

非遗大吴泥塑的泥料组分分析

刘亦葵 梁子兰 柳长泽 蔡晓红 李勤真
卢雪平 黄俊生 吴云影 袁明华

(韩山师范学院化学系,广东潮州 521041)

摘要:本文从化学学科的角度,帮助大吴泥塑艺人更好的认识泥塑材料,从而提高其掌控材料的能力。通过实验,利用 DHF-82 多元素快速分析仪对大吴泥塑泥料化学成分的分析,得出其泥料中主要含 65.63% 二氧化硅 SiO_2 和 18.24% 三氧化二铝 Al_2O_3 。

关键词:大吴泥塑 泥料组分 化学成分

1 引言

非物质文化遗产大吴泥塑制作工艺精细,在民俗活动中广泛使用,具有很高的历史、文化、艺术价值和收藏价值。有较多学者对其制作工艺以及历史价值进行了调查和研究,但鲜有对大吴泥塑的泥料成分进行分析,且认识泥塑的成分有助于提高制作者对泥塑材料的掌控。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器:DHF-82 多元素快速分析仪(湘潭三联仪器有限公司),750℃马弗炉,瓷坩埚。

试剂:样品(潮州潮安县浮洋镇大吴村大吴泥塑泥料)1.0 g, 硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 25 g, 高纯铝片 (99.99%) 1.059 g, Fe_2O_3 0.5000 g, TiO_2 0.4000 g, 碳酸钙 1.7848 g 等。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

(1) 待分析样品必须研磨至 $75\mu\text{m}$ (200 目)以下。

(2) 样品的称量

称取未烘干的样品供分析测试用,再另测样品的水分,予以扣除。测定水分的样品又可以继续作烧失量。

(3) 水分的测定

称取 1.0 g 试样于已恒重的中瓷坩埚,于 105 - 110℃ 烘干 2 小时以上,然后放入干燥器中,冷却至室温后称量。(约 15 - 20 分钟)。

(4) 水分的计算

按(1)式计算水分的百分含量:

$$\text{水分含量} = (\text{m}_1 - \text{m}_2)/\text{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 - 烘样前试样与坩埚的重量和,g

m_2 - 烘样后试样与坩埚的重量和,g

m - 试样重量,g

(5) 烧失量的测定

将第三项中已烘去水分的样品和坩埚放入马弗炉

中灼烧,自 600℃ 以下逐渐升温至所要求的温度。熔块釉在 650 - 750℃ 灼烧 1 小时,常规样品在 950 - 1000℃ 灼烧 1 小时,取出稍冷后置于干燥器中冷却至室温(约 20 分钟)后称重,记作 m_3 。

(6) 烧失量的计算

按(2)式计算烧失量的百分含量:

$$\text{烧失量} = (\text{m}_2 - \text{m}_3)/[\text{m} \times (1 - \text{水分\%})] \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_2 - 烘样后试样与坩埚的重量和,g

m_3 - 灼烧后试样与坩埚的重量和,g

m - 试样重量,g

(7) 分析各元素时,不同含量样品的大约称样量

称样量根据样品中 SiO_2 、 Al_2O_3 的含量来确定。 SiO_2 、 Al_2O_3 的含量越高,称样量越少。称样量就低不就高。基本条件为:

① 含 SiO_2 70% 以下,称取 150 mg 样品,含 70% 以上的样品,按比例减少称样量;

② 含 Al_2O_3 28% 以下的样品,称取 150 mg,含 28% - 38% 的样品称取 100 mg,含 80% - 88% 的矾土样称取 50 mg;

