

古陶瓷元素成分分析技术定量方法的探讨

何文权 熊樱菲

(上海博物馆文物保护与考古科学实验室 上海 200003)

摘要: 随着古陶瓷科学技术分析研究的不断深入,不同分析技术间数据的交流和借鉴成为必然。本工作主要从技术角度分析目前国内用于古陶瓷分析研究常见的几种科学分析技术的测量偏差来源,并对测量分析中的相关问题进行了探讨。在针对古陶瓷样品不均匀性要求方面,比较了几种分析技术实验条件的选择,指出适合于古陶瓷分析测量束斑的大小为 $\phi 2-3\text{mm}$ 。结合上博实验室 ED-XRF 技术用于古陶瓷胎样品定量分析方法工作,详尽探讨了古陶瓷胎样品的原始样和粉末压片样的定量分析,指出古陶瓷中的“气孔效应”是造成两类样品不能公用标准样品的原因。

关键词: 古陶瓷;气孔效应;X 射线光谱分析技术;PIXE;ED-XRF;SRXRF

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A

近年来,随着科学技术应用研究和文物鉴赏研究两方面力量的发展和相互结合。古陶瓷的科学技术分析逐步形成热潮,其中古陶瓷的元素成分分析又是热潮中的重点之一。国内用于古陶瓷元素成分分析检测的科学手段主要有:湿化学方法、X 射线荧光光谱分析(XRF)^[1]、质子激发 X 荧光光谱分析(PIXE)^[2]、同步辐射 X 荧光分析(SRXRF)^[3]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]等。其中 XRF、PIXE、SRXRF 三种核分析技术可以在不消耗样品的情况下完成分析测试,在国内它们的使用最为普遍,现今所进行的相关古陶瓷研究也最多。随着古陶瓷研究工作的不断深入以及各科研单位相互合作的不断加强,在通过对古陶瓷元素成分数据进行对比判别时,既要考虑古陶瓷元素成分数据测量的稳定性,更要考虑不同分析技术数据间的相互引用和检验^[5]。本文介绍通过对这三种核分析技术方法的相关机理及发展进行的技术对比,探讨各分析技术的测量误差来源。结合古陶瓷胎体元素组成特点,讨论针对古陶瓷不均匀性问题如何选择分析束斑的大小。给出了 QuanX 型能量色散 X 荧光光谱仪对古陶瓷胎样品的两种定量分析方法,并讨论相关定量分析问题。指出古陶瓷中的“气孔效应”是造成古陶瓷胎样品原始样和粉末压片样两类样品不能公用标准样品的原因之一。

1 几种常见 X 射线光谱分析技术的测量误差来源

1.1 分析技术原理对比

三种核分析技术的定量分析原理不尽相同,但也有很大的相似之处。以下以 PIXE 原理为例进行说明:质子束轰击样品时,质子穿越样品表面进入内部,不断与样品原子发生碰撞,能量不断损失,直至停留在样品内部;同时在碰撞中不断激发样品原子的内壳层电子而产生特征 X 射线。所产生的靶原子特征 X 射线,穿越样品表面而被探测器收集。当被质子束激发产生的 X 射线能量大于样品中其它元素的吸收限时,同样可再次激发它们的特征 X 射线,这便是二次荧光增强效应。所有产生的特征 X 射线透射出样品表面被 Si(Li)探测器所收集后得到 PIXE 谱,解谱可得各元素峰面积记数,再用 PIXE 计算程序得到其百分含量^[6]。

这类分析技术通常可以用三个过程来表征:激发源生成、激发、收集信号三个过程。三个过程中的众多物理参数一起决定了最终的分析精度。

1.2 测量误差来源

对各分析技术的测量精度直接评判是一个相当困难的工作。首先各分析技术拥有繁多的定量分析方法,其次不同类别的样品的分析精度不尽相同,再

有就是荧光光谱类分析技术里谱图中各元素的分析精度也不尽相同。先以定量分析方法相对较少的 PIXE 分析技术为例进行说明, PIXE 定量分析方法主要有: 直接计算方法、内标法、外标法、迭代法等, 其中后两种方法又可细分为好几种定量计算方法^[7]。在实际应用中, 有时又会采用两种定量方法相结合的方法, 所以泛泛而论的话, 是完全没有可比性的。在此, 我们只就各分析技术在古陶瓷研究中最具使用价值的且不消耗样品的定量分析方法进行简单比较, 重点在于探讨测量中误差的主要来源。

首先来看分析技术直接计算方法的精度, 所谓直接计算方法就是将基本公式中的各系数全部准确给出, 代入公式直接计算而得到结果。在 XRF 类方法中通常称为基本参数法, 而在 PIXE 分析技术中通

