

中国古陶瓷标样 (KPS-1) 的仪器中子活化分析

孙用均 倪邦发 张向东 商卫红

(中国原子能科学研究院, 北京)

李 虎 侯

(中国社会科学院考古研究所, 北京)

按比例选取宋、元、明三个朝代具有代表性的瓷器碎片, 制成标准样。利用仪器中子活化分析的相对法和 K_0 法测定了这个样品中24种元素(Sm, Ce, Lu, Yb, Nd, La, Tb, Eu, U, Th, Hf, As, Cs, Sb, Sc, Rb, Cr, Zn, Ta, Co, Ba, Fe, Na, K)的含量。同时平行的测定了国际标准参考物SRM1632a, BCR-1, GXR-4和JG-1。这些国际标准参考物的测定值与文献值是一致的。

关键词 古陶瓷标样, 仪器中子活化分析, 单比较 K_0 法。

一、绪 言

烧造瓷器是我国古代的一项重大的工艺发明。比较成熟的制瓷业始于唐而兴于宋。从宋开始我国的瓷器已传销国外, 现今已闻名于世界。过去我国的考古学家主要以器的造型和纹饰, 瓷胎的颜色和硬度, 釉的色彩和厚薄等特征来区别和判断器物产生的窑口, 以及时序的特征。随着社会的进步, 交通运输的发达, 工艺技术的提高与交流, 必然会造成产品外观的相互掺杂, 仿造或伪造的产品也不断出现, 致使人们单凭器物的外观难以看出它的产地和生产年代。即使是经验丰富的古瓷研究者也难免不会出现漏误。

堆中子活化分析具有灵敏度高, 准确度好, 多元素同时测定, 非破坏性以及用样量少等优点, 非常适用研究陶瓷的产地和年代的微量元素特征。这种研究需要分析大批的样品做近似性或统计性处理才能得到可靠的结论。当分析大量样品时, 采用化学成分类似的标准参考物是非常方便的。Beeck^[1]等人采用国际标准参考物BCR-1, 而Lui-Heung Chan等人^[2]采用AGV-1, BCR-1, GSP1和G2等国际标准参考物作多元素标准进行了大批陶瓷样品分析。但是, 在现有的国际标准参考物中与我国古陶瓷中的微量元素及其含量是有些差别的。为了更好的测定我国陶瓷样品中的微量组分, 我们研制了古陶瓷标准样

品 (KPS-1), 并利用仪器中子活化分析和单比较器 K_0 法测定了这个标样的微量元素的含量。

二、实 验

1. 样品和标准的制备

(1) **样品的制备** 从经过考古发掘有明确年代的几十处古代烧瓷窑址中, 收集碎瓷片, 再按照所属窑址的年代进一步根据瓷器的器形、花纹、款饰等特征分类, 确定这些碎片的烧制年代。然后, 按比例选取宋、元、明三个朝代所产代表性瓷器的碎片作为制备标样的原料。

将选出的碎瓷片用水浸泡后, 洗净, 在 110°C 下烘干 (约两小时) 后, 放入粉碎机, 研磨成粉, 过200目筛, 混合均匀, 再次烘干后, 用清洁的聚乙烯小瓶密封包装, 置于干燥器中待用。

(2) **标准的制备** 用适宜的溶剂将已知量的光谱纯或分析纯的化学试剂溶解, 配制成单元素和多元素混合标准溶液。根据样品中待测元素的大致含量, 经稀释后定量吸取适宜量溶液滴于 $\phi 10\text{mm}$ 的八层无灰定量滤纸上, 在红外灯下 ($\sim 70^{\circ}\text{C}$) 慢慢烘干后, 用高纯铝箔包好, 待用。为保证测定值的可靠性, 我们选用了国际标准参考物 BCR-1, 1632a, GXR-4 和 JG-1 等进行了平行测定。

2. 辐 照

样品和标准参考物分别从保存的干燥器中取出, 在万分之一天平上称取 $\sim 70\text{mg}$, 密封于事先清洗好的聚乙烯小袋内, 再用高纯铝箔包好。将已包好的样品、标准和标准参考物, 紧密排列在一起, 用厚为 $20-30\mu\text{m}$ 的铝箔包捆在一起装入辐照的铝罐内, 送入重水反应堆的重水反射层孔道, 在中子通量 $\phi \geq 5 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 处辐照 $\sim 10\text{h}$ 。