将称得的样品重量 m ,扣除水分后输入电脑参与计算:

$$\text{输入电脑的样品重} = \text{m} \times (1 - \text{水分\%})$$

(8) 样品溶液的制备

称取一定量样品于银坩埚中,加熔剂 1.36 g,用小玻璃棒搅匀,刷净玻璃棒,于 750℃ 马弗炉中熔融 15 - 25 分钟。

无超声波的情况下用,将熔好的样品放入事先装有 100 - 150 ml 沸水的 500 ml 塑料杯中,在沸水浴上保温的杯中,再保温 10 分钟以上,再逐个搅拌,使熔块脱落全部进入溶液。再加水约 200 ml, $\text{HCl}(1+1)$ 35 ml, 立即搅匀,转入 500 ml 容量瓶中,洗净坩埚、坩埚盖及烧杯,用流水冷却至室温后,以水定容,充分摇匀,供测定各元素使用。

(9) 参比标准溶液的制备

① SiO_2 标准贮备液的配制

称硅酸钠($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)25 g 于 600 ml 烧杯中, 加水 500 ml, 溶解后转入塑料瓶中密封保存。此溶液约相当于 SiO_2 10 mg/ml;

② Al_2O_3 标准贮备液的配制

称取高纯铝片(99.99%)1.059g 于 600 ml 烧杯中, 加 $\text{HCl}(1+1)$ 25 ml, $\text{HNO}_3(1+1)$ 5 滴, 盖上表面皿, 稍加热, 观察到开始反应即取下, 溶解后转入 500 ml 容量瓶中, 以水定容。此溶液约相当于含 Al_2O_3 4 mg/ml。

③ Fe_2O_3 标准贮备液的配制

称取烘干至恒重的光谱纯 Fe_2O_3 0.5000 g 于烧杯中, 加 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 40 ml, 浓 HNO_3 5 ml, 加热溶解清亮后, 冷却, 转入 500 ml 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摆匀备用。此液浓度为 1 mg Fe_2O_3 /ml。

④ TiO_2 标准贮备液的配制

称取 0.4000 g 预先经 950℃ 高温灼烧的 TiO_2 (优级纯试剂)于光滑的瓷坩埚中, 加 8 g 焦硫酸钾, 在电炉上低温熔融至无气泡后再于 700℃ 熔融成为红色均匀流体, 保温 10 分钟, 取出冷却, 置于烧杯中, 加入 100 ml 蒸馏水, 再缓缓加入 100 ml $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 加热溶解, 冷至室温, 移入 1000 ml 容量瓶中, 以水定容, 摆匀。此溶液相当于 TiO_2 0.4 mg/ml。

⑤ CaO 标准贮备液的配制

称取经 110℃ 烘干 2 小时的碳酸钙 1.7848 g 置于 300 ml 烧杯中, 加水约 30 ml, 盖上表面皿, 缓慢加入 $\text{HNO}_3(1+1)$ 10 ml, 完全溶解后移入 1000 ml 容量瓶中, 以水定容, 摆匀备用。此溶液相当于 CaO 1 mg/ml。

⑥ MgO 标准贮备液的配制

称取经 950℃ 灼烧 30 分钟的氧化镁 1.0000 g 于 300 ml 烧杯中, 加水 10 ml, 缓慢加入 $\text{HNO}_3(1+1)$ 10 ml, 微热至完全溶解, 冷至室温后移入 1000 ml 容量瓶中, 以水定容, 摆匀备用。此溶液相当于 MgO 1 mg/ml。

⑦ K_2O 和 Na_2O 混合标准贮备液的配制

称取经 150℃ 烘干 2 小时的氯化钾 1.5862 g(基准试剂)和氯化钠 1.8880 g(基准试剂)精确至 0.0001 g, 置于 300 ml 烧杯中, 加水溶解, 移入 1000 ml 容量瓶中, 加 $\text{HNO}_3(1+1)$ 5 ml, 加水稀至刻度, 摆匀。此溶液相当于 Na_2O 1 mg/ml 和 K_2O 1 mg/ml。

⑧ SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 混合参比标准液

取 1000 ml 容量瓶, 加入 10 mg/ml SiO_2 标准贮备液 20 ml, 加入固体熔剂 $2.70 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$, 加水至约 700 ml, 全部溶解后, 摆匀。然后一次迅速倒入 $\text{HCl}(1+1)$ 70 ml, 立即摇匀, 再加入 4 mg/ml Al_2O_3 标准贮备液 20 ml, 加入 1 mg/ml 的 CaO 标准贮备液 10 ml, 加入 1 mg/ml MgO 标准贮备液 5 ml, 用水稀至刻度, 摆匀备用。此参

