

文章编号: 0254-5357(2011)03-0337-06

波长色散 X 射线荧光光谱法测定古陶瓷胎釉中 37 个主次痕量元素

段鸿莺^{1,2}, 梁国立^{3,1}, 苗建民^{1,2}

(1. 古陶瓷保护研究国家文物局重点科研基地(故宫博物院), 北京 100009;
2. 故宫博物院文保科技部, 北京 100009; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 采用压片制样波长色散 X 射线荧光光谱法对古陶瓷胎釉样品的 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 K_2O 、 CaO 、 Sc 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 Ga 、 As 、 Br 、 Rb 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Sn 、 Sb 、 Cs 、 BaO 、 La 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Hf 、 PbO 、 Bi 和 Th 等 37 个主、次、痕量组分进行测定。使用经验系数法和康普顿散射、背景作内标校正基体效应。方法经土壤和水系沉积物国家标准物质验证, 测定值与标准值吻合; 除个别组分, 大多数元素 11 次测定的相对标准偏差(RSD)小于 10%。方法的检出限、精密度和准确度能满足古陶瓷样品的分析要求, 应用于 7 个古陶瓷样品的分析检测, 分析结果与其他分析方法对比具有很好的一致性。

关键词: 古陶瓷; 主次痕量元素; 波长色散 X 射线荧光光谱法

Determination of 37 Major, Minor and Trace Elements in Ancient Ceramics by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

DUAN Hong-ying^{1,2}, LIANG Guo-li^{3,1}, MIAO Jian-min^{1,2}

(1. Key Scientific Research Base of Ancient Ceramics, State Administration of Cultural Heritage
(The Palace Museum), Beijing 100009, China;
2. Conservation Technology Department of the Palace Museum, Beijing 100009, China;
3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for the determination of Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , Sc , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , ZnO , Ga , As , Br , Rb , Sr , Y , Zr , Nb , Sn , Sb , Cs , BaO , La , Ce , Nd , Sm , Hf , PbO , Bi and Th in pressed power pellets of ancient ceramics body and glaze by X ray fluorescence spectrometry was reported in this paper. The matrix effect was corrected by experience coefficients, Compton scattering and background as internal standard for trace elements determination. The method has been verified by analyzing the national standard Reference Materials of topsoil and stream sediment and the analytical results were in agreement with the certified values, and RSD ($n=11$) of most elements (except four elements) are less than 10%, indicating that our method has a high accuracy and can greatly satisfy ancient ceramics research work. The method has been applied to the determination of seven ancient ceramics samples. The obtained results were consistent with the results of other analysis methods.

Key words: ancient ceramics; major, minor and trace elements; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

化学成分分析在古陶瓷研究中日显重要, 古陶瓷胎釉主、次量元素含量能提供古陶瓷原料配比、烧制工艺、烧成温度、显微结构等相关方面信息; 古陶瓷胎釉痕量

元素的含量能提供产地、年代、产品流通、真伪等相关方面的信息。因此, 对古陶瓷胎釉主、次量及痕量元素进行分析测定, 获得准确的分析结果是十分必要的。

收稿日期: 2010-08-25; 修订日期: 2010-12-20

基金项目: 国家十一五科技支撑重点项目资助(2006BAK31B02)

作者简介: 段鸿莺, 博物馆馆员, 从事古陶瓷科学技术分析研究。E-mail: hyduan971560@sohu.com。

目前古陶瓷化学成分研究中较多使用X射线荧光光谱法(XRF)^[1-3]、中子活化法^[4-6]、电感耦合等离子体光谱/质谱法^[7-9]等,其中XRF法因其分析速度快、精密度高、制样简单、可同时测量多种元素等优点而成为该领域最常用的分析方法之一^[10-11]。本文选取36个岩石、土壤、水系沉积物等国家一级标准物质,采取压片制样法,主、微量元素使用经验系数法,痕量元素分别用靶元素Rh K α 康普顿散射、背景散射内标结合经验系数法对基体效应进行校准和校正,建立了波长色散XRF同时测定古陶瓷胎釉中37个主、次、痕量元素定量分析方法。目前,在古陶瓷分析领域,用XRF同时定量测定如此多元素的相关分析方法尚未

