

## Применение метода масс-спектропии вторичных ионов для анализа состава сырья для производства фарфора

© **Вайнштейн Дмитрий Львович**<sup>1,2</sup>, канд. физ.-мат. наук; **Вахрушев Владимир Олегович**<sup>1,2</sup>, канд. физ.-мат. наук; **Коновалов Егор Павлович**<sup>1,2</sup>; **Волков Антон Иванович**<sup>1,2</sup>, канд. техн. наук; **Шипова Мария Анатольевна**<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> ООО НТВП «Поверхность», Москва, Россия. E-mail: d\_wainstein@sprg.ru

<sup>2</sup> ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Москва, Россия

<sup>3</sup> Музей Императорского фарфорового завода (Государственный Эрмитаж), Санкт-Петербург, Россия. E-mail: kamyshinka@gmail.com

В работе приведено сравнение аналитических возможностей стандартно применяемого для исследований изделий художественной керамики метода рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) и современного метода анализа состава поверхности – времяпролетной масс-спектропии вторичных ионов (МСВИ, ВИМС) на примере исследований состава порошкообразных материалов для производства фарфора. Были исследованы пегматит П-1, глина Веско-прима, просьяновский каолин, костная зола, доломит, полевой шпат, кварцевый песок. Показано, что МСВИ успешно детектирует легкие элементы, «невидимые» для РФА (литий, бериллий, бор). Также в ряде образцов методом МСВИ были выявлены примеси, не обнаруженные РФА: кобальт, церий, медь, рубидий, ванадий. Полученные данные по соотношениям основных и примесных элементов могут быть использованы для выявления современных подделок исторического фарфора, а также для атрибуции изделий исторической художественной керамики при реставрационных работах.

Ключевые слова: рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА); масс-спектропия вторичных ионов (МСВИ, ВИМС); фарфор; пегматит; глина Веско-прима; каолин; костная зола; доломит; полевой шпат; кварцевый песок.

The research compares the analytical potential of the X-ray fluorescent analysis (XRF) typically applied for studies ceramic art items and modern method for surface composition determination time-of-flight secondary ions mass spectroscopy (SIMS) using as samples the powder raw materials for porcelain fabrication. There were studied pegmatite P-1, Vesco-prima clay, kaolin, bone earth, dolomite, feldspar, and quartz sand. It was shown that SIMS successfully detects light elements «invisible» for XRF (lithium, beryllium, boron). Also SIMS has detected in the set of samples some heavy impurities not detected by XRF such as cobalt, cerium, copper, rubidium, vanadium. The obtained information on relations of basic and impurity elements could be used to uncover the modern falsifications of the historical porcelain as well as for attribution of ceramic art items during conservation.

Keywords: X-ray fluorescent analysis (XRF); secondary ions mass spectroscopy (SIMS); porcelain; pegmatite; Vesco-prima clay; kaolin; bone earth; dolomite; feldspar; quartz sand.

### Введение

Использование методов аналитической химии для анализа состава фарфора активно началось в середине–конце XIX в. Так, в монографии [1] были приведены составы фарфоровой массы, используемой на Императорском фарфоровом заводе в разные исторические периоды с момента основания

до начала XX в. для разных типов художественных изделий, в книге [2, с. 28–29] приведен состав фарфора, произведенного на ряде заводов Франции, Саксонии, Германии и Китая. Существенным недостатком аналитической химии в растворах является необходимость безвозвратного разрушения объектов исследований, что делает эти методы неприменимыми для целей искусствоведче-

ской экспертизы исторических и современных объектов керамического искусства.

Разработка физических методов неразрушающего анализа состава и структуры твердых тел: рентгеноскопия, рентгеноструктурный анализ, рентгеновский флуоресцентный анализ и пр., – нашли широкое применение в материаловедении, в том числе и для инструментальных исследований особенностей исторических артефактов (археометрии) [3] и искусствоведческой экспертизы. Ключевым методом исследования состава таких объектов является рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА) [4], который активно применяется в том числе для определения состава объектов исторической художественной керамики [5].

В последнее время к набору этих привычных методов все активнее добавляются современные методы анализа поверхности с высоким разрешением по площади и глубине анализа, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия Оже-электронов (ОЭС), масс-спектропия вторичных ионов (МСВИ). Передовые аналитические методы позволяют идентифицировать материалы и глубже понять способы их производства, используемое мастерство и технологии [6]. Так, МСВИ применялась для исследований гобеленов [7], пергаментов [8].

