微区能量色散 X 荧光元素成像法测定陶瓷中 重金属元素

陈朝方^{*}, 许彩芸, 彭 彬, 徐 泽, 伍利兵, 李 杰 (珠海出入境检验检疫局技术中心, 珠海 519015)

摘 要:目的 采用微区能量色散 X 荧光光谱仪(μ-EDXRF)研究陶瓷釉料的变化和铅、镉等重金属溶出的风险 以评估产品的质量安全。**方法** 采用 μ-EDXRF 元素扫描成像新技术,分析釉层有害金属元素的分布,并用无 标样基本参数(FP)法测定釉层主成分和高风险区域有害元素的含量。结果 μ-EDXRF 能快速进行多元素同时 分析,可以及时发现釉层中钴、铬、锰、镍等具有潜在析出风险的重金属元素。该元素成像技术能直观地找出 有害元素存在的部位,方便迅速分析产品缺陷的原因。结论 该方法从一个新的角度来评价陶瓷釉层重金属元 素含量及分布,是已有分析手段的一个有力补充。

关键词:微区能量色散 X 荧光光谱;元素成像;陶瓷;釉层;重金属

Detection of heavy metal elements in glaze layer of ceramic by micro-energy dispersive X-ray fluorescence

CHEN Chao-Fang^{*}, XU Cai-Yun, PENG Bin, XU Ze, WU Li-Bing, LI Jie

(Inspection Center of Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhuhai 519015, China)

ABSTRACT: Objective To study the chemical change of ceramic glaze and the risk of lead, cadmium and other heavy metal migration detected by micro energy dispersive X fluorescence spectrometer (μ -EDXRF), which promotes the quality and safety evaluation of the product. **Methods** The distribution of heavy metals on glaze layer was measured by μ -EDXRF, and the content of main composition or harmful metal elements in the high risk glaze layer were detected by non-standard fundamental parameter (FP) method. **Results** μ -EDXRF could analyze multi-element simultaneously within a shot-time, and detect the potential toxic element in the glaze, such as cobalt, chromium, manganese, and nickel. The element mapping of glaze layer could directly display the distribution of heavy metal, and the defects were analyzed conveniently. **Conclusion** This is a new way to evaluate heavy metal content and distribution in the ceramic glaze, which is a powerful supplement of traditional analysis methods.

KEY WORDS: micro-energy dispersive X-ray fluorescence (μ-EDXRF); element imaging; ceramic; glaze layer; heavy metal elements

基金项目:珠海出入境检验检疫局科研基金项目(ZH2013-9)

Fund: Supported by the Research Foundation of Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau(ZH2013-9)

^{*}通讯作者:陈朝方,硕士,高级工程师,主要研究方向为理化分析。E-mail:chen_chaofang126@126.com

^{*}Corresponding author: CHEN Chao-Fang, Senior Engineer, Inspection Center of Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.1144, Jiuzhou East Road, Zhuhai 519015, China. E-mail: E-mail: chen_chaofang126@126.com

1 前 言

陶瓷餐饮器具因易清洗, 耐酸碱和耐高温等优 点为广大消费者所喜爱。日用陶瓷产品为了美观, 多 具有釉彩花面等装饰。其中釉中彩、釉下彩瓷和白瓷 的铅、镉等重金属元素的溶出量或风险是很低的。而 釉上彩因工艺的原因, 如果在陶瓷花纸加工时使用 了劣质颜料, 或在花面设计上对含铅、镉高的颜料用 量过大, 或烤烧条件控制不好, 则很容易引起铅、镉 溶出量的超标^[1]。长期食用铅、镉含量过高的产品盛 装的食物, 对身体健康危害极大。

目前,陶瓷中铅镉含量的检测方法以醋酸溶液 在一定条件下浸泡的溶出量为主,国外的测试标准 有 ASTM C738-94(2011)、C927-80(2009)、DIN 51031:1986-02和EN1388-1:1996等;国内相应的有 GB/T 3534-2002、GB/T 21170-2007和 GB/T 12651-2003等。随着人们对产品质量要求的不断提 高,近年来出现了许多新的测试方法,如袁文瓒等^[2] 采用"整器粉碎法",将样品消解后再测定其铅镉含 量,同时考察陶瓷的整体化学安全和环保性。