见报道。用建立的方法测定古代建筑琉璃构件胎体样品,选取其中7个样品的主、微量元素分析结果与玻璃熔片XRF定量分析方法的分析结果相比对;痕量元素分析结果与等离子体发射光谱法(ICP-AES)的部分元素分析结果相比对,均获得满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

荷兰PANalytical AXIOS型X射线荧光光谱仪(端窗铈靶X射线管,SuperQ软件),4.0 kW满功率,X光管最大电压66 kV,最大电流125 mA。BP-1型压样机(丹东北方科学仪器有限公司)。元素测量条件见表1。

表1 分析元素的测量条件^①

Table 1 Measurement conditions of the elements

分析线	分析晶体	准直器/ μm	探测器	电压 u/kV	电流 i/mA	$2\theta/(\text{^\circ})$			测量时间 t/s			PHD1	PHD2
						峰值	背景1	背景2	峰值	背景1	背景2		
Sb K α	LiF 200	150	SC	60	60	18.9840	0.4100	-0.3000	30	10	10	33~65	
Sn K α	LiF 200	150	SC	60	60	19.8274	0.4500	-0.4000	30	10	10	31~67	
Ag K α	LiF 200	150	SC	60	60	22.6566	1.5000		30	10		28~78	
Bg ₁	LiF 200	150	SC	60	60	19.4500			10			27~78	
Rh K α -c	LiF 200	150	SC	60	60	18.3498			10			26~78	
Nb K α	LiF 200	150	SC	60	60	21.3332	-0.5776		30	10		29~72	
Zr K α	LiF 200	150	SC	60	60	22.4832	0.6000		20	10		29~72	
Y K α	LiF 200	150	SC	60	60	23.7436	0.8000		30	10		30~74	
Sr K α	LiF 200	150	SC	60	60	25.1006	0.6000		30	10		24~74	
Rb K α	LiF 200	150	SC	60	60	26.5700	-0.9000		30	18		29~69	
Th K α	LiF 200	150	SC	60	60	27.4106	2.1000		30	10		28~71	
Pb L β ₁	LiF 200	150	SC	60	60	28.2072	1.2700		36	10		24~74	
Br K α	LiF 200	150	SC	60	60	29.9234	0.8000		30	10		15~75	
Bi L α	LiF 200	150	SC	60	60	32.9616	-0.6000		30	10		35~68	
As K α	LiF 200	150	SC	60	60	33.9392	0.6000		30	14		26~76	
Ga K α	LiF 200	150	SC	60	60	38.8822	0.6600		30	10		11~73	
Zn K α	LiF 200	150	SC	60	60	41.7652	0.7000		30	10		18~78	
Cu K α	LiF 200	150	DU ^①	60	60	45.0024	1.6100		30	16		24~67	
Hf L α	LiF 200	150	DU	50	72	45.8634	0.9000		30	14		21~65	
Ni K α	LiF 200	150	DU	50	72	48.6492	1.2000		30	16		21~66	
Co K α	LiF 200	150	DU	50	72	52.7872	1.1000		32	20		20~35	39~62
Fe K α	LiF 200	150	DU	50	72	57.5282	2.4850		10	6		16~34	37~64
Mn K α	LiF 200	150	DU	50	72	62.9810	1.7000		20	10		15~31	37~65
Bg ₂	LiF 200	150	DU	50	72	65.7000			20			19~78	
Cr K α	LiF 200	300	DU	50	72	69.3712	1.2600		40	12		14~27	35~69
Nd L α	LiF 200	150	DU	50	72	72.1532	2.2000		40	20		12~27	36~63
V K α	LiF 200	300	DU	50	72	76.9644	1.0714		40	12		11~26	35~66
Ce L α	LiF 200	300	DU	50	72	79.0484	1.5000		40	20		11~24	35~66
La L α	LiF 200	300	DU	50	72	82.9444	1.5000		40	20		11~21	37~63
Ti K α	LiF 200	300	DU	50	72	86.1874	-1.2000		22	10		10~22	35~67
Ba L α	LiF 200	300	F-PC	50	72	87.1990	-2.2000		30	12		11~21	34~66
Cs L α	LiF 200	300	F-PC	50	72	91.8768	3.2000		40	20		8~21	33~67
Sc K α	LiF 200	300	F-PC	50	72	97.7048	-2.5000		30	14		11~21	37~64
Ca K α	LiF 200	300	F-PC	50	72	113.1446	2.4000		20	10		26~73	
K K α	LiF 200	300	F-PC	50	72	136.7270	-2.5000		20	10		32~68	
Sm L α	LiF 200	150	DU	50	72	101.1656	-1.0660		30	20		13~64	
P K α	GE111	300	F-PC	30	120	140.9708	-2.2000		30	12		30~71	
Si K α	PE002	300	F-PC	30	120	109.1064			10			24~78	
Al K α	PE002	300	F-PC	30	120	144.9368			12			25~77	
Mg K α	PX1	700	F-PC	30	120	22.8806	1.9100		16	8		24~76	
Na K α	PX1	700	F-PC	30	120	27.6366	3.6300		30	10		25~76	

