X射线荧光光谱分析陶瓷标准样品的研制

朱继浩¹,冯松林²,初凤友¹,冯向前²,谢国喜²,闫灵通²,李 \overline{m}^{2}

1. 国家海洋局海底科学重点实验室,国家海洋局第二海洋研究所,浙江杭州 310012

2. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049

摘 要 简要叙述了一套 17 种陶瓷标准样品的研制方法和制作过程,并对烧成试样进行了 EPMA 和 X 射 线荧光光谱分析研究。结果表明:烧成试样与古瓷胎具有相近的物相结构(或基体),且胎体致密度高、吸水 率低,主成分分布均匀(X 射线束斑直径为 2 mm,α=0.05),完全能够满足用作陶瓷标准样品的技术要求。 预期可将这套标准样品用于古瓷胎中 Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ 和 Fe₂O₃ 等主成分的 X 射线荧光光谱定量分析,保证为古陶瓷研究和科学鉴定提供准确、可靠的分析数据。

关键词 X射线荧光光谱法;古陶瓷;标准样品;电子探针;均匀性 中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2010)11-3143-06

引 言

X 射线荧光光谱法(XRF, X-ray fluorescence spectrometry)由于具有分析准确度高、速度快、分析元素的浓度范围 广、样品前处理简单以及无损检测等优点而被广泛应用于古 陶瓷研究领域^[1-3]。然而,在分析测试过程中,由于受基体效 应、物理参数的精度、仪器稳定性等因素的影响,XRF 无标 样定量分析方法(如基本参数法)的准确度还不够理想^[4],必 须使用以标准样品为基础的相对比较法才能获得准确、可靠 的分析数据。目前,国内外未见有关研制古陶瓷 XRF 无损分 析标准样品的报道,而现有的粘土、岩石和玻璃等有证标准 物质由于与古瓷胎基体相差太大,不适合用于古陶瓷的研 究。国内有些学者曾尝试把系列古陶瓷样品或自制的陶瓷检 测参考样品用作分析标样,测试结果的准确度得到有效提 高,完全能够满足古陶瓷研究的需要^[5,6],但由于数量稀少 和未经相关单位认证等原因,都未能作为国家或行业标准样 品推广使用。

研制一套与待测古陶瓷样品具有相近化学组成和物相结构、在一定尺度范围内元素分布均匀且具有一定浓度梯度分布的陶瓷标准样品(ceramic standard sample, CSS),不但可以保证分析数据的准确性和可靠性,使得与其他方法(XRF, INAA, ICP-MS和 PIXE等)测试数据之间能够相互补充和验证,而且还可以为古陶瓷研究和科技鉴定提供技术支持。

1 **样品制备**

1.1 原料

从河南、河北、江西、福建、浙江和陕西等名窑古瓷产 地采集了包括石英、长石、高岭土、紫金土、紫木节等在内 的共约 60 余种优质坯用陶瓷原料,每种重约 10 kg。使用波 长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)熔融玻璃片法进行 $Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, P_2O_5, MnO$ 和 Fe_2O_3 等主成分的分析测试,并进行烧失量的测定(数据 略)。

1.2 配方设计和制作工艺

配方设计和制作按如下几个原则进行:(1)标准样品种 类要大于被分析元素数目(至少多两个);(2)标准样品中各 元素的含量范围能够覆盖绝大多数待测古陶瓷样品中相应元 素的含量变化范围;(3)标准样品的物相结构与古陶瓷相近; (4)在束斑直径 2 mm 区域内,主成分分布均匀(α=0.05); (5)标准样品在 X 射线束轰击下保持稳定,能长期保存和使 用。

陶瓷标准样品制作的工艺流程为:原料主成分分析→配 方设计→原料破碎→称重→混料→湿磨→过筛→烘干→造粒 →成型→烧成。各配方主成分百分含量数据见表 1。由于 MnO, P₂O₅ 以及 Cu, Zn, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Pb 等组 分的含量都较低,在配方设计的过程中,主要考虑了 SiO₂,