常称为直接计算方法。本来, 分析技术的测量精度将主要决定于公式中所采用的各物理参数的误差, 而在这方面各分析技术有着很多相同的物理参数, 甚至是相同的物理参数模型。表 1 列出了几种常见 X 射线光谱分析技术计算中涉及物理参数一览表。对于计算中涉及的不少物理参数, 如质量吸收系数、荧光产额、分支比、探测器效率等为各分析技术所共需。虽然各物理参数的计算方法有很多, 如质量吸收系数就先后有 Stom E 和 Israel H I, Veigle J, Mayer J W 和 Rimini E 等许多方法, 后来逐渐为 Leroux 和 Thinh 的半经验方法所替代, 并且为各分析技术所广为采用。综合各物理参数模型的计算误差, 可以得知各分析技术的纯理论计算误差大约都在 3%~5% 左右^[8]。

表 1 几种常见 X 射线光谱分析技术计算涉及物理参数一览表

Table 1 The parameters involved in quantitative calculation by X-ray analysis techniques

分析过程	相应部件或参数	分析技术			
		XRF		SRXRF	PIXE
		WD-XRF	ED-XRF		
I. 激发源产生过程	激发源	X 射线 X 射线管	X 射线 X 射线管	X 射线 电子同步辐射光源	高能质子 加速器
	常见束斑	直径 15 - 35mm	直径 1 - 7mm	(10 - 20) μ m \times (20 - 100) μ m	1 - 2mm
	计算涉及的物理参数	源强及 X 射线能谱分布、入射角、质量吸收系数	源强及 X 射线能谱分布、入射角、质量吸收系数	源强及 X 射线能谱分布、X 光入射角、质量吸收系数	源强、入射角、质子阻止本领
II. 样品内激发过程	X 射线产生截面的构成	光子电离截面、荧光产额、分支比	光子电离截面、荧光产额、分支比	光子电离截面、荧光产额、分支比	质子电离截面、荧光产额、分支比
	特殊效应	基体效应	基体效应	基体效应	二次荧光等
	探测器	分光晶体 + 正比计数器	Si(Li) 探测器或 Ge 探测器	Si(Li) 探测器或 Ge 探测器	Si(Li) 探测器或 Ge 探测器
III. 信号探测过程	图谱	不需解谱	需解谱	需解谱	需解谱
	计算涉及的物理参数	出射角、探测器效率	出射角、探测器效率	出射角、探测器效率	出射角、探测器效率

在各分析技术中, 实际的测量精度往往要好得多, 主要是因为各分析技术很少采用单纯的理论公式分析计算结果。XRF(无论是 WD-XRF 还是 ED-XRF)技术因为有巨大的商业市场, 在定量分析方面更加成熟和完善, 不仅定量分析方法众多, 而且在测量分析的各环节都积累了丰富的经验。在定量分析方法方面, XRF 技术中一直采用各种校正曲线来进行定量分析, 严格意义上来说, 校正曲线方法是一种多标样的外标法。而且在标样的选择方面, 都比较坚持采用化学组分相似样品的原则, 对于某些样品甚至采用熔融法对样品经过一定处理再进行测量。

这样测量精度就不完全是理论计算误差了, 如 WD-XRF 技术即便不采用熔融法, 也可以很容易达到 1% 以下的测量误差。

在几种分析技术中, WD-XRF 技术的测量精度是最好的, 主要是因为它采用分光晶体对出射 X 射线信号进行取向收集, 可以很好地消除本底以及各元素特征峰的重叠, 从而大大提高分析精度。当然相比较而言, 它对分析样品的尺寸等要求也是最苛刻的。PIXE、ED-XRF、SRXRF 在探测器方面是一样的, 一般都采用 Si(Li) 探测器, 这样得到的信号都是以射线能量为横坐标的能谱图。在 X 射线光谱分

析技术中, 测量精度一般与时间大小有关, 测量时间越长, 能谱图上的统计涨落就越小, 从而误差就越小。与测量时间无关的是本底和峰重叠, 对于一定类型的样品, 能谱图的本底是相似并且是有一定大小的。而 Si(Li)探测器的分辨率一般多在 150eV 左右, 必然会造成某些元素 $K\beta$ 峰和另外一些元素 $K\alpha$ 峰的重叠。由于各厂家生产的仪器不尽相同, 而且分析人员采用的分析条件也不完全相同, 这方面的测量误差难以单独给出, 可以肯定的是这方面的测量误差是上述三种分析技术本质上的误差来源, 不能用测量方法的改进来消除。

