《陶瓷液体色料元素含量测定分析方法》

国家标准编制说明

（征求意见稿）

《陶瓷液体色料元素含量测定分析方法》国家标准编制组

2018年7月

《陶瓷液体色料元素含量测定分析方法》国家标准

标准编制说明

# (一)工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等

## 1.1 任务来源

为了配合陶瓷行业转型升级，促进陶瓷装饰用喷墨打印墨水的国产化，进一步提升中国在世界陶瓷行业的地位。实现帮助陶瓷企业了解陶瓷喷墨打印墨水的性能的相关指标要求，有效推动喷墨打印墨水的国产化的需求下。由国家陶瓷及水暖卫浴产品质量监督检验中心负责《陶瓷液体色料元素含量测定分析方法》标准的制定工作。

## 1.2 协作单位

## 1.3 主要工作过程

2017年5月，成立标准修订工作组，同时召开第一次工作会议

2017年8月，完成《陶瓷液体色料元素含量测定分析方法》工作组讨论稿

2017年10月，完成第一次验证实验工作

2018年1月，召开标准工作会议

## 1.4 主要起草单位和工作组成员及其所做的工作

国家陶瓷及水暖卫浴产品质量监督检验中心负责国内外相关标准的收集及产品性能的验证工作，同时负责拟定标准框架和主要技术要求，并按GB/T 1.1的要求编写标准文本等；陶瓷液体色料生产企业负责完成产品对比测试，提出修改意见等。

各自承担的具体工作：国家陶瓷及水暖卫浴产品质量监督检验中心负责协调和承担标准文本的修订起草工作，参与修订并协助产品部分性能的验证工作；组员单位负责协同实验，相互验证数据的一致性，同时反馈在实施中遇到的各种情况，提出修改意见。

# (二)标准编制原则和确定标准主要内容(如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等)的论据(包括试验、统计数据)，修订标准时，应增列新旧标准水平的对比

## 2.1 修订原则

产品性能的规定是根据以下原则：

1、检测性能达标：检测结果应对陶瓷液体色料生产及使用企业具有实际的指导作用。通过测量瓷液体色料中的元素含量，能够预测瓷液体色料的发色性能；同时对比每批次的陶瓷液体色料的元素含量，可反应每批次的陶瓷液体色料的工艺稳定性。有助于陶瓷液体色料的生产企业、使用单位更好的衡量陶瓷液体色料的性能。

2、检测结果达标：保证不同实验室使用本标准得到的结果误差满足标准要求。降低不同实验室的误差

3、符合国内实验室水平：根据国内实验室能力水平进行标准调整，避免标准面临“曲高和寡”或产品“粗制滥造”的情况发生。

## 2.2 主要技术内容

**2.2.1 范围**

本标准规定了陶瓷液体色料元素含量测定分析方法的术语和定义、原理、试剂、仪器和仪器、样品的制备、分析方法、质量和控制和实验报告。

本标准适用于陶瓷液体色料产品中元素含量的测定。可分析硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠、硼、锌、铅、锆、钛、锰、锡、镉、铬、钴、金、银、锑、硒、锂、铈等元素及氧化物的分析方法。

**2.2.2 术语和定义**

为标准的检测部分做铺垫，保证实验人员能够理解后续的内容。

由于本标准中涉及到了两种不同的方法。分别是X射线荧光光谱化学分析（熔铸玻璃片法）和等离子体发射光谱法。

X射线荧光光谱化学分析（熔铸玻璃片法）是将陶瓷液体色料去除有机溶剂、添加剂等材料后，剩余的陶瓷色料用合适的熔剂熔融并铸成适合X射线荧光光谱仪测量形状的玻璃片，测量玻璃片中待测元素的荧光X射线强度。根据校准曲线或方程式来分析，且进行元素间干扰效应校正，以获得待测元素的含量。