① DU 为 F-PC 和 S-PC 串联探测器,以提高探测效率;真空光路,通道面罩 27 mm,样杯面罩 27 mm。

1.2 样品制备

方法要求各元素的检出限低及主、次、痕量元素同时分析,因此采用粉末压片制样。称取颗粒小于 75 μm 的样品 4.5 g,放入模具内,拨平,用低压聚乙 烯镶边垫底,在 20 t 压力下保持 30 s,压制成试样直径为 30 mm、镶边外径为 40 mm 的圆片。

1.3 标准物质的选择与样品制备

XRF 粉末压片分析技术中标准样品选择的基本准则是选择与分析样品类型相近的标准物质作为标准样品,不仅要尽可能选择相近的化学元素组成,还要尽可能选择相近的物质结构。由于市场上尚没有合适的古陶瓷分析用标准物质,根据古陶瓷样品成分的特征,选取地质与建材类国家标准物质制作校准样品。根据文献中古陶瓷以及相似样品元素种类^[12-15],针对样品各元素含量范围,选择岩石类、土壤类、水系沉积物类等国家一级标准物质共 36 个。这套校准样品的化学组成与被测样品相似,各元素具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度,能覆盖古陶瓷样品主、次、痕量元素组分的含量范围。表 2 为该校准样品各组分的浓度范围。

表 2 校准样品各组分浓度范围

Table 2 Concentration range for components determined in calibration samples

组分	$w_B/\%$	组分	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	组分	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Na ₂ O	0.028 ~ 7.16	Sc	0.64 ~ 28	Nb	4 ~ 500
MgO	0.054 ~ 38.34	V ₂ O ₅	29.4 ~ 1785.2	Sn	0.8 ~ 500
Al ₂ O ₃	0.21 ~ 38.62	Cr ₂ O ₃	5.3 ~ 4200	Sb	0.04 ~ 500
SiO ₂	30.51 ~ 88.89	CoO	2 ~ 635.7	Cs	0.17 ~ 349
P ₂ O ₅	0.003 ~ 6.06	NiO	2 ~ 3000	BaO	11.7 ~ 11165
K ₂ O	0.009 ~ 7.48	CuO	3.2 ~ 6259	La	0.21 ~ 500
CaO	0.1 ~ 34.56	ZnO	20.3 ~ 6223	Ce	0.4 ~ 1000
TiO ₂	0.004 ~ 7.69	Ga	0.38 ~ 39	Nd	0.18 ~ 210
MnO	0.0054 ~ 1.53	As	0.21 ~ 500	Sm	0.028 ~ 18
Fe ₂ O ₃	0.24 ~ 23.26	Br	0.32 ~ 8	Hf	0.65 ~ 34
		Rb	4.79 ~ 1326	PbO	3.4 ~ 6535.7
		Sr	24 ~ 5000	Bi	0.04 ~ 200
		Y	0.14 ~ 500	Th	0.28 ~ 79.3
		Zr	22.6 ~ 1540		