长期以来, PIXE 和 SRXRF 技术作为研究型分析技术在国内的科学研究中发挥重要作用。在古陶瓷研究方面, 由于可以采用外束技术, 所分析样品的大小和形状就不受任何限制, 因此同样有着不可或缺的重要作用。稍稍需要注意的是在定量分析计算方法上, 这两种分析技术目前所采用的定量分析软件只可以作单标样校正计算, 所以理论计算的本征误差将很难消除; 其次, 当采用外束技术时会有个别元素的定量信息损失, 对数据处理工作提出了较高要求。正因为是研究型分析技术, 在实验技术上, PIXE 和 SRXRF 要特别注意源强和出射角等经常调节变化的参数的稳定性, 才能更好地保证测量的准确性。此外, 无论何种分析技术, 分析结果的准确性与仪器使用者的操作水平和分析能力有关。

2 古陶瓷胎元素成分的均匀性

虽然陶器及瓷器的胎在制作上经过了一定的工序, 如原料筛选、淘洗、粉碎等, 但仍难以保证样品元

素成分的均匀性满足任意实验条件下分析的需要。原料粉碎和混合的程度以及烧成温度等因素都会导致样品存在一定的不均匀性, 选择大小合适的分析束斑会有效消除样品中元素不均匀性带来的测量结果的波动。一般说来, 越是年代久远的陶器, 制作也相对越粗糙, 因而均匀性也就越差; 而带有官窑性质的古陶瓷样品要比民窑性质的古陶瓷样品具有更好的元素成分均匀性。早期的陶器中长石和石英颗粒粉碎得不够, 有不少颗粒直径可以达到 1 - 2mm 左右; 瓷器胎的情况稍好, 但也有不少胎样品中含有的直径达 0.5mm 左右颗粒。本来同步辐射光具有极佳的方向性, 在某些样品分析上具有难以替代的优势, 但在古陶瓷常规分析中, 由于古陶瓷样品中元素含量存在一定的不均匀性, 实验中应特别关注分析束斑的大小。在均匀性考察中, 人们经常采用 C_{\max}/C_{\min} 比值 (同一样品不同位置分析值中的最大值和最小值的比值) 来表征均匀性好坏。在利用 SRXRF 对洪州窑胎样品分析研究中^[9], 研究者用 $10\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 大小的束斑进行 10 个随机点的分析, 主要元素的 C_{\max}/C_{\min} 比值为: K, 4.86; Ca, 7.42; Ti, 3.03; Mn, 2.87; Fe, 2.13; Zn, 2.01; Rb, 1.60; Sr, 2.16; Zr, 6.93。这样的均匀性太差, 将定点分析改为在 4 个 $100\mu\text{m}\times 5000\mu\text{m}$ 范围扫描时, 相应的 C_{\max}/C_{\min} 比值为: K, 1.53; Ca, 1.70; Ti, 1.43; Mn, 1.43; Fe, 1.18; Zn, 1.27; Rb, 1.25; Sr, 1.18; Zr, 1.20。均匀性也不是很理想。

我们曾用 PIXE 分析技术对姜寨出土的仰韶文化陶器以及景德镇官窑青花瓷胎进行均匀性分析, 所用束斑大小为 $\phi 1.5\text{mm}$, 所得 C_{\max}/C_{\min} 比值如表 2 所示。

表 2 束斑为 $\phi 1.5\text{mm}$ 的 PIXE 分析方法得到 C_{\max}/C_{\min} 比值
Table 2 The ratio of C_{\max}/C_{\min} by PIXE analysis using $\phi 1.5\text{mm}$ beam

样品号	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr
陶 1	1.07	1.04	1.34	1.30	1.16	1.40	1.22	7.22	1.55	1.41	1.48
陶 2	1.12	1.06	1.05	1.82	1.17	1.89	1.80	1.75	1.18	2.20	2.38
陶 3	1.07	1.09	1.15	1.50	1.08	1.27	1.15	1.50	1.36	1.08	1.10
瓷 1	1.05	1.03	1.03	1.04	1.06	1.21	1.05	1.14	1.09	1.11	1.36
瓷 2	1.05	1.02	1.07	1.15	1.09	1.18	1.06	1.09	1.12	1.20	1.12
瓷 3	1.06	1.03	1.04	1.05	1.08	1.20	1.03	1.21	1.06	1.09	1.15
瓷 4	1.04	1.02	1.05	1.04	1.10	1.31	1.07	1.16	1.17	1.15	1.18

由表 2 可以看出, 早期的陶器制作比较粗糙, 胎体的元素成分均匀性较差, 但对于含量稍高的大多数元素, 直径为 1.5mm 束斑分析得出的含量变化基本在 10% - 20% 之内。而官窑瓷器胎的情况则好得多, 高含量元素含量变化基本在 10% 以内, 微量元素变化虽稍大, 但还是比较稳定的。

