

古陶瓷完整器元素成分无损分析的实现* (二)

——设备改建和定量分析方法

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 200231)

摘要 为了真正实现古陶瓷完整器的元素成分无损分析,就要建造能容纳常规大小古陶瓷样品的真空靶室,以及建立弯曲表面古陶瓷的定量分析方法。本文报道了本实验室 QuanX 型能谱仪真空靶室改造的整体设计和加工,以及针对弯曲表面古陶瓷样品定量分析的处理方法。大量的测量工作表明所改装的能谱仪完全适应古陶瓷完整器的元素成分无损分析的需要,同时证明古陶瓷样品在较低真空条件下的测量分析是完全无损的;所提出表面弯曲古陶瓷的定量分析处理方法具有简便易行,精确度较高的特点。

关键词 无损分析,古陶瓷,靶室,X 荧光分析

中图分类号 G264, K876.3, O657.34 **文献标识码** A

近年来,古陶瓷的科学分析研究有了较快发展,出现了许多令人瞩目的成果^[1]。不少研究工作提示,建立完整的古陶瓷数据库将不仅有助于进一步推动相关古陶瓷研究,也会对古陶瓷的断源、断代等工作起到积极的推动作用。国内外的一些研究单位也陆续展开这方面的研究工作^[2],但建立有关的古陶瓷数据库不仅需要大量的系统的样品,而且还要在将来直接地对待定样品进行分析测试。然而长期以来,并没有现成的适合于古陶瓷完整器的无损定量分析仪器及方法。为此,搭建相关的仪器设备,完善弯曲表面古陶瓷样品定量分析方法,是古陶瓷数据库建立工作的先决条件。

本工作难点在于,进口仪器的改装联接工作有较大风险;而在 X 荧光分析法(XRF)中,针对弯曲表面古陶瓷样品的无损定量分析方法尚没有完全建立。

1 设备改建

1.1 靶室设计

大样品靶室的总体设计构想是,既满足古陶瓷数据库建立工作的需要,又保证改建工作的

* 国家文物局文物科研项目,编号:200011

顺利进行,此外,要添加必要的辅助手段,以丰富和完善测试手段的细节。

尽管 QuanX 能谱仪的靶室只有 $40\text{cm} \times 30\text{cm} \times 7\text{cm}$,但该仪器具有比较好的外在结构参数,特别是在厂家因我们的要求做了稍许的改动后,该仪器可以比较方便地完成非真空状态下超大样品的分析测试,卸下仪器固有靶室盖后的仪器主体与样品放置示意图如图 1 所示。

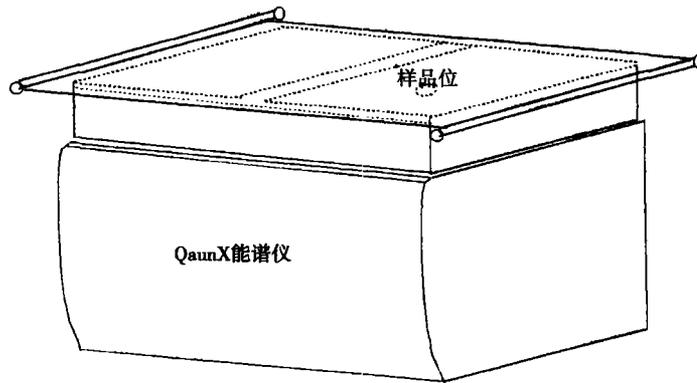


图 1 非真空条件下样品放置测量示意图

Fig.1 The sketch map of spectrometer used in air beam condition

由于将靶室盖卸下后,整个仪器表面为一 $45\text{cm} \times 70\text{cm}$ 的大平台,可以非常方便地完成陶瓷、书画、青铜等各类文物的分析测试,由于我们的改动设计方案比较合理,该仪器生产厂家特地将所改动仪器定为标准型号产品。

但仅可以进行非真空条件下测量是不够的,因为非真空条件下有两个元素 Na、Mg 不能完成测量,而它们在陶瓷样品的组成中又起到比较重要的作用,所以具有真空条件的大样品室相当重要。如前面设计构想中所提的,靶室的设计不能只考虑体积,首先让我们来看看靶室重量随靶室体积的关系示意图(见图 2)。

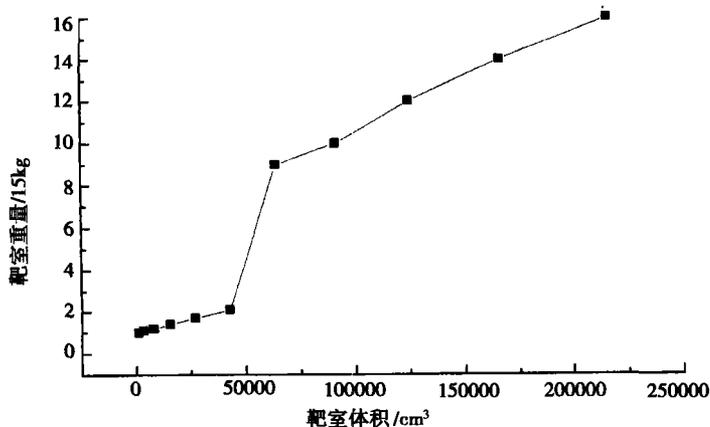


图 2 靶室设计重量随靶室体积变化关系示意图

Fig.2 The sketch map of the relationship between weight and volume of the Chamber

