



中国文物保护技术协会 编

中国文物保护技术协会 第七次学术年会论文集



科学出版社

中国文物保护技术协会 第七次学术年会论文集

中国文物保护技术协会 编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书收录了中国文物保护技术协会第七次学术年会提交的文物保护、文物研究论文69篇，内容涵盖金属文物、石质文物、纸张、丝制品、竹木漆器、壁画、古建筑遗址等不同质地的文物保护研究与分析研究等。

本书可供文物保护、文物科技研究工作者及大专院校相关专业师生阅读、参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

中国文物保护技术协会第七次学术年会论文集 / 中国文物保护技术协会编. —北京: 科学出版社, 2013.7

ISBN 978-7-03-038073-9

I. ①中… II. ①中… III. ①文物保护—学术会议—文集 IV. ①G264-53
中国版本图书馆CIP数据核字 (2013) 第141199号

责任编辑: 王光明 / 责任校对: 胡小洁 彭 涛

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京彩虹伟业印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年7月第 一 版 开本: 889×1194 1/16

2013年7月第一次印刷 印张: 32 3/4

字数: 914 000

定价: 188.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

顾问委员会

委 员：蔡学昌 柴泽俊 陈中行 黄克忠
姜怀英 李最雄 陆寿麟 马家郁
王丹华 王维达 奚三彩 余鸣谦
周宝中

编辑委员会

主 编：陆寿麟 李化元
委 员：杜晓帆 付清远 龚 良 侯卫东
黄 滋 李化元 梁 涛 罗 静
马清林 苗建民 潘 路 齐 洋
宋纪蓉 苏伯民 铁付德 万 俐
王立平 王时伟 王旭东 韦 荃
吴来明 吴顺清
主任编辑：王时伟
执行编辑：曲 亮

序

新世纪以来，我国的经济社会发展对文物保护工作提出了更多更高的要求。文物保护行业协会和从业人员应在尊重传统的基础上，具备创新思维和宏观视野，注重团队协作，创造性地将传统工艺与现代科技有机结合，更好地履行文物保护修复的使命与责任。

我今天要谈的是，新时期的文物科技保护必须是传统与现代的结合，即既要重视传统工艺的传承弘扬，又要重视与现代科技的融合创新。

在管理学层面上有“组织”一词，是指两个以上的人为实现一定目标，互相协作组合成一个集体或团队，并让这个团队的利益最大化。组织的管理、运转以及目标的实现需要一定的秩序和协作精神，来考虑组织的整体利益，维护行业的稳定与团结。中国文物保护技术协会是从事文物保护修复工作的专业团队，是行业的学术性群众团体，其最主要任务为“开展各种不同形式的学术交流活动，加强自然科学和社会科学学科之间的联系；总结传统的文物保护经验，推广现代先进技术成果”。怎样在今天的形势下把这个组织建设得更好、目标实现得更好、工作开展得更好，让其服务社会的效益、组织的利益最大化，是我们今天要引起重视的问题。从我个人来讲，非常高兴参与中国文物保护技术协会的相关工作，也很高兴地看到我们这个团队在今天的形势下发展越来越壮大。

首先，中国文物保护工作目前遇到了最好的发展机遇。经济社会协调发展的形势，需要我们做面广、量大又细致入微的文物保护修复工作。而在从业人员严重不足的情况下，进行传统工艺与现代科技结合的创新研究十分必要。按照社会发展规划，到2020年，中国将进入小康社会，江苏则要基本实现现代化。“小康”和“现代化”，使人民群众不仅能享受衣食无忧的生活，而且将增强幸福感。从某种角度来说，现代化和幸福指数有时是一对矛盾，经济的发展往往与资源、环境以及文化遗产保护压力相伴相生。以广东深圳市和江苏扬州市为例，深圳市民的平均收入比扬州市民要高出一倍，但是深圳市民生活的幸福指数未必高于扬州，而且随着时代的发展，可能会越来越不如扬州。扬州人的幸福感来源于市中心基本没有高楼的优美城市环境，来源于适度安逸的住房条件和从容悠闲的生活状态，尤为重要的是，扬州有让人自豪的传统历史文化和景观园林，城里有一个比较小但很著名的瘦西湖，湖四周的环境控制得特别理想，看不到一座现代高楼。扬州的宅园都很美，个园、何园、小盘谷、汪氏小苑等反映着传统文化和生活艺术。甚至盐商的住宅都很有内涵，积淀的是部分漕运、盐帮生生不息的故事。“烟花三月下扬州”是人们向往扬州的真实写照。对比扬州和深圳，我们不难发现，扬州的悠闲、舒适、韵味，以及有人文内涵的生活环境，都是深圳欠缺的。因此，现代化一定不是指高楼大厦的现代化，而应该是幸福生活的现代化，这也是我们江苏一再倡导的理念。所以，从小康到现代化发展的阶段，从文物保护的角度上讲，社会对我们提出了很多要求，而这种要求就是社会需求。