1.4 古代建筑琉璃构件胎体样品

样品为北京十三陵茂陵(BM-51),安徽马鞍山当涂窑厂(AM-56,AM-67),江苏南京报恩寺塔(JM-77、JM-78、JM-80),湖北钟祥显陵(HM-42)的琉璃构件样品。样品由碳化钨罐研磨并过 0.074 μm (200 目)筛,得到粒径小于 75 μm 的粉末。

1.5 监控样的选择与仪器漂移校正

选择国家标准物质 GBW 07105、GBW 07311、GBW 07406、GBW 07708 作为监控样,按表 1 的元素测量条件测量并存储监控样各元素的分析线强度,用于仪器漂移校正。

2 基体效应及谱线重叠干扰的校正

采用粉末样品压片法制样,虽然样品粉碎至 75 μm ,但对分析线能量低的元素,仍存在颗粒效应。因此在进行基体校正时,不仅要考虑元素间吸收增强效应,还应考虑矿物效应和颗粒度效应。在标准物质足够多的情况下,采用经验系数法或与散射内标法相结合做基体效应的校正。

2.1 主次量元素基体效应及谱线重叠干扰的校正

对于 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 等主、次量组分,采用经验系数法校正基体效应,将标准物质中各元素所测的 X 射线荧光强度与其含量的关系按数学公式(1)进行回归计算。

$$C_i = D_i + \sum L_{ij}Z_j + E_iR_i(1 + \sum \alpha_{ij}Z_j) \quad (1)$$

式中, i 为分析元素, j 为重叠或共存元素, C_i 为分析元素 i 的浓度, D_i 为分析元素 i 的校准曲线的截距, L_{ij} 为重叠元素 j 对分析元素 i 重叠干扰校正系数, Z_j 为重叠或共存元素 j 的浓度或强度, E_i 为分析元素 i 的校准曲线的斜率, R_i 为分析元素 i 的净强度, α_{ij} 为共存元素 j 对分析元素 i 的基体校正系数。

2.2 痕量元素基体效应及谱线重叠干扰的校正

对于痕量元素,采用内标法和经验系数法相结合校正元素间的基体效应,其中 NiO、CuO、ZnO、Ga、As、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Hf、PbO、Bi 和 Th 等痕量元素用铯靶 K α 线的康普顿散射线作内标,Sn 和 Sb 两个痕量元素用低角度背景(B_{g1})作内标,Sc、V₂O₅、Cr₂O₃、CoO、La、Cs、BaO、Ce、Nd 和 Sm 等痕量元素用高角度背景(B_{g2})作内标。选取对痕量元素分析线有谱线重叠干扰的元素的浓度或谱线强度,通过数学公式(1)回归求取相应的谱线重叠干扰系数(L_{ij})并做扣除校正。

3 结果与讨论

3.1 方法检出限

由于分析物是用粉末压片制样法进行分析,实质上不存在空白样品,因此选取多个同类标准物质,各制备压样片,按表 1 的条件重复测量 11 次,然后统计计算出每个标准样品中各元素所对应的标准偏差,将含量与标准偏差回归,求出零含量时的标准偏差,根据检

出限定义,以3倍零含量时的标准偏差定为本方法的检出限^[16-17]。本方法测定各组分的检出限(L_D)见表3。各组分的测定下限,则由测定的精密度要求而定。如果允许误差小于 $\pm 16.6\%$,则其测定下限应为检出限2倍以上的含量。

