色谱法, 对海底打捞文物附着物水浸取液中阴阳离子进行分析, 测定了其中的常见阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 等)和阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等), 其中阴离子的检出限($S/N=3$)在 4.4~25.1 $\mu g/L$ 之间, 阳离子的检出限在 5.8~14.3 $\mu g/L$ 之间, 阴阳离子的线性范围均在 2 个数量级以上, 回收率在 96%~107% 之间, $RSD(n=7)$ 在 2.5% 以下, 该方法简便、可靠。

关键词: 离子色谱; 文物; 阴离子; 阳离子

中图分类号: O657.75 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2005)02-0057-04

Determination of Anions and Cations in the Aqueous Extract of Deposition on the Culture Relic by Ion Chromatography

SHI Ya_li^{1, 2}, LIU Jing_sheng¹, CAI Ya_qi¹, MOU Shi_fen¹, WEN Mei_juan²

(1. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2. Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A method for the determination of anions and cations in the aqueous extract of deposition on the culture relic by ion chromatography (IC) with conductivity detector was developed. Detection limits for anions ranged from 4.4 to 25.1 $\mu g/L$ and for cations ranged from 5.8 to 14.3 $\mu g/L$. The linear ranges of all of the calibration curves of peak area *vs* analyte concentrations were two orders of magnitude. The recoveries of added standards were 96%~107% and the RSDs of the peak area of analytes were lower than 2.5%.

Key words: Ion chromatography; Culture relic; Anions; Cations

文物作为人类活动的成果, 具有多重价值, 首先它反映着特定历史环境、历史条件, 形成其“历史价值”。另外它还可以作为艺术品, 被赋予了“审美价值”。但是一些文物由于长期埋藏在地下或是沉于海底, 造成了文物的极大损坏, 其中可溶性盐份对器物危害最大^[1], 常见的可溶盐有氯化钠、硫酸盐、磷酸盐等, 据报道氯离子的存在可导致青铜器严重锈蚀^[2]。一般对海底打捞文物要进行可溶盐的去除, 常用的去除方法是用水浸泡, 定期换水^[3]。然而用水浸泡时间过长, 也可能造成文物的损坏。故需要检测水溶液中的离子, 以判断文物上附着的可溶性盐是否已洗净, 从而更好地保护文物。以往所采用的检验方法主要有水溶液的电导率的测定^[3, 4]和用 2% 的硝酸银溶液测定溶液中的氯离子浓度^[4]。

离子色谱作为实验室常规分析的手段, 已经成为分析无机阴离子的首选方法^[5], 同时它在无机阳离子分析方面也有了很大的进展。但对文物附着物水浸取液中常见阴、阳离子的测定研究未见报道。本文就此问题进行了较详细的研究, 建立了文物附着物水浸取液中的常见阴、阳离子的离子色谱测定方法, 并测定了几种实际样品, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 阴离子分析 ICS2000 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司), 配有 EG40 淋洗液自动发生器、电导检测器和 Cromleon 6.50 色谱工作站; ASRS_ULTRA 阴离子抑制器; Barnstead 超纯水系统(USA)。

1.1.2 阳离子分析 DX_500 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司), 配有 GP 梯度泵、电导检测器和 PeakNet

收稿日期: 2004-04-11; 修回日期: 2004-12-16

基金项目: 国家重点基础研究计划(973 项目)资助课题(2003 CB415001)

作者简介: 史亚利(1978-), 女, 河北蠡县人, 硕士研究生; 牟世芬, 联系人, Tel: 010-62849239, E-mail: shifen@mail.mcees.ac.cn

5. 11 色谱工作站; Cation Atlas electrolytic suppressor(CAES)阳离子抑制器。

所用阴、阳离子标准自国家标准物质研究所购得,浓硫酸为国产分析纯试剂,所用溶液均用电阻率为 18.3 MΩ·cm 超纯水配制。0.45 μm 过滤膜(Millipore 公司)。

1. 2 色谱条件

1. 2. 1 阴离子分析色谱条件 色谱柱: IonPac AS11_HC 型分离柱(250 mm×4 mm); IonPac AG11_HC 型保护柱(50 mm×4 mm); 淋洗液线性梯度程序: 0~ 12.0 min KOH 浓度为 0.8 mmol/L, 12.0~ 35.0 min KOH 浓度从 0.8 mmol/L 线性变化到 35.0 mmol/L, 然后以 35.0 mmol/L 浓度持续到 37.0 min, 37.1 min KOH 浓度变为 0.8 mmol/L; 流速: 1.0 mL/min; 再生模式: 外加水电抑制模式; 电导检测器; 进样量 25 μL; 柱温 30℃; 以峰面积定量。