社会需求指的是社会在协调发展过程中，相关事业的实施和完成肯定会发现很多问题、缺陷或者说条件不足，会对相关领域提出新的要求，此时只能用创新的思维与理念才能更好完成社会交给的任务。在文物保护技术领域，就必须将传统工艺与现代科技相结合。例如，野外的石刻保护，人们已经认识到用传统的方法很难保护，因为现在出现了酸雨现象，于是便需要通过结合现代科

技，找到新的适宜的保护办法，而不能消极被动地采取诸如给石刻盖棚子，或者把不可移动文物搬进博物馆这样的方式保护。再如，目前大量的纸质文物保存在图书馆、博物馆，自然的腐蚀损失非常大，因此，纸质文物的成批量保护便是社会需求。在意大利和日本等文物保护强国，有很多文物保护的专门机构，他们通常采用两种方法：一种是传统的方法，类似我们保护非遗传承者和传统技艺；还有一种就是根据社会发展形势，将传统技术和现代科技结合，依靠现代科技的创新，来很好地完成文物保护的使命与责任。当前社会需要我们发挥更多的聪明才智，来完成更多的、原来认为不可能完成的事业。我认为只有科技能赋予这样的能力。

第二，努力实现传统工艺与现代科技结合的创新研究。在文博科技这个专业团队里，需要我们具备以下四方面素质。

一是要有宏观视野。每个人在把专业业务做得很精尖的同时，要更具宏观视野，去解决最突出的矛盾和最主要的问题。如果大家都只顾做微观研究，就可能会偏失方向，有失社会重托。当前文化系统人才辈出，有文化艺术人才（包括舞台表演艺术和美术艺术人才）、文化经营人才、文化管理人才，还有文博科研人才。相对而言，文博科研人才在参评社会关注的突出贡献专家、国家特殊津贴或其他奖项时，往往不占优势。这是因为现在我们较多解决具体问题或研究个案，较少考虑宏观的问题和解决突出矛盾，较少考虑科研工作对社会及其发展的贡献度。所以，我经常鼓励南京博物院的同志，除了做好各自的专业工作外，还要考虑社会需求。除了上面提到的田野石刻文物、纸质文物的保护，还有彩绘保护、丝织品保护、传统建筑的白蚁防治等。解决好社会急需问题，可能会产生更大的社会效益。因此，我说的宏观视野，是指文博工作者要根据“保护为主，抢救第一”的工作方针的要求，为现实、全局发挥更大、更广泛的服务作用。

二是要有整体理念。在文物保护领域有一个整体保护的概念，是说在保护的时候除了考虑文物本体外，也要像古迹遗址、传统建筑保护一样，从文物本体到保护范围建设控制地带，再到其真实的环境背景。也就是说，保护时要考虑时间的概念、人们生活的概念。就像医生看病要整体辨证施治，不能头疼医头、脚疼医脚。在考虑可移动文物的保存环境时，我们原来更多关注文物库房的环境，现在认识到博物馆展厅的环境也要受到严格关注。再如对世界文化遗产的监测保护，要把监测、保护前移到遗产还没有遭受严重破坏的阶段，就如同我们对古建筑要多做日常的保养维修，少做落架大修。要深入研究文物保存环境问题，如文物库房的温度究竟多少最合适？故宫设在15℃，但有的博物馆却把人体感到最舒适的25℃当做库房文物最佳的保存温度。从传统的经验到现代的技术，需要我们做深入细致的研究，不是有了恒温恒湿设备就万事大吉，很多时候会因认识差距不能使文物获得最好的保存环境。