图 2 中,在 $40\text{cm} \times 40\text{cm} \times 40\text{cm}$ 左右出现一个跳跃点,是因为大于此体积的真空靶室为保障其在大气压下不变形,应使用金属加强筋,因此重量也随之跳跃性增加。加工难度更是跃变,风险度急剧加大,加工资金、加工周期都会相应增加。此外,还要考虑整个仪器的支撑以及抽气时间、样品放置等问题。

而对陶瓷样品来说,尺寸在 $20-30\text{cm}$ 及以下的居多,我们将国家公布的国内陶瓷类文物拍卖价格表中自康熙至道光朝的陶瓷文物做了个简单统计,体积在 $40\text{cm} \times 30\text{cm} \times 35\text{cm}$ 以下的陶瓷样品种类约占总种类数的 81% 以上,我们知道,每一个品种,大件器的生产数量又要比小件器的生产数量少,所以在数量上估计,体积在 $40\text{cm} \times 30\text{cm} \times 35\text{cm}$ 以下的陶瓷样品要占总数的 90% 以上^[3]。

综合各方面因素的考虑,我们决定先行加工一个体积在 $40\text{cm} \times 30\text{cm} \times 37\text{cm}$ 的大样品室,以建立数据库为前期工作,即保证工作正常进行,又大大降低技术风险,以确保整个项目研究的正常进行。值得注意的是,在数据库建立和高仿品检测工作完成后,若发现得以判别的各特征元素中不包含 Na、Mg 两元素,则在将来的测试中,只需对超大样品进行非真空条件下的测试即可(目前已可做到,只需将靶室卸下,仪器四周用铅板屏蔽以保证人体安全),而不必冒大风险再加工更大体积的真空条件样品靶室。

1.2 靶室改建工作

为保证测量分析工作的顺利进行,还设计了相关辅助功能:a 安装摄像头以观察测量点;b 加装样品位置移动杆,可完成某些样品所需的线扫描测量;c 增开观察窗,既可观察,又可在放置珍贵样品时保障安全。相关功能部件如图 3、图 4、图 5 所示。

