

离子色谱 (IC) 在文物保护中的应用

杨小林 胥 谓

摘要: 离子色谱具有选择性好、灵敏度高、操作简便等优点, 应用于众多领域。我们将离子色谱分析技术应用于文物保护过程中所涉及的锈蚀物、土壤、酸雨等样品的阴、阳离子、过渡元素价态的分析检测工作中, 使 IC 这一分析手段在文物保护领域中发挥其应有的作用。

关键词: 离子色谱 定量分析 淋洗液 抑制器

一、离子色谱发展历史与工作原理

离子色谱 (IC) 是高效液相色谱 (HPLC) 的一个分支, 是离子分析的一种新的液相色谱方法。它主要侧重无机阴、阳离子及低分子量的亲水性有机分子的分离和检测。离子色谱于 1975 年问世以来应用发展很快。由于其操作简便, 对常见阴、阳离子分析的高灵敏度, 特别是对阴离子和价态分析的突出优点, 目前, 已广泛应用于环境、食品卫生、石油化工和生命科学等领域。

IC 是分析阴离子的首选分析方法。对多种离子的分离、检测、识别和定量在短时间内可完成 (图 1)。

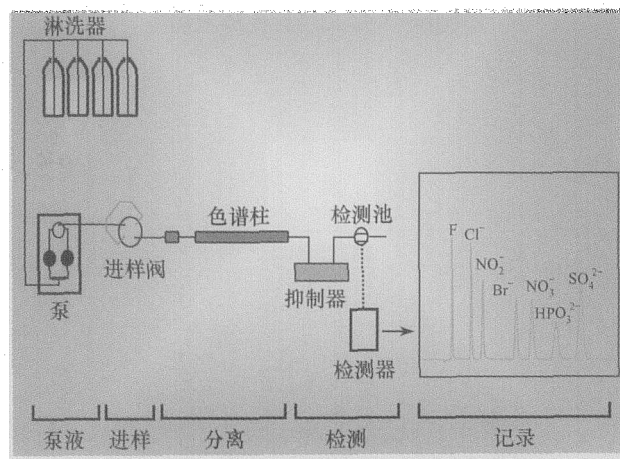


图 1 ICS-2500 离子色谱工作原理示意图

国家博物馆文物保护实验室目前使用的是美国 Dionex 公司 ICS-2500 离子色谱仪。该色谱分析由流动相传递、进样、分离、检测器、数据处理等几部分组成, 并使用了自动再生微膜抑制器和

大容量分离柱、四元梯度泵、电导检测器、恒温色谱柱箱和实时系统控制软件等,所有的流路均采用 PEEK 材料。离子色谱的优点如下:

(1) 快速、方便、可同时分析多种离子化合物。IC 法与光度法、原子吸收相比的主要优点是:同时检测样品中多种成分,在分析时一次进样,10min 左右可连续测定(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-})阴离子和(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++})阳离子。

(2) 灵敏度高。ICS-2500 离子色谱系统可对复杂样品进行痕量分析并可得最佳的重现性,对于不同浓度含量的被测物可以全范围检测。离子色谱分析的浓度范围为 $\mu g/L$ 至数百 mg/L 数量级,直接进样 $50\mu l$,对常见阴离子的检出限小于 $10\mu g/L$ 。

(3) 选择性好。IC 法分析无机和有机阴、阳离子的选择性主要是由选择适当的分离和检测系统来达到。在离子色谱的基本组成中与其他高效液相色谱不同的就是抑制器和电导检测器。运用电导检测器时抑制技术是十分重要的,先进的 RFIC 技术结合了淋洗液在线发生器与自动再生抑制器技术,不用化学试剂,只需高纯水就可完成阴、阳离子的分析。RFIC 提供了超强的分离能力和稳定的分析结果。“只用水”不仅免用化学试剂、消除化学试剂杂质和大气中二氧化碳溶入碱性溶液的干扰,而且可排除由于配制溶液操作和人为因素等所引起的误差,使分析结果的精密度和准确度明显提高。