三是要有团队意识。过去按照传统工艺做文物修复保护，大多是师传徒、单打一。单打一对个人也许挺好，但不利于事业的整体发展。好的组织一定要使组织里所有人的利益最大化，就一定要团队合作意识。团队合作如果是“通体相关的有机整体”的合作，是互相协调的合作，就一定能实现“整体大于局部之和”、“一加一大于二”的效果。教育系统从前有一个“985工程”，完成项目的主要方式是一个学者带一批人。最近，教育部又制定了“2011计划”，明确提出协同创新概念，高校、科研单位、地方政府、事业单位共同协作申领项目。目前，国家文物局审核科研项目时，也鼓励跨部门、跨行业的团队合作，即一个文博专家、一个高校教授再加一个企业的技术人员，共同领衔申报一个大课题，来创造更高的整体效益。我院现在做的课题基本上都有兄弟单位参与、合作。其实，参与越多、合作越多，收获必定越多。“倾国宜通体，谁来独赏眉”，“倾国”的核心在“通体”，而不是局部出众。换句话说，如果我们没有整体意识，团队里只有个别人发光是很难推动事业发展的。

四是要有创新思维。做传统工艺和传统保护的人，往往会严格遵从师傅传授的或者前辈留下的

经验、模式。我们既然需要将传统工艺与现代科技创新结合，就要打破思维定式和条条框框。打破思维定式的一个有效方法，就是多与其他行业的人交流。就好比行政干部的轮岗，把要培养的干部从他熟悉的岗位调到不熟悉的岗位，一段时间后，这个干部再回到原岗位时，一定更具创新思维。所以也可以说，创新思维来源于不熟悉的行业，来源于与你矛盾、有冲突的人群。曾经有一个伟人说过，“成功是百分之一的机遇加百分之九十九的努力”，因此大家都说努力更重要。其实他后面还有一句：“有时候百分之一的机遇的作用，可能还大于百分之九十九的努力”。这个机遇，对我们来说，就可能来源于不同学科、不同岗位的交流。创新认识也是这么来的。

第三，谈谈南京博物院的文物保护工作理念与实践。近年来，南京博物院凭借以上认识开展了一些工作，把科学研究和服务公众作为工作的两极来带动事业整体发展。为了实现这一目标，在科学研究方面，我们设置了六个研究所，其中文物保护技术研究所是最大的一个。我希望文博工作在以下的基础上更好地开展：一是所有的保护工程项目一定要与科研结合，也就是工程项目做完后，必须要有科研成果；二是所做的科研课题要与江苏文物保护的工作重点相结合，解决社会需要的重大问题；三是有更加强大且团结的人才团队，而且团队要有组合和梯队，大家互相帮助、共同进步。

近年来，围绕如何让文博事业为社会发展服务，我写了一系列小文章，主要有：《时代发展了，文博事业也要创新发展》、《保护文化遗产也是发展生产力》、《大遗址保护重在和谐共生》、《博物馆要做和谐社会的促进者》、《让文化景观遗产融入美好生活》、《文物保护要理论与实践紧密结合》、《学习、遵循、实践〈中国文物古迹保护准则〉》、《保护文化遗产建设美好精神家园》等。事实上，所有这些理念的实践都需要建立在一个宏观的视野上。我们最终要解决的是所从事的、所追随的事业怎样更好地为社会发展和社会公众服务。我认为在现阶段，文物保护科技工作者必须继承传统、开拓创新，结合传统工艺和现代科技，完成好数量十分巨大的文物保护任务。这是社会对文物保护科技行业提出的要求，也将是社会对我们能力和作用的终极评价，即评价我们行业和对社会的贡献度。

谨以此与大家共勉。

（本文作者为中国文物保护技术协会副理事长、南京博物院院长。原稿是作者在2012年“传统与现代结合的创新研究”学术研讨会暨中国文物保护技术协会年会闭幕式上的讲话，删改后代以作序。）

龚 良

前 言

这次学术年会以“传统工艺与现代科技相结合的创新研究”为主题，立志于解决一个文物保护、修复的科学的方法论问题。

文化遗产是各个民族在社会发展过程中留下的遗迹、遗物，是各个民族的传统理念、传统文化和传统工艺技术的结晶。我们要做好文化遗产的保护工作，首先必须尊重传统，充分认识传统，在传统工艺技术的基础上，采用最新的科学技术方法，全面地保护遗迹、遗物及其内含价值的完整性和科学性。