等离子体发射光谱法是将陶瓷液体色料去除有机溶剂、添加剂等材料后，剩余的陶瓷色料用碱溶法制成溶液，使用等离子体发射光谱测定溶液中待测元素的含量。不同元素的原子在激发或电离时刻发射出特征光谱，所以等离子体发射光谱可用来定性样品中存在的元素。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关，与标准溶液进行比较，即可定量测定样品中各元素的含量。

两种方法各有优缺点。X射线荧光光谱化学分析的优点是方便，快捷。前处理方法较简单。但设备购置、养护的成本较高。等离子体发射光谱法较为繁琐，但设备购置成本及养护成本较低，同时更通用。因此普及率更高，更利于标准的推广与实施。

**2.2.3 原理**

通过离心、高温处理等步骤，将陶瓷液体色料中溶剂、添加剂等其他物质与陶瓷色料分离。再使用合适的前处理方法，将陶瓷色料制成熔铸玻璃片或溶液，使用X射线荧光光谱化学分析法、湿法化学法或电感耦合等离子体原子发射光谱法对陶瓷色料的成分进行分析。

陶瓷液体色料归根结底还是陶瓷色料。目前陶瓷色料已经有相当成熟的湿法化学检测方法。但目前陶瓷色料缺少电感耦合等离子体原子发射光谱法和X射线荧光光谱化学分析法。因此本标准主要分为两个关键步骤：一是将陶瓷液体色料中的陶瓷色料分离；二是建立适合检测陶瓷色料的电感耦合等离子体原子发射光谱法和X射线荧光光谱化学分析法。

**2.2.4 预处理**

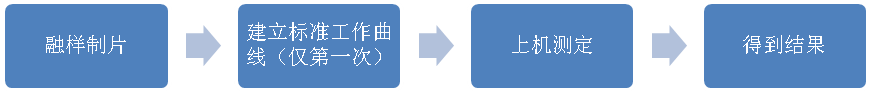
将陶瓷液体色料分离是使用离心——预烧制——马弗炉高温灼烧氧化的步骤。具体步骤如下：

取适量陶瓷液体色料样品放入离心管中，用离心机将样品的有机溶剂和固体部分分离。取固体部分，放入100ml的坩埚内，将坩埚置于电阻炉上，缓慢加热。加热燃烧至试样没有烟、异味气体生成。再移入马弗炉以1050 ℃保温60 min。取出坩埚冷却至室温。将坩埚中的固体研磨过筛，分析试样的最大粒径应小于0.06 mm。取磨细后的试样放入电热恒温干燥箱内以105℃～110℃烘干直至恒重。放入干燥器内冷却至室温待测。

使用离心机预先分离，是由于陶瓷液体色料中的陶瓷色料含量一般在30%左右。使用离心机预先分离可缩短电阻炉的预灰化时间，增加实验室处理样品的效率。马弗炉1050 ℃处理样品是由于陶瓷液体色料中的元素可能不一定是由氧化物的形式存在，可能是以单质的形式存在。在使用X射线荧光光谱法（熔铸玻璃片法）时，使用铂-黄坩埚熔融试样时，必须将元素氧化至氧化物的形式，从而保护铂-黄坩埚不会与元素单质发生反应，损坏坩埚。

**2.2.5 X射线荧光光谱法（熔铸玻璃片法）**

X射线荧光光谱法的检测流程如下：



目前市面上X射线荧光光谱仪和配套的融样机的进样尺寸各不相同。同时对于X射线荧光光谱法来说，熔剂的选择也是多种多样。因此在融样时不做强制性要求，仅作程序要求。

称取一定量的试样，将试样与熔剂（必要时加入一定量氧化剂）混合在一起，经烘干并灼烧后研磨，置于铂-金合金坩埚中。于熔样机中熔融，熔融过程中需摇动坩埚将气泡赶尽，并使熔融物混匀。将预先加入脱模剂的熔融体在铂-金合金铸模中浇注成型，制成组分均匀、透明、表面光洁、无瑕疵的玻璃状熔融样片。可保存于干燥器中待测。

