

# Application of XRF for the Scientific Researches on Ancient Ceramics

Saiwen Deng, Shaoquan Yin, Tianfang Ma, Guoli Liang

National Research Center for Geo-Analysis, Beijing

Email: [dengsaiwen@cags.ac.cn](mailto:dengsaiwen@cags.ac.cn)

Received: Sep. 26<sup>th</sup>, 2013; revised: Nov. 9<sup>th</sup>, 2013; accepted: Nov. 13<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2014 Saiwen Deng et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Saiwen Deng et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

**Abstract:** This paper introduces application of XRF analysis technology in the study of ancient ceramics science. The related XRF existing in the practical application of analysis techniques is analyzed and discussed, and some suggestions are put forward.

**Keywords:** WDXRF; EDXRF; Ancient Ceramics; Non-Destructive Analysis

## XRF 在古陶瓷科学研究中的应用

邓赛文, 殷绍泉, 马天芳, 梁国立

国家地质实验测试中心, 北京

Email: [dengsaiwen@cags.ac.cn](mailto:dengsaiwen@cags.ac.cn)

收稿日期: 2013 年 9 月 26 日; 修回日期: 2013 年 11 月 9 日; 录用日期: 2013 年 11 月 13 日

**摘要:** 本文介绍了 XRF 分析技术在古陶瓷科学研究中的应用实例, 针对在实际应用中存在的相关 XRF 分析技术问题进行了分析和讨论, 并提出了相关建议。

**关键词:** 波长色散 X 射线荧光; 能量色散 X 射线荧光; 古陶瓷; 无损分析

### 1. 引言

众所周知, X 射线荧光光谱(XRF)分析具有自动化程度高, 分析范围广(元素一般从 Na 到 U, 含量从  $\mu\text{g/g}\sim 100\%$ ), 分析精密度高, 重复性好, 试样制备简单, 测量不损坏试样, 可以直接作原位无损分析, 且对环境无污染等优点, 正广泛应用于地质、矿山、冶金、建材、环境保护、商检, 以及考古研究等各个领域。

X 射线荧光光谱分析是一种非破坏性的仪器分析方法<sup>[1]</sup>: 当 X 射线管(或其他光源)产生的初级 X 射线照射到样品时, 样品组成元素原子的内壳层(K、L、或 M 壳层)电子被激发而引起壳层电子跃迁, 发射出

相应元素的特征 X 射线(荧光), 每种元素都有其特定波长(能量)的特征 X 射线(见图 1)。通过测定元素特征 X 射线的波长(能量), 便可确定样品的组成元素, 即为 X 射线荧光光谱定性分析; 测定元素特征 X 射线的强度(计数率), 再作适当的校准与校正, 便可得到样品中各组成元素的含量, 即为 X 射线荧光光谱定量分析。通过分析晶体按布拉格方程进行色散分光来测量元素特征 X 射线的波长与强度, 称为波长色散 X 射线荧光光谱(WDXRF); 而采用能量分辨率较好的半导体探测器直接测定元素特征 X 射线的能量与强度, 称为能量色散 X 射线荧光光谱(EDXRF)。本文着重探

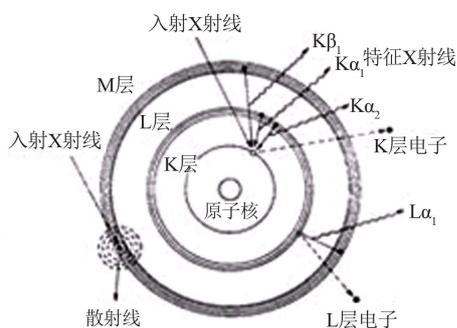


Figure 1. Feature X-ray produce principle  
图 1. 特征 X 射线产生原理图

讨 WDXRF 和 EDXRF 在古陶瓷科学研究, 特别是在古陶瓷釉层的主、次以及微量元素组成检测与对比, 使古陶瓷器件在断源断代上有了科学依据, 弥补了单靠人文方面判断的不足。甚至对某些特殊器件可做出真假的判别<sup>[2]</sup>。另外对原位无损检测方面的有关技术问题进行了探讨。