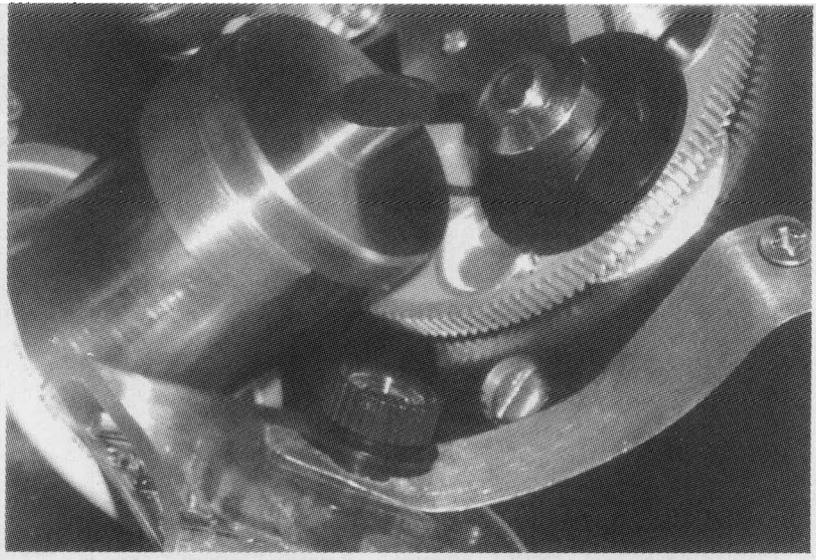


图 3 摄像头安装图

Fig.3 The sketch map of installation of small camera

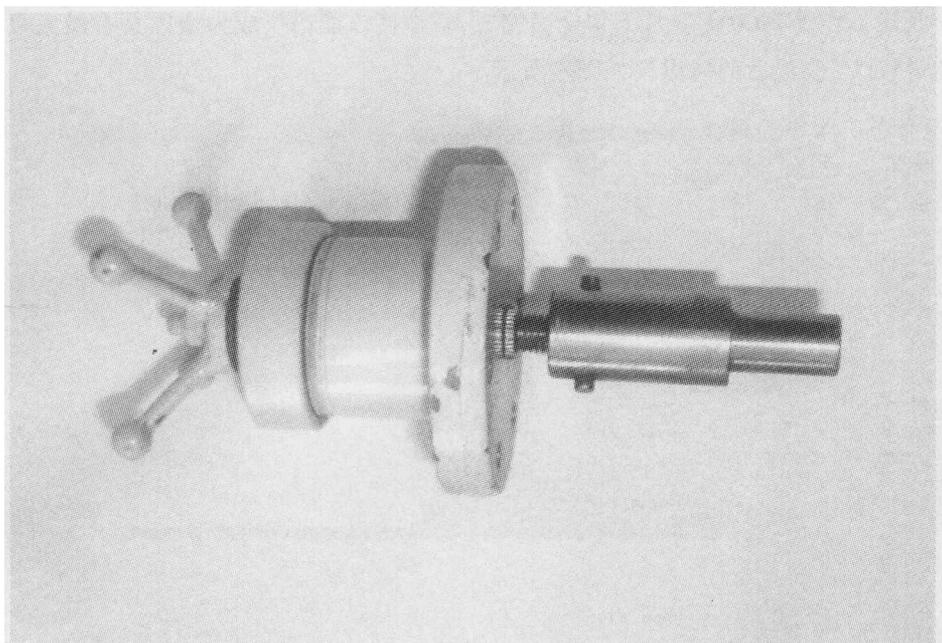


图4 样品位置移动杆

Fig.4 The shank for linear movement of sample position

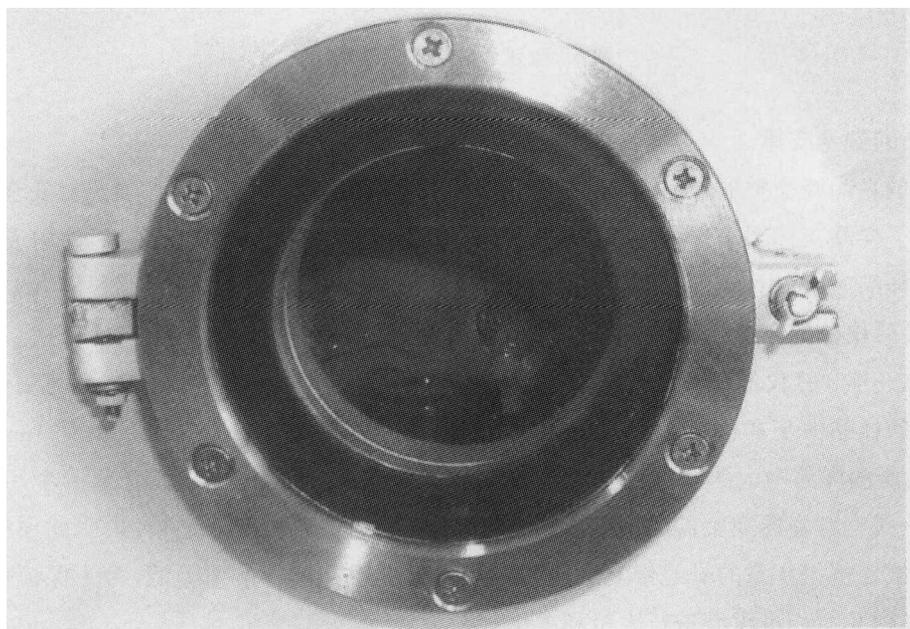


图5 样品观察窗

Fig.5 The watching window

整个改建工作于 2000 年 8 月下旬全面完成,一举使该能谱仪成为全国具有最大真空靶室体积的能谱仪^[4],改建后的能谱仪如图 6 所示。

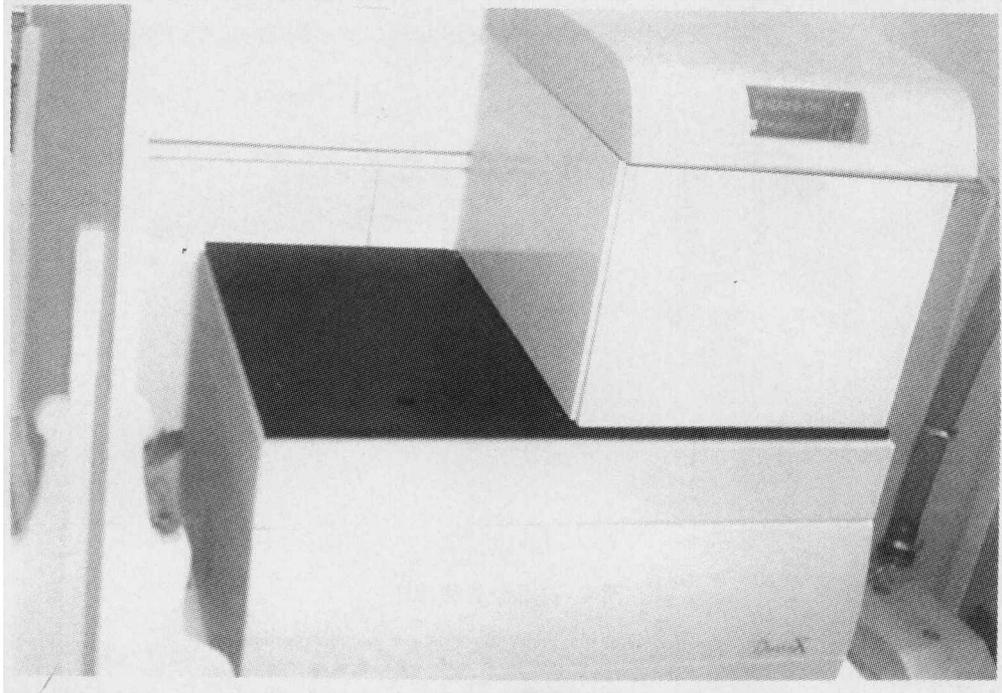


图 6 改建后的能谱仪外观图

Fig.6 The reconstructed spectrometer

1.3 样品的安全支撑

待测的古陶瓷完整器样品大多是价值不菲的珍贵样品,要求测量工作要绝对安全。为此,特别设计了样品支撑架来保障样品的安全:由一系列可拆卸、可自由组合的部件构成,在放置不同形状样品时,选用适合于该样品的支撑部件进行组合,从而达到安全放置样品的目的。

