

备案号:

WW

中华人民共和国文物保护行业标准

WW/T XXXX—201X

古代壁画可溶盐测定 离子色谱法

Methods for determination of soluble salts of ancient murals—
Ion chromatography

(报批稿)

201X-XX-XX 发布

201X-XX-XX 实施

中华人民共和国国家文物局 发布

目 次

| | |
|---------------------------------------|----|
| 前 言 | II |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 术语和定义..... | 1 |
| 4 检测内容 | 1 |
| 5 样品采集与处理 | 1 |
| 6 试剂..... | 2 |
| 7 仪器、色谱条件及分析步骤..... | 4 |
| 8 计算方法 | 4 |
| 9 检测报告 | 5 |
| 附录 A（资料性附录）古代壁画可溶盐分析（离子色谱法）检测报告 | 7 |

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国国家文物局提出。

本标准由全国文物保护标准化技术委员会（SAC/TC 289）归口。

本标准起草单位：敦煌研究院。

本标准主要起草人：苏伯民、于宗仁、陈港泉、李燕飞、水碧纹、冯雅琪、崔强、张文元、殷志媛。

古代壁画可溶盐测定 离子色谱法

1 范围

本标准规定了离子色谱法在古代壁画主要可溶盐离子测定或脱盐效果评价中样品采集、处理和测定的方法。

本标准适用于古代壁画地仗中可溶盐种类及含量的离子色谱分析测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB / T 15454-2009 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法

HJ / T 84-2001 水质无机阴离子的测定 离子色谱法

WW / T 0001-2007 古代壁画现状调查规范

WW / T 0031-2008 古代壁画脱盐技术规范

3 术语和定义

GB / T 15454—2009、HJ / T 84-2001、WW / T 0001-2007和WW / T 0031-2008中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

纸吸附法 paper adsorption method

一定面积吸附纸浸湿后快速贴敷于壁画表面，停留一段时间后取下，利用纸的吸附作用提取壁画表面可溶盐离子的间接采集样品方法。

注：吸附纸包括薄层色谱纸和脱盐纸等。

4 检测内容

本标准中离子色谱法测定的古代壁画可溶盐离子包括5种主要无机阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和5种主要无机阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 F^- ，通过对10种离子的测定确定可溶盐在壁画中的绝对含量和相对含量。

5 样品采集与处理

5.1 样品采集

壁画中可溶盐样品的采集方式分为两种：

a) 直接采集。可以分为：

1) 在壁画破损部位（颜料层脱落区域），采用微钻孔方法直接取样：钻孔直径以0.5cm为宜，自表面至内部以0.5cm深度间隔采集不同深度地仗样品至支撑体；分析结果用以判断壁画不同深度地仗中可溶盐的种类和绝对含量；

2) 对已析出在表面的可溶盐，可直接用软毛刷采集，进行定性分析。

b) 间接采集。在壁画较为完整不宜直接取样的部位，采用纸吸附法间接取样：用镊子夹住1cm×1cm的吸附纸，在二次去离子水中浸泡5秒钟，取出后快速完全贴敷于壁画表面，停留1分钟后取下，放入密封试管中；用相同方式在同一区域采集3个样品，并记录采集样品时的空气温湿度；分析结果用以判断壁画表面可溶盐的种类和相对含量。

5.2 样品量

直接采集的样品量以0.3g~0.5g为宜，间接采集样品所用吸附纸尺寸以1cm×1cm为宜。

5.3 样品处理

5.3.1 直接采集样品的处理

烘干（105℃）、研磨并剔除纤维后，称取0.300g~0.500g的样品置入离心管中，加入10mL二次去离子水，超声震荡5min后，在速度不小于4000r/min、分离时间为10min的条件下离心分离，上层清液用0.22μm微孔滤膜过滤后测试。

5.3.2 间接采集样品的处理

在存放样品的离心管中直接加入10mL二次去离子水，超声震荡5min后，取上层清液用0.22μm微孔滤膜过滤后测试。

5.4 样品储存

处理后的样品应储存于0℃~4℃的避光环境，有效保存时间为24h。

6 试剂

6.1 试剂要求

试剂应为符合国家标准和分析纯试剂。实验用水均为二次去离子水，电导率应小于0.5μS/cm。

6.2 阳离子淋洗液

取浓度为99%甲烷磺酸溶液1.3ml定容至1000ml容量瓶中（瓶中预先装有少量水），摇匀，置于0℃~4℃的避光环境，有效保存时间为6d。此溶液甲烷磺酸浓度为20mmol/L。