表3 各组分的测定检出限

Table 3 Detection limits of the components

组分	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	组分	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	组分	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Na ₂ O	32.4	CoO	4.24	Sb	5.95
MgO	36.9	NiO	2.76	Cs	4.89
Al ₂ O ₃	101.4	CuO	3.59	BaO	12.01
SiO ₂	31.5	ZnO	4.01	La	8.78
P ₂ O ₅	8.14	Ga	2.48	Ce	9.64
K ₂ O	9.51	As	2.61	Nd	5.02
CaO	7.16	Br	0.90	Sm	1.89
TiO ₂	31.5	Rb	1.70	Hf	1.60
MnO	16.78	Sr	1.84	PbO	4.76
Fe ₂ O ₃	26.01	Y	1.49	Bi	1.72
Sc	2.53	Zr	1.98	Th	2.93
V ₂ O ₅	5.89	Nb	1.11		
Cr ₂ O ₃	3.07	Sn	5.85		

3.2 方法精密度

将国家一级标准物质 GBW 07406 和 GBW 07311 分别重复测量11次,主、次量元素用GBW 07311的结果统计,痕量元素用GBW 07406的结果统计,计算每个元素的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD),得到方法精密度。由表4的数据可知,除低含量的CoO、Cs、Nd、Sm、Sc、Br、La、Hf以外,其余各组分的RSD均小于5%,说明本法的重现性好,精密度高。

表4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

$w_B/\%$				$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			
组分	平均含量	SD	RSD/%	组分	平均含量	SD	RSD/%	组分	平均含量	SD	RSD/%
Na ₂ O	0.452	0.0013	0.29	CoO	11	1.39	12.42	Sb	65	2.79	4.29
MgO	0.650	0.0026	0.40	NiO	67	1.14	1.69	Cs	11	2.14	18.65
Al ₂ O ₃	10.389	0.0135	0.13	CuO	536	4.84	0.90	BaO	122	7.75	6.33
SiO ₂	75.063	0.1087	0.14	ZnO	130	1.72	1.33	La	47	3.60	7.68
P ₂ O ₅	0.057	0.0006	1.03	Ga	30	0.36	1.20	Ce	69	3.26	4.73
K ₂ O	3.220	0.0091	0.28	As	207	1.49	0.72	Nd	20	2.87	14.35
CaO	0.443	0.0014	0.31	Br	8	0.51	6.56	Sm	5	0.68	14.06
TiO ₂	0.341	0.0016	0.46	Rb	235	1.35	0.57	Hf	7	0.61	8.61
MnO	0.311	0.0014	0.44	Sr	42	0.51	1.21	PbO	356	2.75	0.77
Fe ₂ O ₃	4.281	0.0172	0.40	Y	18	0.43	2.42	Bi	50	0.97	1.91
Sc	0.0016	0.000114	7.12	Zr	215	1.55	0.72	Th	24	1.14	4.71
V ₂ O ₅	0.0237	0.000206	0.87	Nb	27	0.33	1.25				
Cr ₂ O ₃	0.0109	0.000133	1.23	Sn	73	3.09	4.21				

3.3 方法准确度

本法选取未参加校准回归的土壤(GBW 07402),水系沉积物(GBW 07312、GBW 07311)国家一级标准物质作为未知样进行测定,从表5结果可以看出本法的测定值与标准值接近。

