

中华人民共和国文物保护行业标准

WW/T 0054-2014

古代陶瓷科技信息提取规范 化学组成分析方法

Technical specification for analyzing ancient ceramic - Chemical composition analysis

2014-04-24发布

2014-06-01实施

中华人民共和国文物保护行业标准 古代陶瓷科技信息提取规范 化学组成分析方法 Technical specification for analyzing ancient ceramic – Chemical composition analysis WW/T 0054—2014

中华人民共和国国家文物局主编

*

文物出版社出版发行

(北京市东城区东直门内北小街2号楼)

http://www.wenwu.com

E-mail:web@wenwu.com

北京鹏润伟业印刷有限公司印刷

新华书店经销

开本: 880毫米×1230毫米 1/16

印张: 2.25

2014年6月第1版 2014年6月第1次印刷

统一书号: 115010・1825 定价: 22.00元

Ċ

前言 Ⅲ
1 范围
2 规范性引用文件1
3 缩略语1
4 化学组成分析方法选取原则
5 化学组成检测方法与依据
5.1 有损检测方法
5.2 无损检测方法
附录A(规范性附录)化学分析方法 ·······3
附录B(规范性附录)电感耦合等离子体原子发射光谱法
附录C (规范性附录)波长色散X射线荧光光谱法
附录D(规范性附录)中子活化分析
附录E(规范性附录)能量色散X射线荧光分析
附录F (规范性附录)质子激发X射线荧光分析

前 言

《古代陶瓷科技信息提取规范》是系列标准,其中包括:

——古代陶瓷科技信息提取规范 方法与原则

——古代陶瓷科技信息提取规范 化学组成分析方法

——古代陶瓷科技信息提取规范 形貌结构分析方法

本标准为该系列标准之一。

本标准按照GB/T 1.1—2009和GB/T 20001.4—2001给出的规则起草。

本标准由国家文物局提出。

本标准由全国文物保护标准化技术委员会(SAC/TC 289)归口。

本标准负责起草单位:中国科学院上海硅酸盐研究所。

本标准参加起草单位:中国原子能科学研究院、复旦大学。

本标准主要起草人:卓尚军、孙伟嬿、鲁晓珂、倪邦发、承焕生、屈海云。

古代陶瓷科技信息提取规范 化学组成分析方法

1 范围

本标准规定了古代陶瓷化学组成分析方法的技术内容及要求等。 本标准适用于对古代陶瓷胎釉中主次量及微量元素含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 16399 粘土化学分析方法

ASTM E2330 用感应耦合等离子体质谱法测定玻璃样品中痕量元素的标准试验方法(Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Glass Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

3 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

EDTA 乙二胺四乙酸二钠 Ethylene Diamine Tetraacetic Acid

PAN 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 Pyridine Azo Naphthol

4 化学组成分析方法选取原则

对古代陶瓷化学组成的测定能提供其原料、产地、工艺演变以及产品流通等方面的信息。实际工作中应遵循以下原则:

- b)研究古代陶瓷产地和来源等问题,可采用电感耦合等离子体原子发射光谱分析、电感耦合等离子体质谱分析以及中子活化分析等方法测量古代陶瓷胎、釉中的微量元素含量;
- c)大样品室能量色散X射线荧光分析及外束质子激发X射线荧光分析方法可以满足无损检测要求。

5 化学组成检测方法与依据

5.1 有损检测方法

古代陶瓷化学组成有损分析方法包括:

- a)化学分析方法,见附录A;
- b)电感耦合等离子体原子发射光谱法,见附录B;
- c)波长色散X射线荧光分析,见附录C;
- d)中子活化分析,见附录D;

e)电感耦合等离子体质谱法,见ASTM E2330。

5.2 无损检测方法

古代陶瓷化学组成无损分析方法包括:

a)能量色散X射线荧光分析,见附录E;

b)质子激发X射线荧光分析,见附录F。

附 录 A (规范性附录) 化学分析方法

A.1 范围

本方法主要规定了古代陶瓷含铅釉中二氧化硅和氧化铅的测定方法。在其他情况下,用化学分析 方法测定古代陶瓷的化学组成可参照GB/T 16399。

A.2 二氧化硅的测定

含铅釉中二氧化硅的测定参照GB/T 16399中氟硅酸钾容量法,但应将方法中试剂氯化钾改为硝酸钾,其余部分无需变更。

A.3 氧化铅的测定

A.3.1 方法提要

将古代陶瓷样品制成粉末状试料,试样经氢氟酸一硫酸分解,残渣用硫酸溶解并生产硫酸铅沉 淀,过滤分离,沉淀用乙酸铵溶解,用EDTA标准溶液滴定,计算氧化铅的含量。

A.3.2 试剂

除非另有规定, 仅使用优级纯试剂。

A.3.2.1 氢氟酸:密度1.13g/mL。

- A.3.2.2 乙醇: 95%。
- A.3.2.3 硫酸: 1+1。
- A.3.2.4 硫酸: 1+99。
- A.3.2.5 盐酸:1+1。
- A.3.2.6 氨水: 1+1。

A.3.2.7 氨水-氯化铵缓冲溶液: pH≈10。将67.50g氯化铵溶于水中,加570.0mL氨水(密度0.90g/mL),用水稀释至1000mL,摇匀。

A.3.2.8 乙酸一乙酸铵溶液: pH≈5.5。将30.00g乙酸铵溶于100.0mL水中,加入30.00mL冰乙酸,摇匀。

A.3.2.9 EDTA标准滴定溶液: c(EDTA)≈0.02mol/L, 配制、标定见GB/T 601。

A.3.2.10 硫酸铜标准滴定溶液: c(CuSO₄) \approx 0.02mol/L, 配制: 称取5.00g硫酸铜(CuSO₄·5H₂O) 于烧杯中,加水溶解,加4滴~5滴硫酸(A.3.2.3),用水稀释至1000mL,充分摇匀。待标定。

硫酸铜标准滴定溶液与EDTA标准滴定溶液体积比的测定:取10.00mLEDTA标准滴定溶液于250mL 烧杯中,加150.0mL水,加入5.00mL乙酸一乙酸铵溶液(A.3.2.8),6滴PAN指示剂(A.3.2.12),用硫 酸铜标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变成稳定的亮紫色,近终点加入10.00mL乙醇(A.3.2.2)。硫酸铜 标准滴定溶液与EDTA标准滴定溶液体积比(K),按公式A.1计算,保留四位有效数字:

K=10.00 / V (A.1)

式中:

10.00——移取EDTA标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——加入硫酸铜标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

A.3.2.11 铬黑T指示剂: 0.10g铬黑T与10.00g无水硫酸钠在玛瑙研钵中研磨混匀, 避光保存。A.3.2.12 PAN指示剂: 10g/L乙醇溶液。

A.3.3 分析步骤

称取试样约0.2000g,精确至0.1mg。置于铂皿中,少量水润湿,加入2.00mL硫酸(A.3.2.3)、10.00mL氢氟酸(A.3.2.1),置于低温电炉上加热蒸干,继续加热蒸发至硫酸白烟冒尽。冷却后,再加入2.00mL硫酸(A.3.2.3),继续加热蒸发至硫酸白烟冒尽。冷却,加入2.00mL硫酸(A.3.2.3)、15.00mL水,低温加热4h后,用慢速滤纸过滤,用硫酸(A.3.2.4)洗涤沉淀5次~6次,再用水洗涤沉淀3次~4次。

沉淀移入250mL烧杯中。铂皿中加入20.00mL乙酸—乙酸铵溶液(A.3.2.8),加热至残余沉淀溶解,溶液移入放有沉淀的烧杯中,再加入10.00mL乙酸—乙酸铵溶液(A.3.2.8),加热煮沸至溶液 清亮,冷却。加入过量的EDTA标准滴定溶液(A.3.2.9)(视氧化铅的含量而定,一般过量约3mL~ 5mL),6滴PAN指示剂(A.3.2.12),用硫酸铜标准滴定溶液(A.3.2.10)滴定至溶液由黄色变成稳定 的亮紫色,近终点加入10.00mL乙醇(A.3.2.2)。

A.3.4 结果计算

氧化铅(PbO)的质量分数[ω (PbO)],数值以%表示,按公式A.2计算:

式中:

c —— EDTA标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

- V_t —— EDTA标准滴定溶液滴定试液所消耗的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V₂ ——回滴过量EDTA标准滴定溶液所消耗的硫酸铜标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升 (mL);

K —— 硫酸铜标准滴定溶液换算成EDTA标准溶液的系数;

223.20 —— 氧化铅的摩尔质量,单位为克每摩尔 (g/mol);

m —— 试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留小数点后两位有效位数。

A.3.5 精密度

重复性限为0.30%;再现性限为0.35%。

A.4 结果记录

应以书面方式记录实验条件和实验结果,注明样品中各氧化物组分的百分比含量,小数点后一般 保留两位有效数字。

附 录 B

(规范性附录)

电感耦合等离子体原子发射光谱法

B.1 范围

本方法主要规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定古代陶瓷化学组成的分析技术要求。

B.2 三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化铁、氧化钴、氧化铜、氧化镍、二氧化钛、氧化锰、五氧化 二磷的测定

B.2.1 方法提要

将古代陶瓷样品制成粉末状试料,用碳酸钠和硼砂熔融分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬 焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据待测元素特征谱线的强度计算元素的含量。

B.2.2 试剂

除非另有规定, 仅使用优级纯试剂。

- B.2.2.1 盐酸: 1+1。
- B.2.2.2 硝酸: 1+1。
- B.2.2.3 硫酸: 1+1。
- B.2.2.4 氢氧化钠:固体。

B.2.2.5 混合熔剂:无水碳酸钠与四硼酸钠等量研细,混匀。

B.2.2.6 单元素标准储备溶液:各单元素标准储备溶液可按照下述步骤配制而成,或直接使用有证标 准溶液。

B.2.2.7 三氧化二铝标准储备溶液:称取0.5293g±0.0001g金属铝(99.99%)于塑料烧杯中,加入约50.00mL水和5.00g~10.00g氢氧化钠,使其溶解(必要时可在水浴上低温加热溶解)。加入硫酸至酸性后再加约10.00mL,移入500mL烧杯中,加热煮沸使溶液透明,冷却至室温。移入1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液三氧化二铝1.00mg/mL。