1.4 改装后仪器的测试检验

自 2000 年 8 月仪器靶室改建完毕至今,我们先后进行了近千件各类陶瓷器的测试。在所进行测试的样品中基本包含了陶瓷器的大部分品种,样品器壁的厚度也从不到 1mm 至超过 1cm 不等,所测样品中大的器物已达到 $\varnothing 28 \times 36\text{cm}^3$ 。特别是几百件清代官窑参考品残片、高仿瓷器、清代官窑瓷器完整器的测试也顺利完成,样品测量后均完好无损,表明此项测试为真正无损测试。值得注意的是经修复的样品一般认为不适合进行本项测试,为了保证仪器的安全,对此类样品我们也没有进行大量相关试验。

2 古陶瓷完整器的无损定量方法建立

要实现古陶瓷完整器的无损测试,组装大体积样品室只是在硬件上完成第一步,而在软件

上,由于古陶瓷样品多为不规则表面,与分析测试中的理想样品有不少差异,定量分析较难进行。PIXE和同步辐射X荧光方法中的激发源拥有较理想的空间分辨率,因而定量分析相对较易完成^[5]。但由于这两种方法的设备成本和运行费非常之大,难以承担大量的古陶瓷元素成分分析工作。利用设备价格低廉得多的X射线荧光分析进行成分分析成为不少研究单位关注的重点。早期的古陶瓷X射线荧光分析结果多局限于元素浓度之比,甚至只是峰值之比^[6,7]。随着对古陶瓷元素成分分析的关注加强,以及X射线荧光分析仪器的不断进步,定量分析方法有所发展^[8],但对于样品的大小和形状等所带来的分析困难仍没有解决,这大大影响了X射线荧光法对古陶瓷分析研究的进程。本工作针对X射线荧光分析中大小和形状不满足常规分析要求的样品,经过对有关测量原理的仔细研究和大量详尽测试,分别就基本参数法和经验系数法提出了各自的处理方法,在基本参数法中,我们将收敛因子由固定替换为逐级变动的新收敛因子;在经验系数法中,我们将所测量图谱按标准测试条件样品图谱进行分段归一。从而达到了无损定量分析的需要,在方法上基本完成了表面弯曲样品的定量分析问题。结果表明,其精度基本满足古陶瓷元素成分分析的需要。

2.1 原理

2.1.1 原理 X射线荧光分析法的仪器有能谱仪和波谱仪之分。在古陶瓷无损分析方面,由于古陶瓷中白釉瓷器经波谱仪大剂量X射线照射后,会出现黄褐斑;以及波谱仪对样品室的要求较高等,能谱仪比波谱仪更为适宜进行无损分析^[9],以下将主要以能谱仪的无损分析方法展开讨论。X射线荧光分析的定量分析方法较多,但无损分析要求不可取样,我们将着重对最为常用的基本参数法(FP法)和经验系数法(EC法)作讨论^[10,11]。

在X射线荧光分析中,样品元素含量的获取是通过建立样品中元素含量与测得的X射线强度之间的关系完成,因此最简单的情况下,测定一组已知含量的标准样品的各元素X射线强度,建立校正曲线就可达到目的。一般而言,校正曲线是线性的,有时是二次曲线关系,这正是基体效应的表现,基体效应也就是分析样品测定X射线的强度受到了共存的其它元素的影响,有两种方法可解决这一问题:经验系数法和基本参数法。经验系数法要求有一系列在基体组成上与未知样品相近元素组成的标准样品,经测定后,建立元素含量与X射线强度的校正关系。而基本参数法则计算X射线荧光的理论强度,来和实测强度对比,使两者满足某一精度要求,从而确定元素含量;由于基本参数法对标准样品的要求不如经验系数法那样高,而计算机技术的飞速发展,其应用前景普遍看好。

2.1.2 公式 定量分析有解谱和计算两大步骤,样品表面不理想引起结果偏差主要是在计算部分引入的。以下分别简单阐述基本参数法和经验系数法的计算过程,以便提出相应解决方法。在常规X荧光分析中,基本参数法的计算为简单和快速起见一般有两点考虑:含量的一级近似计算;设定适当的收敛条件。

一次和二次激发 X 射线荧光强度的理论公式一般可简化为:

$$I_1(i_p) = \left\{ S \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{1}{\sin\phi} \cdot K(i) \right\} \times \left\{ \left(1 - \frac{1}{J_i}\right) \cdot \omega_i \cdot R_p^i \right\} \quad (1)$$

$$\times W_i \cdot \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_c^i} \frac{\frac{\mu_i(\lambda)}{\rho} I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\rho} / \sin\Phi + \frac{\mu(i_p)}{\rho} / \sin\phi} d\lambda = A \cdot B_i \cdot \gamma_{ip}(W) \cdot W_i$$

$$I_2(i_p) = A \cdot B_i \cdot \gamma_{is}(W) \cdot W_i \quad (2)$$

综合吸收和二次激发之后的强度可写作

$$I(i_p) = A \cdot B_i \cdot W_i [\gamma_{ip}(W) + \gamma_{is}(W)] = A \cdot B_i \cdot W_i f_i(W) \quad (3)$$