在上海博物馆实验室的 EDXRF 分析技术中, 一般采用直径为 3mm 的 X 射线, 表 3 给出了几个典型的唐、宋、元三朝瓷器胎的均匀性分析结果, 与表 2 相比可以看出束斑直径虽然变大一倍, 但 C_{\max}/C_{\min} 比值改善不明显。即便采用更大束斑, 结果也存在一定的分散性。最重要的是, 这样的分散性变化已远小于不

同样品个体间的分散性变化,所以在实际工作中我们不采用更大的束斑进行分析测试。通过大量的分析结

果表明,使用这样大小的分析束斑时,对于大多数的古陶瓷胎样品来说,不会对结果的分析产生明显的影响。

表 3 束斑为 $\phi 3\text{mm}$ 的 ED-XRF 分析方法得到 $C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$ 比值

Table 3 The ratio of $C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$ by ED-XRF analysis using $\phi 3\text{mm}$ beam

样品号	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Zr
枢府瓷胎	1.04	1.02	1.15	1.36	1.43	1.29	1.17	1.38	1.05	1.31	1.17
唐三彩胎	1.01	1.01	1.11	1.31	1.05	< 0.01%	1.40	1.51	1.05	1.35	1.20
龙泉青瓷胎	1.04	1.02	1.07	0.05%-0.10%	1.12	0.02%-0.04%	1.17	1.62	1.32	13×10^{-6} - 31×10^{-6}	1.32

注:当 Ca、Mn 等元素含量较少时,由于绝对值较小以及统计涨落误差影响明显等原因,在表中只给出含量变化范围。

综合 PIXE 和 EDXRF 关于不均匀性测试的结果,我们认为直径在 2 - 3mm 左右的分析束斑比较适合于古陶瓷分析研究的需要。至于陶瓷表面弯曲所带来的影响及相关的定量分析方法,不在本文讨论范围,可采用谱预处理方法予以解决^[10]。

3 EDXRF 技术对古陶瓷胎样的定量分析方法

尽管这几种分析技术有着很多的相似之处,但由于硬件差异、使用规模、历史渊源等各种原因导致了它们在定量分析方法建立上存在很大不同。定量分析方法建立工作一般主要由三部分组成:实验条件、解谱、标样和定量计算。实验条件经过一番简单摸索之后,一般均可找到适合于各自的实验参数,在此不做讨论。除 WD-XRF 无须解谱外,其它三种方法的解谱工作都相当重要。解谱主要由各软件自动完成,但也需要经过一番仔细摸索,方能找到合适的参数。早期的 ED-XRF 技术一般只采用粗面积和净面积等简单的解谱方法。如今一般都可根据标准元素谱进行拟合分解,精度自然大大提高。另一方面,PIXE 和 SRXRF 技术在早期多采用 AXIL 软件解谱,当时 AXIL 软件的解谱主要集中在本底扣除,好一点的也不过用多项式拟合出变化本底,再进行峰值计算;现在本底扣除工作可以有“塌陷法”、“傅立叶变化法”等多种复杂计算方法,解谱中还仔细考虑了各类不同 Si(Li)探测器的细微差异等。现在的计算软件更加完善,如 PIXE 技术现在采用的 GUPIX 等软件可以将解谱和计算合并完成,并且调节参数比较方便,只是要对程序的内部运行有更多了解方能真正发挥程序的功效。

标样的选择一直是各类分析技术定量分析方法建立中最为重要的问题,选择合适标样工作与选择计算方法紧密相关。PIXE 和 SRXRF 技术中不提供多标样的校正曲线法,标样的作用更像是 XRF 方法中的校验标样。以下介绍我们采用 EDXRF 技术分析古陶瓷样品的定量分析方法。

X 射线光谱分析技术中标样选择的基本准则是

要选择与分析样品相近的样品作为标样,不仅要尽可能选择相近的化学元素组成,还要尽可能选择相近的物质结构。目前市场上尚没有合适的古陶瓷分析用标样,将样品粉碎压片制样分析时,一般采用地质部地球化学标准参考样研究组的 GSD、GSS、GSR 系列标样。由于这些标样的化学组成变化范围比较大,只有很好地处理方法建立中的各类参数,方可得到相对满意的定标结果。

选用 GSD10、GSD11、GSD12、GSS1、GSS2、GSS5、GSS7、GSS8、GSR2、GSR3、GSR4、GSR5 共 12 个样品作为标样,采用 QuanX 型能谱仪所带“强度校正”法建立定标曲线^[11],再将谱图回代计算出测量值,相关结果比较如表 4 所示。