表5 方法准确度^①

Table 5 Accuracy tests of the method

组分	$w_B/\%$					
	GBW 07402		GBW 07312		GBW 07311	
	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值
Na ₂ O	1.77	1.62	0.38	0.44	0.45	0.46
MgO	1.16	1.04	0.42	0.47	0.654	0.62
Al ₂ O ₃	10.88	10.31	9.11	9.3	10.40	10.37
SiO ₂	69.58	73.35	77.74	77.29	75.41	76.25
P ₂ O ₅	0.1045	0.1022	0.0496	0.0538	0.0565	0.0584
K ₂ O	2.69	2.54	2.90	2.91	3.26	3.28
CaO	2.51	2.36	1.08	1.16	0.45	0.47
TiO ₂	0.4786	0.4517	0.2527	0.2517	0.3479	0.35
MnO	0.0682	0.0658	0.1826	0.1807	0.3188	0.3214
Fe ₂ O ₃	3.51	3.52	4.70	4.88	4.37	4.39
组分	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$					
	GBW 07402		GBW 07312		GBW 07311	
	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值
Sc	10	10.7	5.4	5.1	6.2	7.4
V ₂ O ₅	117.6	111	84.5	83.9	81.5	83.9
Cr ₂ O ₃	78.1	69	48.3	51.2	51.3	58.5
CoO	13.7	11	13.6	11.2	11.8	10.8
NiO	26.8	25	16.4	16.3	17.3	18.2
CuO	21.1	20	1513.5	1531.2	107.9	98.4
ZnO	52.7	53	616.7	630.8	474.8	472.5
Ga	12.9	12	14.6	14.1	18.1	18.5
As	12.9	13.7	114.3	115	189.2	188
Br	4	4.5	1.4	(1.7)	2	(2.3)
Rb	87.3	88	270.2	270	406.9	408
Sr	178.7	187	25.5	24	29.7	29
Y	20.6	22	29.9	29	42.9	43
Zr	213.3	219	225.8	234	155.3	153
Nb	26.7	27	15.5	15.4	26.3	25
Sn	#	3	57.7	54	369	370
Sb	#	1.3	23.7	24	13.1	14.9
Cs	5.2	4.9	7	7.9	15.7	17.4
BaO	1033.6	1039.4	241.6	230.2	271.7	290.6
La	164.4	164	29.1	32.7	32.8	30
Ce	417.4	402	50.3	61	55.2	58
Nd	210.5	210	28.6	26	29.4	27
Sm	19.4	18	4.8	5.0	5	6.2
Hf	5.8	5.8	8.2	8.3	6.2	5.4
PbO	20	21.4	303.4	305.4	680	681.4
Bi	#	0.4	9.8	10.9	50.3	50
Th	16.7	16.6	20.2	21.4	24.1	23.3

① 括号内的数据为推荐值,#表示该结果低于检出限,仅作参考。

4 实际样品分析

应用所建立的方法对古代建筑琉璃构件胎体样品进行检测,选取其中 7 个样品,将得到的主、次量元素分析结果与玻璃熔片 XRF 定量分析方法^[18]的分析结

果相比对;痕量元素分析结果与部分 ICP – AES 法的分析结果相比对,表 6 结果显示不同方法的测定值基本一致。本测试方法可以满足古陶瓷分析研究的要求。

表 6 古陶瓷样品该方法与其他方法分析结果对比
Table 6 Results comparison of ancient ceramic samples by this method and others methods