Данная работа была направлена на сравнительную оценку возможностей методов РФА и МСВИ при анализе изделий художественной керамики. Для анализа были выбраны образцы сырья для производства фарфора в виде порошков как наиболее благоприятных объектов для РФА, поскольку в случае порошковых образцов не встает вопрос о разной глубине выхода вторичного рентгеновского излучения разных элементов, что характерно для спеченных керамических изделий.

## Материалы и методы

Для исследований были отобраны порошковые образцы сырья для производства фарфоровой массы в АО «ИФЗ»: пегматит П-1, глина Веско-прима, просьяновский ка-

олин, костная зола, доломит, полевой шпат, кварцевый песок.

Анализ обобщенного элементного состава представленных порошковых образцов выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре AXIOSmax Advanced (PANalytical, Нидерланды).

Исследования состава поверхности с высокой локальностью по глубине проводили методом масс-спектропии вторичных ионов (МСВИ) на времяпролетном масс-спектрометре TOF.SIMS5-100 (IONTOF GmbH, Германия), оснащенном сканирующим источником ионов  $Bi$  с пространственным разрешением 25 нм и источниками ионов  $Cs$  и  $O$  для построения глубинных профилей. Результаты состава порошковых образцов методом МСВИ получали усреднением данных нескольких спектров, полученных с площади  $500 \times 500$  мкм. Расчет концентраций элементов производили на основе интенсивностей однократно заряженных положительных ионов по формуле

$$G_i = (I_i / \sum_{j=1}^n I_j) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $I_j$  – интенсивность пика соответствующих ионов. В случае наличия у элемента нескольких природных стабильных изотопов интенсивностью элемента была сумма интенсивностей пиков изотопов.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные по составу исследованного сырья по данным РФА. В соответствии с традициями аналитической химии состав сложных оксидных систем (руды, керамики) приводится для большинства элементов в пересчете на оксиды, причем для поливалентных металлов приводятся оксиды максимальных степеней окисления металлов. Так, данные РФА для соединений ванадия в шлаках приводились для оксида  $V_2O_5$ , в то время как в реальной системе по данным РФЭС он находился в состояниях  $V^{2+}$  и  $V^{3+}$  [9]. Видно, что чувствительность РФА позволяет определять малые примеси содержанием до 0,003 мас. %.

Таблица 1

Состав фарфорового сырья по данным РФА, вес. %

Элемент	Полевой шпат	Кварц. песок	Пегматит	Глина	Каолин	Доломит	Костная зола
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,151	0,254	14,485	30,12	37,466	0,475	0,501
BaO	0,161		0,092	0,031	0,016		0,472
CaO	1,068	0,054	0,797	0,397	0,253	31,274	53,729
Cl	0,072	0,031	0,047	0,042	0,038	0,049	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,109	0,051	0,071	0,039	0,016		0,045
CuO				0,007			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,398	0,09	0,604	0,828	0,531	0,134	0,145
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,005	0,009	0,009		
K <sub>2</sub> O	15,695	0,025	5,992	1,89	0,465	0,08	0,103
MgO	0,123	0,039	0,201	0,574	0,297	21,312	1,605
MnO		0,012	0,015				
Na <sub>2</sub> O	2,491	0,07	3,943	0,472	0,182	0,107	0,909
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,005			
NiO	0,018			0,009			0,019
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,203	0,082	0,049	0,109	0,187	0,101	37,463
PbO	0,016		0,005	0,012			
Rb <sub>2</sub> O	0,098		0,015	0,014			
S	0,096	0,04	0,043	0,131	0,072	0,042	0,115
SiO <sub>2</sub>	62,344	99,105	72,788	52,644	44,384	1,019	2,016
SrO	0,024		0,021	0,017	0,003	0,007	0,022
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,032	0,025	1,225	0,546		0,09
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,054					
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002			0,005			
ZnO			0,003	0,003			0,036
ZrO <sub>2</sub>				0,035	0,015		

В табл. 2 приведен состав тех же материалов, определенный МСВИ. Жирным шрифтом выделены столбцы элементов, не обнаруженных РФА или обнаруженных в большем числе образцов, чем с применением РФА. Помимо не обнаруживаемых РФА по физическим ограничениям лития, бериллия и бора, были обнаружены отсутствующие в табл. 1 примеси: кобальт практически во всех образцах, кроме пегматита и доломита на уровне от 0,0007 до 0,05 ат. %; церий – в двух образцах каолина и костной золы на уровне от 0,0007 до 0,05 ат. %; медь, обнару-

женная методом РФА только в образце глины Веско-прима, была обнаружена в сравнимых количествах также в образцах полевого шпата, каолина, доломита и костной золы; рубидий присутствовал в количестве нескольких сотых процента во всех образцах, кроме костной золы; ванадий – во всех образцах, кроме пегматита и костной золы; церий – в количестве 0,0008 и 0,002 ат. % в каолине и костной золе.