B.2.2.8 三氧化二铝稀标准溶液:取10.00mL三氧化二铝标准储备溶液于100mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液三氧化二铝0.10mg/mL。

B.2.2.9 三氧化二铝工作曲线系列溶液:取三氧化二铝稀标准溶液(0.00、1.00、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00)mL分别放入一组100mL容量瓶中,加入1.00g无水碳酸钠、1.00g四硼酸钠、10.00mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液三氧化二铝的浓度为(0、1、5、10、20、30、40)μg/mL。供测定三氧化二铝用。

B.2.2.10 氧化钙标准储备溶液:称取1.7848g±0.0001g预先经105℃~110℃干燥2h的高纯碳酸钙于 300mL烧杯中,加入50.00mL水,逐滴加入20.00mL盐酸,溶解后,加热至微沸,驱尽二氧化碳,冷却,移入1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化钙1.00mg/mL。

B.2.2.11 氧化镁标准储备溶液:称取1.0000g±0.0001g预先经950℃灼烧至恒重的高纯氧化镁于300mL 烧杯中,加入50.00mL水和20.00mL盐酸,加热溶解,冷却,移入1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化镁1.00mg/mL。

B.2.2.12 氧化钙和氧化镁混合标准溶液:取20.00mL氧化钙标准储备溶液和20.00mL氧化镁标准储 备溶液于100mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液氧化钙的浓度为0.20mg/mL,氧化镁的浓度为 0.20mg/mL。

B.2.2.13 氧化钙和氧化镁混合工作曲线系列溶液:取氧化钙和氧化镁混合标准溶液(0.00、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00)mL分别放入一组100mL容量瓶中,加入1.00g无水碳酸钠、1.00g四 硼酸钠、10.00mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液氧化钙和氧化镁的浓度均分别为(0、2、5、10、20、30、40)μg/mL。供测定氧化钙和氧化镁用。

B.2.2.14 三氧化二铁标准储备溶液:称取1.0000g±0.0001g预先经400℃灼烧30min的光谱纯三氧化二 铁于300mL烧杯中,加入100.00mL水、40.00mL盐酸和2.00mL硝酸,加热溶解,冷却。移入1000mL容量 瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液三氧化二铁浓度为1.00mg/mL。

B.2.2.15 氧化钴标准储备溶液:称取1.0712g±0.0001g预先经110℃干燥2h的光谱纯四氧化三钴于 300mL 烧杯中,加入20.00mL水和25.00mL盐酸,加热溶解。如溶解缓慢又蒸发近干,可适量补加盐 酸。完全溶解后再将溶液蒸发近干,加 10.00mL盐酸和少量水,加热溶解,冷却。移入1000mL容量瓶 中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化钴浓度为1.00mg/mL。

B.2.2.16 氧化铜标准储备溶液:称取1.0000g±0.0001g预先经110℃干燥2h的光谱纯氧化铜于300mL烧 杯中,加入100.00mL水、30.00mL盐酸和5.00mL硝酸,加热溶解,冷却。移入1000mL容量瓶中,稀释 至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化铜浓度为1.00mg/mL。

B.2.2.17 氧化镍标准储备溶液:称取1.0000g±0.0001g预先经110℃干燥2h的光谱纯氧化镍于300mL烧 杯中,加入100.00mL水、30.00mL盐酸和5.00mL硝酸,加热溶解,冷却。移入1000mL容量瓶中,稀释 至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化镍浓度为1.00mg/mL。

B.2.2.18 三氧化二铁、氧化钴、氧化铜和氧化镍混合标准溶液:分别移取20.00mL三氧化二铁、氧化钴、氧化铜和氧化镍标准储备溶液于100mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液三氧化二铁、氧化钴、氧化铜和氧化镍的浓度均为0.20mg/mL。

B.2.2.19 三氧化二铁、氧化钴、氧化铜和氧化镍混合工作曲线系列溶液:取三氧化二铁、氧化钴、 氧化铜和氧化镍混合标准溶液(0.00、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00)mL分别放入一组 100mL容量瓶中,加入1.00g无水碳酸钠、1.00g四硼酸钠、10.00mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列 溶液三氧化二铁、氧化钴、氧化铜和氧化镍的浓度均分别为(0、2、5、10、20、30、40)μg/mL。供 测定三氧化二铁、氧化钴、氧化铜和氧化镍用。

B.2.2.20 二氧化钛标准储备溶液:称取0.2500g±0.0001g预先经950℃灼烧1h的光谱纯二氧化钛,置于 铂坩埚中,加入5.00g焦硫酸钾,喷灯上小火熔融至清,冷却。熔融物用150.00mL硫酸加热溶解,冷至 室温移入250mL容量瓶中,用硫酸稀释至标线,摇匀。此溶液二氧化钛浓度为1.00mg/mL。

B.2.2.21 二氧化钛稀标准溶液:取20.00mL二氧化钛标准储备溶液于100mL容量瓶中,加入10.00mL硫酸,稀释至标线,摇匀。此溶液二氧化钛浓度为0.20mg/mL。

B.2.2.22 氧化锰标准储备溶液:称取0.2390g ± 0.0001g基准硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)溶于水,移入 1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化锰浓度为0.10mg/mL。

B.2.2.23 五氧化二磷标准储备溶液:称取0.1918g±0.0001g预先经105℃~110℃干燥至恒重的基准磷酸二氢钾(KH₂PO₄),溶于水后移入1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液五氧化二磷浓度为0.10mg/mL。

B.2.2.24 二氧化钛、氧化锰和五氧化二磷混合工作曲线系列溶液:分别移取二氧化钛稀标准溶液 (0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00)mL、氧化锰标准储备溶液和五氧化二磷标准储备溶 液(0.00、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、30.00)mL,分别放入一组100mL容量瓶中,加入1.00g无 水碳酸钠、1.00g四硼酸钠、10.00mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液二氧化钛、氧化锰和五氧 化二磷的浓度均分别为(0、1、2、5、10、20、30)μg/mL。供测定二氧化钛、氧化锰和五氧化二磷 用。

B.2.3 分析步骤

称取0.2000g试料,精确至0.0001g,置于已预先加入2.00g混合熔剂(B.2.2.5)的铂坩埚中,混匀, 再加入2.00g混合熔剂覆在上面,在低温加热至混合物恰好熔化,然后在1000℃继续加热熔融30min 后,冷却。加入20.00mL水,室温浸泡至疏松后,将熔块转移至250mL烧杯中,用水吹洗坩埚内壁及 盖,洗液并入烧杯中,加入25.00mL盐酸(B.2.2.1),煮沸至溶液清亮,冷至室温,移入250mL容量瓶 中,用水稀释至标线,摇匀待测。

仪器预热稳定后,于灵敏波长或次灵敏波长(推荐)处(见表B.1),先测定混合工作曲线系列溶液的发射光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的发射光强度。

表B.1 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定各元素的推荐波长

单位为纳米

元素	Al	Са	Mg	Fe	Ti
波长	396.152, 308.215	396.847, 317.933	279.553, 280.270	238.204, 259.940	334.941, 336.122
元素	Co Cu		Ni	Mn	Р
波长	238.892, 230.786	324.754, 213.598	231.604, 216.555	257.610, 259.372	213.618, 177.434

B.2.4 结果计算

各待测元素分别以其质量分数 [ω,] 计,数值以%表示,按公式B.1计算:

$$w_{x} = \frac{c_{x} \times V \times 100}{m \times 10^{6}} = \frac{c_{x} \times v}{m \times 10^{4}} \quad (B.1)$$

式中:

 c_x ——减去空白试验后的试液中待测元素的浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);

V——试液的体积,单位为毫升(mL);

m——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果保留小数点后两位有效数字。

B.2.5 精密度

精密度见表B.2。

表B.2 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、

氧化铁、氧	氧化钴、氧化铜]、氧化镍、二	氧化钛、	氧化锰、五氧	化二磷的精密	度
本目世田 /~	千年月月四日の	玉市地間しゃ	⊨ / Lathbar	人日世田/ 4	千年川四レベ	포고마

氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%	氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
	ω ≤0.5	0.03	0.04		ω≤0.5	0.04	0.06
Al ₂ O ₃	$0.5 < \omega \le 2$	0.08	0.10	CaO	$0.5 < \omega \le 1$	0.10	0.15
	$2 < \omega \leq 4$	0.15	0.20		1<ω≤4	0.15	0.20

7

氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%	氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
	ω ≤0.5	.5 0.03 0.05			ω≤0.5	0.03	0.05
MgO	$0.5 < \omega \le 1$	0.08	0.10	Fe ₂ O ₃	$0.5 < \omega \le 2$	0.08	0.10
	1<ω≤4	0.15	0.20		2<ω≤4	0.15	0.20
氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%	氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
	ω ≤0.2	0.02	0.03		ω ≤0.2	0.02	0.03
Co ₂ O ₃	$0.2 < \omega \le 0.5$	0.03	0.05	CuO	0.2<ω≤0.5	0.03	0.05
	0.5< ω ≤1	0.08	0.12		$0.5 < \omega \le 1$	0.08	0.12
氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%	氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
	ω ≤0.2	0.02	0.03		ω ≤0.3	0.02	0.03
NiO	0.2<ω≤0.5	0.03	0.05	TiO ₂	0.3< ω ≤ 1	0.06	0.10
	0.5< ω ≤1	0.08	0.12		l<ω≤3	0.15	0.20
氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%	氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
	ω ≤0.1	0.02	0.03		ω ≤0.2	0.03	0.05
MnO	0.1<ω≤0.5	0.03	0.05	P ₂ O ₅	0.2< ω ≤ 1	0.06	0.10
	0.5<ω≤1	0.08	0.12]	l<ω≤3	0.12	0.15

表B.2 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、 氧化铁、氧化钴、氧化铜、氧化镍、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷的精密度(续)

B.3 氧化钠和氧化钾的测定

B.3.1 方法提要

将古代陶瓷样品制成粉末状试料,经高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰 中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据钠、钾特征谱线的强度分别测定氧化钠和氧化钾的含量。

B.3.2 试剂

除非另有规定, 仅使用优级纯试剂。

B.3.2.1 盐酸: 1+1。

B.3.2.2 高氯酸: 70%。

B.3.2.3 氢氟酸: 40%。

B.3.2.4 单元素标准储备溶液:各单元素标准储备溶液可按照下述步骤配制而成,或直接使用有证标 准溶液。

B.3.2.5 氧化钠标准储备溶液:称取1.8859g±0.0001g预先经500℃~600℃灼烧30min的高纯氯化钠溶 于水,移入1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化钠1.00mg/mL。