文化遗产从社会学视角来看是古代人类各个民族在当时的社会背景中，在当时社会意识、社会理念的指导下，在当时的社会生产力、社会科技发展水平和工艺技术条件下，人们通过自己的创造性劳动，采用当时社会能提供的一切物质的材料，加工制作而成的，同时又必然具备经人类加工、利用而保留、蕴涵的无形价值体现。从某种意义上讲，就是人类社会遗留下来的传统的社会意识、社会理念和传统观念工艺技术的结晶，反映了当时的社会意识形态和传统工艺技术水平。如果对与文物紧密相关的传统理念、传统工艺技术不尊重、不研究、不了解，就根本不可能科学、有效地做好文物保护工作。

为了能真正认识文物的价值，为了能有效地做好文物保护、修复工作，我们必须要对传统工艺技术进行科学研究，揭示其科学的内涵。首先可以通过老艺人来发掘，也可以到文献资料中寻找，但是最终都离不开采用现代科技所提供的分析、检测和模拟试验研究的方法，对制作材料、工艺技术进行分析和模拟实验，了解不同组成材料及其相互关系、作用和功能，制作的工艺方法及工艺流程，揭示其科学的内涵。

对于文物保护修复技术来说，也都是从传统工艺技术演进而来的。今天的文物，最初还仅仅是实用需要，对它们因残破而进行的修复，同实用品修理、修复概念相同，仅仅为了能继续使用；后来，逐渐成为收藏品，特别是进入市场以后，对它们的修复往往是为了鉴赏和观赏上的需要，或者就是为了在市场上取得更高的经济收益，所以较多的考虑是艺术上的完美和艺术品的完整。到了今天，作为具有历史、艺术、科学价值的遗迹、遗物的文化遗产的保护、修复，最重要的是保护其价值的完整性、科学性、原真性。我们传统的修复技术和修复工艺也是会随着保护修复的理念的变化而演变的，所有的传统工艺技术不是一夜形成、永远不变的，它们将随着社会意识理念的变化而变化，随着社会科技的发展而发展的。传统修复技术在发展过程中，也不断地引进先进的工艺技术，采用新材料，不断地完善。例如，我国青铜器的修复技术发展过程中，在20世纪30年代前后，就逐渐引进了像西绿、洋干漆等国外材料，后来甚至发展到化学作锈的办法。传统工艺技术所以能保留到今天，就有它存在的理由，有它合理的内涵，有科学的依据，我们应该认真地研究，科学地继承。但是应该看到，从保护修复技术角度来看，它必然会受到意识理念的导向和科学技术水平的制约，也难免带有认识上的局限性和科学技术发展水平所提供的材料和工艺技术的局限性，所以有些方法也难免在修复过程中，对文物的价值产生一定的损害，或留下一些后遗症，像金属文物修复和焊接中带进的一些氯化物就能加剧金属的腐蚀破坏。在今天来讨论文物的保护、修复原则，必须在

科学理念指导下认真研究传统保护、修复技术的科学性及其时代的局限性。在传统技术基础上，将社会上最新的科学技术成果引用到文物的研究、文物病害调查和文物保护修复工作中来，继承、发扬和发展我国的优秀传统。但绝不是用现代科技、现代材料来替代原来文化遗产的任何传统理念和传统工艺的结晶体，也就是不用来替代原来的材料和淹没原有的工艺技术，目的是更全面地揭示其文物的价值内涵，也更有效、更全面地保护文物的原真性，能在今天社会生活和社会发展中更充分地发挥其积极的作用。