## 2. 在古陶瓷科学研究中的应用

1) 2010 年故宫博物院文保科技部古器物部与古陶瓷保护研究国家文物重点科研基地等合作, 李合<sup>[3]</sup>等采用美国 EDAX 公司的 EAGLE III XXL 大样品室 EDXRF 光谱仪对院藏 35 件宋代官窑瓷器釉层进行了原位无损测试分析, 除测定  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等主、次量组分外, 还测定了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等微量元素, 这 35 件宋代官窑瓷器釉层主要由  $\text{Na}_2\text{O}$  0.25%~4.63%、 $\text{MgO}$  0.21%~2.28%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.19%~15.64%、 $\text{SiO}_2$  64.47%~74.01%、 $\text{K}_2\text{O}$  3.09%~5.76%、 $\text{CaO}$  4.12%~11.76%、 $\text{TiO}_2$  0.05%~0.25%、 $\text{MnO}$  0.05%~0.38%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.53%~1.68% 等组成。这 35 件院藏宋代官窑瓷器釉料组成比较复杂, 体现了釉料配方的差异。根据青釉中主、次量元素和微量元素组成大体可以分成以下四类:

①第一类为七件小碟, 其瓷釉三氧化二铝偏低, 氧化镁、二氧化钛偏高, 且氧化铷在 54~80  $\mu\text{g/g}$  之间, 氧化锶在 324~381  $\mu\text{g/g}$  之间, 这与河南汝窑、钧窑瓷釉微量元素特征比较符合。

②第二类和第三类样品的主、次量元素组成与微量元素氧化铷、氧化锶均在南宋修内司官窑(杭州老虎洞窑)和郊坛下官窑瓷釉的元素组成范围内, 极可能为

南宋官窑的产品。

③第四类样品瓷釉中氧化钾和氧化钙含量偏低, 而且氧化铷含量在 237~303  $\mu\text{g/g}$  之间, 氧化锶在 73~130  $\mu\text{g/g}$  之间, 比较符合景德镇地区瓷器微量元素组成的特征, 初步认为这四件瓷器为景德镇窑在明代或清代仿宋代官窑的产品。

2) 故宫博物院段鸿莺等<sup>[4]</sup>采用 PANalytical Axios WDXRF 光谱仪检测了古代建筑琉璃胎体的化学元素组成, 对元、明、清不同时代的北京、河北、山西、辽宁、湖北、安徽、江苏、广东、福建等地区建筑琉璃构件胎体进行了检测, 为对不同时期不同地区的建筑琉璃构件的原料、工艺、病害机理等研究提供了基础信息。琉璃构件作为一种防水、耐用、光泽、美观的建筑材料, 一方面具有重要的建筑结构作用, 另一方面具有重要的建筑艺术的装饰作用。琉璃构件烧制技术以及琉璃文化的发展离不开历代建筑的不断发展, 早在宋代的《营造法式》就对琉璃的烧制技术有系统的论述, 随着历史的不断发展, 历代皇家建筑, 如: 皇宫、皇城、庙坛、园林、陵墓、寺院的不断修建, 琉璃构件的制作工艺也日益发展, 检测不同年代和产地的建筑琉璃构件, 对研究中国古代建筑琉璃构件传统工艺及琉璃文化具有重要意义。

3) 中国科学院上海硅酸盐研究所的李伟东等<sup>[5]</sup>采用 EDXRF Eagle-III 型能量色散 X 射线荧光光谱仪测定了杭州凤凰山老虎洞窑南宋瓷片坑出土的青瓷残片 4 片, 南宋地层出土的青瓷片 5 片, 元代地层出土的“类官窑”青瓷残片 15 片。通过对上述青瓷片中胎和釉的主、次量元素组分的测定与分析, 虽然老虎洞窑南宋和元代青瓷片釉的化学组成均属于  $\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})\text{-CaO}(\text{MgO})\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  多元素系统, 但是, 老虎洞南宋和元代青瓷片釉的化学组成有明显差异, 可以分成南宋高  $\text{CaO}$  低  $\text{K}_2\text{O}$  和元代的低  $\text{CaO}$  高  $\text{K}_2\text{O}$ , 这种差别可以作为老虎洞窑南宋青瓷片和元代类官窑青瓷的科学鉴别的一个判据。