作者简介:朱继浩,1980年生,国家海洋局第二海洋研究所助理研究员 e-m

收稿日期: 2010-01-10,修订日期: 2010-03-30

基金项目:国家自然科学基金项目(50432010,10675143),中国科学院知识创新工程项目(KJCX3,SYW,N12)和国家海洋局第二海洋研究 所基本科研业务费专项项目(JG0902)资助

 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO, MgO, K_2O 和 Na_2O 等 8 种主成 分。

研磨时使用陶瓷磨罐和 Al₂O₃ 陶瓷磨介以避免污染,研 磨结束时应保证 99.9%以上的原料颗粒粒径≪74 μm(200 目),舍弃筛余物。使用冷等静压方法将粉末坯料压制成型 (棒状试样,每种配方各 11 根)。在液化气间歇窑炉上进行试 样的烧制。正式烧制之前,需要根据试样的线收缩率和吸水 率随温度的变化曲线来确定不同配方的烧成温度,并进行升 降温速度、烧成气氛、保温时间等一系列实验以确定不同配 方的最佳烧成条件。

| Table 1 Des | igned weight | percent of | ° oxides i | n the | body of | f the | CSS(Wt%) |
|-------------|--------------|------------|------------|-------|---------|-------|----------|
|-------------|--------------|------------|------------|-------|---------|-------|----------|

| 配方编号 | SiO_2 | $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ | Fe_2O_3 | ${\rm TiO}_2$ | CaO | MgO | K_2O | Na_2O |
|--------|---------|-----------------------------|-----------|---------------|------|-------|--------|---------|
| CSS-1 | 59.82 | 34.53 | 0.69 | 0.59 | 1.54 | 1.04 | 1. 25 | 0.73 |
| CSS-2 | 62.05 | 31.03 | 0.88 | 0.53 | 2.16 | 1. 40 | 1.73 | 0.60 |
| CSS-3 | 62.54 | 27.60 | 5. 22 | 0.64 | 0.25 | 0.48 | 2, 13 | 0.42 |
| CSS-4 | 62.74 | 31.50 | 1.87 | 0.95 | 0.49 | 0.32 | 1.41 | 0.19 |
| CSS-5 | 63.78 | 28.67 | 1.84 | 1. 26 | 1.16 | 0.34 | 1.59 | 0.12 |
| CSS-6 | 63.52 | 25.13 | 5.65 | 0.65 | 0.57 | 0.68 | 3.25 | 0.18 |
| CSS-7 | 63.20 | 23. 22 | 8.44 | 1. 24 | 0.10 | 0.82 | 2,90 | 0.08 |
| CSS-8 | 66.31 | 28.04 | 1.02 | 1. 31 | 0.71 | 0.24 | 2.27 | 0.63 |
| CSS-9 | 66.24 | 27.36 | 1. 42 | 0.06 | 0.26 | 0.15 | 3.52 | 1. 29 |
| CSS-10 | 69.60 | 23.93 | 1. 40 | 1.15 | 0.97 | 0.74 | 1.70 | 0.16 |
| CSS-11 | 72.08 | 21.06 | 1.03 | 0.05 | 0.39 | 0.17 | 3.05 | 2.08 |
| CSS-12 | 70.17 | 21. 20 | 2.55 | 1. 18 | 0.50 | 0.69 | 2,81 | 0.59 |
| CSS-13 | 72.48 | 20.99 | 0.11 | 0.01 | 0.07 | 0.04 | 5.35 | 0.48 |
| CSS-14 | 73.25 | 19.27 | 0.77 | 0.04 | 0.08 | 0.12 | 3.15 | 3.42 |
| CSS-15 | 74.10 | 16.01 | 4.93 | 0.96 | 0.13 | 0.64 | 2, 33 | 0.46 |
| CSS-16 | 74.02 | 19.09 | 1. 37 | 0.10 | 0.14 | 0.22 | 4.59 | 0.27 |
| CSS-17 | 77.59 | 16.52 | 0.70 | 0.05 | 0.42 | 0.24 | 2.96 | 0.95 |