3. 测 量

辐照后的样品冷却6天后, 将样品、标准和标准参考物的包装铝箔拆除, 并转移到聚乙烯的测量瓶中, 分别冷却7天, 20天和40天后, 在同轴型 $\text{Ge}(\text{Li})$ 半导体探测器和 S-40 系列组成的 γ 谱仪上进行测量。该谱仪对 ^{60}Co 的 1332keV γ 射线的能量分辨率为 1.9keV , 峰康比为 $50:1$, 相对探测效率为 30% 。谱数据由 PDP-11/34 计算机的 SPECTOR-F 程序处理。冷却、测量时间和可测定的元素列于表2中。

表2 辐照、冷却和测量时间及可测定的元素

辐照时间, h	冷却时间, d	测量时间, s	可测定的元素
~ 10	7	1000	Na, K, As, Sm, La, U, Yb, Sb, Ba, Lu
	20	1000	Rb, Cr, Th, Hf, Nd, Ce, Cs, Sb, Tb, Zn Ta, Co, Fe, Sc, Eu,
	40	1000	Tb, Zn, Ta, Co, Fe, Sc, Eu

4. 单比较器 K_0 法的测定

在1975年Simonits等人^[3]提出 K_0 因子概念后, Simonits, Moens等人^[4-6]又进行了系统的研究工作。我们在完成单比较器 K_0 值的测定研究工作的基础上, 对KPS-1标样作了多元素的测定。我们选用Au作为单比较器, 利用人工配制的各待测元素的已知量为标准测定出 K_0 值。选用Zr为通量监测器, 以测定辐照位置的中子通量比 F 。利用强度误差 $<3\%$ 的标准源刻度了Ge(Li) γ 谱仪的探测效率 ξ_p 。采用文献[4,5]的截面比值, 通过下式求出标样中各待测元素的含量。

$$\text{ppm}_i = \frac{A_p / S \cdot D \cdot C \cdot W}{A_{sp}^* \cdot K_{\text{anal}}} \quad (1)$$

$$K_{\text{anal}} = K_0 \frac{F + Q_0}{F + Q_0^*} \cdot \frac{\xi_p}{\xi_p^*}; \quad A_{sp}^* = \frac{A_p^*}{S \cdot D \cdot C^* \cdot W^*}$$

式中 A_p 为待测核素特征 γ 射线的全能峰计数率, $S = (1 - e^{-\lambda t_1})$ 为饱和因子, t_1 为辐照时间, $D = e^{-\lambda t_2}$, 为衰变因子, t_2 为冷却时间, C 为测量因子, W 为样品重量, 以克为单位, 角标有*表示单比较器的。在测定KPS-1的同时, 也测定了BCR-1, 1632a, GXR-4和JG-1这些国际标准参考物的各元素的含量。

三、结果和讨论

我们进行了六次实验(每次两个平行样品), 其中两次是利用单比较器方法测定的。古陶瓷标样(KPS-1)六次实验的测定结果以及国际标准参考物BCR-1, 1632a, GXR-4和JG-1的测定结果和文献值列于表3中。从表3中可以看出我们的测定结果与这些标准参考物给出推荐值的那些元素是一致的。对BCR-1, 1632a和GXR-4给出的参考值除个别稀土元素相差较大外, 其他元素也是一致的, 而JG-1中Lu、Yb、Sc、Co和Ta的测定值与文献值也有较大的差别。

在陶瓷样品分析中主要的干扰是 ^{235}U 的裂变干扰和 γ 谱干扰。

1. ^{235}U 的裂变干扰

在本实验条件下, ^{235}U 裂变干扰La, Ce和Nd的测定。每微克铀裂变时产生 ^{140}La 为 $0.05\mu\text{g}$, Ce为 $0.30\mu\text{g}$, Nd为 $0.35\mu\text{g}$ 。当样品中U含量为5ppm时, Nd和Ce含量大于50ppm, La大于10ppm时, U裂变的干扰量 $<3\%$ 是可以忽略的。

2. γ 谱的干扰

(1) Sm是用 ^{153}Sm 的103keV测定的。 ^{239}Np 的103.7keV, ^{233}Pa 的103.86keV和 ^{153}Gd 的103.20keV γ 射线可能产生干扰。由于 ^{153}Sm 的103keV峰很强, 而 ^{239}Np 和 ^{233}Pa 其他的主要 γ 能峰比较弱, 故它们的103keV峰的贡献可以忽略。在冷却40天的测量中未观测到103keV峰, 故不存在 ^{153}Gd 的干扰。

(2) 利用 ^{169}Yb 的177, 197keV或 ^{175}Yb 的396keV峰均可以测定Yb的含量。在冷却

表3 KPS-1 (古陶), BCR-1, 1632a, GXR-4 和 JG-1 测定结果和文献值
各元素的测定值和文献值除有 (%) 外均为 ppm.