传统工艺和现代科技相结合并不是一个新命题，其实就是事物发展的必然规律。“传”是传承下来，“统”是规范起来，“传统”就是传承下来、规范起来的产物，不是一夜形成、永远不变的，传统工艺技术的发展，都是在原有的基础上，吸收当时的新理念，利用当时最先进的工具，采用新的技术，而不断地提高、进步的，这是一个自身的发展过程。今天应用于文化遗产保护和修复的传统技术也是一样，文化遗产的保护事业需要我们主动地将其发展过程纳入科学发展观的指导，把自发的过程，提高到自觉的过程，明确文化遗产保护理念，主动地引进现代科学技术研究的技术方法，对传统工艺技术的结晶——文化遗产，进行检测、分析与研究，揭示其科学的内涵，采用科学的方法进行保护。同时建立对文物病害及其治理方法、治理效果的评价体系，使文化遗产得到全面有效的保护，防止对其造成损害和产生后遗症，尽量保留一切艺术、科学历史信息，充分认识到任何方法都会带有时代的局限性和科学技术的局限性，主动跟上时代的进步，取其精华、弃其糟粕，不断进步。但是必须明确，保护修复技术的进步，绝不能以此来改造文化遗产的结晶体，而是能更好地保障将文物一切内涵的价值信息，得到原真的有效保护。从技术视角来看，社会上一切物质材料被人们所利用，赋予历史价值都可能成为文物，对他们的研究、保护和修复就会涉及一切学术技术领域，包括社会科学、人文科学、自然科学、技术科学、材料科学，还有艺术、美学，是一项多学科的、综合性应用技术，文物科学技术事业是社会上一切技术和知识都会发挥其重要作用的领域。



目 录

序	龚 良 (i)
前言	陆寿麟 (v)

可移动文物保护技术研究

AMT复合剂ACN1体系中氯离子的测定——氯离子选择性电极法	万 俐 陈步荣 徐 飞 朱一帆 (3)
窃曲纹鼎的修复与分析研究	靳 鹏 曹心阳 李瑞亮 李立新 (11)
故宫博物院藏楚王禽璋戈的保护修复	高 飞 王有亮 吕团结 (16)
出土铁器文物的保护实践	范陶峰 万 俐 (23)
一件汉代铁戟的实验室分析与保护	曲 亮 (30)
对鄂尔多斯青铜器保护修复的思考	陈志芬 王雅倩 (38)
浅谈青铜器修复与保护	王俊勇 (42)
由金属文物的封护兼谈文物保护原则	王子尧 (49)
酱釉模印云龙纹瓷碗的修复	徐军平 (56)
龙泉窑青瓷修复与青瓷仿釉效果评价研究	李 冰 (60)
秦俑新出土陶俑修复粘接研究	兰德省 张尚欣 王东峰 黄建华 付倩丽 王 婷 (70)
玻璃文物保护与修复	薛 吕 (77)
中国大漆精制工艺研究	王时伟 朱一青 王建稳 (81)
考古现场出土木漆器的保护	张金萍 (88)
汉代出土饱水漆枕的保护研究	云 悦 陈潇俐 (92)
智化寺馆藏明代龙纹大鼓的修复与保护	杨 薇 杨志国 (96)
银雀山汉墓竹简饱水保护	白广珍 (103)
河北宣化辽墓群出土木质文物的保护修复研究	雷金明 (109)
符望阁迎风板研究与清洗保护	王文涛 (119)
故宫乾隆花园文物修复黏结剂性能研究	王时伟 朱一青 王建稳 (131)
南京博物院院藏扇面画的修复及保护研究	朱庆贵 薛宏涛 (142)
清《洪范竹石图》修复简述	王岩菁 (147)
南京博物院院藏《蔡仲岐观察说帖》的保护修复	何子晨 郑冬青 陈潇俐 (150)
从《前出师表》残缺拓片的修复看修复理念的变化	张兴伟 (155)

- 书画修复中胶矾水利弊的探讨·····张 诺 何伟俊 朱庆贵 时 倩 (160)
- 精装图书修复研究——腔背装·····郭金芳 (170)
- 浅谈天然植物材料在有机质文物保护中的应用·····马金香 张艳红 (174)
- 唐卡的科学化保护与修复研究综述·····方小济 (179)