2 实验仪器与样品

2.1 仪器和实验条件

矿物微区成分分析实验是在国家海洋局海底科学重点实 验室的 JXA-8100 型电子探针(EPMA)上完成的。该装置配 备了 Oxford INCA X-sight 能谱仪(EDS),条件为:工作电压 15 kV,束流 2 nA,束斑直径 1 μm,硅酸盐矿物和氧化物国 家标准样品进行定量分析。

均匀性初步检验工作是在中国科学院高能物理研究所古 陶瓷研究实验室的 EDAX Eagle III μ -probe 超大样品室荧光 分析能谱仪(EDXRF)上完成的,工作条件为: 束斑直径为 2 mm 时,X 光管电压/电流为 40 kV/60 μ A,死时间 30%左 右,测量时间 300 s; 束斑直径为 1 mm 时,X 光管电流改为 250 μ A,其他条件保持不变。

使用国家地质实验分析测试中心的 PANalytical Axios WDXRF 对烧成试样进行熔融玻璃片法主成分测试,分析工作条件不在这里赘述。

2.2 样品

从每种配方中各随机抽取1根烧好的棒状试样,分别将 其切割成10片厚约0.8 mm的圆片,保留棒两端剩余的尾 料。将圆片试样两面磨平、一面抛光,超声波清洗,烘干。选 取棒两端和1/2 部位的圆片试样用于 EDXRF 分析测试;从 剩余的试样中随机抽取一片样品,在其抛光的表面真空喷镀 一层厚约20 nm 的碳导电膜,用于电子探针分析测试。将尾 料研磨成过 200 目的粉末以用于 WDXRF 熔融玻璃片法分析 测试。

3 结果与讨论

3.1 烧成试样物理描述

烧成棒状试样的直径 24~26 mm、长 120~140 mm,每 种配方各 10 根(另外 1 根已用于烧成条件实验)。肉眼观察, 断面瓷质细腻、致密、纯净,岩石或贝壳光泽。随着含铁量 的增加,断面颜色由白变为深灰或黑色。所有配方在其烧成 温度附近的吸水率(表 2)都远远小于古陶瓷样品(>0.1%), 而密度则普遍略大于古陶瓷样品(<2.3 g·cm⁻³)^[7],这主 要是由于:①使用冷等静压方法进行成型从而提高了坯体的 致密度;②在合理的烧成制度(如烧成温度、保温时间、升降 温速率、气氛等)下烧成,烧结反应进行的充分彻底,减小了 气孔率,提高了致密度。各配方的横向线收缩率和纵向线收 缩率(表 2)都比较接近,说明使用冷等静压方法进行成型能 够保证得到各向同性的制品,最大限度地减小了样品各向异 性带来的不均匀性误差。

3.2 电子探针分析

背散射电子像(BEI)反映了试样中不同矿相的分布状态,亮区的平均原子序数相对较高,而暗区的平均原子序数 则较低。由图1和图2可以看出,与古瓷胎一样,烧成试样的显微结构主要由连续和离散的复杂固相(白色、灰白、灰 黑等)以及少量气孔(黑色部分)组成。结合 EDS 成分分析结

Table 2 Sintering temperature, density, water absorption and shrinkage of the CSS