元 素	KPS-1		BCR-1		1632a		GXR-4		JG-1	
	测 定 值	文 献 值 [7]	测 定 值	文 献 值 [8]	测 定 值	文 献 值 [9]	测 定 值	文 献 值 [10]	测 定 值	文 献 值 [11]
Sm	5.71±0.43	5.73	6.33±0.39	6.60	2.58±0.2	2.9±0.2	6.5±0.5	6 ± 1	4.96±0.75	4.50
Ce	108±3	103	53.7±1.4	54.0	30±1.6	30	111±4	114±8	49.4±2.4	43.0
Lu	0.679±0.032	0.621	0.524±0.03	0.549	.	.	.	.	0.420±0.02	0.229
Ba	289±51	298	.	.	.	.	.	.	.	462
U	5.17±0.66	5.03	.	.	1.1±0.10	1.28±0.02	6.0±0.5	6.42±0.25	.	.
Th	36.6±2.3	36.5	5.19±0.23	6.00	4.3±0.2	4.5±0.1	22.8±0.9	22±2	10.9±0.4	13.5
Yb	3.83±0.26	3.84	3.21±0.13	3.40	1.30±0.07	1.03±0.08	5.5±0.4	1.8±0.5	2.47±0.23	1.50
Hf	6.35±0.22	6.56	4.83±0.37	4.70	1.56±0.10	1.6	.	.	3.41±0.10	3.50
Nd	31.1±3.0	36.5	59.7	28.9	.	.	.	.	19.6	20.2
As	5.29±0.68	.	.	.	8.9±0.4	9.3±1.0	98.5±4.8	98±10	.	.
Sb	1.37±0.10	1.41	.	.	0.66±0.05	0.6	4.53±0.30	4.4±0.8	.	.
Cs	13.7±1.1	15.2	.	.	2.2±0.1	2.4	2.5±0.2	3±1	9.45±0.44	10.0
Sc	5.87±0.21	6.55	34.0	33.0	5.9±0.2	6.3	7.1±0.3	8.3±0.4	6.68	8.50
Rb	197±17	233	49±3	46.6	28±1.4	31	149±6	174±7	170±6	181
Eu	0.568±0.057	0.552	1.92±2	1.94	.	.	.	.	0.804	0.689
La	44.8±3.2	41.9	27.3±1.0	26.0	16.3±1.0	10.7±0.4	71±4	64±5	29.4±6.1	22.0
Tb	0.85±0.12	0.95	0.67±0.14	1.00	0.29±0.02	0.26±0.02	.	.	0.59±0.06	0.630
Cr	16.5±1.3	16.8	.	.	33.9±0.5	34.4±1.5	64.4±3.2	64±10	53.8	53.0
Zn	73±8.4	.	146±19	120	.	.	.	.	43±7	40
Ta	2.56±0.43	2.40	0.79	0.910	0.43±0.02	0.35±0.02	0.73±0.07	0.77±0.07	1.50±0.05	2.90
Co	3.79±0.33	3.64	39	38	6.5±0.27	6.8	13.7±0.4	16±2	3.42	4.00
Fe (%)	1.81±0.05	1.82	1.00	0.937	1.12±0.06	1.11±0.02	2.96±0.12	2.97±0.43	1.58	1.47
Na (%)	0.0815±0.003	0.089	2.15	2.43	0.088±0.0027	0.084±0.004	.	.	.	.
K (%)	2.44±0.22	2.59	.	.	0.44±0.05	0.42±0.02	.	.	3.7±0.3	4.3±0.6

7天的测量中,由于 ^{233}Pa 的398.5keV峰的干扰,不宜选用396keV峰。在冷却20天的测量中 ^{160}Tb 的197keV峰干扰 ^{169}Yb 的197.9keV峰,所以最好选用 ^{169}Yb 的177keV峰来定量测定Yb的含量。