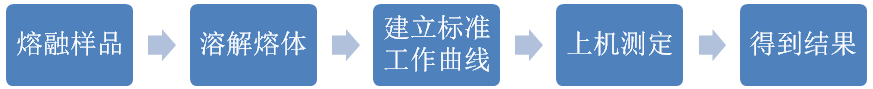
融样浇铸程序见GB/T 21114-2007 耐火材料 X射线荧光光谱化学分析 铸玻璃片法第九章。同时这也是X射线荧光光谱化学分析法绝大多数标准所采用的方式，对过程和程序有要求，对试剂的选择、配比的参数不做要求。

将玻璃状熔融样片放入X射线荧光光谱仪，选择合适的标准物质，按GB/T 30905-2014规定的方法进行测量。

将陶瓷液体色料处理成玻璃状熔融样片后，直接套用目前已有的标准进行检测。避免重复。

**2.2.6 等离子体发射光谱法**

等离子体发射光谱法的检测流程如下：



等离子体发射光谱法的关键在于将陶瓷色料制成合适的溶液。由于每种熔剂都有其局限性，因此本标准选择了3种不同的方法将陶瓷色料制成溶液。

1 A试液

称取试样0.050 0g±0.000 2g试样于黄金坩埚中，加入混合熔剂1.000g±0.005g，搅匀后放入已预先升温至900℃的马弗炉中，保温10min～15min，取出坩埚，稍冷后将试样放于600mL干燥烧杯中，定量加入浸取液500mL，边搅拌边超声浸出，直至熔体完全溶解。此试液供测除锆、锂、硼外的元素用。

2 B试液

称取试样0.5g试样于黄金坩埚中，置于预先熔有2g氢氧化钾的银坩埚中，滴加氢氧化钾乙醇溶液将试样润湿，在电炉上低温烘干，再加2g氢氧化钾，低温熔融，在升至高温熔融30min～40min，取下冷却，将坩埚放入400mL烧杯中，用水浸出熔物，加盐酸20mL，加热溶解，冷至室温，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此试液供测锆、锂等元素用。

3 测硼试液

按照GB/T 16537-2010中9进行。

选择3种不同的融样方法，主要有2个原因：1、熔剂本身不可避免的会带入被测元素，例如硼锂酸盐会将硼元素和锂元素带入到，因此用A试液无法测定硼元素和锂元素。2、硼锂酸盐对锆元素的熔解效果不好，测含锆量较高的样品时，无法彻底将锆元素溶解。因此用氢氧化钾作为熔剂，制备B试液测定锆元素。

标准工作曲线的配置

把标准溶液系列依次上机测定，根据标准溶液系列中各被测元素分析线处的净光强和相应的浓度绘制校准曲线。各元素（或物质）的线性相关系数必须大于0.999。

选择合适的标准物质进行配置，或直接购买国家标准溶液经稀释后使用。标准工作曲线的浓度选择可根据被测样品的需要进行调整。等离子体发射光谱仪的最大优点是测定范围广，可达2个数量级，因此设置曲线不必像原子吸收等传统仪器较为保守。但线性相关系数必须大于0.999。

上机测定

分别测定试样空白溶液和样品试液中各被测元素（或物质）的净光强，根据校准曲线计算各被测元素的浓度，然后计算出各元素（或物质）的含量。

结果计算

陶瓷液体色料中各元素的含量以质量分数ω计，数值以%表示，按下式计算：



式中：

cx——样品试液溶液中被测元素（或物质）的浓度数值，单位为微克每毫升（μg/mL）

c0——试样空白溶液中被测元素（或物质）的浓度数值，单位为微克每毫升（μg/mL）

V——样品定容体积，单位为毫升（mL）

m——样品称量的质量，单位为克（g）

值得注意的是仅SiO2、Al2O3、Fe2O3、CaO、MgO、K2O和Na2O作为氧化物的形式保留了，其余元素仅以单质的形式表示结果。这是由于陶瓷液体色料中的元素不能判断是否为氧化物还是其他形态存在的。因此在这里较为保守的将主要成分作为氧化物体现，而其他元素作为单质体现。