由式(1-3)知 $I(i_p) \propto W_i$,

一级近似含量的计算可假定为:

$$C_i = X_i / Y_i \quad (4)$$

式中, X_i 为 X 射线的实测强度, Y_i 为仪器的灵敏度即相当于式(1-3)中的 $B_i \cdot f_i(W)$

而收敛条件为:

$$\sum_{i=1} C_i^{(n)} = 1 \quad (5)$$

该收敛条件同时可起推定作用:

$$C_i^{(n)} = C_i^{(n-1)} / \sum_{i=1}^m C_i^{(n-1)} \quad (6)$$

具体计算步骤为:由式(4)得出 C_i^1 ,由式(6)推定出 C_i^2 ,而由实测强度代替 $I_i(i_p)$,则可由式

(3)推定 $C_i^3 = \frac{X_i}{A \cdot B_i \cdot f_i(C^{(2)})}$,写成通式为

$$C_i^n = \frac{X_i}{A \cdot B_i \cdot f_i(C^{(n-1)})} \quad (7)$$

收敛的判断为

$$(C_i^{(n)} - C_i^{(n-1)}) / C_i^{(n)} < < 10^{-3} \quad (8)$$

典型的经验系数法不理睬强度与含量间关系的物理模型,通过测量若干标样的 X 射线强度,从而求出实用的强度与含量公式及其系数。而一般的经验系数法还有一个估价基体效应的适当的数学模型,然后由标样的测量结果定出数学模型中的系数,从而定出强度与含量的关系用于未知样的测量。其中最为常用的有 Lachance - Traill 模型,具体如下:

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j \right) \quad (9)$$

在本文提出的针对经验系数法的校正方法中,并不涉及具体的数学模型,因此仅以 L-T

模型作为经验系数法的代表。

2.2 处理方法

2.2.1 基本参数法中的处理方法 由于 X 荧光光谱仪为大型工业用分析仪器,样品的种类和表面状态都相当稳定,很难出现有大差异的特殊样品,因此 $\sum_{i=1}^m C_i^{(n)} = 1$ 收敛条件的设定能将样品的某些细微差异消除。而在古陶瓷的测量中,由于有些样品的弯曲度很大,形状也相当不平整,上述的收敛条件不足以解决问题。为说明问题的具体所在,我们假设有元素组成相同而表面光滑平整的理想样品 A 和表面弯曲较大的样品 B。样品 B 因表面弯曲,其 X 射线的实测强度约只有样品 A 强度的 1/3。若不作任何特殊处理,样品 B 的计算就会遇到不少问题,因为由 $C_{B_i}^{(n)} = \frac{X_i}{A \cdot B_i \cdot f_i(C^{n-1})}$ 计算出的 $C_{B_i}^{(n)}$ 约只是收敛条件 $C_i^{(n-1)} = C_i^{(n-2)} / \sum_{i=1}^m C_i^{(n-2)}$ 计算出的 $C_i^{(n-1)}$ 的 1/3。所以 $(C_i^{(n)} - C_i^{(n-1)}) / C_i^{(n)} < < 10^{-3}$ 的判断难以完成,导致测量结果很不理想,由于这种测量结果的偏差难有代表性,在此并不举例说明。究其因,为收敛条件 $\sum_{i=1}^m C_i^{(n)} = 1$ 在此例中不够充分,难以消除弯曲带来的偏差。为此需要设置一个更为严格的收敛条件以满足测量的需要。一个简单有效的方法便是将公式(3)中的因子 A 进行相应调整,将 A 用 A' 来代替,而 A' 恰恰满足收敛条件 $\sum_{i=1}^m C_i^{(3)} = 1$,具体为 $A' = \sum_{i=1}^m \frac{X_i}{B_i \cdot f_i(C^{(2)})}$,这样由 $C_{B_i}^{(n)} = \frac{X_i}{A' \cdot B_i \cdot f_i(C^{n-1})}$ 计算出的 $C_{B_i}^{(n)}$ 与 $C_i^{(n-1)} = C_i^{(n-2)} / \sum_{i=1}^m C_i^{(n-2)}$ 计算出的 $C_i^{(n-1)}$ 就可正常地比较了,本文中暂且称这一方法为变因子 FP 法。由于各类 X 荧光光谱仪的计算软件为嵌入式安装,一般操作者很难予以改变,所以本处理方法在具体实施上有一定难度。

2.2.2 经验系数法中的处理方法 有学者提出将所测得的各元素含量之和归一为 100%,来消除样品表面不理想所带来的测量偏差^[12],这是个很好的处理方法,但对于表面弯曲较大或面积过小的样品来说,这一方法仍显不足。当仅有样品弯曲度、样品大小等涉及几何因素的条件变动时,反映在 X 射线测量强度上也只是线性的变化,并不直接改变元素间 X 射线测量强度之比,对于古陶瓷类样品来说,若样品弯曲度、大小等有较大差异,重要的是两样品的各元素间 X 射线强度之比,而非 X 射线的绝对强度。若两样品的各元素间 X 射线强度之比均相近,则其元素组成也相近。有经验的强度校正法使用者都知道,激发条件、元素含量变动范围、基体效应影响元素的选取等都会给校准曲线带来较大的影响。各元素的校准曲线也经常不过原点,以及在斜率上有较大差异等。仍以前文所假设的具有相同元素组成的样品 A 和 B 为例,样品 B 因弯曲等条件,其 X 射线的实测强度 X_{B_i} 约只有样品 A 的强度 X_{A_i} 的 1/3 左右。若样品 B 的测量不经处理,直接经过各元素校正曲线的计算,必然导致所计算出的样品 B 的各元素含量之比大大偏离样品 A 的元素含量之比。这样即便对结果进行元素含量之和的 100% 归一,