(3) Ba是用 ^{131}Ba 的496.3keV峰测定的。因为它的216keV峰存在 ^{160}Tb 的215.6keV峰的干扰,而长时间冷却后未观测到496keV峰,即不存在 ^{103}Ru 的干扰。

(4) ^{134}Cs 的604keV峰,在我们谱仪条件下,与 ^{122}Sb 的602keV峰可以分辨,经重峰分解处理能得到满意的结果。

(5) Tb的测定,因为 ^{160}Tb 的298.7keV峰受到 ^{233}Pa 的较强的300keV峰干扰,只好选用 ^{160}Tb 的强度较弱的879.2keV峰,它的计数统计误差比较大。

(6) Zn的测定只能选用 ^{65}Zn 的1115keV峰,由于受到较强的 ^{46}Sc 的1200keV峰和 ^{152}Eu 的1112keV以及 ^{182}Ta 的1113.4keV峰的干扰,为Zn的准确测定造成困难。在这种情况下,Zn含量大于100ppm时,就能得到满意的结果。

从我们的分析结果可以看出,我们制备的KPS-1参考样,在各种元素含量上均适于中子活化分析,是一个比较理想的多元素标准的参考样。本参考样在1983年的初步分析结果^[7]与我们的定值分析结果一致性很好,而且在定值分析后的一年多的时间里,我们利用它和化学标准以及国际标准参考物BCR-1一起分析了我国龙泉窑、钧窑、磁州窑、耀州窑、景德镇窑等一些古瓷片200多个样品,其结果一致性亦很好。这说明了本参考样的定值分析的结果是可靠的。

参 考 文 献

- [1] J. OP DE Boeck, et al., Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte, 11, 47 (1976).
- [2] Chan Lui - Heung et al., Science and Archaeology, MIT Press, 165 (1971).
- [3] Simonits, A., J. Radioanal. Chem., 24, 31 (1975).
- [4] Simonits, A., J. Radioanal. Chem., 60, 461 (1980).
- [5] Moens, L., J. Radioanal. Chem., 82, 422 (1984).
- [6] Moens, L., Analytchim. Acta, 88, 319 (1979).
- [7] 李虎候, 核技术, 3, 59 (1984).
- [8] 屠树德等, 第一次全国活化分析会议资料选编, 原子能出版社, 370页, 1981年.
- [9] National Bureau of Standard, USA, Certificate of Analysis for Standard Reference Material 1632a Coal, 1971.
- [11] Gladney, E. S. et al., Anal. Chem., 51, 1557 (1979).
- [11] 安藤 厚, ぶんせき, 8, 526 (1978).

(下转第107页, Continued on p.107)

(pH 4) and in the presence of cupferron ($3 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \%$), a peak of uranium enriched on the hanging mercury drop electrode found (E_f -1.1V vs. Ag/AgCl electrode). The detection limit is 0.05ng/ml. The calibration curve is linear over the range 0.16—6.6ng/ml. Uranium in nature water has also been measured directly in this work.

Key words Uranium determination, Water analysis, Differential pulse stripping voltammetry.

(上接第117页, Continued from p.117)

INAA OF ARCHAEOLOGICAL REFERENCE SAMPLE ANCIENT CERAMIC KPS—1

SUN YONGJUN NI BANGFA ZHANG XIANGDONG
SHANG WEIHONG

(Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275, Beijing)

LI HUHOU

(Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences)

ABSTRACT

A typical pottery sample has been prepared by mixing unearthed potshards from Song, Yuan and Ming dynasties in certain proportion. The potshards sample are cleaned, dried, ground and sieved, and 200 mesh powder is selected. The powdered sample is dried again before being sealed in polyethylene bottles. The sample is analysed for 24 elements (Sm, Ce, Lu, Yb, Nd, La, Tb, Eu, U, Th, Hf, As, Cs, Sb, Sc, Rb, Cr, Zn, Ta, Co, Ba, Fe, Na and K) by INAA and K_0 method. As a control for accuracy, standard reference materials SRM 1632a, BCR-1, GXR-4 and JG-1 are analysed. The agreement between our results and literature values is satisfactory.

Key words Ancient ceramic sample, INAA, K_0 method.