1. 2. 2 阳离子分析色谱条件 色谱柱: IonPac CS12A 型分离柱(250 mm×4 mm); IonPac CG12A 型保护柱; 淋洗液: 7.5 mmol/L H₂SO₄; 自循环电解抑制模式; 电导检测器; 进样量 10 μL; 柱温为室温; 以峰面积定量。

2 结果与讨论

2. 1 样品中阴离子分析

2. 1. 1 色谱条件的选择 本文选用 IonPac AS11_HC 型分离柱对 7 种常见阴离子进行分离, 由于 Br⁻和 NO₃⁻ 具有相近的离子半径和相同的电荷, 若采用低浓度的 OH⁻ 淋洗液做等度淋洗, 则强保留组分的保留时间比较长, 色谱峰变宽, 故本文选用一定的梯度淋洗(见 1. 2. 1)。开始时用较低的淋洗液浓度增加弱保留组分的分离, 然后增加淋洗液浓度缩短强保留组分的保留时间。因本文所使用的仪器 ICS2000 配有淋洗液在线发生器和自动再生在线捕获柱 CR-TC, 减小了配制淋洗液过程中空气中 CO₂ 的干扰, 可连续产生不同浓度的高纯度 KOH 溶液。图 1 为在本文所选梯度淋洗条件下, 7 种阴离子混合标准溶液的色谱分离图。

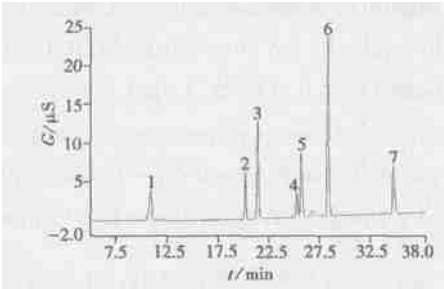


图 1 7 种阴离子标准溶液色谱图
Fig. 1 The chromatogram of a standard solution with a mixture of seven anion
1. F⁻ (2 mg/L); 2. Cl⁻ (3 mg/L); 3. NO₂⁻ (11 mg/L); 4. Br⁻ (5 mg/L); 5. NO₃⁻ (10 mg/L); 6. SO₄²⁻ (15 mg/L); 7. PO₄³⁻ (15 mg/L)

2. 1. 2 线性范围、精密度和检出限 在选定的梯度条件下对含有 7 种阴离子 F⁻ (2 mg/L)、Cl⁻ (3 mg/L)、NO₂⁻ (11 mg/L)、Br⁻ (5 mg/L)、NO₃⁻ (10 mg/L)、SO₄²⁻ (15 mg/L)、PO₄³⁻ (15 mg/L) 的混合标准溶液, 连续 7 次进样, 以考察方法的精密度, 以峰面积计算, 其结果列于表 1。在该色谱条件下方法的其它分析参数也列于表 1。从表中数据可看出该方法具有良好的精密度, 标准曲线具有良好的线性, 同时具有较低的检出限。

表 1 被测离子的线性范围、精密度和检出限
Table 1 The detection limits and linear ranges of the ions

Ions	Linear ranges ρ/(mg·L ⁻¹)	Regression equation	Correlation coefficient r	RSD of peak areas s _r /%(n=7)	Detection limits(S/N=3) ρ/(μg·L ⁻¹)
F ⁻	0.02~ 10	y= 0.676 9 x- 0.062 1	0.994 5	0.2	4.4
Cl ⁻	0.10~ 50	y= 0.385 3 x- 0.112 1	0.998 9	0.4	7.8
NO ₂ ⁻	0.04~ 20	y= 0.250 7 x- 0.023 0	0.998 4	0.2	11.9
Br ⁻	0.04~ 20	y= 0.152 9 x- 0.043 6	0.998 9	0.6	19.6
NO ₃ ⁻	0.10~ 50	y= 0.213 8 x- 0.105 5	0.998 9	0.4	14.0
SO ₄ ²⁻	0.10~ 50	y= 0.277 5 x- 0.044 8	0.998 8	0.3	10.8
PO ₄ ³⁻	0.10~ 50	y= 0.119 3 x- 0.021 8	0.999 3	0.7	25.1
Na ⁺	0.25~ 100	y= 0.023 4 x- 0.036 14	0.998 9	1.6	5.8
NH ₄ ⁺	0.20~ 80	y= 0.014 9 x- 3.052	0.994 1	1.5	10.1
K ⁺	0.25~ 100	y= 0.009 89 x+ 0.543 3	0.999 2	1.7	9.0
Mg ²⁺	0.25~ 100	y= 0.012 7 x+ 0.517 8	0.999 0	1.9	7.6
Ca ²⁺	0.25~ 100	y= 0.020 2 x+ 0.252 9	0.999 4	2.1	14.3