Примененный в данной работе метод расчета концентраций основных и примесных элементов по данным масс-спектрологии

Таблица 2

Состав фарфорового сырья по данным МСВИ, ат. % (жирным шрифтом выделены элементы, не обнаруженные РФА или обнаруженные с расхождениями между РФА и МСВИ)

Элемент	Полевой шпат	Кварц. песок	Пегматит	Глина	Каолин	Доломит	Костная зола
Al	14,30	18,44	28,14	50,40	70,53	7,80	1,95
Ba	0,032	0,044	0,130	0,033	0,016	0,090	0,365
Ca	7,464	6,041	2,139	2,822	3,091	6,345	63,70591
Cl	0,000467	0,00023	0	0,000437	0,000499	0,000687	7,02E-05
<b>Co</b>	<b>0,002939</b>	<b>0,006288</b>	<b>0</b>	<b>0,050032</b>	<b>0,001061</b>	<b>0</b>	<b>0,000707</b>
Cr	1,058	1,060	0,034	0,050	0,044	0,240	0,104
<b>Cu</b>	<b>0,019</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,019</b>	<b>0,012</b>	<b>0,011</b>	<b>0,012</b>
Fe	4,902	6,829	0,893	0,652	0,705	1,491	0,520
Ga	0	0	0,025	0,015	0,011	0	0
K	30,69	11,24	25,85	19,59	5,041	10,71	3,90
Mg	1,469	2,222	1,010	1,590	1,164	63,049	3,390
Mn	0	0,863	0,056	0	0	0	0
Na	31,20	8,74	12,58	7,85	2,51	6,39	24,66
Ni	0,0403	0,0795	0	0,0095	0,0148	0,0154	0,0091
P	0,0118	0,0401	0	0,0021	0,0028	0,0139	0,1052
Pb	0,003511	0	0,00135	0,002662	0	0	0
<b>Rb</b>	<b>0,0733</b>	<b>0,0212</b>	<b>0,0339</b>	<b>0,0566</b>	<b>0,0123</b>	<b>0,0166</b>	<b>0</b>
S	0,00104	0,00052	0	0,00067	0,00038	0,00088	0,00062
Si	6,671	40,658	28,941	16,267	16,436	2,307	0,973
Sr	0,0144	0,0219	0,0459	0,0189	0,0060	0,0254	0,0168
Ti	0,159944	0,215633	0,025852	0,047445	0,212195	0,476908	0,200482
<b>V</b>	<b>1,6385</b>	<b>2,8806</b>	<b>0</b>	<b>0,0500</b>	<b>0,0852</b>	<b>0,8367</b>	<b>0</b>
Y	0,0019	0	0	0,0007	0	0	0
<b>Zn</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,0066</b>	<b>0,0094</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,0633</b>
Zr	0	0	0	0,000661	0,001361	0	0
<b>Li</b>	<b>0,121</b>	<b>0,379</b>	<b>0,029</b>	<b>0,365</b>	<b>0,084</b>	<b>0,123</b>	<b>0</b>
<b>B</b>	<b>0,0073</b>	<b>0</b>	<b>0,0297</b>	<b>0,0393</b>	<b>0</b>	<b>0,0131</b>	<b>0</b>
<b>Be</b>	<b>0,00044</b>	<b>0,000486</b>	<b>0,000843</b>	<b>0,000834</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Ce</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,00085</b>	<b>0</b>	<b>0,002124</b>

носит, безусловно, полуколичественный характер, но вполне пригоден для определения состава художественных керамических изделий, в том числе фарфора, решения вопросов времени и места происхождения изделий и сырья для их производства. По крайней мере,

этот подход имеет существенно больший физический смысл, чем принятое в археометрии художественных керамик [10–12] построение облаков соотношений интенсивностей характеристических спектральных линий различных элементов.