| 配方编号 | 烧成温度(范围)/℃ | 密度 /(g・cm ⁻³) | 吸水率/% | 纵向线收缩率/% | 横向线收缩率/% |
|-------|------------------|----------------------------------|---------|----------|----------|
| CSS01 | $1\ 300(\pm 20)$ | 2.50 | 0.004 6 | 11.97 | 11. 33 |
| CSS02 | $1\ 300(\pm 20)$ | 2,46 | 0.0062 | 11. 45 | 10.62 |
| CSS03 | $1\ 260(\pm 20)$ | 2.36 | 0.006 1 | 8.75 | 7.85 |
| CSS04 | $1\ 300(\pm 20)$ | 2.42 | 0.0127 | 9.18 | 13.88 |
| CSS05 | $1\ 300(\pm 20)$ | 2.42 | 0.0052 | 10.47 | 11.08 |
| CSS06 | $1\ 220(\pm 20)$ | 2.43 | 0.0080 | 7.77 | 7.07 |
| CSS07 | $1\ 180(\pm 20)$ | 2,50 | 0.0027 | 9.89 | 8.59 |
| CSS08 | $1\ 300(\pm 20)$ | 2.41 | 0.0020 | 10.01 | 9.92 |
| CSS09 | $1\ 260(\pm 20)$ | 2.42 | 0.0085 | 10.83 | 8.96 |
| CSS10 | $1\ 300(\pm 20)$ | 2, 38 | 0.0099 | 8, 28 | 11.56 |
| CSS11 | $1\ 180(\pm 20)$ | 2.40 | 0.0064 | 8,85 | 7.68 |
| CSS12 | $1\ 180(\pm 20)$ | 2.32 | 0.0013 | 9.25 | 8.71 |
| CSS13 | $1\ 300(\pm 20)$ | 2.42 | 0.0055 | 8, 81 | 8.46 |
| CSS14 | $1\ 180(\pm 20)$ | 2, 33 | 0.014 3 | 9.55 | 7.34 |
| CSS15 | $1\ 180(\pm 20)$ | 2. 28 | 0.0076 | 6.50 | 5.97 |
| CSS16 | $1\ 260(\pm 20)$ | 2.34 | 0.017 0 | 7.47 | 11.00 |
| CSS17 | 1 180(±20) | 2.36 | 0.0217 | 7.71 | 6.80 |

果(表 3)可知,组成离散相的矿物包括石英、莫来石、金红 石、锆石、赤铁矿及钛铁尖晶石等(某些陶瓷标准样品中可 能只包含部分上述颗粒矿物,因配方而异),矿物颗粒尺寸 基本都小于 50 μm; 连续相为玻璃相,它在微米尺度上的成



Fig 1 BEI image of sample CSS07

分分布不够均匀; 气孔尺寸大小不一, 大气孔数量较少, 直 径可达一百多微米, 而小气孔数量相对较多, 直径一般为几 个微米。



Fig. 2 BEI image of sample CSS11

| | Table 3 1 | EPMA | EDS | data | of | sample | CSS07 | and | CSS11 | (W) | t% | 5) |
|--|-----------|------|-----|------|----|--------|-------|-----|-------|-----|----|----|
|--|-----------|------|-----|------|----|--------|-------|-----|-------|-----|----|----|

| 配方编号 | 测试点号 | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | ${\rm TiO}_2$ | CaO | MgO | $\rm K_2O$ | Na_2O | ZrO_2 | 备注 |
|-------|------|------------------|-----------|-----------|---------------|------|------|------------|---------|------------------|-----|
| CSS07 | 1 | 96.98 | 0.42 | 0.06 | 0.20 | 0.00 | 0.08 | 0.24 | 0.29 | 0.00 | 石英 |
| | 2 | 0.29 | 1.42 | 0.31 | 97.54 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 金红石 |
| | 3 | 16.83 | 10.49 | 69.76 | 1.26 | 0.00 | 0.60 | 1.26 | 0.00 | 0.00 | 赤铁矿 |
| | 4 | 27.93 | 71.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.05 | 0.00 | 0.00 | 莫来石 |
| | 5 | 28.56 | 6.45 | 1.21 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 1.50 | 0.00 | 61.22 | 锆石 |
| | 6 | 60.70 | 31.21 | 6.40 | 0.30 | 0.00 | 0.70 | 2.23 | 0.00 | 0.00 | 玻璃相 |
| | 7 | 12.78 | 13.97 | 34.83 | 35.64 | 0.00 | 0.80 | 0.63 | 0.00 | 0.00 | 尖晶石 |
| CSS11 | 1 | 80.32 | 13.84 | 0.89 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.55 | 1. 24 | 0.00 | 玻璃相 |
| | 2 | 69.96 | 23.60 | 1.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.53 | 2.96 | 0.00 | 玻璃相 |
| | 3 | 98.80 | 0.50 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.34 | 0.21 | 0.00 | 石英 |
| | 4 | 30.32 | 0.64 | 0.70 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.08 | 67.20 | 锆石 |
| | 5 | 75.72 | 14.81 | 0.64 | 0.04 | 0.49 | 0.18 | 2.58 | 2,54 | 0.10 | 瓷石 |