4) 段鸿莺等<sup>[6]</sup>采用 WDXRF 技术测定了古陶瓷胎釉中的主、次、微量元素, 为研究古陶瓷原料的配比、烧制工艺、烧成温度、显微结构等提供了相关信息, 并可依据微量元素含量的变化提供产地、年代、产品流通、真伪等相关方面的信息。为古陶瓷鉴别提供了科学依据。

5) 故宫博物院古陶瓷检测研究实验室的李合等<sup>[7]</sup>采用 EDXRF 技术检测古代建筑琉璃构件釉的主、微量元素组成,并测定了不同年代,不同地区建筑琉璃构件釉层的主、微量元素,为进行古代建筑琉璃构件保护技术及传统工艺科学研究打下可靠的基础。琉璃釉是以  $\text{PbO-SiO}_2$  为基础,并含有 3%~5% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  等组成的低温熔剂,并以  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$  等元素作为着色剂,呈现黄、绿、蓝、紫等各种颜色。古代建筑琉璃构件的釉层厚度差异比较大,薄的不足  $100\ \mu\text{m}$ ,这是由其本身是一种流动性比较大的低温釉造成的,所以难以将这种釉层剥离下来进行分析测试。因此,采用 EDXRF 原位无损检测技术检测建筑琉璃釉层化学元素组成是较为合适的选择。当然要建立一个能够定量测定琉璃釉中各种元素组成的分析方法还需要解决许多难题。例如校准校正的标准样品,分析线的选择等问题。有待后面讨论。

### 3. 讨论

1) **校准校正用的标准样品问题。**对原位无损分析古陶瓷器件的釉层元素化学组成,极需同类型的各分析元素有一定含量梯度的标准样品。但目前还没有国标或行标,靠各分析者去选配。以古陶瓷釉的分析为例,除了选择相关的国家标样组合外,对某些特殊元素还要通过光谱纯的化学试剂去添补,混合均匀后还要通过  $1100^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$  高温灼烧成瓷釉,再作外检定值。如果若有国家级或行业级陶瓷釉标准样品,那就不仅方便通用,还可大大提高可比性。更有利于数据库的建立与推广应用。

2) **釉层薄、厚对元素测定的影响。**原位无损检测古陶瓷釉的元素质量百分含量,就必须考虑到古陶瓷釉层的厚薄对分析元素定量测定的影响。因为古陶瓷的原位分析只能采用校准和校正进行定量分析,这就必然要求分析样品为无限厚[饱和度  $\left(\frac{I}{I_\infty} \times 100\%\right)$  在 99% 以上]的试样,就是说测量元素分析线强度(CPS)只与分析元素的含量有关,与厚度的变化无关(见图 2)。因此,对于 XRF 原位无损定量测量古陶瓷釉层元素的定量组成,必须考虑釉层的厚薄对所分析元素分析线的饱和程度,当分析试样(釉层)厚度对分析元素