2.1.3 实际样品分析及回收率实验 所用样品由国家博物馆提供, 1[#]~4[#]样品分别是不同海域打捞出文物附着物水浸取液。样品除1[#]经0.45 μm 滤膜过滤外, 其余均为直接进样, 分析结果见表2。为考察本方法的可靠性, 采用标准加入法进行了样品回收率实验, 其结果列于表3。样品回收率在96%~106%之间, 表明该方法准确、可靠。图2为其中4[#]样品的色谱分离图。

表 2 文物上附着物水浸取液中阴阳离子的分析结果(mg/L)

Table 2 Determination results of the anions and cations in the aqueous extract of the deposition on the culture relics(mg/L)

Ions	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
F ⁻	0.39	0.27	0.19	0.29
Cl ⁻	20.18	106.5	22.02	23.21
NO ₂ ⁻	0.11	0.20	0.14	0.11
Br ⁻	0.13	0.38	0.05	0.064
NO ₃ ⁻	0.13	0.66	3.18	1.54
SO ₄ ²⁻	18.18	45.21	79.80	12.25
PO ₄ ³⁻	ND [*]	ND	ND	ND
Na ⁺	24.58	66.43	17.89	20.83
NH ₄ ⁺	2.66	1.32	0.94	0.63
K ⁺	3.51	2.83	3.36	1.51
Ca ²⁺	20.38	7.93	9.74	4.96
Mg ²⁺	39.16	44.27	52.63	30.58

* ND: not detected

表 3 文物附着物水浸取液中阴阳离子的回收实验结果(n= 3)

Table 3 Recovery of the anions and cations in the aqueous extract of the deposition on the culture relics(n= 3)

Ions	Original ρ ₀ /(mg·L ⁻¹)	Added ρ _A /(mg·L ⁻¹)	Found ρ _F /(mg·L ⁻¹)	Recovery R/%
F ⁻	0.14	0.15	0.30	107
Cl ⁻	12.75	10.00	22.87	101
NO ₂ ⁻	0.067	0.05	0.117	100
Br ⁻	0.047	0.05	0.097	100
NO ₃ ⁻	1.28	0.75	2.04	101
SO ₄ ²⁻	8.17	5.00	12.99	96
PO ₄ ³⁻	ND	5.00	5.01	100
Na ⁺	7.75	10.00	18.04	103
NH ₄ ⁺	0.55	0.48	1.03	100
K ⁺	1.56	2.00	3.68	106
Ca ²⁺	5.23	5.00	10.34	102
Mg ²⁺	23.58	25.00	48.57	100

2.2 样品中阳离子分析

2.2.1 色谱条件的选择 本文选用 Dionex IonPac CS12A 型分离柱, 以7.5 mmol/L 的H₂SO₄为淋洗液, 用简单的等浓度淋洗, 较好地分离了5种常规阳离子。图3为5种阳离子混合标准溶液色谱图。

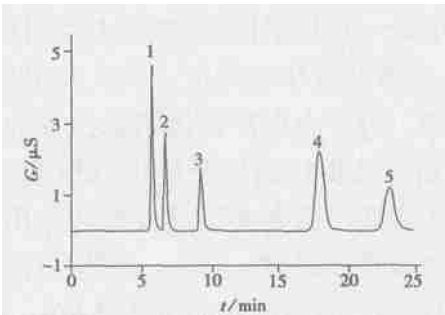
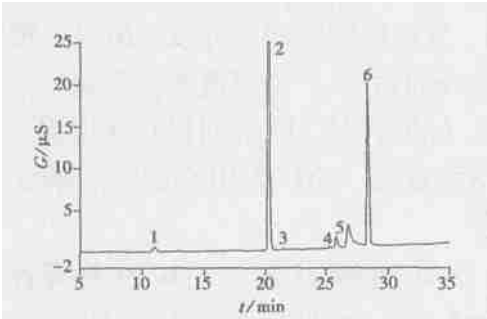


图 2 文物水提取液 4[#]样品阴离子色谱图

Fig 2 The chromatogram of the anions in the aqueous extract of deposition on 4[#] culture relic sample

