

离子色谱法检测考古样品残留物中的 7 种阴离子

LC-205

摘要： 本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定考古样品残留物中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 七种阴离子的方法。七种阴离子在 0.05~15 mg/L 的浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.99。七种浓度为 0.5 mg/L 的阴离子平行分析 6 次，保留时间 RSD 范围为 0.13%~0.29%，峰面积 RSD 范围为 0.08%~1.67%，重复性良好。七种阴离子的检出限为 0.0004~0.0221 mg/L，定量限为 0.0014~0.0737 mg/L，灵敏度良好。考古样品残留物添加 0.25 和 2 mg/L 七种阴离子，回收率为 86.9%~112.6%，结果表明方法可靠。

关键词： 离子色谱 考古样品残留物 阴离子

近年来，离子色谱法在出土文物及其附着物中易溶盐含量的分析测试中被广泛应用。其快速、灵敏、准确的特点有利于文物保护工作者对出土文物病害成因和以后保存环境改善等的分析研究工作。通过离子色谱测定文物保存环境及附着物中的阴阳离子，可确定盐的种类和含量，研究文物病害产生的机理，为文物保存环境的改善提供依据，同时使文物得到更好的保护和有效的修复。此外，通过对文物附着物的阴阳离

子测定可以有助于掌握残留物的具体性质，为推断出土文物的具体功能提供科学的参考依据。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统配备抑制型电导检测器快速检测考古样品残留物中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 七种阴离子的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好，灵敏度高，可用于考古样品残留物中阴离子的检测。

■ 实验部分

1.1 试剂：

1.1.1 试剂：

水：超纯水。

碳酸钠：日本 WAKO

碳酸氢钠：日本 WAKO

F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 七种阴离子储备液：1000 mg/L 纯水配制。

1.1.2 仪器：

HIC-SP，包括 CBM-20A 系统控制器，LC-20ADSP 高精度溶液输送泵，DGU-20A₃ 在线脱气机，SIL-20AC_{XR} 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CDD-10Avp 电导检测器，阴离子电化学自再生膜抑制器 ICDS-40A。

1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack IC-SA2 (250 mm x 4.0 mm I.D.)

流动相：0.6 mmol/L 碳酸钠，12 mmol/L 碳酸氢钠缓冲液

梯度方式：等度洗脱

流速：1.2 mL/min

柱温：45°C

抑制器温度：室温

检测器：电导检测器

检测器温度：48°C；响应：1.0 sec；极性：+；增益：1

抑制器：阴离子电化学自再生膜抑制器

进样体积：50 μ L

1.3 样品处理

1.3.1 标准溶液的配制

取 7 种阴离子标准品储备液，用超纯水稀释，配制成浓度为 0.05、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、及 15.0 mg/L 的系列标准溶液，于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中存放。

1.3.2 考古残留物的制备

考古残留物离心后取上清，过 0.22 μ m 的滤膜，去离子水稀释 100 倍，上机测定。

■ 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

浓度为 0.5 mg/L 的七种阴离子标准溶液色谱图如图 1 所示。标准曲线信息见表 1。实验结果显示，七种阴离子在 0.05~15 mg/L 的浓度范围内，线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.99。

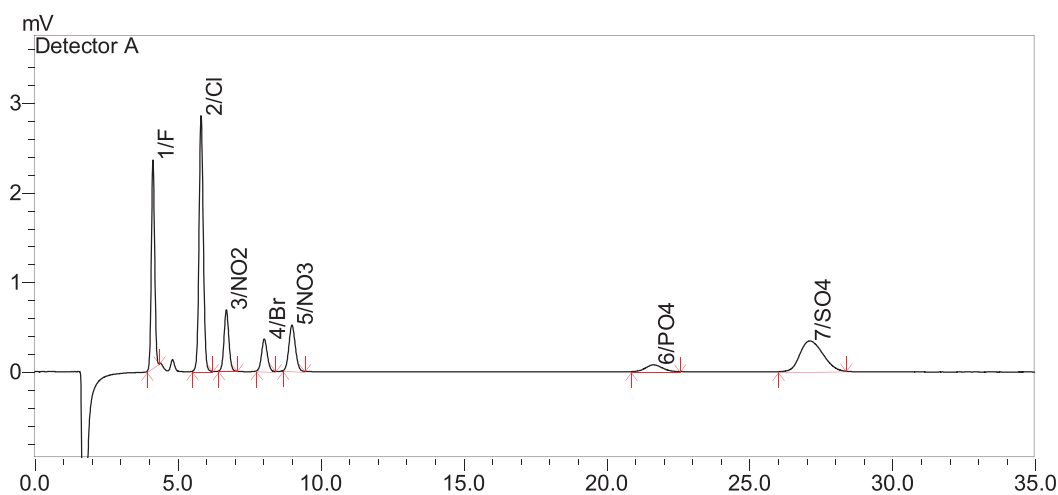


图 1 七种阴离子 0.5 mg/L 标准溶液色谱图

表 1 各组分工作曲线及相关系数

N0.	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
1	F ⁻	0.05~15	$Y = (38563.8)X + (780.532)$	0.9968
2	Cl ⁻	0.05~15	$Y = (63318.7)X + (2268.67)$	0.9918
3	NO ₂ ⁻	0.05~15	$Y = (17295.5)X + (-160.856)$	0.9987
4	Br ⁻	0.05~15	$Y = (10448.5)X + (-162.955)$	0.9995
5	NO ₃ ⁻	0.05~15	$Y = (15490.1)X + (1053.00)$	0.9963
6	PO ₄ ³⁻	0.05~15	$Y = (6503.63)X + (105.041)$	0.9997
7	SO ₄ ²⁻	0.05~15	$Y = (34986.4)X + (1980.27)$	0.9967