离子色谱的分析过程分为样品采集、样品制备、离子色谱分析、数据处理四个部分。

(1) 样品采集

IC 样品的采集方法可根据采样目的决定,无论气体样品还是液体、固体样品应具有代表性,采集样品一般以直接取样为主。

(2) 分析样品前处理

IC 样品的前处理溶样、净化样品、浓缩与富集痕量样品等步骤是定性、定量分析中取得满意色谱图的关键,离子色谱分析的选择性和灵敏度往往取决于色谱分析样品前处理的好坏。由于在分析之前采样和样品处理方法决定了分析结果的质量,所以,样品的前期制样是关键。

测定固体样品中可溶于水的离子时,用去离子水提取。首先将样品在万分之一天平准确称重后加入去离子水浸取数小时待用。

未知浓度的液体样品在做样前将其稀释 100 倍再进样,根据定性结果选择合适的稀释倍数,这样既避免了色谱柱容量的超载,同时也减少了强保留组分对柱子的污染。

(3) 工作曲线制作

标准曲线法是 IC 定量分析中常用的方法,它与分光光度分析中的工作曲线大致相同,是一种简单、快速的定量方法。用标准样品配制成不同浓度的标准系列,在与预测样品相同的色谱条件下测量各峰的峰面积、峰高,根据峰面积、峰高对样品浓度做出一条通过原点的直线。

二、离子色谱在文物保护中的应用

在文物保护的具体工作中,对某些离子的化学性质,尤其是常见离子的基本性质的检测是化学分析的基本内容之一。运用科学的检测手段对文物进行研究,为文物保护提供技术支持,使其在具体的工作中充分发挥它的作用是十分必要的。

蒲津渡遗址位于山西省永济县蒲津城西门外 15 公里处。蒲津渡系古代黄河三大渡口之一,

是古都长安连接燕、赵、塞北的咽喉要道。蒲津渡铁器群处于室外，因此铁器群在室外大气的腐蚀速度因气候的变化而变化，铁作为较活泼金属具有热力学不稳定性，在自然界环境中易受有害气体、温湿度等的影响，在一定条件下形成热力学自发过程，原子状态向离子状态转变，形成冶炼逆过程。当室外温度高于铁器本身时，空气中含有的水蒸气以液体的形式凝聚在其表面，这种结露现象的存在使铁器腐蚀速度增大。铁器在大气中的腐蚀程度与温湿度有着密不可分的关联。