3.3 陶瓷标准样品均匀性的 EDXRF 初步检验

均匀性是标准样品的基本属性,研制的标样必须经总体

均匀性检验合格后方可作为正式标样。Si和 Al 是构成古陶 瓷胎体骨架的主要元素,K 是主要的助熔剂元素,而 Fe 则

是主要的着色元素^[8],因此选择上述具有代表性、不易均匀 且含量较高的元素进行标准样品均匀性的初步检验。

选取棒两端和 1/2 部位的圆片试样,在束斑直径为 2 和 1 mm 条件下,分别从中心至边缘等间距测量 5 个点(束斑直 径为 2 mm 时,点间距 1 mm;束斑直径为 1 mm 时,点间距 2 mm),使用方差分析法和 *t* 化极差法对实验数据进行统计 处理^[9]。由于数据较多,这里只列出了样品 CSS09 的均匀性 检验结果(表 4)。

| | test | or samp | le C5509(1 | 1 -0, 05) | |
|---------------|--------------------|---------|------------|------------------|---------|
| 样品 | 统计量 | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | $K_2 O$ |
| CSS09(\$2 mm) | $F_{\mathfrak{K}}$ | 0.04 | 0.48 | 0.95 | 0.09 |
| | d _统 −上片 | 2.18 | 2.65 | 2.36 | 2.28 |
| | d _统 -中片 | 2.45 | 2.44 | 2.53 | 2.62 |
| | d _统 -下片 | 2.58 | 2.71 | 2.17 | 2.57 |
| | q统 | 0.09 | 0.22 | 0.12 | 0.04 |
| | RSD/% | 0.43 | 0.45 | 1.18 | 1.38 |
| CSS09(\$1 mm) | F _统 | 0.50 | 0.70 | 1.11 | 0.55 |
| | d _统 −上片 | 2.37 | 2.70 | 2.70 | 2.70 |
| | d _统 -中片 | 2.68 | 2, 23 | 2.13 | 2.49 |
| | d _统 -下片 | 2.45 | 2.58 | 2.36 | 2.53 |
| | q统 | 0.43 | 0.73 | 0.17 | 0.19 |
| | RSD/% | 0.77 | 0.55 | 1.49 | 1.38 |

Table 4Statistic results of homogeneity
test of sample $CSS09(\alpha=0, 05)$

Note: F_{5ft} —Statistic results of Darvied analysis; d_{5ft} —Statistic results of Darvied test; q_{5ft} —Statistic results of studentized range method; The upper, middle and lower wafer mean both ends and 1/2 part of the sintered ceramic bar respectively

由表中数据可知, 束斑直径为 2 mm 时, Si, Al, K 和 Fe 等元素的统计检验结果不存在显著差异, 说明所有 17 种配 方的陶瓷标准样品中这 4 种元素的棒内均匀性都合格($F_{\alpha,05}$ (2,12) < 3.89), 没有发生径向和轴向偏析现象($d_{\alpha,05,5}$ < 2.753, $q_{3,12,\alpha,05}$ < 3.77)。束斑直径为 1 mm 时,可以得出相 同的结论。束斑直径从 2 mm 减小为 1 mm,虽然各元素的相 对标准偏差(RSD)总体呈增大趋势(如 Si 的 RSD 分布范围从 0.40%~0.79%变为 0.47%~1.02%, Al 的 RSD 分布范围 从 0.32%~0.74% 变为 0.54%~1.21%),但变化不明显, 这从另一方面说明了束斑直径为 1 mm 时上述元素就已达到 足够均匀的程度。