6.3 阳离子混合标准溶液的配制

6.3.1 混合标准溶液的配制方法及要求

分别取浓度为1000mg/L不同体积的Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺5种阳离子溶液，定容至100ml容量瓶中，配制成不同浓度的四组阳离子混合标准溶液，分别为阳离子混合标准溶液I~IV。置于0℃~4℃避光环境，有效保存时间为24h。四组阳离子混合标准溶液的浓度配比见表1。

表1 四组阳离子混合标准溶液浓度配比

| 阳离子 | 标准I (mg/l) | 标准II (mg/l) | 标准III (mg/l) | 标准IV (mg/l) |
|------------------------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|
| Na ⁺ | 50 | 25 | 10 | 2.5 |
| NH ₄ ⁺ | 20 | 10 | 4 | 1 |
| K ⁺ | 20 | 10 | 4 | 1 |
| Mg ²⁺ | 20 | 10 | 4 | 1 |
| Ca ²⁺ | 50 | 25 | 10 | 2.5 |

6.3.2 阳离子混合标准溶液 I

分别吸取浓度为1000mg/l的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 阳离子溶液各5ml、2ml、2ml、2ml、5ml定容至100ml容量瓶中。

6.3.3 阳离子混合标准溶液 II

分别吸取浓度为1000mg/l的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 阳离子溶液各2.5ml、1ml、1ml、1ml、2.5ml定容至100ml容量瓶中。

6.3.4 阳离子混合标准溶液 III

分别吸取浓度为1000mg/l的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 阳离子溶液各1ml、0.4ml、0.4ml、0.4ml、1ml定容至100ml容量瓶中。

6.3.5 阳离子混合标准溶液 IV

分别取浓度为1000mg/l的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 阳离子溶液各0.25ml、0.1ml、0.1ml、0.1ml、0.25ml定容至100ml容量瓶中。

6.4 阴离子淋洗液

分别称取0.371g碳酸钠和0.084g碳酸氢钠(均已在105℃烘干2h,干燥器中冷却),溶解于水中,移入1000ml容量瓶中定容,摇匀,置于0℃~4℃的避光环境,有效保存时间为6d。此溶液碳酸钠浓度为3.5mmol/L,碳酸氢钠浓度为1.0mmol/L。

6.5 阴离子再生液

吸取1.35ml浓硫酸溶液于1000ml容量瓶中(瓶中装有少量水)定容,摇匀。再生液浓度为0.05mol/L。

6.6 阴离子混合标准溶液的配制

6.6.1 阴离子混合标准溶液的配制方法及要求

分别取浓度为1000mg/l不同体积的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 5种阴离子溶液,定容至100ml聚乙烯容量瓶中,配制成不同浓度的四组阴离子混合标准溶液,分别为阴离子混合标准溶液I~IV。置于0℃~4℃避光环境,有效保存时间为24h。四组阴离子混合标准溶液的浓度配比见表2。

表2 四组阴离子混合标准溶液浓度配比

| 阴离子 | 标准I (mg/l) | 标准II (mg/l) | 标准III (mg/l) | 标准IV (mg/l) |
|--------------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|
| F^- | 20 | 10 | 4 | 1 |
| Cl^- | 50 | 25 | 10 | 2.5 |
| NO_3^- | 20 | 10 | 4 | 1 |
| SO_4^{2-} | 50 | 25 | 10 | 2.5 |
| PO_4^{3-} | 20 | 10 | 4 | 1 |

6.6.2 阴离子混合标准溶液 I

分别吸取浓度为1000mg/l的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 阴离子溶液各2ml、5ml、2ml、5ml、2ml定容至100ml容量瓶中。

6.6.3 阴离子混合标准溶液 II

分别吸取浓度为1000mg/l的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 阴离子溶液各1ml、2.5ml、1ml、2.5ml、1ml定容至100ml容量瓶中。