比标准液每 ml 含 CaO 10 μg 、 MgO 5 μg 、 Al_2O_3 约 80 μg 、 SiO_2 约 200 μg 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的准确浓度按标定值确定。

⑨ Fe_2O_3 、 TiO_2 的混合参比标准液

于 1000 ml 容量瓶中, 加固体熔剂 $2.70 \pm 0.01 \text{ g}$, 用水溶解后加入 $\text{HCl}(1+1)$ 70 ml, 然后加入 1 mg/ml Fe_2O_3 标准贮备液 10 ml, 加入 0.4 mg/ml TiO_2 标准贮备液 10 ml, 稀释至刻度, 摆匀备用。此溶液每 ml 含 Fe_2O_3 10 μg 、 TiO_2 4 μg 。

⑩ K_2O 和 Na_2O 混合参比标准溶液的配制

用移液管吸取 K_2O 和 Na_2O 混合标准贮备溶液 10 ml 于 1000 ml 容量瓶中, 加 $\text{HCl}(1+1)$ 70 ml, 加入熔剂 $2.70 \pm 0.01 \text{ g}$, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。此参比标准液每毫升含 K_2O 10 μg 、 Na_2O 10 μg 。

(10) 参比标准溶液的校正

对于参比标准液中的 SiO_2 、 Al_2O_3 用国家一级标准样按试样分析操作步骤对标准溶液进行校正, 校正必须用双份标准作平行试验, 确定数值后方可使用。(双份平行差应小于分析允许误差。)

2.2.2 各元素的测定

自称量开始 2~3 小时完成 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 的全分析, 其它元素的分析 4~6 小时完成。

(1) SiO_2 的测定(5% 以上)

取空白、标准、样品各 5 ml 于 50 ml 容量瓶中, 加 Si -转化剂 2 滴, 摆匀, 放置 3~5 分钟, 沿瓶壁加盐酸-硼酸混合酸 10 ml, 加 6% 铬酸钠 5 ml, 立即摇匀, 根据室温放置不同时间:

表 1 根据室温放置不同时间

室温	25~30 ℃	20~25 ℃	<20 ℃
放置时间	8 分钟	15 分钟	在 30℃ 水浴中放 8 分钟

以 Si 试剂定容, 摆匀, 10~60 分钟内测定。3 通道, $K=0.5$ (需校正)。

(2) Al_2O_3 的测定(5% 以上)

每台机先校正, 取空白、标准、样品各 5 ml 于 50 ml 容量瓶中, 加 30% H_2O_2 3 ml, 放置 10 分钟以上, 加 0.03% 的 601 至约 40 ml, 加醋酸钠溶液 2.5 ml, 用 0.03% 的 601 定容, 摆匀, 15~60 分钟内测定。2 通道, $K=1.5$ 。

(3) TiO_2 的测定(0~4%)

倒空白、标准、样品各 20 ml 于干燥杯中, 加 5% 抗坏血酸 4 滴, Ti -试剂 4 滴, DDA4 滴, 摆匀, 10~60 分钟内测定。1 通道, $K=0$ 。

(4) Fe_2O_3 的测定(0~4%)

倒空白、标准、样品各 20 ml 于干燥杯中, 加 H_2O_2 (1+20) 2 滴, 摆匀, 加铁试剂 2 ml, 摆匀, 5~10 分钟内测定。1 通道, $K=0$ 。