能量色散 X 荧光光谱(EDXRF)是一种重要的无 损元素分析技术, 广泛应用于考古领域的陶瓷主、 微量元素测定、种类划分、源区判别和真伪鉴定等 方面^[3-6]。然而,普通型的 EDXRF 仪器的 X 光斑截面 积大, 直径通常约为 3~22 mm, 难以测定陶瓷微区釉 层、过渡层以及凹凸不平釉面的化学组成。随着科技 的发展, 各种基于 X 射线聚焦光学系统和高精度自 动运动平台技术的微区能量色散 X 荧光(μ-EDXRF) 仪已实现商品化、其最小光斑直径可达 10~20 μm^[7], 为 X 荧光分析的应用开拓了新途径。如 Vogel-Mikuš 等^[8]用 X 荧光微区元素成像分析了植物叶子中 Cd 富 集的空间分布及其对植株早熟的影响; Sugihara 等^[9] 利用该技术研究了日本传统的"阿伊努人(Ainu)"的 首饰和陶瓷制品的表层元素分布。另外、 微区 X 荧 光分析技术在司法指纹鉴别^[10]和电子电气中有害元 素的分析方面^[11]也有应用的报道。

本文研究利用 μ-EDXRF 元素成像技术,分析日 用陶瓷釉层及釉彩中的铅、镉等重金属的分布情况, 并利用无标样的基本参数(FP)法测定釉层主成分和 高风险区域对人体有害的重金属元素的含量,以了 解陶瓷釉料的变化和铅、镉等重金属溶出的风险,评 估产品的质量安全。

2 μ-EDXRF 的基本原理

μ-EDXRF 是在常规大光斑 EDXRF 基础上发展 而来的,工作原理都是 X 射线照射到样品的表面,激 发出表面元素的特征谱线荧光,由检测器测定荧光 的能量和强度,以进行定性和定量。μ-EDXRF 的微 区功能主要体现在如何以能量损失最小的方式,缩 小照射到样品表面 X 射线的光斑直径。常用的方式 包括准直器、单毛细管和聚(多)毛细管聚焦 3 种,后 者的能量损失最小,其基本工作原理见图 1^[12]。 μ-EDXRF 除了能对微区元素进行分析外,还能结合 高精度的 *X-Y*二维或 *X-Y-Z* 三维自动平台以扫描的方 式工作,对设定步长的点阵进行测试,结果经软件处 理后生成相应的谱图供样品研究用。μ-EDXRF 为了 实现扫描功能,一般采用上照式光学系统来实现荧 光的激发和检测。



图 1 μ-EDXRF 工作原理 Fig. 1 Working principle of μ-EDXRF

3 材料与方法

3.1 设备

HORIBA(堀场)XGT-5200WR 型 μ-EDXRF: 配 半导体制冷 SDD(Silicon Drift Detector)硅漂移检测器, 局部抽真空测量元素范围 Na~U; X 光管(靶材: Rh)管电 压 15、30、50 kV(可选),管电流 0.1、1.0 mA; 直径 100 μm 和 1.2 mm 可切换 X 光导管, 3 套滤光片; 最小移动 步进为 2 μm 的 100 mm×100 mm 自动二维样品平台。

3.2 样品测试

测试所用样品为从市面选择采购的釉上彩、釉中 彩和釉下彩款式日用陶瓷各一件。实验先用直径 1.2 mm X 射线导管, X 光管管压 50 kV, 电流 1.0 mA, 活 时间(live time, 以下测试时间均指活时间)30 s, 无滤 镜条件下照射样品兴趣区域代表性微区,激发该区 域元素的特征谱线,确定扫描关注的元素种类。然后 以同样的 X 光管条件, 直径 100 μm X 射线导管, 512×512 点阵重复扫描 3 次(叠加能降低噪声, 提高信 噪比), 毎幅时间 1500 s, 扫描样品选定区域, 扫描得 到元素的 K_a、L_a 或 M_a 图像分别见图 2~4。用直径 1.2 mm X 射线导管,同样的 X 光管条件,测试时间 300 s,仪器经自配标准块作漂移校准后,选定各款 陶瓷扫描区域中代表性釉层区域的四个顶点和中心 点,无标样 FP 法测定釉层主成分含量,其结果的平 均值和标准偏差(n=5)数据见表 1, X 荧光光谱图见图 5~7。



图 2 釉上彩瓷碟的元素(Pb、Cr、As、Fe)分布的 µ-EDXRF 扫描图像

Fig. 2 Image of the elements (Pb,Cr,As,Fe) distribution on the over-glaze decoration saucer by µ-EDXRF scanning



图 3 釉中彩碟子扫描的元素(Pb、Cr、As)分布的 μ-EDXRF 扫描图像

Fig. 3 Image of the elements (Pb, Cr, As) distribution on the in-glaze decoration saucer by µ-EDXRF scanning