B.3.2.6 氧化钾标准储备溶液:称取1.5829g±0.0001g预先经500℃~600℃灼烧30min的高纯氯化钾溶 于水,移入1000mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液氧化钾1.00mg/mL。

B.3.2.7 氧化钠和氧化钾混合标准溶液:取20.00mL氧化钠标准储备溶液和20.00mL氧化钾标准储备溶

液于100mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液氧化钠的浓度为0.20mg/mL,氧化钾的浓度为0.20mg/mL。

B.3.2.8 氧化钠和氧化钾混合工作曲线系列溶液:取氧化钠和氧化钾混合标准溶液(0.00、1.00、2.00、5.00、10.00、15.00、20.00)mL分别放入一组100mL容量瓶中,加入10.00mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液氧化钠和氧化钾的浓度均分别为(0、2、4、10、20、30、40)μg/mL。供测定氧化钠和氧化钾用。

B.3.3 分析步骤

称取0.1000g~0.2000g试料,精确至0.0001g,置于铂坩埚中,用水润湿,加入2.00mL高氯酸(B.3.2.2)和10mL氢氟酸(B.3.2.3),盖上坩埚盖,置低温电炉上加热分解。打开坩埚盖,用水吹洗坩埚内壁及盖(洗液并入坩埚内),升高电炉温度继续蒸发,直至高氯酸白烟冒尽,冷却。加入10.00mL盐酸(B.3.2.1),用水吹洗坩埚壁,加热至盐类完全溶解、溶液澄清,冷却至室温,移入100mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

仪器预热稳定后,分别于钠灵敏波长589.592nm或次灵敏波长588.995nm(推荐)和钾灵敏波长 766.491nm或次灵敏波长769.897nm(推荐)处,先测定混合工作曲线系列溶液的发射光强度,绘制工 作曲线,再测定空白和试液的发射光强度。

注: 若试液中氧化钠和氧化钾浓度超出绘制工作曲线范围,则应将样品分解后所得试液定容至250mL,重复后续 分析步骤。

B.3.4 结果计算

氧化钠(Na_2O)和氧化钾(K_2O)分别以其质量分数[ω (Na_2O)]和[ω (K_2O)]计,数值以%表示,按公式B.2计算:

$$w(Na_2O) \stackrel{\text{R}}{\to} w(K_2O) = \frac{cV \times 100}{m \times 10^6} = \frac{cV}{m \times 10^4} \quad (B.2)$$

式中:

c---减去空白试验后的试液中氧化钠或氧化钾的浓度,单位为微克每毫升(µg/mL);

V—— 试液的体积,单位为毫升(mL);

m——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果保留小数点后两位有效位数。

B.3.5 精密度

精密度见表 B.3。

表B.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化钾和氧化钠的精密度

含量范围/ %	重复性限/%	再现性限/%	
ω ≤0.5	0.03	0.05	
0.5<ω≤1	0.06	0.10	
l<ω≤5	0.15	0.20	
5< ω ≤10	0.25	0.30	

B.4 其他微量和痕量元素的测定

基本分析步骤和结果计算均与上述B.2.3、B.2.4相同。各待测元素标准储备溶液可按照GB/T 602

方法配制,或直接使用有证标准溶液。根据实际分析需要,采用逐级稀释法配制标准工作曲线系列溶液。

B.5 结果记录

应以书面方式记录实验条件和实验结果,注明样品中各氧化物组分的百分比含量。主次量化学组成小数点后宜保留两位有效数字,微量化学组成小数点后宜保留四位有效数字。

附录C

(规范性附录)

波长色散X射线荧光光谱法

C.1 范围

本方法规定了波长色散X射线荧光光谱法测定古代陶瓷化学组成的分析技术要求,测量元素为原 子序数大于10的所有元素,所有测定元素的浓度范围(质量百分数)为0.01%~90%。

C.2 试剂

除非另有规定, 仅使用优级纯试剂。

C.2.1 混合熔剂:四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)和偏硼酸锂($LiBO_2$)混合熔剂,混合比例质量百分比为50:50 或35:65。

C.2.2 也可用纯四硼酸锂作熔剂。

C.3 仪器和设备

C.3.1 坩埚和铸模。坩埚和铸模是由不易浸润的合金(最常用的是95%Pt-5%Au)制成。如需用坩埚 盖,可以是和坩埚相同材料的合金,也可以用纯铂。坩埚和铸模可以合二为一。

C.3.2 熔样炉。能加热到1000℃~1250℃,且温度可控(±3℃)的熔样炉。

C.3.3 压缩空气喷射装置(选用)。若需要快速冷却,可用适当流速的空气流吹铸模底部。可以采用 任何一种合适的装置。

C.3.4 天平。能称量至±0.1mg。

C.3.5 干燥箱。能加热到150℃且温度可控(±1℃)的电热干燥箱。

C.3.6 干燥器。普通磨口玻璃干燥器或真空干燥器。常用的干燥剂是变色硅胶。

C.3.7 波长色散X射线荧光光谱仪。最大功率不小于3kW;铑靶X光管;配备流气正比计数器和闪烁 计数器,条件允许可加配封闭式正比计数器;分光晶体至少包括LiF200、LiF220、PET和测量轻元素用 的多层膜拟晶体(面间距大于2nm)各一块,也可增加其他分光晶体以用于特定元素的检测。在检定 合格有效期内。

C.4 烧失量

烧失量按GB/T 16399测定。

C.5 样品制备

C.5.1 样品研磨

用机械或手动研磨工具将古代陶瓷样品研磨至最大颗粒尺寸小于74µm的粉末。研磨工具的材料可 以是碳化钨或玛瑙。

C.5.2 烘干

粉末试样(C.5.1)在干燥箱(C.3.5)中以105℃干燥2h~4h后,在干燥器(C.3.6)中冷却至室 温。

C.5.3 熔融和浇铸

C.5.3.1 熔剂和稀释比

选择适当熔剂(C.2),用于建立校准曲线的标准样品和需要测量的未知试样应使用同样的熔剂和稀释比。使用任何一种熔剂和稀释比,都应满足:

a)在制备条件下,试样能被熔剂全部熔解,且在浇铸过程中不损失;

- b)熔制后所得玻璃片应是透明的,并且无结晶现象出现;
- c)在合理的计数时间下测定,所有测量元素能都达到所需的探测极限;
- d)在合理的计数时间,每个测定元素的计数,应达到测定该元素所要求的再现性标准;
- e)若在熔剂中加入脱模剂(通常是碘化物或溴化物),则脱模剂中的元素与任何一种被测元素无 谱线重叠;

f) 熔剂中的杂质量不得高于3RDL(R为稀释比,DL为公式C.5定义的待测元素的探测极限)。

稀释比(熔剂和样品的质量比)可以从5:1~20:1。

C.5.3.2 试样量

可根据实际情况选择试样量,一般为0.5g~1.0g。同时,试样和熔剂的量对于测量的X射线波长,应使熔融后的玻璃片达到X射线荧光光谱法中"无限厚"要求。

C.5.3.3 称量和混合

用天平(C.3.4)准确称取熔剂和试样,在坩埚(C.3.1)中混合均匀。每个试样(包括标准样和未 知样)应称取相同的量。

C.5.3.4 熔融

在熔样炉(C.3.2)中,以1100℃熔融15min。熔融过程中要通过摇动或转动坩埚,使熔体均匀, 并赶净气泡。

C.5.3.5 浇铸

将铸模(C.3.1)预热至超过800℃,将熔融后的熔体倾入铸模,移去加热源,冷却。

如果坩埚和铸模是合二为一的,则经C.5.3.4熔融后,直接移出加热炉,自然冷却,或用压缩空气(C.3.3)加速冷却。

冷却后,玻璃样片应自动与铸模剥离。玻璃样片测量面目测无瑕疵(接触铸模底部的为测量面)。在非测量面贴上标签,装入自封式聚乙烯塑料口袋(或其他防污染口袋),放入干燥器(C.3.6)保存待测。

少量碘化锂、或碘化铵加入到熔融物中有助于避免玻璃片冷却时开裂和有助于脱模。如果使用脱 模剂,所有的试样和校准标样应加入同样量的脱模剂,并以同样的步骤制备玻璃片。保持铸模良好的 光洁度可避免使用这些试剂。可以用NH₄Br或LiBr,但应注意BrL_a靠近AlK_a。当测定低浓度铝时,残 留的Br会影响铝的测量结果,应对残留Br的影响进行校正。也可以使用碘化物作脱模剂,此时应注意 残留的碘对低含量钛测定的干扰,因为IL_{g2}和TiK_a靠近。

有时,需要对试样进行预氧化,可以在熔融前加入0.3g~0.5g硝酸铵,并与试样和熔剂充分混合。 所有的试样和校准标样应加入同样量的硝酸铵,并以同样的步骤制备玻璃片。

C.6 标准样品及其制备

C.6.1 标准样品的选择

选择粘土类、硅酸盐岩石类、土壤类、水系沉积物类等有证标准物质,使每个测量元素都有足够

的含量范围,同时又有一定的浓度梯度。应保证待测未知样中元素的浓度处于标样的浓度范围中,若 有证标准物质不能满足要求,则可适当增加人工混合标准。

C.6.2 标准样品的制备

标准样品的制备按步骤C.5进行。

C.7 测量

C.7.1 测量条件

Na~Zr的所有元素测量K_α谱线,其他元素测量L_{α1}谱线。分光晶体、探测器、准直器、视野光阑 等应根据不同的仪器配置进行选择。管压和管流的选择一般保证测量的功率不低于2kW。测量前应用 有代表性的标准样品校正每个元素测量谱线的2θ角位置和脉冲高度分析器的上限和下限。测量时间应 足够长,以使计数的相对标准偏差不超过浓度相对标准不确定度要求的1/3。计算方式见式C.1:

$$\frac{1}{\sqrt{RT}} \le \frac{1}{3}u(c)....(C.1)$$

式中:

R —— 测定的计数率 (CPS);