3.4 EDXRF 与 WDXRF 定量分析结果对比

WDXRF 熔融玻璃片法分析的准确度较高,常被用于标 准物质的定值分析,是一种仲裁分析方法。将WDXRF 三次 测量结果的平均值(表 5)与配方设计值(表 1)进行对比,除 了少数配方外(如CSS10、CSS12 等),SiO₂ 和 Al₂O₃ 的相对 误差一般都小于 2%,其他主成分的绝对误差也较小,完全 达到了配方设计的预期要求。将束斑直径 2 mm 时 15 个测试 点 EDXRF 无标样定量分析结果的平均值与WDXRF 三次测 量结果的平均值进行对比(表 5),除了 SiO₂ 的相对误差较小 以外(<4%),Al₂O₃,Fe₂O₃,TiO₂,K₂O,Na₂O,CaO 和 MgO 等主成分的相对误差一般都大于 10%,有的甚至超过 50%,绝对误差也较大,说明大多数元素 EDXRF 无标样定 量分析结果的准确度较差,不能与 WDXRF 测试数据进行相 互补充和验证,从而大大限制了 EDXRF 在古陶瓷研究中所 发挥的作用,同时也说明研制陶瓷标准样品的必要性。

| 配方编号 | 测试方法 | ${\rm SiO}_2$ | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | ${\rm TiO}_2$ | CaO | MgO | $\mathrm{K}_2\mathrm{O}$ | Na_2O | MnO | P_2O_5 |
|-------|-------|---------------|-----------|-----------|---------------|-------|------|--------------------------|---------|-------|----------|
| CSS01 | WDXRF | 59.30 | 34. 18 | 0.67 | 0.60 | 1.51 | 1.15 | 1.32 | 0.97 | 0.00 | 0.10 |
| | EDXRF | 61.63 | 29. 34 | 1.21 | 0.75 | 2.24 | 1.19 | 2.17 | 0.61 | 0.00 | 0.36 |
| CSS02 | WDXRF | 61.27 | 30.52 | 0.85 | 0.55 | 2.11 | 1.39 | 1.89 | 0.73 | 0.00 | 0.09 |
| | EDXRF | 62.51 | 26.25 | 1.50 | 0.71 | 3.16 | 1.46 | 3.11 | 0.46 | 0.01 | 0.38 |
| CSS03 | WDXRF | 61.69 | 29.35 | 4.79 | 0.64 | 0.27 | 0.55 | 2, 18 | 1.16 | 0.02 | 0.07 |
| | EDXRF | 61.67 | 24.64 | 7.30 | 0.71 | 0.36 | 0.75 | 3, 25 | 0.63 | 0.03 | 0.22 |
| CSS04 | WDXRF | 62,27 | 31.92 | 1.80 | 0.92 | 0.47 | 0.40 | 1.42 | 0.32 | 0.18 | 0.17 |
| | EDXRF | 63,87 | 26.88 | 2.97 | 1.08 | 0.64 | 0.74 | 2.27 | 0.69 | 0.03 | 0.40 |
| CSS05 | WDXRF | 62.61 | 29.99 | 2.62 | 1. 25 | 1. 18 | 0.44 | 1.63 | 0.36 | 0.00 | 0.04 |
| | EDXRF | 62.65 | 25.36 | 4.25 | 1. 46 | 1. 66 | 0.75 | 2.55 | 0.59 | 0.00 | 0.27 |
| CSS06 | WDXRF | 63.12 | 25.83 | 5.87 | 0.68 | 0.58 | 0.74 | 3.32 | 0.33 | 0. 11 | 0.08 |
| | EDXRF | 65.03 | 20.25 | 4.73 | 0.43 | 0.21 | 0.59 | 7.26 | 0.65 | 0. 19 | 0.25 |
| CSS07 | WDXRF | 63.61 | 22.97 | 8.33 | 1.21 | 0.09 | 0.83 | 2,91 | 0.34 | 0.07 | 0.06 |
| | EDXRF | 64.17 | 18.19 | 10.35 | 1.07 | 0.13 | 0.89 | 3,96 | 0.46 | 0.09 | 0.26 |
| CSS08 | WDXRF | 64.52 | 28.61 | 0.94 | 1.26 | 0.72 | 0.29 | 2.34 | 0.71 | 0.00 | 0.05 |
| | EDXRF | 65.54 | 24.36 | 1.62 | 1.57 | 1.04 | 0.58 | 3.81 | 0.70 | 0.00 | 0.28 |
| CSS09 | WDXRF | 65.12 | 27.35 | 1.35 | 0.09 | 0.24 | 0.19 | 3.56 | 1.37 | 0.09 | 0.07 |
| | EDXRF | 65.91 | 23.37 | 2.31 | 0.07 | 0.36 | 0.42 | 5.79 | 0.96 | 0.14 | 0.24 |
| CSS10 | WDXRF | 68.11 | 25.55 | 1.46 | 1. 11 | 1.06 | 0.82 | 1.70 | 0.33 | 0.01 | 0.05 |
| | EDXRF | 68.07 | 21.82 | 2.41 | 1. 31 | 1.51 | 0.95 | 2.72 | 0.61 | 0.01 | 0.27 |
| CSS11 | WDXRF | 71.00 | 21.29 | 0.95 | 0.07 | 0.37 | 0.13 | 3.10 | 1.94 | 0.10 | 0.08 |
| | EDXRF | 71.42 | 18.56 | 1.69 | 0.05 | 0.54 | 0.41 | 5.12 | 1.42 | 0.15 | 0.29 |