图 4 釉下彩碟子的元素(Co、Zr)分布的 μ-EDXRF 扫描图像

Fig. 4 Image of the elements (Co, Zr) distribution on the under-glaze decoration saucer by µ-EDXRF scanning

1 *	巡迟					釉层的	主成分含量	平均值=标准(偏差(n=5) (W	t%)				
山	部位	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	K_2O	Na_2O	ZnO	P_2O_5	As_2O_5	PbO	ZrO ₂
	绿叶	4.03±0.72	$0.24{\pm}0.10$	6.47±0.23	5.41±0.17	1.83 ± 0.09	$0.18 {\pm} 0.05$	11.53±0.72	2.32±0.33	$1.71 {\pm} 0.04$	2.17±0.15	~	44.48±1.45	\ \
椎	红花	23.74±1.02	0.01 ± 0.01	0.08 ± 0.02	$0.13 {\pm} 0.07$	$0.01 {\pm} 0.01$	75.49±5.53	0.28 ± 0.07	$0.03 {\pm} 0.02$	0.02±0.01	/	~	$0.21 {\pm} 0.08$	~
山然霄	白釉	21.55±1.92	2.61±0.48	0.06 ± 0.01	$0.08{\pm}0.03$	$0.01 {\pm} 0.01$	20.34±1.55	0.70±0.29	54.64±2.33	~	/	~	~	~
\$ \	金花	65.56±5.53	/	0.67 ± 0.11	$0.20 {\pm} 0.07$	/	~	1.09 ± 0.25	29.97±1.11	~	/	~	1.22 ± 0.33	0.01 ± 0.01
	树枝	78.16±6.72	9.12±0.34	1.31±0.22	1.03 ± 0.12	$0.04{\pm}0.02$	0.92 ± 0.51	6.50±0.67	~	0.02 ± 0.01	/	~	1.75 ± 0.77	~
番	白釉	71.67±5.75	12.21±0.55	0.49 ± 0.06	1.23±0.13	$0.08 {\pm} 0.03$	8.23±0.74	3.88±0.89	2.06±0.74	~	0.05 ± 0.03	~	~	0.04 ± 0.01
中祭辑	叶面	41.24±2.33	_	$0.27 {\pm} 0.05$	$0.54{\pm}0.07$	$0.04{\pm}0.02$	50.10±2.30	1.73 ± 0.47	5.22±1.05	$0.01 {\pm} 0.01$	$0.13 {\pm} 0.05$	0.06 ± 0.02	$0.39 {\pm} 0.07$	0.03 ± 0.01
\$M-	叶脉	45.52±2.75	$1.00 {\pm} 0.47$	$0.48 {\pm} 0.10$	$0.69{\pm}0.05$	$0.09{\pm}0.02$	46.61±2.01	1.80 ± 0.20	~	0.11 ± 0.04	/	0.22 ± 0.06	2.08±0.11	$0.07 {\pm} 0.03$
番	樹花	70.16 ± 3.20	6.96±0.42	0.18 ± 0.10	$9.38{\pm}0.10$	0.05 ± 0.02	4.71±0.68	1.91 ± 0.30	1	$4.04{\pm}0.14$	$0.79{\pm}0.10$	$0.04{\pm}0.02$	$0.01 {\pm} 0.01$	0.58 ± 0.07
下參費	白釉	71.16±2.68	8.66±0.35	$0.16 {\pm} 0.05$	$8.08{\pm}0.07$	$0.07{\pm}0.03$	3.52 ± 0.35	2.47±0.35	2.36±0.65	3.35±0.74	$0.14{\pm}0.02$	$0.01 {\pm} 0.01$	$0.02 {\pm} 0.01$	0.01 ± 0.01
\$N ↓ -	绿叶	72.39±4.01	8.56±0.67	0.15 ± 0.07	10.07 ± 0.87	/	1.03 ± 0.07	2.42±0.51	~	4.60±0.51	0.16 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.15 ± 0.05

表 1 样品釉层的主成分含量 Table 1 Content of main components in the sample glaze layer 4 结果与分析

表 1 数据说明, 釉上彩陶瓷的彩图颜色不同处 的成分相差很大, 其中 Pb、As、Cr 等重金属含量很 高。图 5 也表明颜料部分和白色釉面的成分差异明 显。这是由于 700~850 ℃烤烧温度没有达到釉层的 熔融温度, 贴在釉面上的颜料花纸或直接绘于产品 表面的颜料花面不能沉入釉中, 只能紧贴于釉层表 面决定的。