6.6.4 阴离子混合标准溶液 III

分别吸取浓度为1000mg/l的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 阴离子溶液各0.4ml、1ml、0.4ml、1ml、0.4ml定容至100ml容量瓶中。

6.6.5 阴离子混合标准溶液 IV

分别吸取浓度为1000mg/l的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 阴离子溶液各0.1ml、0.25ml、0.1ml、0.25ml、0.1ml定容至100ml容量瓶中。

7 仪器、色谱条件及分析步骤

7.1 仪器及设备

离子色谱法测定可溶盐包括的仪器和设备有：离子色谱仪（具有电导检测器）、0.22 μm 微孔滤膜过滤器、淋洗液和再生液贮存罐、离心机、电导率测定仪、烘箱和玛瑙研钵。

7.2 色谱条件

基线平稳后，阴离子背景电导为20 μS 以内，阳离子背景电导1 μS 以内，淋洗液浓度条件下系统压力2000 psi为宜。

7.3 标准曲线绘制

采用4个浓度的混合标准溶液，测定其峰高（或峰面积），以离子浓度为横坐标，以峰高（或峰面积）为纵坐标，用最小二乘法计算校准曲线回归方程，线性相关系数应大于99.90%。

7.4 标准曲线校准

每个工作日或淋洗液、再生液改变时，应采用混合标准溶液对标准曲线进行校准。

7.5 样品测定

对被测样品应预先稀释100倍后测定，根据所得结果选择适当的稀释倍数。

7.6 空白试验

内容包括去离子水和吸附纸的空白试验。

8 计算方法

8.1 直接采集样品计算

8.1.1 直接采集样品中离子含量计算

以质量百分比 (%) 表示地仗中某离子的含量 Q_{zi} , 按照式 (1) 计算:

$$Q_{zi} = \frac{C \times V \times N}{G \times 10000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- Q_{zi} ——某种离子的质量百分含量 (%);
- C ——扣除背景后的某种离子的浓度 (mg/L);
- V ——待测液体积 (ml);
- N ——稀释倍数;
- G ——样品质量 (g)。

8.1.2 直接采集样品中可溶盐总量计算

直接取样地仗中可溶盐总量 M_z (%) 按照式 (2) 计算:

$$M_z = \sum_{i=1}^{10} Q_{zi} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- M_z ——所有可溶盐离子含量总和 (%);
- Q_{zi} ——某种离子的质量百分含量 (%)。

8.2 间接采集样品计算

8.2.1 间接采集样品中离子含量计算

以单位面积的质量 (g/cm^2) 表示壁画表面某种离子的含量 Q_{ji} , 按照式 (3) 计算:

$$Q_{ji} = \frac{C \times V \times N}{S \times 1000 \times 1000} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- Q_{ji} ——单位面积某种离子的质量 (g/cm^2);
- C ——扣除背景后的某离子浓度 (mg/L);
- V ——待测液体积 (ml);
- N ——稀释倍数;
- S ——吸附纸面积 (cm^2)。

8.2.2 间接采集样品中可溶盐总量计算

间接纸吸附法壁画表面可溶盐总量 M_j (g/cm^2) 按照式 (4) 计算:

$$M_j = \sum_{i=1}^{10} Q_{ji} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- M_j ——单位面积所有可溶盐离子的质量总和 (g/cm^2);
- Q_{ji} ——单位面积某种离子的质量 (g/cm^2);

9 检测报告

检测报告内容参见附录A。

附录 A
(资料性附录)
古代壁画可溶盐分析(离子色谱法)检测报告

古代壁画可溶盐分析(离子色谱法)检测报告格式见表A.1。

表A.1 古代壁画可溶盐分析(离子色谱法)检测报告

| 测试单位(盖章): | | | | 分析时间: | | | | 样品数量: | | | | |
|-----------|-----------------|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-------|
| 分析人(签字): | | | | | | 审核人(签字): | | | | | | |
| 仪器型号及条件: | | | | | | | | | | | | |
| 备注: | | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 样品类型 (直接/间接) | 分析结果(%或 g/cm ²) | | | | | | | | | | |
| | | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | NH ₄ ⁺ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | F ⁻ | 可溶盐总量 |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