T —— 测量时间, 单位为秒(s);

u(c)——要求的元素浓度的相对标准不确定度。

C.7.2 背景校正

采用一点法或两点法扣除背景,净强度用于其他计算。

C.7.3 漂移校正

用监控标准对仪器漂移进行校正。监控标准应是稳定的玻璃片,含有所有校准元素,其浓度应使 其计数统计误差小于或等于校准元素的计数统计误差。应在开始校准前测量监控标准,并且在样品的 每一批次分析前或每8h(取短者)测量一次,并计算校正因子用于校正仪器漂移。

C.7.4 校准曲线和方程

C.7.4.1 校准曲线

将测量标准玻璃片的强度和标准样品中元素的浓度通过最小二乘法拟合,得到强度与浓度(质量分数)的二次方程式或一次方程式,计算方式见式C.2:

$$W_i = aI_i^2 + bI_i + c$$
 (C.2)

式中:

W_i —— 组份i的质量分数;

I_i —— 组份i的强度;

a,b,c — 系数(一次方程时, a=0)。

C.7.4.2 校准方程

如果式(C.2)的校准曲线不能获得足够的准确度,可用公式C.3

式中:

α, —— 共存组份j对i元素的基体校正系数;

W_i —— 共存元素j的质量分数;

L_i——共存元素j对元素i的重叠校正系数。

校准曲线是否能获得足够的准确度,可用公式C.4计算的 δ_i 的值判断。如果 δ_i 的值超过要求的分析允许误差,则应使用校正方程C.3。通常 δ_i 可与校准曲线系数一起由X射线荧光光谱仪所带的软件计算。

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\sum (W_i - W_i)^2}{N - \Phi}} \dots (C.4)$$

式中:

$$\delta_i$$
——组份i的准确度;

N —— 用作校准曲线的玻璃片数;

Φ ── 得到系数的数目(一次方程=2, 二次方程=3);

Wi---组份i从校准曲线上求得的质量分数。

注:对于不同的仪器,软件所采用的校准方程形式可能有差别。

C.7.5 非X射线荧光光谱法获得的数据

非射线荧光光谱法获得的数据需要当作基体的一部分来考虑。如: a)氧化锂含量; b)氧化硼含量; c)F含量; d)烧失量; 它们应与光谱仪获得的浓度数据一起参与计算。

C.8 未知样测量

校准曲线建立后,测量未知样的强度,通用软件能自动给出未知样分析结果。

C.9 再现性和重复性

C.9.1 熔融试验

应在下列情况下进行熔融试验:

- a)首先证明熔融方法满足标准要求;
- b)当试样制备方法变化,如熔融方式修改时;
- c)使用新的熔剂和不同的稀释比。

再现性试验最少应该用有证标准物质以相同的方式制备6个玻璃片测量,选择合适的计数时间,使 计数统计误差达到不显著的水平,计算每条谱线强度的标准偏差,标准偏差不能超过要求的值。

C.9.2 仪器的校准

在下列情况下应对仪器进行校准:

- a) 第一次建立校准方法或样品制备方法时;
- b)主要仪器部件变化后(如更换光管或计数器窗膜);
- c)有计划的周期检定。

C.9.3 样品座的重复性

在每个用于分析的样品座中测定一个标准样品10次,所有相关元素的每套结果应落在规定的范围内。如任何结果超出这些范围,该样品座不能使用,除非采用校正措施。

注:如果放置样品的参照面是仪器的一部分,并且与样品座无关,则不需要测试。

C.9.4 顺序式谱仪

应选用无干扰的标准样品进行测角仪校准,以确定测量元素2θ位置与测角仪的对应关系。对莫尔 条纹原理无机械连合的θ和2θ系统,测角仪系统也应在每日和使用之前进行复零调整。

C.9.5 死时间

死时间是计数器因为被先前的脉冲占用而不能响应的时间。应用下列的方法之一来克服死时间:

- a)应在线性响应范围内使用探测器;
- b)应用电子死时间校正器来产生线性响应;
- c)对每个探测器计算死时间,并且对他们的计数进行数学校正。

C.9.6 流气

为了防止正比计数器灵敏度的漂移,应控制射线荧光光谱仪流气正比计数器中所使用的气体的温度。钢瓶和连接管线要尽可能放在温控室内,在安全允许的情况下,气瓶可放在光谱仪房间内,或放 在温控柜内(±2℃)。新钢瓶使用前应用约2h来恒定到室温。

气瓶剩余气体低于其容量10%时,应停止使用。

C.10 探测极限定义

用百分浓度表示的探测极限由公式C.5表示:

$$DL = \frac{3}{s}\sqrt{2R_b} \quad \dots \quad (C.5)$$

式中:

S ——灵敏度,单位浓度(%)产生的净计数;

R_b——是背景计数强度,对S和R_b应在同样的时间内测定。

C.11 结果记录

应以书面方式记录实验条件和实验结果,注明样品中各氧化物组分的百分比含量,小数点后一般 保留两位有效数字。

附 录 D

(规范性附录)

中子活化分析

D.1 范围

本方法规定了利用中子活化分析测定古代陶瓷元素组成实验过程中的试样制备、辐照、测量条件 以及多元素的定性、定量分析和质量控制,适用于反应堆中子活化分析。

D.2 方法提要

当反应堆中子轰击待分析的样品时,样品中的元素(一个或多个同位素)将发生中子俘获反应式 D.1:

$$^{A}Z + n \xrightarrow{A+1}Z + \gamma \cdots (D.1)$$

式中:

^AZ——表示样品中某元素的同位素。

当生成核素^{A+1}Z为放射性核素时,根据这些核素衰变过程中释放的γ(特征伽玛射线)的性质和 强度对元素进行定性、定量分析。

D.3 定性分析

由于现代高分辨率Ge的γ射线谱仪的使用,γ射线的全能峰能量已经成为核素鉴定的重要依据。 例如: Au的定性鉴别是利用¹⁹⁷Au由下列反应式D.2完成的:

¹⁹⁷ $Au(n, \gamma)^{198}Au$ (D.2)

式中:

生成核素¹⁹⁸Au(称为Au的指示核素)是一个 $\beta^- \sim \gamma$ 衰变的放射核。其相关参数在表D.1中,图D.1 为简化了¹⁹⁸Au的衰变纲图。在活化样品的 γ 能谱中,411keV(γ_2)峰的存在,可以作为¹⁹⁸Au的指示能量。



图D.1 ¹⁹⁸Au 的简化衰变图

为了确认产生了411keV峰的事件全部来自¹⁹⁸Au的衰变,需要仔细研究发射与411keV相近γ射线能量的所有可能的其他核素(干扰核素)的存在。若这一干扰不能忽略,则需要进行校正,以便得到纯粹由指示核素¹⁹⁸Au贡献的411keV峰强度,这就是所谓的γ能谱干扰校正。

D.4 定量方法

D.4.1 中子活化分析基本公式

伽玛分析峰的强度与相应元素含量的关系可以表达如D.3:

式中:

A₁ — 分析峰在 t 时刻的计数率 s⁻¹;

W —— 待测元素的含量 g;

- N_A —— 亚弗加德罗常数, 6.02×10²³;
- M —— 待测元素的原子量;
- θ —— 靶核素的同位素丰度;
- $\phi_{\rm th}$ 热中子注量率 cm⁻²·s⁻¹;
- σ_0 —— 核素的热中子反应截面 cm²;

φ_{ep}— 超热中子注量率 cm⁻²·s⁻¹;

- I₀ —— 共振积分截面 cm²;
- γ γ射线分支比;
- ε 分析峰探测效率;
- S —— 辐照饱和因子, 见公式D.4;
- D —— 核素衰变因子,见公式D.5;
- C —— 测量因子,见公式D.6。

$$S = 1 - \exp(-0.693t_i/t)$$
 (D.4)

式中:

t —— 指示核素的半衰期。

$$D = \exp(-0.693t_d/t)$$
 (D.5)

式中:

- t_a —— 衰变时间;
- t —— 指示核素的半衰期。

$$C = (1 - \exp(-0.693t_c/t) / (0.693t_c/t) \dots (D.6))$$

式中:

t_c——测量时间;

t —— 指示核素的半衰期。

公式D.3为中子活化分析的绝对法计算公式。但在实际分析过程中,通常使用相对比较法和单比较 器 K_0 法来进行待测元素定量计算。

D.4.2 相对比较法

如果将待测元素标准与样品在相同条件下照射和测量,对标准和样品中的待测元素通过公式D.3进行比较,可得D.7公式

$$\frac{W_{st}}{W_{sp}} = \frac{A_{st} \cdot (D \cdot C)_{st}}{A_{sp} \cdot (D \cdot C)_{sp}} \quad \dots \qquad (D.7)$$

式中:

St —— 代表标准元素;

Sp——代表待测元素。

当样品和标准的t_i, t_a和t_a都相同时,不需要对D、C因子进行归一。从公式D.7可以看出,每个待测 元素都需要一个元素标准。

D.4.3 单比较器K₀法

如果将公式D.3的一个标准元素(比较器)和所有其他标准元素进行比较可得到公式D.8。有*表示 比较器的参数;无*的为待测元素的参数。

$$ppm = \frac{\frac{A_p}{S \cdot D \cdot C \cdot w}}{\left(\frac{A_p}{S \cdot D \cdot C \cdot m}\right)^*} \frac{1}{K_0} \frac{F + Q_0(a)^*}{F + Q_0(a)} \frac{\varepsilon_p^*}{\varepsilon_p} \qquad (D.8)$$

式中:

K₀ — 复合参数K₀值,可在文献¹⁾中查到;

F —— 热中子与超热中子注量率之比,实验测定;

Q。 — 截面比,通常称为Q。值,可在文献¹⁾上查到;

Q₀(α) (Q₀ - 0.429)/(Ēr)^α+0.429/((2α+1) (0.55)^α),其中共振峰能量Ēr,可 在文献¹⁾上查到;

α 一一中子谱相关参数,实验测定。

公式D.8就是单比较器K₀法待测元素含量的计算公式。从D.8式可以看出,只要通过实验把样品辐照位置的F、α测定出来,所有待测元素含量就可以计算出来了。

D.5 样品制备

D.5.1 样品均匀化

将待分析的古代陶瓷样品进行研磨均匀化,通常研磨后的颗粒粒径达到150μm左右。取样应具有 代表性。

D.5.2 样品称重

使用感量为十万分之一的天平,准确称取均匀化后的样品100.0mg~150.0mg(珍贵样品几毫克也可以)两份:一份密封于干净的高纯聚乙烯袋,待短照射;另一份密封于干净的厚度约20μm的高纯铝 箔口袋,待长照射。