这一套标样的特点是化学组成变化特别大: Al_2O_3 含量 2.84% - 29.26%, SiO_2 含量 32.69% - 88.89%, K_2O 含量 0.13% - 4.16%, CaO 含量 0.1% - 8.81%, Fe_2O_3 含量 3.52% - 18.76%。这些变化值基本可以包含中国古陶瓷中各类陶器和瓷器胎的化学组成。从表 3 可以看出,对于含量相对较大的 Al_2O_3 、 SiO_2 来说,分析偏差一般在 3% 以内。对于 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO 来说,分析偏差一般在 5% 以内。如果含量较低时,相对偏差会大些,如 MnO 含量在 0.04% 以下时,相对偏差就大得多,但此时绝对偏差则不算太大。偏差较大的是 Na_2O 和 MgO ,含量在 0.7% 以内时,一般难以准确测量。这主要是因为实验中所采用的是电致冷 Si(Li)探测器,它对于此两元素的灵敏度相对差些;另外高含量 Al 和 Si 的低端散射本底较高,也对它们的测量造成了较大的影响。这样的分析精度与 WD-XRF 相比要差了不少,但考虑到标样的含量范围较大,如采用更多标样进行细致分类建立不同含量段的定标曲线,则精度会相应提高。然而最为重要的是,在已经进行的古陶瓷研究中发现,同一窑口同一时期的产品在化学组成上的分散性一般都明显大于上述的分析精度,也就是说这样的分析精度完全能满足古陶瓷分析研究的需要。

表 4 EDXRF 分析技术对标样的测量值与标准值的比较

Table 4 The accuracy of EDXRF analysis on pressed ceramic body piece

样 品		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
GSD10	标准值	0.04	0.12	2.84	88.89	0.13	0.70	0.21	0.13	3.86
	测量值	0.19	0.16	2.64	89.99	0.12	0.79	0.28	0.14	4.13
GSD11	标准值	0.46	0.62	10.37	76.25	3.28	0.47	0.35	0.32	4.39
	测量值	0.71	0.79	10.07	76.18	3.17	0.50	0.39	0.31	4.33
GSD12	标准值	0.44	0.47	9.30	77.29	2.91	1.16	0.25	0.18	4.88
	测量值	0.68	0.63	9.35	77.34	2.87	1.01	0.29	0.20	4.72
GSS1	标准值	1.66	1.81	14.18	62.60	2.59	1.72	0.81	0.23	5.19
	测量值	1.41	1.93	14.84	63.55	2.66	1.72	0.79	0.25	6.09
GSS2	标准值	1.62	1.04	10.31	73.35	2.54	2.36	0.45	0.07	3.52
	测量值	1.38	1.27	10.93	71.73	2.68	2.41	0.47	0.06	3.39
GSS5	标准值	0.12	0.61	21.58	52.57	1.50	0.10	1.05	0.18	12.62
	测量值	0.26	0.40	22.40	50.08	1.51	0.10	1.09	0.15	13.73
GSS8	标准值	1.72	2.38	11.92	58.61	2.42	8.27	0.63	0.08	4.48
	测量值	1.41	3.34	12.08	57.61	2.39	8.58	0.59	0.077	4.14
GSR2	标准值	3.86	1.72	16.17	60.62	1.89	5.20	0.52	0.08	4.90
	测量值	4.07	2.29	14.95	61.20	1.80	5.20	0.55	0.09	4.76
GSR3	标准值	3.38	7.77	13.83	44.64	2.32	8.81	2.36	0.17	13.40
	测量值	3.03	6.43	13.83	45.74	2.34	8.49	1.84	0.14	11.11
GSS7	标准值	0.074	0.26	29.26	32.69	0.20	0.16	3.36	0.23	18.76
	测量值	0.09	0.15	29.05	32.81	0.19	0.15	3.59	0.24	18.69
GSR5	标准值	0.35	2.01	18.82	59.23	4.16	0.60	0.66	0.02	7.60
	测量值	0.48	2.94	18.26	61.53	4.18	0.62	0.69	0	8.57
GSR4	标准值	0.35	2.01	18.82	59.23	4.16	0.60	0.66	0.02	7.60
	测量值	0.48	2.94	18.26	61.53	4.18	0.62	0.69	0	8.57

在古陶瓷分析研究时,很多情况下都是对样品的胎体直接进行检测分析。首先选择打磨好的胎体表面,再经过一定的清洁处理,就可以对胎表面直接进行测量分析了。需要注意的是此时的标样一般不能采用压片样品作为标样,在下面的讨论中将详细对此进行阐述。经过大量测量分析工作后,我们选择经过