2.2 重复性考察

对浓度为 0.5 mg/L 的七种阴离子标准样品进行 6 次重复性实验，其中保留时间 RSD 范围为 0.13%~0.29%，峰面积 RSD 范围为 0.08%~1.67%，重复性良好，汇总如表 2 所示。

表 2 0.5 mg/L 标准样品的保留时间和峰面积的重复性

阴离子种类	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
保留时间 RSD (%)	0.13	0.14	0.14	0.15	0.15	0.29	0.29
峰面积 RSD (%)	0.15	0.08	0.14	0.30	0.18	1.47	1.67

2.3 检出限和定量限

对浓度为 0.05 mg/L 的七种阴离子标准样品溶液进样分析，由信噪比计算各目标组分仪器的检出限及定量限 (LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10)，结果如表 3 所示。

表 3 七种阴离子的检出限和定量限

No.	名称	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
1	F ⁻	0.0006	0.0020
2	Cl ⁻	0.0004	0.0014
3	NO ₂ ⁻	0.0035	0.0116
4	Br ⁻	0.0075	0.0248
5	NO ₃ ⁻	0.0019	0.0063
6	PO ₄ ³⁻	0.0221	0.0737
7	SO ₄ ²⁻	0.0031	0.0102

2.4 回收率

按照 1.3.2 所述步骤处理考古残留物样品，检测其中七种阴离子的含量。加标浓度分别为 0.25 mg/L 与 2 mg/L，每个浓度进行 3 次平行，并对测试结果进行统计分析 (表 4)。从表 4 可以看出，7 种阴离子的加标回收率在 86.9% ~ 112.6% 之间。

表 4 考古样品加标不同浓度回收率结果 (n=6)

No.	名称	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)			回收率均值
			重复 1	重复 2	重复 3	
1	F ⁻	0.25	86.0	86.4	88.4	86.9
		2	99.0	100.8	100.4	100.0
2	Cl ⁻	0.25	89.2	90.0	90.0	89.7
		2	95.6	97.1	96.3	96.3
3	NO ₂ ⁻	0.25	91.6	91.6	93.6	92.3
		2	97.5	99.5	99.0	98.7
4	Br ⁻	0.25	93.2	94.4	95.6	94.4
		2	97.6	99.3	98.9	98.6
5	NO ₃ ⁻	0.25	94.8	95.2	96.8	95.6
		2	113.6	113.6	110.8	112.6
6	PO ₄ ³⁻	0.25	98.8	104.8	102.4	102.0
		2	94.5	97.2	96.5	96.0
7	SO ₄ ²⁻	0.25	88.4	88.8	90.8	89.3
		2	100.2	101.7	102.7	101.5

2.4 实际样品分析

对考古残留物进行检测。其中 F⁻、NO₂⁻、Br⁻ 离子未检出，Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 的浓度分别为 0.183、12.368、0.260、1.876 mg/L。色谱图见图 2。

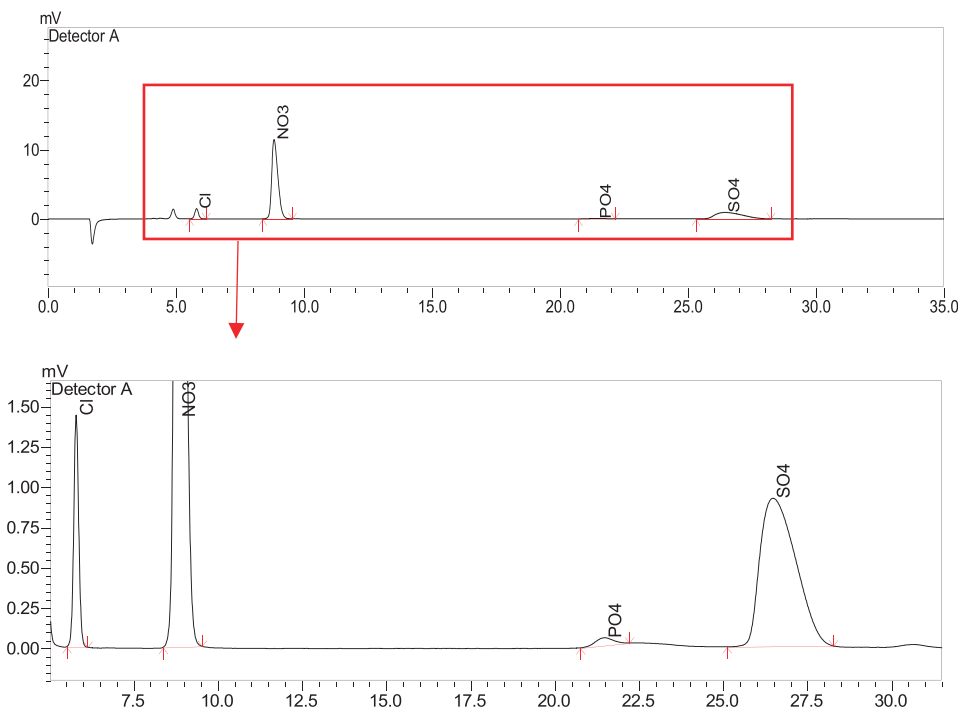


图 2 考古样品残留物色谱图

■ 结论

本实验中使用岛津离子色谱仪（HIC-SP），搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对考古残留物中阴离子含量的测试方法。实验结果表明：该方法校准曲线线性、仪器保留时间及峰面积的重现性、灵敏度均良好，可以为定性、定量分析考古残留物中的 7 种阴离子提供准确、有效的检测方法。

岛津应用云