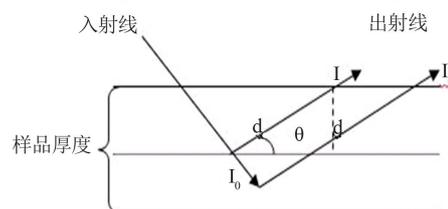


Figure 2. Calculate saturation of sample  
图 2. 饱和度计算示意图

的分析线达不到饱和厚度时,就需另选分析线。这里以古代建筑琉璃构件釉层的分析为例加以说明。古代建筑琉璃釉是一种  $\text{Pb-Si}$  氧化物为主要组成的低温釉。烧制时流动性大,釉层厚薄不匀,薄的不足  $100\ \mu\text{m}$ ,其组成主要是铅和硅的氧化物,其余是钠、镁、铝、磷、钾、钙、钛、锰、铁、钴、铜等元素氧化物组成。以美国 EDAX 的 EAGLE-III XXL 大样品室 EDXRF 光谱仪测定蓝色琉璃釉层中的  $\text{Pb}$  元素为例,按通常选  $\text{Pb L}\beta_1(12.614\ \text{keV})$  为分析线,  $100\ \mu\text{m}$  的釉层厚度对于  $\text{Pb L}\beta_1$  的饱和度只有 74.78%,即使建筑琉璃胎中只含有痕量的  $\text{Pb}$ ,不考虑胎中  $\text{Pb}$  对釉层  $\text{Pb}$  定量测量的影响,仍然对于分析琉璃釉层中的主量元素  $\text{Pb}$  是不能接受的,因为随着釉层厚薄变化可能带来近 25% 的差异,这种情况下釉层厚度必须大于  $335\ \mu\text{m}$  以上才能达到 99% 以上的分析饱和度,这时可改选  $\text{Pb M}\alpha(2.05\ \text{keV})$  作为分析线,该种蓝色窑琉璃釉对  $\text{Pb M}\alpha$  线的饱和厚度只需  $15\ \mu\text{m}$ ,从而避免釉层厚薄对分析结果造成的影响。XRF 分析是一种表面分析,不同试样(组成和密度)对相同能量元素分析线的饱和厚度是不同的,即使是相同的试样,对不同能量的分析线和不同仪器 X 射线的出射角( $\theta$ ),其饱和厚度也是不一样的,表 1 给出了老虎洞南宋地层出土瓷片釉层对不同元素分析线和不同仪器出射角的饱和厚度。

3) **归一化处理问题。**由于采用原位无损检测古陶瓷器物或瓷片的釉层元素组成,所测量的试样是不规则的,表面凹凸不平,这样测量出来元素分析线的强度与同样含量的校准样品的同一元素分析线强度是不一样的。因此,要将釉层中主、次、微量元素进行强度测量、校准、校正后的元素组成百分含量再作归一化处理。处理后的结果才是釉层中各元素组成的含量。

$$C_i = C'_i \frac{100 - X}{\Sigma} \quad (1)$$

**Table 1. Schedule the tiger hole formation unearthed kiln of the southern song dynasty ceramics glaze line in different analysis of elements of saturated thickness**

**表 1. 洞窑南宋地层出土瓷片釉对不同元素分析线的饱和厚度**

元素分析线	能量 (KeV)	饱和厚度(mm)	
		WDXRF 出射角 ( $\theta = 40^\circ$ )	EDXRF 出射角 ( $\theta = 60^\circ$ )
Na K $\alpha$	1.041	0.0038	0.0051
Mg K $\alpha$	1.254	0.0059	0.0079
Al K $\alpha$	1.486	0.0094	0.0126
Si K $\alpha$	1.739	0.0109	0.0147
P K $\alpha$	2.018	0.0077	0.0103
K K $\alpha$	3.314	0.0290	0.0390
Ca K $\alpha$	3.692	0.0352	0.0474
Ti K $\alpha$	4.511	0.0425	0.0573
Cr K $\alpha$	5.415	0.0721	0.0972
Mn K $\alpha$	5.899	0.0941	0.1270
Fe K $\alpha$	6.404	0.1170	0.1580
Co K $\alpha$	6.931	0.1480	0.2000
Ni K $\alpha$	7.478	0.1750	0.2360
Cu K $\alpha$	8.048	0.2204	0.2970
Zn K $\alpha$	8.619	0.2660	0.3580
Rb K $\alpha$	13.396	0.8970	1.2080
Sr K $\alpha$	14.166	1.0620	1.4310
Y K $\alpha$	14.959	1.3010	1.7530
Zr K $\alpha$	15.776	1.5070	2.0310
Ba L $\alpha$	4.466	0.0415	0.0559
Pb L $\beta$ 1	12.614	0.7760	1.0460
Pb M $\alpha$	2.346	0.0120	0.0161