组分 (含量单位)	BM – 51		AM – 56		AM – 67		JM – 77		JM – 78		JM – 80		HM – 42	
	本法	其他	本法	其他	本法	其他	本法	其他	本法	其他	本法	其他	本法	其他
Na ₂ O(%)	0.933	0.902	0.472	0.418	0.416	0.376	0.361	0.340	0.290	0.297	0.407	0.385	0.280	0.276
MgO(%)	0.410	0.429	0.822	0.766	0.863	0.821	0.764	0.722	0.771	0.718	0.756	0.731	0.801	0.707
Al ₂ O ₃ (%)	19.875	20.547	20.335	20.758	19.347	20.181	19.043	19.650	19.419	19.704	18.706	19.487	19.318	18.758
SiO ₂ (%)	71.296	70.520	69.733	69.324	71.098	70.669	71.423	70.768	71.071	70.623	71.712	70.789	71.126	71.506
P ₂ O ₅ (%)	0.047	0.041	0.065	0.066	0.051	0.052	0.048	0.048	0.042	0.036	0.051	0.054	0.075	0.076
K ₂ O(%)	2.771	2.938	3.500	3.694	3.685	3.765	3.920	4.100	3.987	4.218	3.834	4.063	3.834	3.857
CaO(%)	0.298	0.297	0.242	0.234	0.228	0.222	0.213	0.201	0.217	0.220	0.236	0.241	0.315	0.318
TiO ₂ (%)	1.066	1.076	0.934	0.938	0.938	0.943	0.888	0.920	0.877	0.915	0.890	0.926	0.920	0.948
MnO(%)	0.006	0.009	0.018	0.021	0.015	0.017	0.016	0.019	0.013	0.016	0.016	0.018	0.017	0.020
Fe ₂ O ₃ (%)	1.954	1.898	1.913	1.815	1.837	1.754	1.935	1.843	1.845	1.786	2.037	1.953	1.810	1.745
Sc(μg/g)	19.3	20.0	15.9	20.6	17.5	12.5	15.7	19.6	16.7	13.2	14.8	21.2	16.7	17.0
V ₂ O ₅ (μg/g)	250.4	230.3	212.1	202	212.9	204	204.8	182	203.5	179	203.5	187	201	178.5
Cr ₂ O ₃ (μg/g)	125.7	117	154.6	159.3	145.9	142.5	143.6	141.5	143.8	144.2	142.9	138.3	134.4	135.5
CoO(μg/g)	49.5	48.9	53.2	53.8	53.8	45.4	70.5	72.5	56.5	48.2	76	75.5	30.5	31.0
N(μg/g)	32.5	29.0	27.5	26.5	27	22.0	28.7	25.6	27.5	23.3	29.7	26.8	28.4	24.0
CuO(μg/g)	40.2	42.7	46.2	37.7	37.2	29.0	92.3	70.7	88	65.5	99.9	79.5	82.8	64.6
ZnO(μg/g)	53.1	55	63.4	59	46.1	39	59	64	60.5	70	60.4	57	56.7	54
Ga(μg/g)	25.4	29.2	26.2	29.7	25.5	27.9	25	28.2	24.4	27.3	24.9	28.5	24.2	26.2
Rb(μg/g)	101.3	104	166.4	200	166.1	131	162.7	188	166.1	154	164.2	191	150.5	143
Sr(μg/g)	263.4	287	65.5	63.0	48.6	30.7	54.8	50.8	53.3	36.0	55.1	55.9	71.9	61.9
Y(μg/g)	44.2	44.4	38.4	42.8	47.6	35.8	39.2	40.4	37.9	29.8	40.4	44.3	40.9	37.1
Nb(μg/g)	18.9	18.9	19.3	19.8	19.8	19.8	19	18.9	18.6	18.9	19.1	19.3	20.1	20.0
La(μg/g)	77.5	66.3	73.8	66.7	75	45.6	66.6	56.7	72.9	47.7	68	60.5	71.2	57.8
Ce(μg/g)	147.5	134	130	136	128.8	未检出	130.3	120	123.9	81.1	124.7	132	122.8	112
Nd(μg/g)	56.1	56.8	47.5	54.4	44.4	40.7	44.1	49.0	44	42.3	43.6	50.9	52.6	48.6
Sm(μg/g)	7.7	10.6	7.8	10.2	7.6	7.82	8.6	9.20	7.9	8.23	7.6	10.0	7.6	9.52

5 结语

本文采用压片制样法,通过试验确定了 X 射线荧光光谱的最佳测量条件,使用经验系数法和康普顿散射、背景作内标校正基体效应,建立了古陶瓷胎釉主、次、痕量元素的分析方法。对比分析结果表明,方法检出限低、精密度好、测试结果准确、分析效率高,能满足古陶瓷胎釉中主次痕量元素的测定分析工作。使用该方法对古陶瓷胎体的主次痕量元素进行测定,并选取其中 7 个样品,将分析结果与其他分析方法结果对比,得到满意的结果。目前,该方法已经完成 200 多个古陶瓷样品的分析测试。

6 参考文献

[1] 朱铁权,王昌燧,毛振伟,袁传勋,徐靖,姚政权.不同窑口古瓷断面能量色散 X 射线荧光光谱线扫描分析[J].岩矿测试,2007,26(5):381 – 384.

[2] 吴隼,李家治,邓泽群.中国景德镇历代官窑青花瓷的断代研究[J].中国科学:E 辑,2004,34(5):516 – 524.

[3] 谢国喜,冯松林,冯向前,汪燕青,朱继浩,李永强,韩鸿业.北京毛家湾出土古瓷产地的 XRF 分析研究[J].核技术,2007,30(4):241 – 245.