不可移动文物保护技术研究

- 摩崖石刻保护技术研究·····肖役生 朱一青 韦庆林 姚洪峰 陆寿麟 (189)
- 安徽凤阳明皇陵石像生风化状况评估及分析·····杨 毅 (200)
- 安岳圆觉洞石刻区防风化加固保护研究·····
·····杨 盛 韦 荃 Mathias Kocher 蒋 成 付成金 (206)
- 故宫室外石质文物保护研究·····王时伟 朱一青 韦庆林 (214)
- 浙江余杭凝灰岩摩崖石刻造像防风化材料性能研究·····徐 飞 王 勉 万 俐 陈步荣 (220)
- 土遗址加固材料性能及加固效果研究·····于龙龙 王菊琳 张金凤 (235)
- 张家港东山村遗址孳生苔藓病害治理研究·····张 慧 万 俐 杨隽永 范陶峰 (245)
- 几种有机硅材料在南京城砖中的耐久性实验·····杨隽永 郑冬青 (250)
- 石灰在熊家冢殉葬墓保护中的试验研究·····陈 华 吴顺清 陈光利 魏彦飞 (253)
- 改性灌浆材料在防治故宫古建筑墙体空鼓、返碱等病害中的应用·····
·····崔 瑾 贾京健 倪 斌 (258)
- 偶联剂改性复合乳液在古建筑黏土砖修复中的应用·····贾京健 崔 瑾 倪 斌 (264)
- 舜井街元代迎祥宫碑整体迁移保护工程的应用技术·····陈 宾 艾 楠 胡正春 曹永品 (278)
- 故宫咸福宫区建筑彩画保护研究·····杨 红 张学芹 曹振伟 纪立芳 (286)
- 故宫宁寿宫花园建筑彩画的保护原则探讨·····郭 泓 (297)
- 《马球图》壁画中裂缝的自动虚拟修复方法研究·····
·····王慧琴 韩建武 吴 萌 李文怡 王 凯 杨 洁 (311)
- 塔尔梁五代墓葬壁画现场保护揭取工作的思考·····张晓岚 张恒金 梁 鸣 周双林 (317)
- 颐和园在古建筑内檐棚壁糊饰技术应用中解决的几个影响棚壁耐久性的具体问题·····王敏英 (323)

其 他

- 世界文化遗产(苏州古典园林)监控体系建构研究·····雍振华 黄 莹 (335)
- 关于世界遗产监测工作的一些思考·····赵 鹏 (341)
- 博物馆纸质文物库房环境监测与控制·····陈潇俐 张金萍 (345)
- 泉州宋代古船保存环境调查与分析·····费利华 (350)
- 佛顶骨舍利赴港澳供奉活动中的保护·····王 军 (358)
- 鱼线加固馆藏浮放文物振动台试验·····周 乾 闫维明 纪金豹 (363)
- 文物预防性保护研究——传统囊匣的制作工艺·····宋 旻 王海红 (374)
- 对故宫古建筑预防雷电的保护与思考·····黄燕虹 齐 飞 (379)

利用高精度计算机断层扫描系统重建青铜器的三维模型·····	
·····邓阳全 童蕾旭 丁锦频 魏艳艳 刘建云 单颖	(387)
马王堆汉墓锡涂陶制作工艺研究·····	王宜飞 (393)
江陵九店遗址出土的玻璃、玉器分析研究·····	李玲 谭畅 赵虹霞 (404)
文物成分定性分析新技术——激光诱导击穿光谱(LIBS)·····	王展 柏轲 高小超 (419)
Rietveld全谱拟合法在文物考古研究中的应用·····	康葆强 吕光烈 丁银忠 苗建民 (424)
无损检测技术在文物保护中的应用·····	王永进 周伟强 赵林娟 (430)
徽州地区清代民居建筑彩画传统制作工艺浅析·····	何伟俊 (436)
唐墓壁画载体传统工艺探究·····	罗黎 付文斌 卢轩 (441)
北方手工纸的耐久性研究·····	张学津 陈刚 (448)
紫禁城东华门马道的分析研究·····	张雅平 范暄 (456)
书画装裱中金属轴头的使用及分析·····	侯雁 高飞 (465)
馆藏文物防霉纸生产设备的研制·····	郑冬青 周健林 薛宏涛 何子晨 温建华 (476)
新旧文保法, 甘载沧桑变化——从新旧文保法的比较看中国二十年文保事业的发展 and 进步	
·····张刘玉 刘文兵 刘爽	(480)
展柜微环境控制的应用研究·····	王方 (490)
浅谈博物馆数字IP网络广播系统的构建·····	刘竹沛 (498)
元代建筑琉璃化妆土工艺的初步研究·····	李媛 苗建民 段鸿莺 (502)
后记·····	(507)