D.6 标准制备

D.6.1 标准试剂和试验用水

所用试剂应为优级纯或优于优级纯,试验用水应符合GB/T 6682—2008中4.2条款规定的二级水。

D.6.2 标准元素选择

选择两种或以上不同生产厂家生产的优级纯或优于优级纯金属(99.9%以上)或化合物作为元素标准,以便于交叉检查元素的纯度和准确度。

¹⁾ F. De Corte, Atomic Data and Nuclear Data Tables 85 (2003)47-67

D.6.3 标准元素的溶解

不同物质的合适溶剂可以在相关手册中找到。金属需要腐蚀除去表面杂质或氧化层,用去离子水冲洗,然后烘干。大部分金属,建议用小块干净的、最小重量为200.0mg并且表面积要小。并将其用优级纯试剂溶解成一定浓度的元素标准溶液。

D.6.4 标准溶液的稀释与混合

标准元素溶解后,溶液需要用适当的溶剂(水,稀释酸,稀释氨水)稀释。标准溶液的浓度要根据所需要的标准元素量进行估算。将配制好的标准溶液用定量移液管准确滴到无灰滤纸片上(其滴在不同滤纸上的溶液重量的标准偏差小于3%),烘干制成待辐照标准。然后对两种不同来源的同一元素进行中子活化分析定量比较,确保元素标准的准确性。

在实际使用中通常用到多元素混合标准,在配置多元素混合溶液标准时,要避免3个主要错误的 操作:

a)不合适的介质:混合元素溶液不会产生元素的沉淀物或易挥发物。

b) 交叉污染:不同元素原始溶液中不能含有相同的元素。

c)γ谱干扰:混合元素溶液中不能含有用于与定量伽玛能量相同的其他元素伽玛能量。

D.7 反应堆中子照射

D.7.1 短照射

短照射主要分析半衰期为几小时以内的核素,将制备好的待测样品和中子注量率监测器放入样品 盒封好,并放入辐照盒(通常称为跑兔盒)进行辐照,照射时间根据待测样品量的多少决定,一般要 求中子积分中子注量约为(1~3)×10¹⁴ n/cm²。中子注量率监测器一般用Mn的化学标准或者Zn丝或者 Mo丝。为了确保分析质量,还需要在相同条件下辐照标准物质,作为分析质量控制。每次照射一个样 品。

D.7.2 长照射

长照射主要分析半衰期为一天以上的核素,将制备好的待测样品、标准、标准物质、比较器和 中子注量率监测器一起用高纯铝箔包好放在长照射罐里等待辐照。如果只使用K₀法定量时,也可以不 放待测元素标准;如果使用K₀法定量时,还需要加入中子注量率监测器和比较器(通常使用元素Zr片 作为监测器,金一铝合金或者Fe丝作为比较器)。照射时间根据样品量的多少决定,一般样品重量在 100mg~150mg时要求中子积分中子注量约为6×10¹⁷n/cm²。

注:样品辐照时要考虑辐照罐的中子注量率梯度和自吸收效应,在不能忽略的情况下要进行校正。

D.8 放射性样品测量

D.8.1 探测系统

中子活化分析通常用同轴高纯Ge伽玛谱仪,探测器相对探测效率一般为25%~45%(越高越好),伽玛能量分辨率为1.7keV~2.1keV(越低越好)。

高纯Ge伽玛谱仪需要经常检测伽玛能量刻度、效率刻度,保持正常工作状况。建议每次使用之前 进行刻度校准和本底测量,同时查看Ge探测器的分辨率和探测效率。

D.8.2 放射性测量

D.8.2.1 测量原则

放射性测量需要根据样品放射性强度来确定衰变时间、测量架位、计数时间。放射性测量条件的 准确把握直接影响数据的质量。一般来说样品应尽可能的放在靠近探测器的位置, 使测量死时间在 10%以下。表D.1给出了一个陶瓷考古样品的测量条件例子,可供参考。表D.2列出了66种元素的反应 堆中子活化分析的相关核参数,可供测量参考。

D.8.2.2 短照射样品测量

古代陶瓷样品短照射主要测量一些半衰期为分级至小时级的核素,表D.1列出了短照射可能测定的 元素。样品照射后主要是²⁸Al(1779keV)和⁵⁶Mn(847keV等)较强。其他元素均较弱。最佳测量时间 可根据1779keV/847keV的峰面积比率为0.7~1,这时可根据死时间来调整测量架位,根据所关心的元 素确定测量时间,一般不要超过300s。如果需要测量Dy,Sr等元素,可衰变0.5h~1.5h后进行第二次测 量。如果需要测量低含量K等,可在衰变10h后进行第三次测量,这时⁵⁶Mn的强度已经衰减16倍以上。

D.8.2.3 长照射样品测量

古代陶瓷样品长照射主要测量一些半衰期为十几小时以上的核素,表D.1列出了长照射可能测定的 元素。样品在长照射后产生较强的放射性,尤其是短半衰期核素,如²⁴Na。因此需要衰变一段时间后 才能进行测量。一般衰变5d~6d,绝大部分²⁴Na已经衰减,当1369keV的伽玛峰与其他长半衰期核素的 强伽玛峰基本平行时,即可测量。第一次测量可以测定一些半衰期为10天以下的元素。可根据测量死 时间调整测量位置,确定伽玛谱收集时间,这时可以不考虑长半衰期核素的测量。当衰变时间在12d~ 15d时可考虑第二次测量,这时较短半衰期核素已经衰减很多,可以降低测量位置,将长半衰期核素测 的更好一些。

编号	中子注量率 n/cm ² /s	T _i	T _d	T _c	可能测定核素
1	1×10^{13}	30s	5min	200s	Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Cu, Br, Sr, In, I, Ba, Dy, S
2			1hr	1000s	Na, K, Sr, In, Ba, Dy, Mn
3	3×10^{13}	6 hr	6d	2000s	Na, Ca, Ga, As, Br, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Nd, Sm, Yb, Lu, W, Au, U, Rb
4			13d	4000s	Nd, Ba, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Rb, Sr, Zr, Ag, Cs,Ce, Nd, Eu, Tb, Lu, Hf, Ta, Hg, Th, Sb

表D.1 古代陶瓷样品中子活化分析的照射、测量条件

D.9 元素定量分析

D.9.1 伽玛谱峰分析

D.9.1.1 伽玛谱峰分析软件

高分辨率Ge探测器测得的γ射线谱中,所有被分析元素信息都与γ峰有关,如峰面积,峰能量, 峰不确定度等。伽玛谱峰分析通常需要用计算机软件完成。目前用于伽玛谱峰分析软件较多,一般来 说,购买多道或者一体化多道分析器均带有简单的谱峰分析软件²⁾,但通常不具备解重峰的能力。

D.9.1.2 伽玛谱能量刻度

通常探测器伽玛能量刻度和伽玛谱峰分析软件能量刻度不完全一样,但是过程是一样的。首先通 过软件寻峰。软件将以本身隐含的能量刻度系数进行峰能量拟合。给出的伽玛能量和峰半高宽可能不 正确。找到已知能量峰顶的位置(道数),按软件说明输入正确的能量和道数。通常需要低、中和高 三条伽玛的能量和峰顶道数才能完成能量刻度。再寻峰一次以确认能量刻度的正确性。

²⁾ 常用的有GammaVision, Genie2000, Sample90, GANAs 和SPAN等。配备其中具有重峰分辨能力的一种即可。

D.9.1.3 伽玛谱峰面积分析

能量刻度完成后,即可对所有样品进行伽玛谱峰分析。谱峰分析结果可以存在一个文件中,包括 样品描述、测量日期、开始测量时间、谱收集时间、探测器信息、伽玛谱峰能量、峰面积、峰面积不 确定度、峰本底计数、半高宽和质心道数等多种信息。以便元素定量分析使用。

D.9.2 元素含量分析

元素含量分析可用相对比较法或K₀法或两种方法同时使用。建议两种方法同时使用,以确保分析 质量。公式D.7用于相对比较法元素含量计算,公式D.8用于K₀法计算。通常元素含量计算也是需要计 算机软件³⁾来完成。表D.2列出了反应堆中子活化分析与元素定量的相关核参数。

元素	核素	半衰期	γ能量keV	γ 干扰核素(半衰期, γ 能量)	一般核反应干扰
Na	²⁴ Na	14.96h	1368.6	¹²⁴ Sb (60.2d, 1368.2)	^{24}Mg (n,p) , ^{27}Al (n, α)
Mg	²⁷ Mg	9.458m	843.8	⁵⁶ Mn (2.579h, 846.8)	²⁷ Al (n,p) , ³⁰ Si (n, α)
Al	²⁸ Al	2.24m	1778.9		$^{28}\mathrm{Si}$ (n,p) $,^{31}\mathrm{P}$ (n, α)
Si	³¹ Si	2.62h	1266.2		³¹ P (n,p)
S	³⁷ S	5.05m	3103.8		^{37}Cl (n,p) $,^{40}\text{Ar}$ (n, α)
Cl	³⁸ Cl	37.21m	1642.4		$^{41}K(n, \alpha)$
Ar	⁴¹ Ar	1.83h	1293.6	$^{59}{\rm Fe}$ (44.63d,1291.6) , $^{116{\rm m}}{\rm In}$ (54.15m,1293.5)	
K	⁴² K	12.36h	1524.7	¹²⁴ Sb (60.2d,1526.4)	^{42}Ca (n,p) , ^{45}Sc (n, α)
	⁴⁷ Ca	4.54d	1297.1		⁵⁰ Ti (n, α)
Са	⁴⁷ Sc	3.35d	159.4	¹⁹⁹ Au (3.15d,158.3)	
	⁴⁹ Ca	8.72m	3084.4		
Sc	⁴⁶ Sc	83.82d	889.3		⁴⁶ Ti (n,p)
Ti	⁵¹ Ti	5.752m	320.1	⁵¹ Cr (27.69d,320.1)	$^{51}\mathrm{V}$ (n,p) $,^{54}\mathrm{Cr}$ (n, α)
V	⁵² V	3.75m	1434	^{117m} Cd (3.31h,1432.0)	$^{52}\mathrm{Cr}$ (n,p) , $^{55}\mathrm{Mn}$ (n, α)
Cr	⁵¹ Cr	27.69d	320.1	¹⁴⁷ Nd (10.98d,319.4)	$^{54}\mathrm{Fe}$ (n, α)
Mn	⁵⁶ Mn	2.5785h	846.8	²⁷ Mg (9.458m,843.8)	$^{56}\!\mathrm{Fe}$ (n,p) $,^{59}\!\mathrm{Co}$ (n, α)
г	⁵⁹ Fe	44.63d	1099.2	^{116m} In (54.2m,1097.3)	⁵⁹ Co (n,p)
re			1291.6	⁴¹ Ar (1.83h,1293.5)	
C	⁶⁰ Co	5.271y	1173.2	Sum (554.3+619.1, ⁸² Br)	$^{60}\mathrm{Ni}$ (n,p) , $^{63}\mathrm{Cu}$ (n, α)
CO			1332.5	Sum (554.3+776.6, ⁸² Br)	
Ni	⁵⁸ Co	70.8d	810.8	¹⁵² Eu (13.3y,810.8)	