仍不能消除误差。对于固定元素组成的样品在通过含量-强度校正曲线进行计算时,其各元素在相应校正曲线中对应的转换计算位置是固定的,或只能在很小的范围内变动。所以处理方法就是将因样品弯曲、大小等引起的强度变化尽可能还原,以便在转换计算时,其处理后的强度值接近于该样品的理想转换位置。具体到样品 A 和样品 B 来说,就是对样品 B 的实测强度进行转换,使其尽可能接近样品 A 的实测强度,从而保证转换的正确进行,最后仍需将结果进行 100% 归一。具体的转换方法如下:由于古陶瓷的组成相对较为接近,其 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量之和一般都在 80% 以上,有不少陶瓷样品的含量之和甚至在 90% 以上。首先选取一有着标准组成的古陶瓷样品,测得含有 Al 和 Si 峰的谱图作为标准谱,而在该谱图上选取一段较好包含 Al 峰和 Si 峰的谱线段作为特征谱段。当所测样品因弯曲或过小时,其 X 射线强度偏低,表现在谱图上则是谱图较标准谱偏低,这时以特征谱段为基准,将偏低的谱图归一到标准谱,再将归一的谱图存为新谱图,以新谱图为未知样的测量谱图,利用经验系数法进行计算,最后将结果进行 100% 归一,本文中暂且称这一方法为归一 EC 法。图谱的有关操作见图 7 所示,Spe-A 代表标准谱,Spe-B 为样品非理想放置所测得的图谱,该图谱因偏低而需归一,点线谱为以特征谱段归一的新谱图。

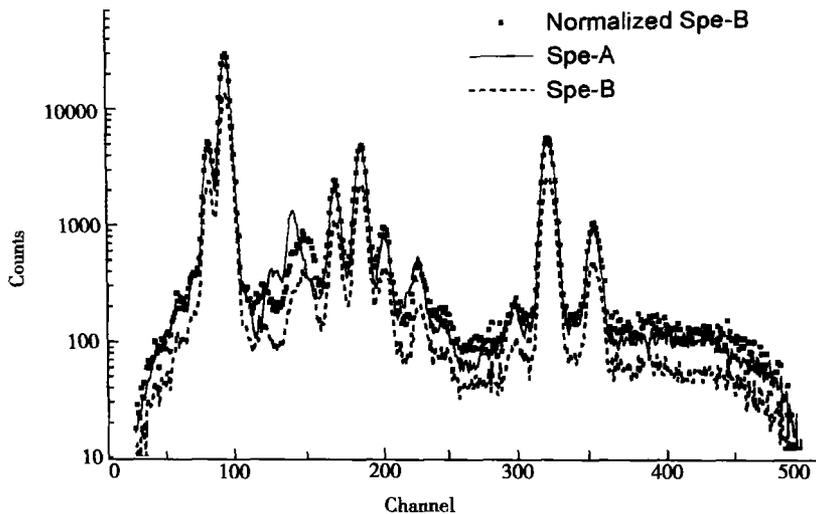


图 7 图谱归一操作示意图

Fig.7 The sketch of normalization of the spectrum

2.3 结果与讨论

由于具有完全相同的元素组成,而表面弯曲度又具有较大差异的样品难以找到,特别是难以寻找到弯曲度变化的系列样品,我们将同一样品分别作抬高、部分露出等不同位置放置,用上述两种方法分别作处理,并将结果列于表 1。从微积分的角度考虑,当样品弯曲度大时,样品的任意一个小块因弯曲而造成位置偏差,均可等同为该小块被抬高或暴露不足,因此我们

认为作上述两种位置假设后,已能完全包括样品表面不理想的各种状态。图 8 为样品被抬高放置后所测得的各元素 X 射线强度变化示意图,当测量条件,如准直孔等变化时,该变化曲线会相应有所改变。

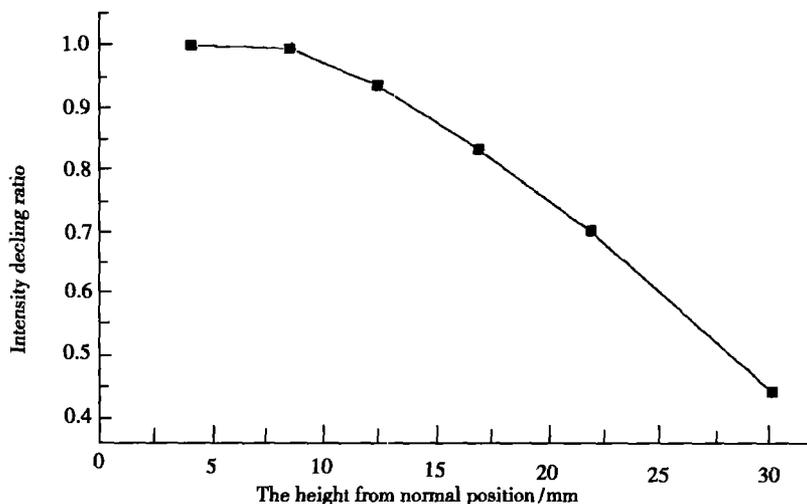


图 8 X 射线强度与样品抬高距离关系的示意图

Fig.8 The relationship of X-ray intensity and the height from normal position

由图 8 可知一旦样品位置偏离到一定程度,X 射线强度会很快下降,由于各家公司生产的仪器的构造不尽相同,下降速率会有所不同,但总体趋势应相类似。由于能谱仪与波谱仪的 X 射线收集和探测机制不同,会导致它们变化曲线的不同,本文不就此展开讨论。