## Заключение

Полученные результаты наглядно показывают существенное расширение аналитических возможностей исследований современных и исторических объектов художественной керамики методом МСВИ по основным элементам и малым примесям. Поскольку с очевидностью все элементы, обнаруженные в сырье, переходят в фарфоровую массу готовой продукции, полученные данные по соотношениям основных и примесных элементов могут быть использованы для выявления современных подделок исторического фарфора, а также для атрибуции изделий исторической художественной керамики при реставрационных работах.

## Благодарности

Исследование проводилось при поддержке гранта РФФ № 21-19-00412.

## Литература

1. Императорский Фарфоровый завод. 1744–1904: Ист. очерк / Предисл. бар. Н.Б. фон-Вольфа. Санкт-Петербург : Упр. имп. з-дами, 1906.
2. Яковлев Ф.Я. Краткий очерк развития фарфорового производства в России и объяснение коллекции, показывающей состав и свойство фарфора в зависимости от материалов. М. : тип. С.П. Архипова и К°, 1882. 46 с.
3. Liritzis I. et al. Archaeometry: an overview // Scientific Culture. 2020. Vol. 6, No. 1. P. 49.
4. Janssens K., Vittiglio G., Deraedt I., Aerts A., Veke-mans B., Vincze L., Wei F., De Ryck I., Schalm O., Adams F., Rindby A., Knöche, A., Simionovici A., Snigirev A. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry // X-Ray Spectrom. 2000. Vol. 29. P. 73–91.
5. The Encyclopedia of Archaeological Sciences / ed. Sandra L. López Varela. NJ : John Wiley & Sons, 2018.
6. Annemie Adriaens. Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research // Spectrochimica Acta Part B. 2005. Vol. 60. P. 1503–1516.
7. Batcheller J., Hacke A.M., Mitchell R., Carr C.M. Investigation into the nature of historical tapestries using time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) // Applied Surface Science. 2006. Vol. 252, Is. 19. P. 7113–7116.
8. Vilde V., Abel M.-L., Watts J.F. A surface investigation of parchments using ToF-SIMS and PCA // Surf. Interface Anal. 2016. Vol. 48. P. 393–397.
9. Kovalev A., Wainstein D., Vakhrushev V., Volkov A., Kologrieva U. Features of the Microstructure and Chemical Compositions of Vanadium-Containing Slags Including Determination of Vanadium Oxidation Degrees // Materials. 2019. Vol. 12 (21). P. 3578.
10. Van Lookeren Campagne K. Een verkeerde loop in't vuur: an initial investigation into what Dutch archival sources can tell us about techniques and problems in the production of 17th and 18th century Dutch tin-glaze tiles. In: GlazeArch2015: Intern. Conf. Glazed Ceramics in Architectural Heritage (electronic source) <http://azulejos.lnec.pt/AzuRe/GlazeArch2015/Communications/03%20Een%20verkeerde%20loop%20in%20het%20vuur.pdf> (visited 07.10.2022).
11. Van Lookeren Campagne K., Megens L., van Bommel M. Understanding 17<sup>th</sup>/18<sup>th</sup> century Dutch Tin-glaze Through the Interpretation and Reconstruction of Historical Recipe. (electronic source) [https://www.researchgate.net/profile/Kate-Van-Lookeren-Campagne-2/publication/330713234\\_Understanding\\_17\\_th\\_18\\_th\\_century\\_Dutch\\_Tin\\_glaze\\_Through\\_the\\_Interpretation\\_and\\_Reconstruction\\_of\\_Historical\\_Recipes/links/5c506c18a6fdccd6b5d1c45a/Understanding-17-th-18-th-century-Dutch-Tin-glaze-Through-the-Interpretation-and-Reconstruction-of-Historical-Recipes.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Kate-Van-Lookeren-Campagne-2/publication/330713234_Understanding_17_th_18_th_century_Dutch_Tin_glaze_Through_the_Interpretation_and_Reconstruction_of_Historical_Recipes/links/5c506c18a6fdccd6b5d1c45a/Understanding-17-th-18-th-century-Dutch-Tin-glaze-Through-the-Interpretation-and-Reconstruction-of-Historical-Recipes.pdf) (visited 07.10.2022).
12. Чугунова К.С., Григорьева И.А., Реброва Р.Р. Голландские плитки: опыт археометрического исследования. Конф. по вопросам реставрации керамики и стекла / Реставрационный центр имени И.Э. Грабаря (электронный ресурс) <https://youtu.be/oRRikSKсуа4?t=4614> (дата обращения 26.10.2022).

Статья поступила в редакцию 01.11.2022

После доработки 10.11.2022

Принята к публикации 12.11.2022