其它成熟方法如湿化学分析、WD-XRF 测量的样品作为分析标样,经过一定的筛选,选用 12 个胎标样,采用类似的强度校正法建立相关定标曲线。在此不再列出标样的测量值与推荐值的比较,改用其它已知推荐值的待测样品进行测量比较,为节省篇幅起见,只列出 4 个比较样品的对比值(见表 5)。

表 5 EDXRF 分析技术对古陶瓷胎原始样的分析精度

Table 5 The accuracy of EDXRF analysis on ancient ceramic body

样品号		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
63	推荐值	0.27	0.67	24.15	69.32	2.28	0.34	1.22	0.002	1.62
	测量值	0.02	0.23	24.28	69.94	2.32	0.33	1.19	0.01	1.69
58	推荐值	0.18	0.55	27.47	63.32	3.72	0.29	0.71	0.03	3.85
	测量值	0.12	0.40	27.61	63.58	3.58	0.28	0.67	0.04	3.72
I4	推荐值	3.48	0.60	38.20	51.50	2.00	1.42	1.41	0.01	0.46
	测量值	3.44	0.48	38.80	52.16	1.94	1.44	1.29	0.02	0.42
C1	推荐值	0.10	0.50	26.10	65.60	2.04	1.10	1.40	0.01	3.90
	测量值	0.18	0.55	26.63	64.61	1.93	1.18	1.31	0.01	3.60

其它胎样品的数据比较对比情况与上述 4 个样品测量精度相仿, 总体测量精度与压片样品的相关结论类似, 而且该精度也完全可以满足古陶瓷分析研究的需要。

4 分析讨论

(1) 通过对几种 X 射线光谱分析技术原理等多方面的剖析, 分析了此类分析技术的可能技术误差来源。指出利用单标样校正时, 定量计算中参数模型的误差并不能很好地消除; 解谱和实验条件参数的精确测定是分析技术定量计算中不可忽视的重要误差来源; 在使用外束技术时, 由于缺少几个元素的测定, 在定量计算的数据预处理上要特别予以注意。此外, 测量数据的精确与否, 与分析设备情况有关, 同时还与使用者操作仪器的水平有关。

(2) 在 X 射线光谱分析技术中, 一般有两种方法来避开样品不均匀性带来的偏差, 一是通过测量多个样品位置点, 再求其平均值来完成; 二是通过增加束斑面积来避开样品的不均匀性。由于谱图中信号的测量精度与测量时间有关, 在实际测量中不可能对样品进行很多个点的测量, 即便勉强进行多个点测量, 如果测量时间太短造成谱图中信号峰的涨落太大, 反而会大大影响测量的精度。通过前文中不同束斑测量结果的比较可以看出, 直径在 2 - 3mm 左右的束斑是比较适合于古陶瓷分析测量工作需要的。而且这尺寸在本质上也更合理, 正好包含了一定数量的古陶瓷微观结构上的差异变化, 如石英、长石颗粒以及气孔缺陷等等。更为重要的是, 直径在 2 - 3mm 左右的束斑的 PIXE 和 ED - XRF 分析结果表明, 不同样品位置点间的结果分散性已远大于不同样品个体间的结果分散性, 所以对于某窑口瓷器的分析测试, 我们主张更多地去分析测试样品, 而不是对单个样品进行多次测试。当然对于某些原料加工(粉碎、混合、烧结等)存在明显缺陷的早期陶器样品来说, 增加不同位置测试点数是完全有必要的, 但此时化学组成的分析可能就远比不上显微结构等分析手段来得有效。

(3) 给出了 QuanX 型能谱仪用于古陶瓷研究时

的测量精度, 指出此种精度完全能满足古陶瓷分析研究的需要。因此在分析古陶瓷胎样时, 既可制成压片样品(由于束斑直径在 3mm 左右, 可以用零点几克的粉末状胎样就可制成直径 6 - 7mm 的压片样品, 从而完成测量分析工作), 也可对胎样品进行一定的打磨、清洗后直接测量分析。在此特别指出压片样品与胎样不能采用同样的标样和定标曲线, 在技术上有着深层次的必然原由。

在 X 射线光谱分析技术中, 一般都有一个类似于分析灵敏深度的概念(不同计算方法在定义上有细微差异), 所谓分析灵敏深度是指在该深度内的样品区域主要贡献了某个元素的信号, 由于各元素的分析灵敏深度不同, 也就造成了各元素信号来自不同深度的样品区域。当样品的结构有差异, 即便化学组成相同, 分析测量的结果也会不尽相同。这就需要建立针对不同结构样品的定标曲线。