图 6,7 表明釉中彩和釉下彩瓷器的颜料部分与

白色釉层的成分差异依次变小。这是因为釉中彩的烤 烧温度范围大都在 1050~1250 ℃,虽然色彩相对釉 上彩来讲不丰富,成本较高,但颜料成分与釉料高温 时发生融合反应,色彩融合于釉面中,增强了釉面的 耐磨性和光亮度。釉下彩的烤烧温度更高,色料充分 渗透于坯釉之中,融合程度最高。这两类釉彩的 X 荧 光光谱图的变化小,反映了釉层的融合性好,相应产 品重金属溶出的风险较低。另外,从所检釉下彩样品 蓝色图案部分含有较高浓度的 Co、Zn 和 Zr 等元素, 可以很容易推断是使用了钴蓝(Al-Co-Zn)系列颜料。



图 5 釉上彩蝶子局部釉层的 X 荧光光谱图

Fig. 5 X-Ray fluorescence spectrum of the elements distribution on the over-glaze decoration saucer



图 6 釉中彩蝶子局部釉层的 X 荧光光谱图

Fig. 6 X-Ray fluorescence spectrum of the elements distribution on the in-glaze decoration saucer



图 7 釉下彩蝶子局部釉层的 X 荧光光谱

Fig. 7 X-Ray fluorescence spectrum of the elements distribution on the under-glaze decoration saucer

实验使用 μ-EDXRF, 利用其元素成像的功能, 分别以 Pb、As、Cr 等重金属元素的 K_a 、 L_a 或 M_a 荧 光谱线的 *X*-*Y*二维扫描成像, 图中颜色的深浅表示强 度的高低, 得到的图像能直观地反应元素在釉层的 分布情况, 方便确定高浓度部位。

X 荧光光谱分析中的基本参数法(FP)定量经过 几十年代发展, 其经验模型的精确度已有很大提高 ^[13,14]。特别是近年来计算机技术的发展, 顺利解决了 经验模型运算量大的瓶颈。当然, 如果与合适的陶瓷 标准样品配合, FP 法定量的精确度会得到进一步提 升, 如李丽等^[15]研制了适合 X 荧光光谱分析的古陶 瓷标样, 但是匹配日用陶瓷的标样还是比较难找。因 此, 本文采用无标样 FP 法日用陶瓷釉层的主成分分 析, 而对高风险区域釉彩的成分测定, 可以推断产品 所使用的颜料的大致类型, 或者由釉层中磷、钙等元 素含量分析产品是否为骨瓷等。

由于 μ-EDXRF 能快速进行钠至铀的多元素的同 时分析, 可以及时发现釉层中像钴、铬、锰、镍等具 有潜在析出风险的元素, 而且元素成像技术, 能直观 地找出有害元素存在的部位, 方便迅速分析产品缺 陷的原因。通过对釉层成分的 FP 法定量, 检验部门 不仅可以确定有害元素的情况, 以进行产品安全性 能的评估, 还可以监控釉层原料的配方变化。另外, 实验得到的表1釉层成分数据和图5~7的荧光光谱图 与对应产品大生产工艺吻合,说明可以使用本文的 实验方案反推产品所用的生产工艺。特别是利用 μ-EDXRF 具备的微区功能,可以对不规则区域进行 检测,实现对高档陶瓷产品的无损检测。

5 结 论

通过 μ-EDXRF 对釉层进行扫描, 检测者可以采 用元素成像的方式, 同时研究铅、镉以及有潜在危害 性的 Co 等多种重金属的分布情况; 利用无标样 FP 法对釉层或关注彩图局部的成分元素进行快速定量 分析, 有助于鉴别釉层或颜料的原料类型, 方便对生 产的监控。

虽然 μ-EDXRF 对食品接触日用陶瓷釉层中重金 属检测下限和精确度方面比不上 AAS 或 ICP/AES, 其方法原理也与广泛使用的铅、镉溶出量系列标准方 法不同,并且不能取代后者直接对相关产品的安全 性作出直接判断,但它能提供一个新的角度来评价 陶瓷釉层有害元素含量及分布的,是后者一个有力 的补充手段。

参考文献

霍新岗,冯均利.浅谈影响日用陶瓷花纸装饰铅镉溶出的因素及对策[J].江苏陶瓷,2009,42(1):31-32.

Zhai XG, Feng JL. Discussion on Factors and Countermeasures of Lead and Cadmium Dissolve in Daily-use Ceramic Flower Paper Decoration [J]. Jiangsu Ceram, 2009, 42(1): 31–32.

