# 实验讲义 陶瓷器表面沉积膜的去除

#### 一. 实验目的

- 1.了解不同类型沉积膜形成的原因。
- 2.掌握陶瓷器表面沉积物去除的意义。
- 3.了解常见沉积膜清除的方法,重点掌握机械法和有机螯合剂去除沉积膜的一般步骤和方法。

#### 二. 实验原理

1.陶瓷器表面沉积膜的形成原理及其分类

出土陶瓷器表面常带有各种沉积物(膜)。它的存在,大多情况下对陶瓷器的保存没有太大威胁,但会因遮盖文物表面的彩绘、装饰花纹、文字等信息而影响陶器的外观形貌,阻碍人们充分寻找历史信息。因此,必要的时候,需要清除陶瓷器表面的沉积膜。

表面沉积膜的形成是地下水作用的结果,当可溶性盐溶在地下水中并进入陶瓷器孔隙内部时,与器物中的钙、镁、铁等金属氧化物发生作用,使这些金属氧化物溶解,并与地下水中的碳酸根离子、硫酸根离子、硅酸根离子等生成不溶于水的沉淀。它们的离子反应方程式如下:

$$M^{2+} + CO_3^2 = MCO_3 \downarrow$$
 $M^{2+} + SO_4^2 = MSO_4 \downarrow$ 
 $M^{2+} + SiO_3^2 = MSiO_3 \downarrow$ 

其中M<sup>2+</sup>为Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>。

因此,陶瓷器文物表面的沉积物一般有石灰质(碳酸盐)、石膏质(硫酸盐)及硅质(硅酸盐),这些沉积膜均难溶于水及有机溶剂。 1)无机酸清洗法采用无机酸盐酸、硫酸、氢氟酸作为清洗剂,针对性地分解沉积物中的阴离子,如碳酸根、硫酸根、硅酸根。

1) 石灰质沉积物

这类沉积物易于去除,可采用盐酸或硝酸溶液。其原理如下:

$$MCO_3 \downarrow + 2H^+ = M^{2+} + CO_2 + H2O$$

2) 石膏质沉积物

石膏质沉积物虽然不溶于盐酸、硫酸、稀硝酸,却可以和浓硝酸反应而形成

可溶性硝酸盐。原理如下:

$$CaSO_4 + 2HNO_3$$
 (浓) →  $Ca(NO_3)_2 + H_2SO_4$ 

也可采用硫酸铵的热饱和溶液去除石膏质沉积物。

#### 3) 硅质沉积物

硅质是最不容易清除的沉积物。一般用1%的氢氟酸涂于硅质沉积物表面,隔几分钟后用水洗净,反复操作,直至沉积物完全除去。但因氢氟酸有剧毒,通常不采用该法清洗沉积物。

### (2) 螯合剂清洗法

常见的螯合剂有乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA二钠盐)、二乙烯三胺五乙酸五钠盐、氨三乙酸等,在实际清洗中常使用EDTA二钠盐和六偏磷酸钠两种。

#### 1) EDTA二钠盐

EDTA二钠盐属于非酸型阳离子清洗剂,是一种常见的复数型螯合剂,其结构式为:

若用Na<sub>2</sub>Y表示EDTA二钠盐,则其与沉积膜的反应式如下:

$$Na_2Y + CaCO_3 \downarrow = CaY + Na_2CO_3$$

EDTA二钠盐分子中具有两个给出电子对的氮原子和四个给出电子对的氧原子,它们通过配位键或共价键的形成和沉积物中的金属钙离子结合,形成四

个(<sup>O-C-C-N</sup>)五元螯合环及一个(N-C-C-N)五元螯合环,从而能强烈地吸引金属离子产生螯合反应。EDTA二钠盐螯合剂夺取沉积物中的阳离子,如钙离子、镁离子、铁离子、钡离子,而形成可溶性的金属螯合物水溶液,而沉淀物的阴离子如碳酸根、硫酸根、硅酸根离子等则与螯合剂中的钠离子结合成新的可溶性钠盐,这样沉积膜便可被去除。

#### 2) 六偏磷酸钠

该物质与陶瓷器中的金属离子反应如下:

$$Na_2[Na_4(PO_3)_6] + 2 M^{2+} \rightarrow Na_2[M2(PO_3)_6] + 4Na^+$$
 其中 $M^{2+}$ =  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 。

对于较难去除的沉积物可以使用纸浆贴附法进行辅助去除。

## 三. 主要试剂和仪器

1. 主要试剂

蒸馏水、盐酸、浓硝酸、氢氟酸、六偏磷酸钠、EDTA二钠盐、氢氧化钠、三乙醇胺、苯磺酸钠、醋酸。

2.主要器材及工具

天平、称量纸、电炉、坩埚钳、烧杯、玻璃棒、表面皿、量筒、胶头滴管、麻纸、胶皮手套、手术刀、刀片、打磨机、带沉积膜的陶片。

## 四. 实验步骤

- 1.无机酸清洗法
- (1) 石灰质沉积物:用滴管吸取一定量10%盐酸或硝酸溶液,把它们滴加到沉积物上,待沉积物分解后,用蒸馏水清洗掉余酸和残渣。
- (2)石膏质沉积物:将带有石膏质沉积物的器物先用水润湿,然后滴少量浓硝酸于石膏质上,待其溶解后,及时用机械法剔除,最后用蒸馏水洗去余酸。
- (3) 硅质沉积物:用1%的氢氟酸涂于硅质沉积物表面,每次涂几分钟,涂后用蒸馏水洗净,反复操作,直到将硅质沉积物清除干净。
  - 2. 螯合剂清洗法
  - (1) EDTA二钠盐清除法
- 1) 配制EDTA工钠盐溶液

称取8g NaOH、10g EDTA二钠盐,加90 ml的蒸馏水、3 ml三乙醇胺,搅拌均匀并慢慢加热溶液,同时滴加3-5滴苯磺酸钠。

- 2)清除沉积膜: 当温度升至75~80℃时,放入待清洗的陶片,不断翻动,煮沸20~30 min后取出。若沉积膜没有去除干净,可用竹签、手术刀等工具辅助剔除已经软化的表面沉积物,用大量自来水冲洗。一次未洗净的话,可重复操作直至洗净。
- 3)后处理:用2%的醋酸溶液浸泡陶片2~3d以中和除去多余的碱,再用蒸馏水洗净、晾干。
- (2) 六偏磷酸钠清除法

将多层纸平铺于陶片表面,用10%六偏磷酸钠将多层纸张润湿贴在沉积物上,使新生成的螯合物和可溶性钠盐渗入多层纸中。待水分蒸发后,可溶性盐留在纸张上,最后将纸层揭下,即完成一次清洗。反复上述操作2~3次,此外,可使用手术刀、刀片等工具进行轻微的机械处理,沉积物就会被完全清除。

## 五. 思考题

- 1. 所有陶瓷器表面的沉积膜都需要清除吗?
- 2.实验中为什么去除硅质沉积物时,使用1%氢氟酸?
- 3.用化学方法清除陶瓷器表面的沉积膜是否对器物本体有不良影响?如果有,有哪些?
- 4.有没有除过机械法、化学试剂清除法之外更好的表面沉积膜的清除方法?

## 六. 参考文献

[1]王惠珍.文物保护学(第一版)[M].北京:文物出版社,2009.

[2]王丽琴.文物保护技术讲义(无机质文物部分).西安:西北大学文博学院,2001(内部出版).