图 1 为 PIXE 和 XRF 技术的元素分析灵敏深度示意图, PIXE 的数据采用文献[12]的 PKG 定量分析程序得出, 而 XRF 的数据主要利用国际流行的 XCOM 程序进行质量衰减系数计算得出。从图 1 可以看出, 无论是 PIXE 还是 XRF 技术, 都有一个共同点, 轻元素的分析灵敏深度要小些, 重元素的分析灵敏深度则大些。古陶瓷胎样品中往往含有一定的气孔, 如图 2 所示, 虽然气孔内的阴影部分对探测器是开放的, 但由于激发轻元素灵敏的软 X 光被遮挡部分的胎所吸收, 难以产生足够的轻元素信号。而激发重元素灵敏的硬 X 光被遮挡部分胎吸收不强, 仍可充分激发重元素。

这样就造成了轻元素的信号与重元素信号衰减幅度的不同, 具体说就是压片样品的轻元素强度要明显高于原始胎样品的强度, 而重元素强度变化则不明显, 从而造成了相对强度的变化。气孔开口反向亦然。笔者尚没有看到过有关这种效应的相关报道, 姑且称之为“气孔效应”。压片制作的压力条件和胎样品结构状态的不同, 这种变化的程度也不完全相同。根据一般常规的压片制作和胎样品情况, 经初步测定, 对于 Si 元素信号, 这种变化可达百分之十几。如此大的差异, 很难不加区别地用同一套标样来进行测定。

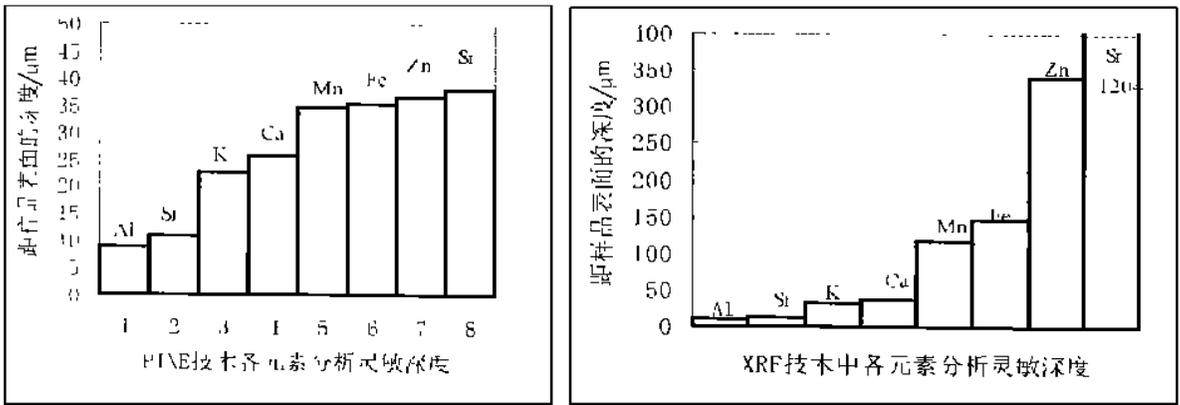


图 1 PIXE 和 XRF 技术的元素分析灵敏深度

Fig. 1 The effective analysis depth of some elements by PIXE and XRF

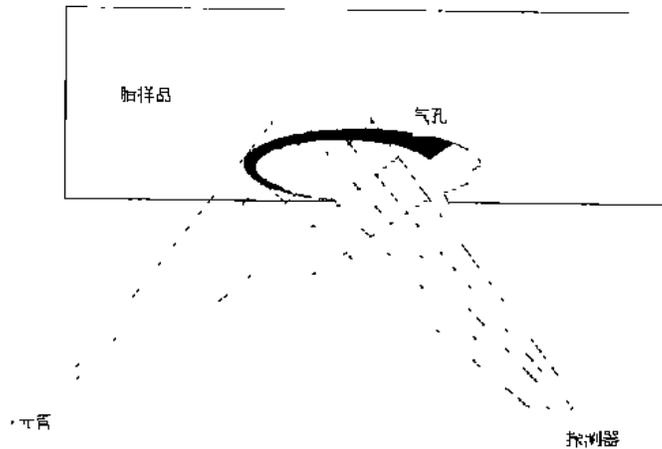


图 2 古陶瓷胎原始样品“气孔效应”示意图

Fig. 2 The sketch of “pore effect” emerges on ancient ceramic body

参考文献:

[1] 李家治等著. 中国古陶瓷科学技术成就 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1985.
 LI Jia-zhi *et al.* The achievements of Chinese ancient ceramic scientific technology [M]. Shanghai: Shanghai Scientific Technology Press, 1985.