表D.2 反应堆中子活化分析的相关核参数

³⁾ 很多分析者使用自己编写的元素含量分析软件,SPAN解谱软件具有相对法元素含量计算的功能。ADVNAA 软件具有相对比较法和K₀法的功能,两种方法可以分别单独使用,亦可同时使用,并且具有各种干扰校正功能。

元素	核素	半衰期	γ能量keV	γ干扰核素(半衰期,γ能量)	一般核反应干扰
C	⁶⁴ Cu	12.701h	511	E _y >1022keV, ann.511.0	^{64}Zn (n,p) $,^{67}\text{Ga}$ (n, α)
Cu	⁶⁶ Cu	5.10m	1039.2		$^{66}\!\mathrm{Zn}$ (n,p) , $^{69}\!\mathrm{Ga}$ (n, α)
7	⁶⁵ Zn	244.0d	1115.5	⁴⁶ Sc (83.82d,1120.5)	
Zn	^{69m} Zn	13.76h	438.6		^{69}Ga (n,p) ,72Ge (n, α)
Ga	⁷² Ga	14.1h	834	⁵⁴ Mn (312.5d,834.8)	⁷² Ge (n,p)
Ge	⁷⁷ Ge	11.3h	264.6	⁷⁵ Se (119.77d,264.7)	
As	⁷⁶ As	26.32h	559.1	^{114m} In (49.51d,558.4)	79 Br (n, α)
So	⁷⁵ Se	119.77d	264.7	¹⁸² Ta (114.43d,264.1)	
56	^{77m} Se	17.5s	161.8	^{179m} Hf (18.7s,160.7)	
	⁸⁰ Br	17.68m	616.3		
Br	⁸² Br	35.3h	554.3		⁸⁵ Rb (n, α)
			776.5	⁹⁹ Mo (66.02h,777.9) ¹⁵² Eu (13.3y,778.9)	
Rb	⁸⁶ Rb	18.68d	1076.6		⁸⁶ Sr (n,p)
	⁸⁵ Sr	84.84d	514	E _γ >1022keV, ann.511.0	
Sr	^{87m} Sr	2.805h	388.4	^{71m} Zn (3.92h,386.3)	
Y	^{90m} Y	3.19h	202.5		
Zr	⁹⁵ Zr	64.03d	756.7	¹⁵⁴ Eu (8.561y,756.9)	²³⁵ U (n,f)
Nb	^{94m} Nb	6.26m	871		
Mo	⁹⁹ Mo	66.02h	140.5	⁵⁹ Fe (44.63d,142.7)	²³⁵ U (n,f)
Ru	¹⁰³ Ru	39.26d	497.1	¹³¹ Ba (11.8d,496.3)	²³⁵ U (n,f)
Rh	^{104m} Rh	4.34m	555.8		
Pd	¹⁰⁹ Pd	13.7h	88	¹⁶⁰ Tb (72.1d,86.8)	
1.0	^{110m} Ag	249.76d	657.8	⁷⁶ As (26.32h,657.1)	
Ag			884.7	⁴⁶ Sc (83.82d,889.3)	
Cd	¹¹⁵ Cd	53.46h	527.9	¹²⁸ I (24.99m,526.6)	
Cu	¹¹⁵ In	4.36h	336.2	²³⁸ Np (2.355d,334.3)	
In	^{114m} In	49.51d	190.3	⁵⁹ Fe (44.63d,192.3)	
111	^{116m} In	54.15m	1293.5	⁴¹ Ar, ⁵⁹ Fe	
	¹¹³ Sn	115.09d	391.7	¹⁶⁰ Tb (72.1d,392.5)	
Sn	^{117m} Sn	13.61d	158.5	⁴⁷ Sc (3.35d,159.4) , ¹⁹⁹ Au (3.15d,158.3)	
CL.	¹²² Sb	2.70d	564.1	¹³⁴ Cs (2.062y,563.2)	
SD	¹²⁴ Sb	60.2d	1691		

表D.2 反应堆中子活化分析的相关核参数(续)

元素	核素	半衰期	γ能量keV	干扰核素(半衰期,能量)	一般核反应干扰
Ι	¹²⁸ I	24.99m	442.9	¹⁴⁹ Nd (1.73h,443.5), ²³³ Th (22.3m,441.0)	
C	¹³⁴ Cs	2.062y	604.7	¹²⁴ Sb (60.2d,602.7)	
Ls			795.8	¹⁵² Eu (13.3y,794.7)	
Ва	¹³¹ Ba	11.8d	496.3	¹⁰³ Ru (39.26d,497.1)	
La	¹⁴⁰ La	40.22h	1596.5	¹⁵⁴ Eu (8.561y,1596.7)	¹⁴⁰ Ce (n,p), ²³⁵ U (n,f)
Се	¹⁴¹ Ce	32.501d	145.4	¹⁷⁵ Yb (4.19d,141.9)	¹⁴¹ Pr (n,p) , ²³⁵ U (n,f)
Pr	¹⁴² Pr	19.12h	1575.6		142 Nd (n,p) , 235 U (n,f)
NI	¹⁴⁷ Nd	10.98d	531		^{150}Sm (n, α) , ^{235}U (n,f)
ING			91.1	¹³¹ Ba (11.8d,92.3)	
Sm	¹⁵³ Sm	46.7h	103.2	²³⁹ Np (2.355d,103.7)	¹⁵³ Eu (n,p)
Eu	¹⁵² Eu	13.3y	1408		¹⁵² Gd (n,p)
Gd	¹⁵³ Gd	246.1d	97.4	²³³ Pa (27.0d,98.4)	
	¹⁶⁰ Tb	72.1d	879.4	⁴⁶ Sc (83.82d,889.3)	¹⁶⁰ Dy (n,p)
			1178		
Dy	¹⁶⁵ Dy	2.334h	94.7	²³³ Pa (27.0d,94.6)	¹⁶⁵ Ho (n,p)
Но	¹⁶⁶ Ho	26.8h	80.6	¹⁹⁷ Hg (64.1h,80.2)	¹⁶⁶ Er (n,p)
Er	¹⁷¹ Er	7.52h	308.3	¹⁶⁹ Yb (32.0d,307.7)	$^{174}\mathrm{Yd}$ (n, α)
Tm	¹⁷⁰ Tm	128.6d	84.3	¹⁸² Ta (114.43d,84.7)	¹⁷⁰ Yb (n,p)
Yb	¹⁷⁵ Yb	4.19d	396.3	¹⁴⁷ Nd (10.98d,398.2)	¹⁷⁵ Lu (n,p)
Lu	¹⁷⁷ Lu	6.71d	208.4	²³⁹ Np (2.355d,209.8)	
Hf	¹⁸¹ Hf	42.39d	482.2	¹⁹² Ir (74.2d,484.5)	
Та	¹⁸² Ta	114.43d	1221.3		
W	¹⁸⁷ W	23.9h	685.7	$^{147} \rm Nd$ (10.98d,685.9) , $^{110m} \rm Ag$ (249.76d,687.0)	
Re	¹⁸⁶ Re	90.64h	137.2	⁷⁵ Se (119.77d,136.0)	
Os	¹⁹¹ Os	15.4d	129.4	¹⁶⁹ Yb (32.0d,130.5)	
Ir	¹⁹² Ir	74.2d	468.1		
Pt	¹⁹⁹ Au	3.15d	158.4	$^{47}\!\mathrm{Se}$ (3.35d,159.4) , $^{117\mathrm{m}}\!\mathrm{Sn}$ (13.61d,158.5)	$^{197}\mathrm{Au}$ (2n, γ)
Au	¹⁹⁸ Au	2.695d	411.8	¹⁵² Eu(13.3y,411.0)	
П	¹⁹⁷ Hg	64.1h	68.8	¹⁵³ Sm (46.7h,69.7)	
нg	²⁰³ Hg	46.612d	279.2	⁷⁵ Se (119.77d,279.5)	
Th	²³³ Pa	27.0d	312	⁴² K (12.36h,313.0)	
U	²³⁹ Np	2.355d	277.6	⁷⁵ Se (119.77d,279.5), ²⁰³ Hg (46.612d,279.2)	

表D.2 反应堆中子活化分析的相关核参数(续)

D.10 分析结果的不确定度

活化分析的不确定度包括统计不确定度和非统计不确定度。统计不确定度包括标准、样品测量计数的不确定度(活化分析不确定度的主要来源),样品称重不确定度,其次还有样品不均匀性,中子通量,测量几何等等。非统计不确定度包括那些不能从统计方法计算的不确定度,如参数和设备系统等带来的。在K₀法中,还包括K₀值、F、探测效率等的不确定度。通常由公式D.9表示:

 $S_t^2 = S_{At}^2 + S_{Bt}^2$ (D.9)

式中:

S_t —— 分析不确定度;

S_{At}——统计类的总不确定度;

S_{Bt}——非统计类的总不确定度。

D.11 探测极限

D.11.1 判断极限(L_c)

在中子活化分析中,判断极限(L_c)由公式D.10表示:

$$L_c = 2.33\sqrt{C_B} \quad (D.10)$$

式中:

C_B——待测元素特征伽玛射线峰面积的本底计数;