Table 5 WDXRF and EDXRF results of major elements in the body of the CSS(Wt%)

| 续表 5 | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|--------|--------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| CSS12 | WDXRF | 71.88 | 19.97 | 2.11 | 1.09 | 0.50 | 0.72 | 2.88 | 0.74 | 0.01 | 0.05 |
| | EDXRF | 70.80 | 17.35 | 3.45 | 1.30 | 0.70 | 0.78 | 4.55 | 0.52 | 0.01 | 0.28 |
| CSS13 | WDXRF | 72.03 | 21. 33 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 5.51 | 0.45 | 0.02 | 0.02 |
| | EDXRF | 70.47 | 18. 42 | 0.18 | 0.08 | 0.10 | 0.43 | 8.73 | 0.95 | 0.04 | 0.24 |
| CSS14 | WDXRF | 72, 19 | 19.33 | 0.70 | 0.06 | 0.05 | 0.13 | 3.18 | 3.31 | 0.05 | 0. 02 |
| | EDXRF | 72, 70 | 17.10 | 1.27 | 0.04 | 0.11 | 0.33 | 5.36 | 2.47 | 0.08 | 0. 23 |
| CSS15 | WDXRF | 73.33 | 16.90 | 5.00 | 0.95 | 0.13 | 0.65 | 2.41 | 0.56 | 0.04 | 0.04 |
| | EDXRF | 70.66 | 14.76 | 7.77 | 1.07 | 0.18 | 0.70 | 3.67 | 0.44 | 0.05 | 0.23 |
| CSS16 | WDXRF | 73.73 | 19.25 | 1.31 | 0.12 | 0.12 | 0.21 | 4.69 | 0.37 | 0.08 | 0.01 |
| | EDXRF | 71.35 | 16.82 | 2.17 | 0.11 | 0.19 | 0.58 | 7.37 | 0.73 | 0.11 | 0.24 |
| CSS17 | WDXRF | 76.95 | 16.59 | 0.63 | 0.07 | 0.39 | 0.24 | 3.00 | 1.05 | 0.12 | 0.05 |
| | EDXRF | 76.25 | 14.78 | 1.16 | 0.05 | 0.58 | 0.44 | 4.98 | 0.96 | 0.20 | 0.33 |

4 结 语

(1)使用从各大名窑古瓷产地采集的优质坯用陶瓷原料, 按照传统坯料配方和烧制工艺,成功烧制了一套 17 种物相 结构与古瓷胎体近似的陶瓷标准样品,且胎体致密度高、吸 水率低,主成分分布均匀(束斑直径为 2 mm, α=0.05),完 全能够满足用作古陶瓷无损分析标准样品的技术要求。

(2)主成分 EDXRF 无标样定量分析的准确度较差,不能 与 WDXRF 测试数据进行相互验证和补充,必须使用以标准 样品为基础的相对比较法才能获得准确、可靠的定量分析数 据。