[2] CHENG Huan-sheng HE Wen-quan, TANG Jia-yong *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 1996, **118**: 377 - 381.

[3] 范东宇, 冯松林, 冯向前等. 越窑青瓷中元素谱的 SRXRF 研究与主因子分析 [A]. ‘02 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集 [C]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002. 136 - 140.
 FAN Dong-yu, FENG Song-lin, FENG Xiang-qian *et al.* Study of elements in Yue kiln ancient celadon by SRXRF and factor analysis [A]. In: ISAC’02 [C]. Shanghai: Scientific Technology and Literature Press, 2002. 136 - 140.

[4] 李宝平, 赵建新, Kenneth D. Collerson. 磁州窑瓷胎微量元素 ICP-MS 分析 [A]. ‘02 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集 [C]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002. 162 - 172.

element analysis of ancient porcelain bodies from Cizhou kiln, north China [A]. In: ISAC’02 [C]. Shanghai: Shanghai Scientific Technology and Literature Press, 2002. 162 - 172.

[5] 何文权. 杭州万松岭老虎洞青瓷的胎釉成分分析研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2000, **12**(1): 27 - 33.
 HE Wen-quan. The composition analysis of celadon unearthed from laohudong in Hangzhou [J]. Sci Conserv Archaeol, 2000, **12**(1): 27 - 33.

[6] Campbell J. L., Wang J. X., Maxwell J. A., *et al.* Quantitative PIXE Analysis [J]. Nucl Instr Meth, 1989, **B43**: 539 - 545.

[7] 何文权. 离子束分析与科技考古 [D]. 复旦大学博士论文, 1997.
 HE Wen-quan. Ion beam analysis and archaeometry [D]. Fudan University: Ph. D thesis, 1997.

[8] Malmquist KG. Comparison of PIXE and XRF [J]. Nucl Instr Meth, 1986, **B14**: 86 - 93.

[9] 冯向前, 冯松林, 雷勇等. 用 SRXRF 及多元统计分析研究江西洪州窑古瓷元素谱的年代变化特征 [A]. ‘02 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集 [C]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002. 86 - 91.

- mental spectrum of Hongzhou kiln porcelain and its variation with ages by SRXRF and multivariate statistical analysis[A]. In: ISAC' 02[C], Shanghai: Shanghai Scientific Technology and Literature Press, 2002. 86-91.
- [10] 何文权, 熊樱菲. 表面弯曲的古陶瓷样品 X 射线荧光无损定量分析[J]. 核技术 2002, 25(6): 581-586.
HE Wen-quan, XIONG Ying-fei. The quantitative analysis of ancient porcelain with curve surface by XRF(J). Nucl Tech, 2002, 25(6): 581-586.
- [11] SPECTRACE Instruments. Software manual of QUANX, Spectrace instruments 1997.
- [12] 何文权, 承焕生, 杨福家. PIXE 厚靶程序 PKG[J]. 复旦学报(自然科学版), 1998, 37(1): 19-24.
HE Wen-quan, CHENG Huan-sheng, YANG Fu-jia. PKG program for PIXE quantitative analysis[J]. [J] Fudan Univ(Sci Technol), 1998, 37(1): 19-24.

Quantitative analysis of ancient ceramic by X-ray spectroscopy techniques

HE Wen-quan XIONG Ying-fei

(The Research Laboratory for Conservation and Archaeology, Shanghai Museum, Shanghai 200003)

Abstract: With the development of scientific analysis techniques on ancient ceramics, the exchange and citation of the data obtained by different scientific analysis techniques, such as PIXE, ED-XRF, and SR-XRF, become more practical. In this paper, the data error sources of several scientific techniques frequently used in ancient ceramic studies in China are discussed, and some related parameter models among those techniques are compared. After checking the results by using different scientific techniques with respect to relative beam size, the proper size of the beam spot is proposed as about $\phi 2-3\text{mm}$. The effect of "pore in body" is proposed to be the cause that the polished body sample and the pressed sample should be analyzed separately. The quantitative analysis methods for both kinds of samples are given, based on the quantitative ED-XRF analysis established in the laboratory of Shanghai Museum.

Key words: Ancient ceramic, The effect of "pore in body", X-ray spectroscopy, PIXE, ED-XRF, SRXRF

· 通讯 ·

关于增辟“文摘栏”的启事

为了向广大读者、文保及科技考古工作者介绍国际上在文保和科技考古方面的新技术、新方法、新概念、新的应用领域,编辑部决定从 2003 年第 3 期开始,增设“文摘栏”。通过该栏目的开设,以求对我国的文保和科技考古事业有所裨益。

《文物保护与考古科学》编辑部