表 1 为样品非理想放置的测量值与正常值的比值,该样品的组成为: Na_2O 2.73%, MgO 1.92%, Al_2O_3 16.09%, SiO_2 66.06%, K_2O 1.82%, CaO 5.59%, TiO_2 0.60%, MnO 0.09%, Fe_2O_3 5.09%。

在经上述两种处理计算时,要特别注意图谱的解谱工作,因为当样品放置在非理想位置时,明显的变化就是图谱本底的变化,所以各元素 X 射线峰值的解取方法一定不能选择粗面积法,最好选用拟合法解谱。

在我们进行方法研究的同时,国际知名学术期刊《X-Ray Spectrometry》的 29 卷第 5 期上也有一篇关于弯曲表面古陶瓷样品定量分析研究的论文发表:EDXRF 分析中采用外标薄膜法对厚靶样品形状校正的方法^[13]。其基本原理如下:选用 $3.3\mu\text{m}$ 厚的 Mylar 膜作为外部粘贴物,在该膜上先浇上 $50\mu\text{L}$ 浓度为 2% 的 PVP 溶液,再浇上 $100\mu\text{L}$ 浓度为 0.2% 的铀溶液,晾干后备用。首先,采用与本文中相同的机理,逐步将理想平面样品偏离标准测量位置,得到一系列不同位置偏离程度的元素成分数据,再将贴有薄膜的理想平面样品逐步偏离标准测量位置,并记

表 1 样品非理想放置的测量值与正常值的比值

Table 1 The ratios of the results of sample at abnormal positions and normal position

样品位置	处理方法	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
抬高 3.5mm	归一 EC 法	1.07	1.15	1.02	0.99	0.95	0.96	0.93	1.11	0.96
	变因子 FP 法	1.07	1.09	1.01	0.99	0.94	0.98	1.00	1.11	0.98
抬高 4.8mm	归一 EC 法	1.03	1.09	1.01	0.99	1.01	0.97	1.00	1.11	0.98
	变因子 FP 法	1.03	1.06	1.01	1.00	0.96	0.97	1.00	1.11	0.98
抬高 6.5mm	归一 EC 法	0.94	0.92	0.98	0.99	0.94	0.96	0.98	1.00	0.95
	变因子 FP 法	0.98	0.93	0.99	1.01	0.95	0.97	1.00	1.00	0.96
部分露出 (强度衰减 1.4)	归一 EC 法	1.06	0.96	1.02	1.00	1.00	0.99	0.97	1.07	1.04
	变因子 FP 法	1.06	0.95	1.01	1.00	0.98	0.97	0.95	0.96	1.02
部分露出 (强度衰减 2.0)	归一 EC 法	1.03	1.04	0.99	1.00	1.05	1.02	0.99	0.93	1.02
	变因子 FP 法	1.01	1.03	0.99	1.00	1.05	1.02	0.99	0.91	1.02
部分露出 (强度衰减 3.4)	归一 EC 法	0.97	1.07	0.98	1.00	0.98	1.02	1.05	0.93	1.04
	变因子 FP 法	0.95	1.05	0.98	1.00	0.98	1.01	1.06	0.91	1.05

录薄膜中铀的数据。这样就得到各元素成分数据以及铀的数据随偏离位置大小的变化曲线,在真正测量时,只要将薄膜贴在弯曲表面样品上,先按铀的数据变化值获知偏离平面的程度,再按该偏离距离,将各元素数据依照以上的校正曲线转换成“平滑”表面样品的各元素数据,再进行正常计算,就可以获得较为准确的含量值了。以下将该方法简称外标薄膜法。

文献[13]主要说明两点,一是有关实验数据同样支持我们实验中得到的有关结论,二是弯曲表面样品的定量分析是一个一直有待解决的问题。

在他们的实验中对于样品被抬高后,探测器收集到的元素记数强度变化,与我们在实验中测得的变化情况相似。以被抬最高位置为例,Al、Si、K、Ti、Fe 五个元素(文中只列举了五元素)分别是原来标准位置(未抬高)的 0.222、0.226、0.234、0.239、0.286,可以看出它们几乎变化了同一比率,这正是我们所特别强调的。Fe 元素的变化稍有差异,由于采用低真空测量条件,应当不是空气的吸收作用,只是文中没有透露具体的测量条件,无法判断是否因图谱形状、分段测量等各种可能原因造成。

与外标薄膜法相比,本方法在古陶瓷分析研究中更可取。首先本文方法较为简便易行,其次在测量误差上,外标薄膜法有许多误差引入因素:①首先是不同化学组成样品的谱图中的本底不尽相同,会带来铀元素的解谱误差;②其次是样品中含各类元素,其中不同组成样品对薄膜中铀的激发作用不同,更为甚者是不少陶瓷样品中都含有铷、铯等微量元素,铷的 K β 线和铯都会直接影响测量结果。③薄膜自身引入较多显著误差,如薄膜在晾干后,铀在膜上完全有可能分布不匀,从而导致校正偏差。④在真空中测量还会导致薄膜在样品表面的粘贴情况变化,该文称,两次测量就可能造成薄膜的严重破坏。这样不断制作出来的薄膜也难以保证工艺上的稳定性。如果铀的含量有变化,对轻元素的吸收作用也随之变化,从而进一步产生误差。