- [2] 袁文瓒, 魏业和, 李峰, 等. 日用陶瓷铅镉溶出量的检测与酸 侵蚀的研究[J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(1): 42-44.
 Ruan WZ, Wei YH, Li F, *et al.* The detection of cadmium and lead from ceramicware and the research of acid etching to ceramicware [J]. Inspect Quarantine Sci, 2009, 19(1): 42-44
- [3] 周少华,付略,梁宝鎏. EDXRF 微量元素分析在文物断源断 代中的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(5):1181-1185.
 Zhou SH, Fu L, Liang BL. Study on the Cultural Relic Material Site and Period by EDXRF [J]. Spectrosc Spetr Anal, 2008, 28(5): 1181-1185.
- [4] Yap CT. EDXRF studies of the Nank cargo with principal component analysis of trace elements [J]. Appl Spectr, 1991, 45: 584–587.
- [5] 张林艳, 戴挺. 能量色散 X 射线荧光光谱仪的现状[J]. 现代仪器, 2008, 14(5): 50-53.
 Zhang LY, Dai T. The present status of energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry [J]. Mod Instrum, 2008, 14(5): 50-53.
- [6] 李清临, 徐承泰, 贺世伟, 等. 化学成份在钧瓷胎釉反应层中 分布模式的线扫描分析[J]. 化学学报, 2011, 69(8): 912-918.
 Li QL, Xu CT, He SW, *et al.* Line Scanning Analysis of Distributing Mode of Chemical Composition in Reaction Layer of Jun Porcelain [J]. Acta Chim Sinica, 2011, 69(8): 912-918.
- [7] http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-anal ysis/micro-xrf-analyzer/details/xgt-5200-x-ray-analytical-microsco pe-288/.
- [8] Vogel-Mikuš K, Regvar M, Mesjasz-Przybylowicz J, et al. Spatial distribution of cadmium in leaves of metal hyperaccumulating Thlaspi praecox using micro-PIXE [J]. New Phytol, 2008, 179(3): 712–721.
- [9] Sugihara K, Satoh M, Hayakawa Y, et al. Applications of Micro XRF for the Analysis of Traditional Japanese "Ainu" Glass Beads and other Artifacts [J]. Adv X-ray Anal, 2000, 42: 161–172.
- [10] Worley CG, Wiltshire SS, Miller TC, *et al.* Detection of Visible and Latent Fingerprints Using Micro-X-ray Fluorescence Elemental Imaging [J]. J Forensic Sci, 2006, 51(1): 57–63.

- [11] Rackwitz V, Ostermann M, Panne U, et al. Performance of m-XRF with SEM/EDS for trace analysis on the example of RoHS relevant elements-measurement, optimisation and prediction of the detection limits [J]. J Anal At Spectrom, 2013, online-http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ja/c3ja500 64k.
- [12] http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elementalanalysis/x-ray-spectrometry/m4-tornado/ technical-details/spot-size. html.
- [13] 刘敏, 庹先国, 李哲, 等. FP 法在 SDD-EDXRF 无标样分析技术中的应用研究[J]. 核电子学与探测技术, 2012(9): 1096–1099.

Liu M, Tuo XG, Li Z, *et al.* The Application of Fundamental Parameters Method in EDXRF Based on SDD [J]. Nucl Electr Detect Technol, 2012, 32(9): 72–76.

 [14] 朱志秀, 冯健, 李晨, 等. X 射线荧光光谱无标样分析技术在 出入境矿产品检验中的应用[J]. 理化检验(化学分册), 2009, (7): 832-835.

Zhu ZX, Feng J, Li C, *et al.* Application of XRFS Without Using Standard Samples to Inspection of Mineral Products in Exits and Entrances at Customs [J]. Phys Test Chem Anal Part B (ChemAnal), 2009, (7): 832–835.

[15] 李丽, 冯松林, 朱继浩, 等. 陶瓷无损定量分析标准样品研制 及其元素浓度分布均匀性的 μ-XRF 检验[C]. 第二届全国核技 术及应用研究学术研讨会大会论文摘要集, 2009.

Li L, Feng SL, Zhu JH, *et al.* Standard sample for nondestructive quantitative analysis of Ceramic and its elements concentration distribution uniformity by μ -XRF testing [C]. Paper abstract of the 2nd national conference on nuclear technology and application research conference, 2009.

(责任编辑:赵静)

作者简介



陈朝方,硕士,高级工程师,主要研 究方向为理化分析。 E-mail: chen_chaofang126@126.com