**2.2.7　质量和控制**

已绘制的工作曲线应定期（不超过3个月）用标准物质校准一次。如果仪器维修或更换零件，应重新绘制工作曲线，并用同类型标准物质校准。当标准物质的分析值与标准值大于表3所规定的允许差的0.7倍时，应重新绘制工作曲线。

为了保证结果的准确性，因此定期用标准物质校准，如果发现偏离则立即纠正，从而满足结果的准确性。

# (三)主要试验(或验证)的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

在本次标准起草过程中，共测试了1种陶瓷液体色料。经验证，本标准采用的检测方法均适用于陶瓷液体色料的检测。由于目前是工作组讨论稿，尚未进行大量实验验证。下一步需要陶瓷液体色料生产企业及使用企业，共同验证本标准的实验内容。实验结果见实验验证报告。

在本标准编制前，国产陶瓷液体色料行业经历了一个曲折的过程。在我国陶瓷行业喷墨打印技术兴起并发展初期，国外进口陶瓷液体色料及喷墨设备商对我国国内陶瓷液体色料及喷墨设备厂家进行严密的技术封锁，在技术“垄断”之下陶瓷液体色料价格曾高达60万欧元/吨，喷墨机甚至上千万每台。随着中国企业参与到陶瓷液体色料的行业，逐渐打破了国外对陶瓷喷墨行业的垄断。

陶瓷液体色料发展史

2000年，Ferro公司提交名为 《用于陶瓷釉面砖／瓦和表面的彩色喷墨印刷的独特的油墨和油墨组合》的专利，阐述了陶瓷喷墨墨水的制作方法，为陶瓷喷墨打印技术奠定基础；

2000-2006年间，陶瓷墨水以可溶性墨水为主，但由于可溶性墨水的色彩范围低、稳定性差和成本高等弊端，制约了喷墨打印技术的发展；

2006年，西班牙Esmalglas-Itaca、Chimigraf、Colorobbia、Torrecid四家公司相继进入了陶瓷喷墨墨水领域，推动了陶瓷喷墨墨水的发展；

2008年，中国引进数码喷墨打印技术，陶瓷喷墨墨水进入中国，同时，国内一批优秀的企业开始着手自主研制陶瓷喷墨墨水；

2011年，国产墨水突破技术封锁，首度集中亮相“2011中国国际陶瓷工业技术与产品展览会”，宣告进入生产应用阶段，引爆全场；

2012-2014年，功能性墨水、渗花墨水相继进入中国市场，墨水的产品体系进一步丰富与完善；

2014年底，经过3年时间的沉淀，国产墨水市场份额突破50%，实现对进口墨水的逆袭；

2015年至今，陶瓷喷墨墨水创新产品不断涌现，市场格局也一再变化，由早期的“无序”逐步迈入“有序”阶段，至今已经初步显露出“多头并存”的发展势头。

采访业内人士，截止2014年12月，进口墨水的价格已经跌至8万元每吨。国产陶瓷液体色料的市场占有率从2013年的25%增至2014年50%以上。

预计本标准正式颁布后，有助于规范陶瓷液体色料行业，引导该行业健康发展。帮助国内陶瓷液体色料企业进一步扩大市场份额。

# (四)采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无

# (五)与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

无

# (六)重大分歧意见的处理经过和依据

无

# (七)国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议作为推荐性国家标准

# (八)贯彻国家标准的要求和措施建议(包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容)

无

# (九)废止现行有关标准的建议

无

# (十)其他应予说明的事项

无