1. F⁻; 2. Cl⁻; 3. NO₂⁻; 4. Br⁻; 5. NO₃⁻; 6. SO₄²⁻

图 3 5种阳离子混合标准溶液色谱图

Fig 3 The chromatogram of a standard solution with a mixture of five cations

1. Na⁺ (5 mg/L); 2. NH₄⁺ (4 mg/L); 3. K⁺ (5 mg/L); 4. Mg²⁺ (5 mg/L); 5. Ca²⁺ (5 mg/L)

2.2.2 线性范围、精密度和检出限 在选定的色谱条件下对含有 5 种阳离子 Na^+ (5 mg/L)、 NH_4^+ (4 mg/L)、 K^+ (5 mg/L)、 Mg^{2+} (5 mg/L)、 Ca^{2+} (5 mg/L) 的混合标准溶液, 连续 7 次进样, 以考察方法的精密度, 以峰面积计算, 其结果列于表 1。在该色谱条件下方法的其他分析参数也列于表 1。从表中数据可看出该方法具有良好的精密度, 标准曲线具有良好的线性, 同时具有较低的检出限。

2.2.3 实际样品分析及回收率实验 所用样品及预处理同“2.1.3”节, 分析结果见表 2。为考察本方法的可靠性, 采用标准加入法进行了样品回收率实验, 其结果列于表 3。样品回收率在 96% ~ 106% 之间, 表明该方法准确、可靠。图 4 为其中 3# 样品的色谱分离图。

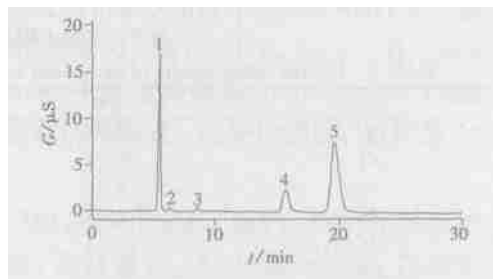


图 4 文物水提取液 3# 样品阳离子色谱图
Fig 4 The chromatogram of the cations in the aqueous extract of deposition on 3# culture relic sample

1. Na^+ ; 2. NH_4^+ ; 3. K^+ ; 4. Mg^{2+} ; 5. Ca^{2+}

3 结 论

采用 ICS2000 和 DX500 离子色谱仪及梯度洗脱程序对文物附着物水浸取液中阴、阳离子进行了分离和定量, 获得了满意的分析结果。此分析方法对今后开展文物附着物清洗程度的判断提供了一定的技术基础。

参考文献:

- [1] WU Hong. [J]. Dunhuang Research(吴 荭. [J]. 敦煌研究), 2000, 1: 153- 157.
- [2] CHENG Derun, WANG Liqin, DANG Gaochao. [J]. Environmental Science(程德润, 王丽琴, 党高潮. [J]. 环境科学), 1995, 16(2): 53- 55.
- [3] YUAN Chuanxun. [J]. Southeast Culture(袁传勋. [J]. 东南文化), 1997, 1: 133- 136.
- [4] ZHANG Xiaolan, ZHANG Hengjin. [J]. NeiMengGu Cultural Relic Archeology(张小岚, 张恒金. [J]. 内蒙古文物考古), 2002, 2: 94- 97.
- [5] MOU Shifen, LIU Kena. The Method and Application of Ion Chromatography[M]. Beijing: Chemical Industrial Press(牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社), 2000. 1- 2.

因为专业 所以更好

标准物质、助熔剂和 CS 坩埚销售

广州分析测试中心科力技术开发公司成立于 1996 年, 是中国广州分析测试中心的下属公司, 多年来一直从事标准物质和标准样品的代销、分析仪器的研究开发、销售代理和售后服务。业务遍及华南地区, 在广大用户中有着良好的信誉。公司遵循质量第一、用户至上的原则, 为广大用户提供国家授权的标准物质、标准样品、助熔剂和 C. S 坩埚, 并代理国内外知名分析仪器以及提供分析测试人员的培训业务, 为广大用户解决后顾之忧。同时公司还专业经营各类玻璃仪器和专用化学试剂。

标准物质应用领域: 冶金、农药、环境、食品、水质、物理化学、气体、生物等各行业 (如需详细目录, 请来电索取或登录 <http://www.fenxi.com.cn/biaowu/index.htm>)。

联系地址: 广州市先烈中路 100 号大院 34 号楼

邮 编: 510070

电话(传真): 020- 87684186