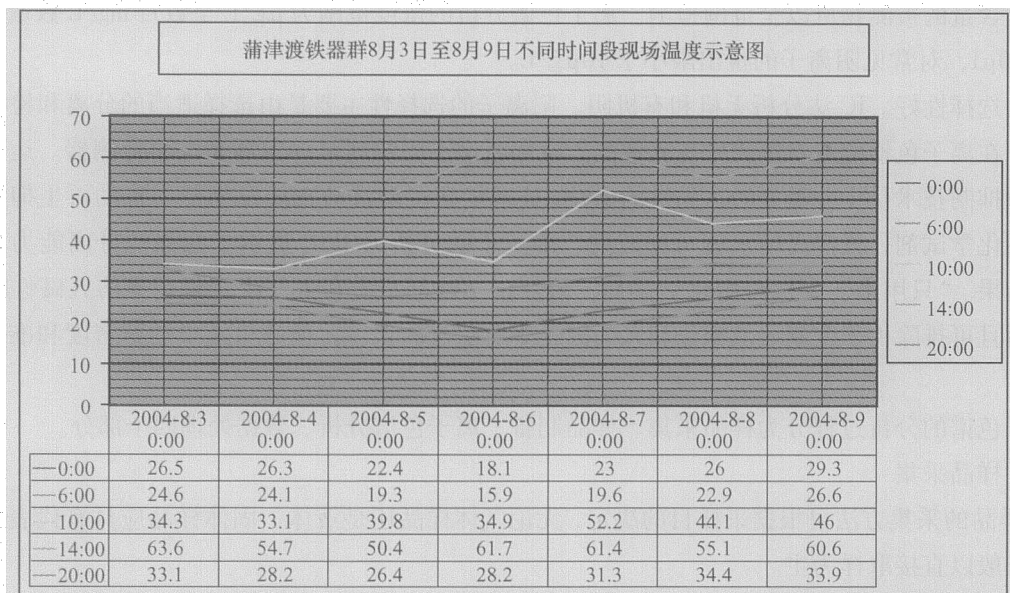


图2 温度示意图

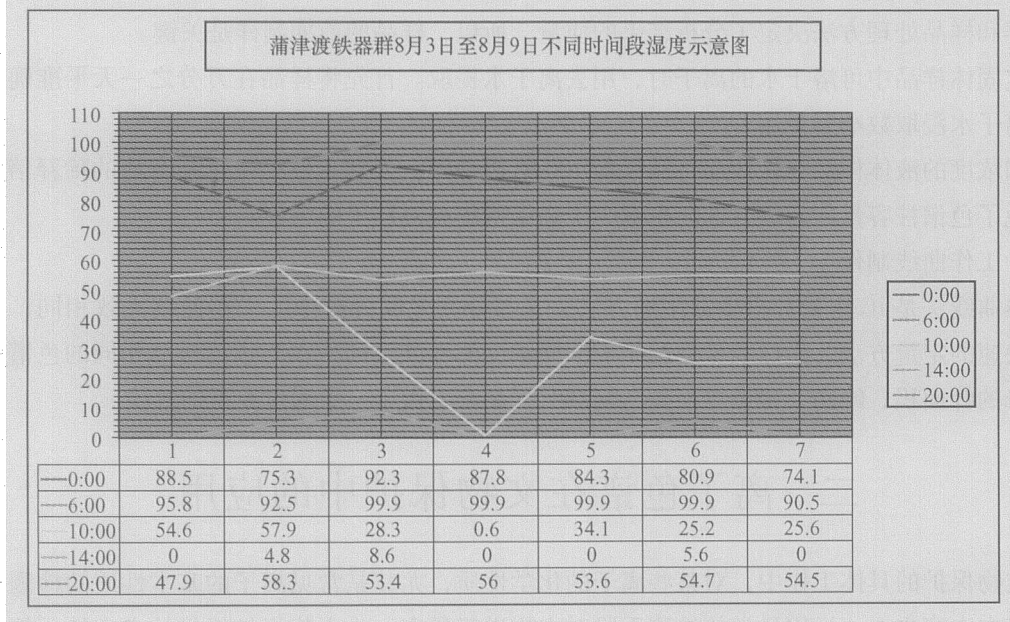


图3 湿度示意图

通过 2004 年 8 月 3 日到 8 月 9 日一周在保护现场对蒲津渡铁器所处的环境进行温湿度检测表明: 铁器的现场保存环境恶劣 (图 2、图 3)。通过现场监控数据分析, 由于现场昼夜温差大, 铁器表面凝露现象易达到露点。铁器因气候的变化在 24 小时要经受干、潮、湿三种状态下的腐蚀。早晨温度低, 相对湿度较大, 空气中的水分以凝露的形式聚结在铁人表面产生毛细凝聚作用。由于铁人腐蚀层较厚, 在凹面上液相表面层的分子的附着力比平面和凸面要大, 水珠凝聚在此的几率大。在保护过程中这种现象在铁器的腐蚀孔洞和缝隙中可见。

对蒲津渡铁器群的铁锈、土壤中的可溶盐等样品的分析检测除了应用扫描电镜观察形貌、XRD 进行结构分析外, 对其进行 IC 阴、阳离子的分析是十分必要的。为了进一步在保护中了解凝露现象及铁器内部锈水对铁器腐蚀的影响, 对其进行离子色谱分析, 以便为保护工作提供科学数据。

具体分析步骤如下:

(1) 现场采样: 我们在蒲津渡铁器群的保护现场用针管采集凝结在三号铁柱表面的露水 5 毫升及一号铁柱内部的锈水 20 毫升。

(2) 样品前处理: 将采集的露水、锈水过滤, 去除溶液中的固体并将母液稀释 100 倍待用。

(3) 标准曲线: 标准曲线法在离子色谱定量分析中是一种简单、快速、绝对定量的方法。具体操作如下: 将国家标准物质中心的混标溶液配制成不同浓度的标准系列, 在与预测样品相同的工作条件下做一条通过原点的标准工作曲线。

(4) 测试条件: 色谱柱: Ionpac AS11-HC (4mm × 250mm) 淋洗液: 30mmol/L 的 KOH 进样量: 25 μ L 淋洗源: 淋洗液发生器 流速: 1.0ml/min 温度: 30 $^{\circ}$ C 检测器: ASR4-4mm