[4] 李国霞,赵维娟,高正耀,李融武,谢建忠,吴晓力,姚桂芳,黄忠祥,贾秀琴,韩松.中子活化分析在古陶瓷原料产地研究中的应用[J].原子核物理评论,2000,17(4):248 – 250.

- [5] 谢国喜,冯松林,冯向前,朱继浩,闫灵通,李丽. 龙泉窑古陶瓷年代断定的中子活化分析和 Bayes 判别[J]. 原子能科学技术,2009,43(6):561-565.
- [6] 赵维娟,吴占军,李国霞,孙洪巍,郭敏,谢建忠,鲁晓珂,孙新民,冯松林,郭木森. 清凉寺窑汝瓷和张公巷窑青瓷釉的起源关系[J]. 硅酸盐学报,2007,35(11):1556-1560.
- [7] 朱铁权,王昌隧,李艳,毛振伟,陈江峰,后德俊,蔡路武,陈丽琼. 不同窑口青白瓷瓷胎化学元素特征研究[J]. 岩矿测试,2006,25(2):114-118.
- [8] 李宝平,赵建新,Collerson K D, Greig A. 电感耦合等离子体质谱分析在中国古陶瓷研究中的应用[J]. 科学通报,2003,48(7):659-664.
- [9] 古丽冰,邵宏翔,陈铁梅. 感耦等离子体质谱法测定商代原始瓷中的稀土[J]. 岩矿测试,2000,19(1):70-73.
- [10] 何文权,熊樱菲. 古陶瓷元素成分分析技术定量方法的探讨[J]. 文物保护与考古科学,2003,15(3):13-20.
- [11] 朱剑,毛振伟,张仕定,樊昌生,周广明,王昌隧. 古陶瓷的 XRF 熔融玻璃片法测定[J]. 中国科学技术大学学报,2006,36(10):1101-1105.
- [12] 陈士萍,陈显求. 中国古代陶瓷科学技术成就[G]//中国古代各类瓷器化学组成总汇. 上海:上海科学技术出版社,1984:31-131.
- [13] 罗宏杰. 中国古陶瓷与多元统计分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997:162-233.
- [14] 李家治,邓泽群,吴隼,杜正贤,马东峰,孙新民,郭木森. 老虎洞窑和汝官窑瓷微量元素的研究[J]. 建筑材料学报,2003,6(2):118-122.
- [15] Li B P, Greig A, Zhao J X, Collerson K D, Quan K S, Meng Y H, Ma Z L. ICP-MS trace element analysis of Song dynasty porcelains from Ding, Jiexiu and Guantai kilns, north China[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2005,32:251-259.
- [16] 梁国立,邓赛文,吴晓军,甘露. X 射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J]. 岩矿测试,2003,22(4):291-296.
- [17] DZ/T D130—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 2006:56-57.
- [18] 段鸿莺,梁国立,苗建民. WDXRF 对古代建筑琉璃构件胎体主次量元素定量分析方法研究[C]//09 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集. 上海:上海科学技术文献出版社,2009:119-124.

《中国无机分析化学》征稿征订启事

★ 全新刊物
★ 欢迎投稿

全新理念
欢迎订阅

《中国无机分析化学》(刊号 CN11-6005/O6)是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业性学术期刊。

本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。主要报道无机分析化学领域科研成果、最新发展方向,服务无机分析化学新技术的推广,促进无机分析化学工作人员科研素质提升,推动无机分析化学技术行业发展和进步,全方位为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关企事业单位服务。

作为全国性的专业科技学术期刊,《中国无机分析化学》

将本着“读者第一、作者至上、以人为本、以质为根”的办刊理念。

本刊在国内外公开发行,现为季刊,大16开,单价10.00元,全年40.00元。

联系方式:010-63299759(电话) 010-63299754(传真)

通讯地址:北京市南四环西路188号总部基地十八区23号楼904

北京矿冶研究总院《中国无机分析化学》编辑部
邮政编码:100070

E-mail: zgwjfxhx@bgrimm.com 或 zgwjfxhx@163.com

网 址: www.bgrimm.com