(3)本文研制的陶瓷标准样品预期可以用于古瓷胎中 Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Fe₂O₃ 等 8 种 主成分的 XRF 无损定量分析,能够为古陶瓷专业研究和古 陶瓷科技鉴定提供准确、可靠的分析数据。由于所用原料均 采自各大名窑古瓷产地,标准样品中 MnO 和 P₂O₅ 等少量组 分以及 Cu, Zn, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Pb 等微量元素的含 量与古瓷胎应该十分接近,推测这套标样也可用于上述元素 的定量分析,但还有待进一步研究。由于研制这套陶瓷标准 样品的工艺比较复杂、工作量较大,整体抽样的均匀性检 验、稳定性检验、定值分析和定量分析应用等后续研究工作 还有待完成。

致谢: 感谢景德镇佳洋陶瓷有限公司董事长黄云鹏、曲 阳定瓷有限公司董事长陈文增、禹州市钧瓷研究所所长张金 伟、耀州窑博物馆馆长薛东星、中国工艺美术大师孙建兴等 人在原料采集和坯料配方设计方面提供的帮助, 感谢宝丰清 凉寺君子汝瓷研究所的王君子、韩五起等在陶瓷标准样品烧 制过程中给予的支持与指导, 感谢国家地质实验测试中心的 樊兴涛、李迎春在 WDXRF 测试中提供的帮助, 感谢中国科 学院高能物理研究所的冯松林研究员以及博士生谢国喜、闫 灵通、李丽等在 EDXRF 分析测试中提供的帮助。

参考文献

- [1] LI He, DIND Yin-zhong, DUAN Hong-ying, et al(李 合,丁银忠,段鸿莺,等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与 考古科学), 2008, 20(4): 36.
- [2] FENG Xiang-qian, FENG Song-lin, LI Jian-an, et al(冯向前, 冯松林, 栗建安, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2007, 30(6): 548.
- [3] XIE Guo-xi, FENG Song-lin, FENG Xiang-qian, et al(谢国喜, 冯松林, 冯向前, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2007, 30(4); 241.
- [4] Malmquist K G. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B(物理学研究中的核仪器与方法, B 辑), 1986, B14: 86.
- [5] HE Wen-quan, XIONG Ying-fei(何文权, 熊樱菲). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2003, 15(3): 13.
- 「6] ZHANG Shi-ding, ZHU Jian, MAO Zhen-wei, et al(张仕定,朱 剑,毛振伟,等). Journal of Ceramics(陶瓷学报), 2004, 25(4); 221.
- [7] LI Jia-zhi(李家治). History of Science and Technology in China Volume Porcelain(中国科学技术史陶瓷卷). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1998.
- [8] LI Jia-ju(李家驹). Ceramic Technology(陶瓷工艺学). Beijing: China Light Industry Press(北京:中国轻工业出版社), 1999.
- [9] HAN Yong-zhi(韩永志). Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量),2001, 10(3): 34.

Development of Ceramic Standard Samples Used for X-Ray Fluorescence Spectrometric Analysis

ZHU Ji-hao¹, FENG Song-lin², CHU Feng-you¹, FENG Xiang-qian², XIE Guo-xi², YAN Ling-tong², LI Li²

- 1. Key Laboratory of Submarine Geosciences of State Oceanic Administration, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China
- 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The preparation of 17 kinds of ceramic standard samples(CSS) is introduced briefly in the present paper, and the experimental results of the sintered CSS by using EPMA and XRF are discussed in detail. The conclusions can be mainly drawn that the CSS, which have high density, low water absorption and good homogeneity of element distribution, have similar phase structure (or matrix) to the bodies of ancient ceramics, and perfectly meet the requirements of being used as ceramic standard samples. This set of CSS are expected to play an important role in x-ray fluorescence spectrometric quantitative analysis of Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ and Fe₂O₃ in the body of ancient ceramics and can provide accurate and reliable data for study and identification of ancient ceramics.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; Ancient ceramics; Standard sample; EPMA; Homogeneity

(Received Jan. 10, 2010; accepted Mar. 30, 2010)