可移动文物保护技术研究

AMT复合剂ACN1体系中氯离子的测定

——氯离子选择性电极法

万 俐¹ 陈步荣² 徐 飞¹ 朱一帆^{1, 2}

(1. 南京博物院, 南京 210016; 2. 南京工业大学, 南京 210009)

摘要: 本文拟用氯离子选择性电极法评定AMT复合剂ACN1溶液清除青铜器中粉状锈的程度和青铜器文物锈蚀物中氯离子含量。但由于该体系含有络合剂AMT和铜、锡、铅、铁等离子, 给常规选择性电极法带来了困难。通过氧化剂——过硫酸铵加入量、总离子强度调节液加入量、pH、温度、电位响应时间等影响因素进行了实验, 氯离子测定结果是用加标回收法和液相离子色谱法进行了验证, 表明氯离子选择性电极法是可行的。测定ACN1溶液清洗人工制备粉状锈的仿古青铜试片和吴国青铜残片的粉状锈去除率达98%以上, 可以评定含粉状锈青铜清除粉状锈的程度和控制清洗的终点。所以, 氯离子选择性电极法可用于AMT复合剂ACN1体系中氯离子的测定。同时还应用于青铜器锈蚀物中氯离子含量测定。

关键词: 2-氨基-5-巯基-1, 3, 4-噻二唑 (AMT) 青铜 粉状锈 离子选择性电极

1. 前 言

对于患有“青铜病”的青铜器的稳定保护, 通常采用氧化银封闭法和倍半碳酸钠法、乙腈法、碱性连二亚硫酸钠法、双氧水法等。1988年印度学者M. C. Ganorkar等^[1]证实用2-氨基-5-巯基-1, 3, 4-噻二唑 (AMT) 能有效地去除“青铜病”, 且使铭文和花纹清晰可见。同时, 表明AMT也是腐蚀的优秀抑制剂。此后, 南京博物院和南京工业大学完成AMT复合剂ACN1法对患有粉状锈的青铜器的清洗与保护新技术的研究, 并在应用中取得了重要成果^[2]。

AMT复合剂ACN1清洗和保护患有粉状锈的青铜器的原理, 其实质是从粉状锈中置换出氯离子, 同时在其上形成保护膜。因此, 对于控制清洗是否完善, 以及去除粉状锈程度, 可以通过测定AMT复合剂ACN1清洗液中氯离子浓度来确定。通常测定溶液中氯离子浓度的方法^[3]有容量滴定法 (银量法和汞量法)、分光光度法、毛细管电泳法、液相离子色谱法和氯离子选择性电极法。由于AMT复合剂ACN1体系中含有较强的络合物质AMT, 它可与银、汞形成络合物, 同时, 含有的铁铜离子等为有色物质, 故无法使用以硝酸银、硝酸汞作滴定剂的容量滴定法和使用硝酸银作为显色剂的分光光度法。离子色谱法, 具有快速、准确、灵敏的特点, 但仪器价格昂贵。离子选择性电极

法 (Ion Selected Electrode, ISE), 使用氯离子选择性电极作为测氯元件, 具有操作简单, 准确、灵敏, 线性范围宽, 测量范围为 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 仪器价格便宜等特点, 适用微量氯离子的测定。但由于氯离子选择性电极中含有一定量的银, 与AMT络合形成干扰。为此, 本文通过加入过硫酸铵氧化剂去除AMT, 同时对总离子强度调节液加入量、酸度、温度、读数时间等影响因素进行了条件试验, 测定结果用加标回收法和液相离子色谱法进行验证, 以期获得结果准确和应用可行的测定ACN1清洗溶液中的氯离子含量的方法。

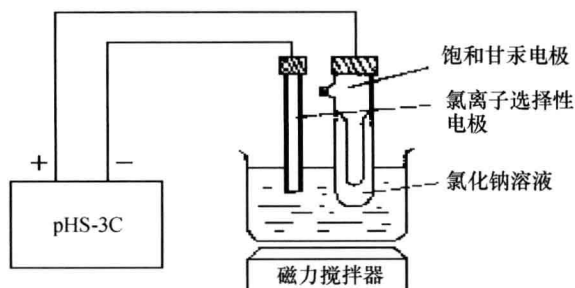
2. 实验部分

2.1 仪器及装置

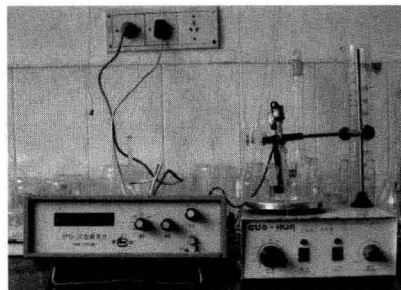
主要仪器有:

- (1) pHs-3C型酸度计 (上海雷磁仪器厂);
- (2) 磁力搅拌器 (常州国华仪器厂);
- (3) 301型氯离子选择性电极 (上海电光器件厂);
- (4) 217型饱和甘汞电极 (中国科学院土壤研究所)。

氯离子选择性电极测定的实验装置, 如图1所示。



(a) 测量仪器示意图



(b) 测量装置图

图1 氯离子选择性电极的实验测量装置

2.2 实验用试剂溶液

实验用试剂溶液系优级纯化学试剂与高纯蒸馏水配制而成: ①0.1mol/L KNO_3 ; ②1mol/L KNO_3 ; ③0.001mol/L NaCl ; ④1% NaOH ; ⑤1% HNO_3 溶液。

2.3 电极预处理

2.3.1 氯离子选择性电极预处理

将电极置于蒸馏水中浸泡1~2天, 使用前在0.001mol/L氯化钠溶液中活化1~3h, 用蒸馏水洗净后, 在蒸馏水中, 测定电位应在260mV左右。

2.3.2 饱和甘汞电极预处理

外盐桥充装0.1mol/L KNO_3 溶液，蒸馏水洗净后，浸泡于蒸馏水中备用。

2.4 标准曲线

2.4.1 标准溶液的配制

将氯化钠在130~150℃下，烘3h后于干燥器中冷却，称取1.649g溶于蒸馏水中定容1000mL，即得1.00 mg/mL Cl标准溶液。

2.4.2 标准曲线绘制

(1) 分别取1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00mL、20.00mL的1.00 mg/mL Cl标准溶液放入100mL烧杯中，加入蒸馏水约至50mL。

(2) 加入一定量过硫酸铵，搅拌，即可观察到反应发生，并不断有气泡冒出。将此烧杯放到50℃恒温水浴中，约1~2h，等反应完全后，将溶液加热煮沸10min以去除多余的过硫酸铵。

(3) 快速滤纸过滤，少量温水洗涤，滤液冷却到室温，加入15mL 1mol/L KNO_3 溶液，加蒸馏水约至90mL，用1% NaOH溶液和1%硝酸溶液调pH为2.0。

(4) 调pH后溶液移至100 mL容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度定容。

(5) 从容量瓶中取出50 mL溶液于100mL烧杯中，放入搅拌子，在磁力搅拌器上搅拌，按仪器操作方法测定电位值。控制室温25℃，待电位稳定后，读取电位值。

(6) 以电位 E (mV) 为纵坐标，以浓度 c (mg/L) 的对数 ($\lg c$) 为横坐标绘制工作曲线 (图2)，采用Origin软件线性拟合，相关系数为0.999。

(7) 每次测定后，氯离子选择性电极必须用蒸馏水洗净，至所测电位值接近空白值 (260 mV)。

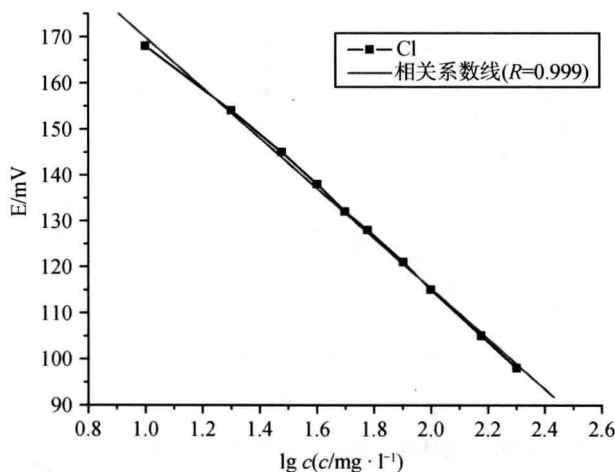


图2 氯离子选择性电极法标准曲线