(5) 实验结果: 分析结果表明: 一号铁柱内部的锈水中含有主要含有氯离子、硫酸根离子 (图 4)。三号铁柱表面的露水中含有大量的氯离子 (图 5)。

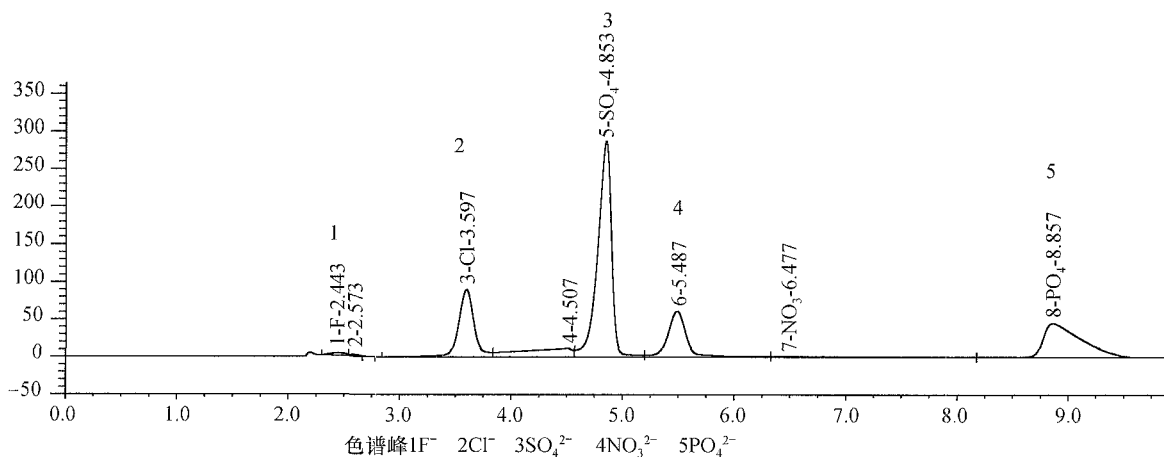


图 4 一号铁柱内部的锈水

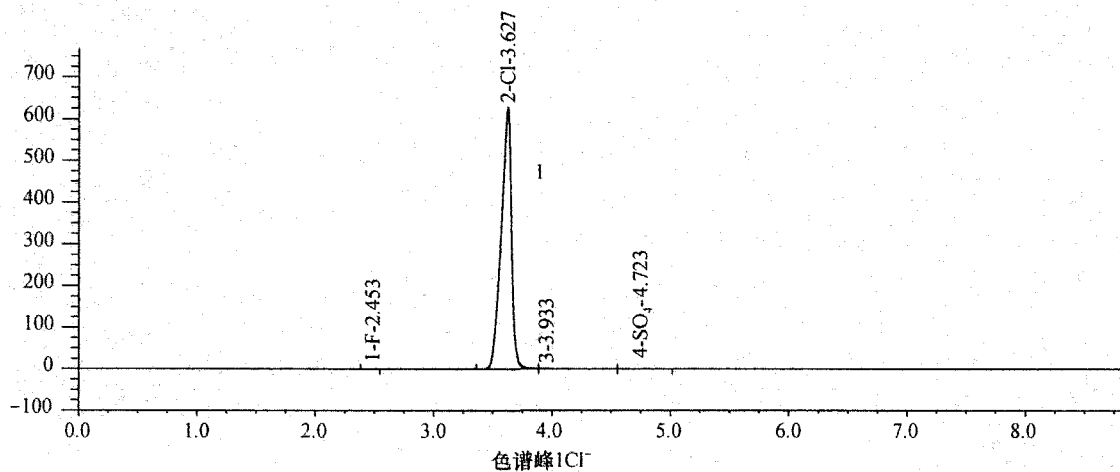


图5 三号铁柱表面露水

我们将离子色谱分析技术初步应用于文物保护过程中所涉及的锈蚀物、土壤、酸雨等样品的阴、阳离子及过渡元素价态的分析检测工作中，使 IC 这一分析手段在文物保护领域中发挥其应有的作用。

作者单位：杨小林、胥 谔，中国国家博物馆文物保护中心
联系方式：中国国家博物馆，邮编 100006