L_c——计数判断极限,当一个峰面积的净计数C_n>L_c,则可判断(以95%的置信度)该峰为真峰。也可以转化为核素重量或浓度的判断极限。最大判断极限可把L_c当成峰面积计算。

D.11.2 探测极限(L_D)

在中子活化分析中, 探测极限(L_D)由公式D.11表示:

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{C_B}$$
 (D.11)

式中:

L_D——探测计数极限,待测元素的分析峰净计数C_n至少等于L_D,该元素才可以被探测到(以95%的置信度)。可以转化为元素重量的探测极限,最大探测极限被认为是峰面积。对于未探测到的元素,分析报告中给出<L_D(m)。

D.11.3 测量极限(L_Q)

在中子活化分析中,测量极限(L_o)由公式D.12表示:

$$L_{Q} = K_{Q}^{2} \left(1 + \left(1 + 8C_{B} / K_{Q}^{2} \right)^{1/2} / 2 \right) \quad (D.12)$$

式中:

 L_{q} ——物理意义是待测元素分析峰面积至少等于 L_{q} ,该元素才可以在1/ K_{q} 的相对标准偏差内被测定;

Ko——预定的相对不确定度。

D.12 质量保证和质量控制

D.12.1 定义

D.12.1.1 质量保证

中子活化分析的质量保证是指中子活化分析过程中所涉及到的每一个计划和步骤都能够满足分析

质量要求,并做好详细记录。包括质量控制和质量评价。

D.12.1.2 质量控制

中子活化分析的质量控制是使用标准物质参与中子活化分析的全部过程,监视和控制质量环上所 有引起不合格或不满意效果的因素。

D.12.1.3 质量评价

中子活化分析的质量评价是对中子活化分析过程中所使用的标准、技术方法和质量控制措施、实验记录进行分析,确定中子活化分析产生的数据结果的可靠程度。

D.12.2 内部质量控制

内部质量控制步骤如下:

- a)用同一种元素的不同核素进行分析结果确认;
- b)用同一种核素的不同伽玛射线对分析结果进行确认;
- c)通过多次测量对分析结果进行确认;
- d)同一条伽玛射线峰用不同的拟合方式进行确认;
- e)用标准化相对比较法和Ko法结果进行确认;
- f)通过改变照射和计数条件进行确认。

D.12.3 标准物质分析

标准物质是指具有一种或多种足够均匀和很好地确定了的特性,用以校正测量装置、评价测量方 法或给材料赋值的材料或物质(这里指元素浓度)。

将标准物质和待分析样品在相同的辐照和分析测量条件下进行分析,并将标准物质的分析值与标准值进行比较,以确定分析结果的可靠性。通常如果标准物质的分析值与标准值在不确定度范围以内,认为分析结果可靠。

有时标准物质的标准值也可能出现问题,为了证明质量控制分析的准确性,通常使用两个或以上 合适的标准物质同时进行分析,将标准物质的分析值与标准值分别进行比较,进一步确定分析质量控 制的准确性。

通常质量控制样品的结果也需要与未知样品的分析结果同时写入样品的分析报告中。

D.12.4 质量控制图表

质量控制图表是分析过程中的相关参数与时间相关的曲线,涉及到分析系统的稳定性。参数包括 辐照中子注量率变化,高纯Ge伽玛谱仪的探测效率和伽玛能量分辨率,以及经常用到的质控标准物质 中的多元素分析的结果。通过这些图表可以对中子活化分析系统的质量控制进行评价。

D.13 结果记录

应以书面方式记录实验条件和实验结果,注明样品中各元素组成的含量,单位为µg/g。一般用3~4位有效数字,通常也用科学计数法表示。

附 录 E

(规范性附录)

能量色散X射线荧光分析

E.1 范围

本方法规定了能量色散X射线荧光光谱法测定古代陶瓷胎和釉的化学组成的技术要求,测量元素为原子序数大于10的所有元素。

E.2 方法提要

用X射线管发出的初级X射线激发古代陶瓷样品中的原子,测定由此产生的特征X射线荧光的能量 和强度,根据各种元素特征X荧光光谱线的能量可以判定样品所含元素的种类,根据射线的强度可以 定量分析元素的含量。定量分析的时候本方法采用经验系数法。先测定若干个已知浓度的标准样品, 利用软件建立起标准样品中所含元素的浓度和其X射线荧光强度之间关系的拟合曲线,然后再测量元 素浓度待定的样品的X荧光谱图,通过程序调用拟合曲线来获得待测样品中元素的浓度。

E.3 试剂与材料

除非另有规定, 仅使用优级纯试剂。

- E.3.1 无水乙醇:用于清洁样品表面。
- E.3.2 脱脂棉:与酒精共同使用。
- E.3.3 砂纸:用于古代陶瓷胎质表面的打磨,可选择不同颗粒度的砂纸。
- E.3.4 金刚砂:用于样品表面的磨平处理,按照粗磨和细磨的不同,可选择颗粒度不同的金刚砂。
- E.3.5 玛瑙研钵:用于样品的粉碎和细磨。

E.4 能量色散X射线荧光光谱仪

能够进行古代陶瓷无损分析的能量色散X射线荧光光谱仪应具备一定大小的样品室,具体尺寸以满足测试需求为准。其他技术条件应符合能量色散X射线荧光光谱仪检定规程。

E.5 实验室样品的制备

E.5.1 古代陶瓷整器的处理

E.5.1.1 胎的处理

将测试部位的胎质用砂纸打磨,然后用无水乙醇润湿过的脱脂棉擦拭去污。

E.5.1.2 釉的处理

测试瓷釉只需要选取古代陶瓷釉面干净的部位用无水乙醇润湿过的脱脂棉擦拭去污即可。

E.5.2 古代陶瓷残片的处理

E.5.2.1 需无损的古代陶瓷残片的处理

此过程同古代陶瓷整器的处理(见E.5.1)。

E.5.2.2 可损伤的古代陶瓷残片的处理

为节省测试时抽真空的时间,可以一次性放入样品室多个样品。具体做法是:先用切割机从每个

陶瓷残片上切取一小部分,接着用金刚砂将需要测试的胎体断面在磨片机上磨平,然后将样品浸入去 离子水中,放入超声波清洗器中超声去污(10min左右),清洗后在干燥箱中烘干(105℃±5℃,2h左 右)。釉面则一般选取切割下样品带釉的凸面作为测试面。

E.5.2.3 致密度差的陶器样品的处理

为保证测试的精度,对于致密度较差的陶器样品在允许损坏的前提下,采用粉碎—研磨—压块法制备样品。首先将陶器样品粉碎,用玛瑙研钵将其研磨精细,然后再用压片机压制出块状样品。

E.6 标准样品的制备

E.6.1 所需原料的选择

为了保证对标准样品化学组成的定值提供可靠的依据,使用地质标准物质或分析纯试剂作为原料。

E.6.2 粒度控制

原料粉末颗粒粒径达到74μm。

E.6.3 配方的确定

参考典型窑口各类古代陶瓷的胎釉元素组成特点,确定标准样品的元素组成种类和含量范围。

E.6.4 标准样品的烧制

根据古代陶瓷的特点,将原料在箱式电阻炉中烧结或熔炼成玻璃状,以达到与古代陶瓷样品胎或 釉结构的相似性。

E.7 测量

E.7.1 样品的放置

根据样品高度的大小选择合适的样品支架台,将样品置于样品台上,并用辅助的固定材料(如橡 皮泥等),固定好样品的位置,使测试部位处于最高点上,并用颜料笔标记,划定测试范围。利用三 维传动装置调整支架台的位置,使样品待测部位处于仪器软件的可视化窗口范围之内。

E.7.2 抽真空

样品测试前对样品室的真空度有一定要求,注意观察仪器控制面板上真空度指示灯。

E.7.3 聚焦和测试范围

采用对比聚焦法,对标记点先进行聚焦,以达到自动聚焦为准。测试部位则选取标记点旁边的 部分,以测不到标记点为准。一般采用由四点组成的正方形局部面扫描法,个别达不到面扫描要求的 (如釉上小的彩斑等)则采用点激发方法。

E.7.4 仪器参数的设置

根据样品元素种类的不同设定合适的电压电流条件,按照轻重元素的各自激发条件特点,可以设置不同能量段的电压电流,依据陶瓷样品的激发特点设置仪器计数率(cps)和死时间(dead time)的范围。

E.7.5 测试时间

设定合适的测试时间,以使计数的相对标准偏差不超过浓度相对标准不确定度要求的1/3。

E.7.6 图谱的存储

图谱采集完毕存盘,在电脑中设置文件路径目录来存储数据文件。

E.8 解谱

E.8.1 标定元素和识别谱峰

根据谱图中各谱线能量峰的位置,寻找与之相对应元素特征峰,以此来完成元素的标定。一般 Na~Zr的所有元素测量K_α谱线,而其他元素根据具体情况选用测量L和M谱线。

E.8.2 元素浓度定值

通过测量已知浓度的标准样品的谱图,利用仪器随带的软件建立起各元素的标准曲线。曲线计算见公式E.1:

$$C_{i} = KI_{i} \left[1 + \sum \left(S_{j}I_{j} \right) \right] + P + \sum \left(B_{j}I_{j} \right)$$
(E.1)

式中:

C_i和I_i——元素i的含量和强度;

I_i ——元素j的激发强度;

S和B ——元素j的基体和本底的影响因子(j≠i);

K和P——常数。

对于实验样品元素含量求值时只需要调用相应的标准曲线,即可得到结果。

E.9 结果记录

应以书面方式记录实验条件和实验结果,注明样品中各氧化物组成的含量。主次量化学组成以质 量百分数为单位,小数点后一般保留两位有效数字。

附 录 F

(规范性附录)

质子激发X射线荧光分析

F.1 范围

本方法可以测量元素周期表上原子序数大于10的所有元素。本方法对轻元素Li、Be、B、C、F等 不灵敏,不能直接得到上述元素含量的信息。在测量古代陶器时,对烧失量数值也不能直接计算(烧 失量主要由水和碳及其他有机物含量决定)。为了正确得到陶器样品元素周期表上Na、Mg及其以后各 元素含量的总量,仍需对测试陶器样品进行烧失量测定。