注：上表以李家治等<sup>[8]</sup>提供的杭州凤凰山老虎洞南宋官窑地层出土的 6 个瓷片釉层为例(厚度为 0.5~1.5 mm)，其主要量组成(平均值)分别为 Na<sub>2</sub>O 0.393%、MgO 0.922%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.695%、SiO<sub>2</sub> 64.287%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.443%、K<sub>2</sub>O 3.993%、CaO 13.813%、TiO<sub>2</sub> 0.108%、MnO 0.267%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.033%、合计 100.004%。

其中： $C_i$ ——归一化处理后的分析元素组成的百分含量； $C'$ ——归一化处理前的分析元素组成的百分含量； $X$ ——非 XRF 测定组分的百分含量； $\Sigma$ ——所有主、次、痕量元素 XRF 测定的百分含量的加和值。

归一化处理的前提条件是：所测试样品组成的全部组分(99%以上)都要测量，或通过其他(非 XRF)分析方法测得组分的百分含量(X)，如 Li<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与烧失量等。当然，古陶瓷釉都是高温烧制而成，可以不考

虑烧失量。

4) 采用微区(斑点直径为  $\Phi 0.3$  mm)EDXRF 原位无损检测古陶瓷釉层的化学组成，应该注意测试点的清理与选择有代表性的测试点。而且，通常都应采用多点(3~5 个测试点)测量的平均值，才能代表所测釉层的真实组成。

## 4. 结论

总之，古陶瓷器件主要都是采用当地的原材料烧制而成的，不同产地，不同窑口的古陶瓷器件必然呈现出当地某些矿物元素组成的特征。以宋代瓷器为例，北宋瓷窑主要使用北方产的高岭土为制瓷原料，而南宋官窑则主要采用南方当地出产的瓷石作为烧制陶瓷原料。这就造成了不同地方窑口瓷器元素组成上的差异。通过 XRF 对古陶瓷器件胎釉的主、次及痕量元素组成进行检测和研究对比，便可在古陶瓷的断源断代研究上提供相关的依据，弥补单靠人文方面的判断。当然，XRF 原位无损检测技术和有关古陶瓷分析的“国标”或“行标”等方面，亦有待不断完善与提高。

## 项目基金

国家重大科学仪器开发专项(No.2012YQ050076)。

## 参考文献 (References)

- [1] 梁钰 (2007) X 射线荧光光谱分析基础. 科学出版社, 北京.
- [2] 苗建民 (1997) EDXRF 无损检测 青花瓷器的研究. 核技术, **9**, 538-542.
- [3] 李合, 徐巍, 李卫东, 梁国立, 苗建民 (2010) EDXRF 对故宫博物院等宋代官窑瓷器的无损分析. 故宫博物院院刊, **5**, 137-145.
- [4] 李伟东, 李家治, 罗宏杰, 杜正贤 (2009) 杭州凤凰山麓老虎洞窑出土瓷片的研究. 2009 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集, 上海科学技术文献出版社, 上海.
- [5] 段鸿莺, 梁国立, 苗建民 (2009) WDXRF 对古代建筑琉璃构件胎体主、次元素定量分析方法研究. 2009 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集, 上海科学技术文献出版社, 上海.
- [6] 段鸿莺, 梁国立, 苗建民 (2011) X 射线荧光光谱法测定古陶瓷胎釉中 37 个主、次、痕量元素. 岩矿测试, **3**, 337-342.
- [7] 李合, 丁银忠, 段鸿莺, 梁国立, 苗建民 (2008) EDXRF 无损测定琉璃构件釉的主、次量元素. 文物保护与考古科学, **4**, 36-40.
- [8] 李家治, 张志刚, 邓泽群, 陈士萍, 杜正贤, 郎旭峰 (2000) 杭州凤凰山麓老虎洞窑出土瓷片的工艺研究. 建筑材料学报, **4**, 297-304.