(5) MgO 的测定

a. (0~2%) MgO 的测定

吸空白、标准、样品各 5 ml 于干燥杯中, 加 Mg—混 5 ml, 加 Mg 掩 3 滴,(CaO 含量高于 20% 的样品则都加 9 滴), 加 5 ml 0.03% 601, 摆匀, 10~60 分钟内测定。2 通道, K = 4.5。

b. (2~15%) MgO 的测定: 另配 40 μg MgO/ml 标准

吸空白、标准、样品各 2 ml 于干燥杯中, 加 Mg—混 5 ml, 加 Mg 掩 3 滴,(CaO 含量高于 20% 的样品都加 9 滴), 加 0.016% 601 20 ml, 摆匀, 10~60 分钟内测定。2 通道, K = 3.5。

c. (15~40%) MgO 的测定: 用国家标准物质滑石直接作参比标或用其校正 100 μg MgO/ml 的参比标准浓度。

吸空白、标准、样品各 2 ml 于 100 ml 容量瓶中, 加 Mg—混 5 ml, 加 Mg 掩 3 滴,(CaO 含量高于 20% 的样品都加 9 滴), 加 0.016% 601 定容, 摆匀, 10~60 分钟内测定。2 通道, K = 1.2。

(6) CaO 的测定

a. (0~4%) CaO 的测定

吸空白、标准、样品各 5 ml 于干燥杯中, 加 Ca—混 5 ml, 摆匀加 0.05% Ca—试剂 5 ml, 摆匀, 10~30 分钟内测定。3 通道, K = 1.0

b. (4~15%) CaO 的测定: 另配 40 μg CaO/ml 的标准

吸空白、标准、样品各 2 ml 于干燥杯中, 加 Ca—混 5 ml, 摆匀, 加 0.03% Ca—试剂 20 ml, 摆匀, 10~60 分钟内测定。3 通道, K = 0.8。

c. (15~60%) CaO 的测定: 另配 100 μg CaO/ml 的标准溶液, 用国家标准物质石灰石或白云石校正。

吸空白、样品、标准各 5 ml 于 100 ml 容量瓶中, 加 Ca—混 20 ml, 摆匀, 以 0.03% Ca—试剂稀释至刻度。摇匀, 10~60 分钟内测定。3 通道, K = 0.8。

(7) K₂O、Na₂O 的测定

配制 5 μg/ml、10 μg/ml 的 K₂O、Na₂O 标准, 样品含量大于 2.5% 时, 要用空白稀释 2~4 倍后, 进行测定, 用相临近的标准作为计算点。

$$K_2O, Na_2O = (A_{\text{样}} - A_{\text{空}}) / (A_{\text{标}} - A_{\text{空}}) \times C_{\text{标}} / G_{\text{样}} \times 50 \times \text{稀释倍率\%}$$

2.3 实验数据及分析

表 2 大吴泥塑化学成分及含量

化学成分	烧失量	二氧化硅 SiO ₂	三氧化二铝 Al ₂ O ₃	三氧化二铁 Fe ₂ O ₃	二氧化钛 TiO ₂	氧化钙 CaO	氧化镁 MgO	氧化钾 K ₂ O	氧化钠 Na ₂ O
含量(%)	6.24	65.63	18.24	4.17	0.89	0.56	0.65	2.80	0.74

表 3 陶瓷材料的分析允许误差 GB/T4734

项目	含量范围(%)	允许误差(%)
SiO ₂	≤60	0.30
	>60	0.40
Al ₂ O ₃	≤20	0.30
	>20	0.40
Fe ₂ O ₃	≤0.50	0.05
	0.51~1.0	0.10
	1.1~2.0	0.15
TiO ₂	≤0.30	0.05
	0.31~1.0	0.10
	>1.10	0.15
CaO(MgO)	≤0.10	0.05
	0.11~1.0	0.10
	>1.0	0.15
	≤1.0	0.15
K ₂ O(Na ₂ O)	1.1~5.0	0.25
	5.1~10	0.35
	>10	0.45
	≤1.0	0.05
灼烧减量	1.1~5.0	0.10
	>5.0	0.15

根据以上数据分析和陶瓷材料的分析允许误差 GB/T4734(表 2), 得出实验数据均在允许误差范围内, 此实验数据可行。

参考文献

- [1]湘潭市新科分析仪器有限公司. DHF82 多元素高速分析仪使用说明书, 2009.