2.4 结论

古陶瓷的科学分析工作正广泛开展,但由于古陶瓷表面形状多有弯曲等不规整情况,如何用 X 射线荧光法对这类样品的定量测定,一直没有好的解决方法。本工作针对 X 荧光分析中最为常用的两种方法:基本参数法和经验系数法,指出变因子 FP 法是基本参数法中的解决方法,而所提出的归一 EC 法则是经验系数法中的解决方法。这两种方法对弯曲表面古陶瓷样品的分析结果令人满意。

参 考 文 献

- 1 郭景坤.1999 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集.上海:上海科学技术文献出版社,1999
- 2 何文权,熊樱菲.古陶瓷完整器元素成分无损分析的实现之一——方法确认和总体设计.文物保护与考古科学,2002,14(增刊):271
- 3 戴南海,张懋容,周晓陆.文物鉴定秘要.贵阳:贵州人民出版社,1994.871-882
- 4 期刊通讯员.文物无损分析用能谱仪在上海博物馆改装成功.文物保护与考古科学,2001,13(1):46
- 5 何文权.离子束分析与科技考古.复旦大学博士论文,1997
- 6 Yap C T, Tang S M. Archaeometry, 1984, 26(1):78-81
- 7 Yap C T, Tang S M. Appl. Spectroscopy, 1984, 38:527-531
- 8 张忠义、陶光仪、吉昂.物化检测 B, 1998, 24(2):76-81
- 9 何文权、熊樱菲.初谈古陶瓷元素成分的无损分析.见:1999 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集.1999.563-567
- 10 SHIMADZU CORPORATION. Instruction manual of SXF-1200, Kyoto, 1995
- 11 SPECTRACE Instruments. Software manual of QUANX, Spectrace instruments, 1997
- 12 陶光仪.中国古代陶瓷的 X 射线荧光非破坏分析.见:李家治,陈显求主编.1989 年古陶瓷科学技术国际讨论会论文集.上海:上海科学技术文献出版社,1989.127-130
- 13 Leung P L, Sun Daze, Stokes M J. EDXRF surface shape correction for thick sample measurement using an outer mark membrane. X-ray spectrometry, 2000, 29:360-364

Non - destructive composition analysis of ancient porcelain vessels(2)

—Equipment reconstruction and quantitative analysis

HE Wenquan XIONG Yingfei

(*Research Laboratory for Conservation & Archaeology, Shanghai Museum, Shanghai 200231*)

Abstract

This article mainly describe the whole design of vacuum chamber connected to the QuanX model ED - XRF and the quantitative analysis method to the samples with curve surface, which are two major difficulties in the project of non - destructive analysis on intact porcelain vessel.

The first change in the equipment is out of our own design, but completed in the factory of TN Spectrace Company, which can guarantee the analysis of porcelain vessel with any dimension in air condition. The varied instrument is regarded as a standard new type product due to the reasonable design; it is still far from ideal analysis with elements Na and Mg unable to be detected.

The design of the vacuum chamber was based on volume consideration; it is better to find the balance between analysis requirement and cost together with technical difficulty. It should be noticed that the cost will soar at the chamber volume of about 40cm × 40cm × 40cm, because the vacuum chamber has to be established in new structure to ensure the safety at that volume, furthermore some other technical problem may also emerge due to the big volume. On the other hand, a statistic on volume distribution was made to be sure that more than 90 percent porcelain vessels have the volume less than 40cm × 30cm × 35cm quantitatively. Thus a chamber with 40cm × 30cm × 37cm volume is designed for non - destructive analysis.

The big vacuum chamber can just make it possible to perform non - destructive analysis on intact porcelain vessel, some assistant gadgets are also designed to make the analysis convenient, such as: a camera is fixed to watch the analyzed sample surface; a shank can draw the sample frame within 10 cm range, thus offer the possibility of linear scanning analysis for some special samples; a watching window not only offer observation of sample but also guarantee the safety of putting sample vessel into the chamber.

XRF techniques are usually used for the manufacture in industry, there in nearly no sample with curve surface in those analyses, thus the quantitative analysis on the sample with curve surface was ig-

nored before. With the development of scientific researches on ancient ceramics, some methods were proposed to give quantitative analysis on samples with curve surface, but limited quantitative effect can be got.

By careful examining the formula of XRF calculation, it is found that the content C_i calculated from intensity may greatly differ from the content C_i' gained from the convergence formula due to curve surface, so that the fundamental parameter method can hardly be applied to those sample with curve surface. If the factor A used in C_i calculation formula is replaced by A' varying with convergence condition, the further calculation can be easily processed.

If EC method is employed in calculation, a new spectra process is proposed to complete the quantitative analysis on the sample with curve surface. Since the total content of Al and Si can be usually more than 90% in most samples, there are almost equal peak area counts in different ancient porcelain samples. The spectra of ancient porcelains with curve surface can be normalized to the spectra with normal surface, the intensity obtained from the normalized spectra are used to get the analysis results. To achieve better quantitative results, it should be normalized to 100%.

With both methods, rather satisfied results were obtained on the sample with curve surface.

By enlarging the volume of vacuum chamber, adding some assistant accessories, improving the quantitative analysis on porcelain sample with curve sample, a set of new measuring system is established. The intact ancient porcelain vessels can be totally non-destructively analyzed in relatively low vacuum, which is proved by hundreds of analyses on various kinds of ancient porcelain vessels.

Key words Non-destructive analysis, Ancient porcelain, Vacuum chamber, XRF

2002-05-30 收到