F.2 方法提要

质子激发X射线荧光分析技术是利用离子加速器产生能量为2MeV~3 MeV的质子束轰击待测样品, 使样品中原子内壳层电子产生电离,外层电子向内层空穴跃迁的过程中发射出X射线(与发射X射线相 竞争的另一种过程是发射俄歇电子),利用X射线探测器测量样品发射的X射线能谱。根据能谱上得到 的X射线峰值能及其强度,就可得知样品中所含元素的种类及其含量。

实验通常使用的质子束流直径在1mm左右,称之为毫米束。在某些场合需要研究样品在微区内的 元素组成分布,需要把质子束流直径压缩到1µm左右,甚至更小。实验上通常采用磁四极透镜来获得 直径为微米大小的质子束(或其他种类的离子束,如氦束、氚束等),称之为微束。

F.3 仪器

F.3.1 加速器

单级静电加速器,串列加速器或地拉米离子加速器均可使用,能提供2MeV~3MeV准直质子束。

F.3.2 靶室

靶室有如下特点:

- a)采用一定体积的真空靶室,待分析样品置于靶室内,待分析样品大小将受靶室几何尺寸限制。
- b)采用外束测试系统,待测样品置于质子束的引出端。例如,从加速器获得准直质子束穿越 7.5μm的Kapton膜后进入空气,继续穿越空气层而到达待测样品。这一方案的优点是待测样品 的几何尺寸可不受限制,更换样品比较方便。

F.3.3 X射线测量系统

在测量系统中,目前常采用Si(Li)探测器。探测器的合适规格为有效直径6mm,有效厚度为 5mm~6mm,为了探测低原子序数Z元素Na和Mg,探测器前的铍窗厚度应选择7.5μm~12μm,以保证探 测器对能量为1.041keV钠的K_α射线有足够的探测效率。在采用外束时(External Beam),为减少空气 对样品发射的低能X射线的吸收,需在样品靶点与探测器窗之间充以氦气,否则测试系统对元素Na和 Mg探测将不灵敏或测量误差过大。

F.4 样品处理和测量条件选择

F.4.1 对古代陶瓷样品,通常可用无水酒精擦洗,直到质子束轰击部位不留任何残迹或污染物。

F.4.2 对于泥质陶样品,由于化学组分分布不均匀,建议将样品切割清洗后,在玛瑙研钵内粉碎,颗

粒粒径达到74µm,压制成片状。

F.4.3 对夹砂陶样品,经研碎处理后,须去掉砂粒,研磨后颗粒粒径达到74µm,压制成片状。

F.4.4 测量时,质子束斑直径为1.0mm~1.5mm,样品待测位置要平整,对于完整的古代陶瓷样品,测量时要选择相应的平坦区域。对于瓷胎化学组分的测量,可选择底部露胎部分,但须对露胎的部分进行适当处理:包括细砂纸轻擦,酒精清洗,以去掉污染物或胎面覆盖物。对于露胎宽度比质子束斑还小的样品,如成化瓷碗底部,可采用本底少的有机膜作为掩膜,以克服胎质以外部分对测量结果的影响。

F.4.5 测量釉下彩(如青花、釉里红)的化学组分或着色元素时,测试位置应避免覆盖釉层将着色元素全部掩盖,造成能谱中没有着色元素的信息。

F.4.6 应合理选择束流大小, 使测量系统的死时间在10%以下, 以避免脉冲堆积效应过于严重, 甚至 恶化测量系统的能量分辨率。

F.4.7 古代陶瓷的化学成分有10多种元素,其含量相差可达5~6个数量级,如瓷器胎中氧化锰含量要比氧化硅小得多。为了保证每种元素含量测量的正确性,通常每个测量点的测量时间应在5min~10min。

F.5 能谱处理及标准样品

从测量得到的X射线能谱,根据各个峰值的能量可以确定样品中含有各种元素的种类,测定各种 元素的特征峰面积,就可以算出相应元素的含量,但编制一个具有较高计算精度的相关软件程序,工 作量很大。目前有关单位使用较多的有GUPIX,PIXAN和AXIL,这三种软件都可以用来计算能谱,包 括薄靶和厚靶两种情况。建议采用GUPIX软件,其操作较为方便。

测量古代陶瓷化学组分时,虽然计算程序中有关的输入参数,包括入射质子能量、靶点与探测器 的距离、入射束与样品的夹角、探测器中心线与样品平面夹角、探测器的有关参数(包括厚度,直径 尺寸)、铍窗厚度等都为固定值,没有随意变动的参数,但为了检验测量系统的正确性,必须用已知 化学组分的标样进行检验,主要目的是使低能X射线与高能X射线都有正确的测量精度。

注:鉴于国内情况,推荐使用地质部地球化学标准参考样品GSD-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8水系沉积物作为标准样品。

F.6 探测灵敏度

探测灵敏度是指可以测得某种元素的最小含量,或称探测极限,文献中也称作MDL(Minimum Detection Limit)。探测灵敏度可达10⁻⁶量级(μ g/g),但实际上对于不同元素探测灵敏度差别很大。能 谱上本底计数的干扰对探测极限的影响很大,这些干扰信号来源于:样品中二次电子、质子束产生的 韧致辐射连续本底,探测系统计数率较高时因脉冲信号堆积效应而在能谱上形成连续本底或叠加峰,环境中天然存在的 γ 射线,入射束与靶样品核反应产生的 γ 射线等。待测量元素的K线、L线叠加在本 底上,影响了待测量元素峰面积的计算。通常要求测量的某一种元素特征峰计数面积Y_x≥3Y_B^{1/2}时才可 能满足测量条件,其中Y_B是特征峰下的本底计数。具体计算时,常用2FWHM(峰值位置计数一半处的 能量全宽度)能量宽度下的本底计数相加得到Y_B,与本底计数面积Y_B相应的待测元素含量即为探测极 限。

对一个具体的探测系统,某种元素的探测极限受到多种因素的影响,如探测器的能量分辨率,样品的具体成分,相邻元素特征X峰的影响。实验中,为了提高微量元素的产额,入射质子束流必须适当增加,例如,比测量常量元素时增大30~50倍。为了降低脉冲计数率,降低陶瓷样品中由于低原子序数Z元素(如Si元素等)脉冲信号的堆积而在PIXE能谱高端形成本底,在探测器前须置一低原子序

数Z元素材料制成的厚度适当的吸收膜(可用铝膜或甲基酸甲酯膜)。对原子序数Z小于50的元素,常用K_a峰值面积测量其含量。当原子序数Z大于53时,常用L线峰面积测量其含量。如果入射质子束能量为2.5MeV,吸收膜为0.526mm厚的甲基酸甲酯,入射累计剂量为50µc。样品元素原子序数Z在14~50之间,探测灵敏度曲线呈现一个U型,元素K、Ca的探测灵敏度最高,位于U型底部,灵敏度可达2µg/g,在原子序数Z变小的一侧,随着元素原子序数Z值的变小,灵敏度变差,例如对Cl和Si的探测灵敏度分别为4µg/g和150µg/g。在元素原子序数Z从20增加到50时,探测灵敏度逐步变差,由2µg/g增大到20µg/g。当原子序数Z介于53~92之间时,通过L_a射线测量的灵敏度曲线也呈现一个U型。曲线底部位置是元素铼(Z=75),探测灵敏度为8µg/g。原子序数Z从75减小到54,探测灵敏度从8µg/g增加到90µg/g。原子序数Z从75到92变化时,随着原子序数Z的增大,相应的探测灵敏度从8µg/g增加到30µg/g。

F.7 测量陶瓷的取样深度

本方法是一种无损的测量手段,本方法中质子射入陶瓷样品有一定的深度,例如3MeV的质子在白釉中射程为150µm。在此深度范围内,样品中原子的特征X射线将被激发,但并不是所有被激发的X射线都能被探测器探测到,因为这些X射线在射出样品的路程上将会被样品本身吸收。X射线能量愈小,有效的样品深度也愈小。表F.1列出测量中常用的能量为1.5MeV~4MeV质子在瓷器白釉中的射程。该白釉的化学组成为Si 33%, Al 8%, K 4%, Ca 5%和O为50%。

质子能量(MeV)	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
射程 (μm)	35	76	106	150	201	256

表F.1 不同能量的质子在白釉中的射程

表F.2给出不同能量质子入射下各种元素特征X射线97%产额的发生深度,即从样品表面往下能够 产生探测器接收到的某种元素所有计数97%产额的深度。

表F.2 不同	前能量质子束)	∖射条件]	「样品中不	同元素97%	。产额的发生	E深度
---------	---------	-------	-------	--------	--------	-----

单位为微米

元 素	能量								
	1.5MeV	2.0MeV	2.5MeV	3.0MeV	3.5MeV	4.0MeV			
Al	6.3	8.3	8.5	8.7	8.7	8.7			
Si	6.7	9.7	10.3	10.6	10.7	10.7			
K	7.6	15.2	19.1	22.6	24.5	25.5			
Са	7.7	16.0	20.7	25.6	28.8	30.5			
Mn	7.9	17.6	24.7	34.6	44.7	54.5			
Fe	7.9	17.7	25.0	35.3	46.3	57.4			
Zn	7.8	17.8	25.4	36.5	48.8	62.2			

从表F.2可知测得的化学组成的取样深度范围。中国景德镇窑古瓷器釉的厚度一般在0.2mm~0.3mm之间,某些青釉器,如龙泉窑、南宋官窑,其釉层厚度超过1mm。如果釉或胎中化学组分均匀,测量值与化学法测量结果可以互相比较。

F.8 测量条件的检验

对于稳定的加速器系统,质子束能量值及稳定性通常能满足要求,但包括Si(Li)探测器在内的 电子学系统的稳定性需要在实验前进行检查。尽管在固定放大器增益及多道系统参数后,每种元素的 特征峰位置(峰值位置所处道数)通常在半年内不会改变,但是每次正式测量之前,仍需对标准样品 进行一次检测,包括检查FeK_a峰能量分辨率,各种元素特征X峰位置,检查能谱与以前测量结果的重 复性是否良好。

为了避免测试样品位置的变动对实验结果的影响, 宜设置一个样品的"定位"装置, 以保证所测 样品平面法线与入射质子束夹角、样品与探测器之间距离及夹角等参数在每次实验中都能保持稳定。

F.9 结果记录

应以书面方式记录实验条件和实验结果,注明样品中各氧化物组成的含量。主次量化学组成以质 量百分数为单位,小数点后一般保留两位有效数字。

<u> 统一书号:115010・1825</u> 定价:22.00元