

X 射线荧光分析仪对考古样品 (古代金属器物) 的无损元素分析

漆崎 文彩

对用户的好处

- ◆ 可无损地分析贵重样品，而不将其损坏。
- ◆ 可迅速分析各种形态样品中所含元素。
- ◆ 通过基本参数法 (FP 法)，无需标准样品即可实现定量分析。

简介

能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX) 可对分析目标的组分进行迅速且无损的分析。无损分析如字面含义，是指在不拆解或损伤分析对象的情况下，分析其性质的分析技术，在食品、材料、医药等很多领域均有需求。在处理贵重样品、研究文化历史样品过程中，利用 X 射线荧光进行无损分析就是其中典型的应用。

本文使用 EDX-7000 型仪器，对日本国际文化研究中心提供的 4 份明治初期金属标本进行了构成分析，以研究当时的科技水平。虽然分析的金属标本表面腐蚀严重，还是依旧得到了其主要组分金属，均为纯度较高的金属。

样品

4 份纯金属标本样品的图片如图 1 所示。

每份样品的名称均为用于保存的包裹纸上所记载的名称。括号内所示为根据名称推测的金属元素符号。“铅棒”的“铅”来自拉丁语中表示铅 (Pb) 的“plumbum”。



镉板 (Cd) 1.2×11.8 cm



纯锡 (Sn) 1.1×1.1×6.7 cm



锡 (Sn) 0.8×1.0×1.5 cm



铅棒 (Pb) 全长 12.6 cm

图 1 各种金属样品

装置

EDX-7000 仪器外观如图 2 所示。



图 2 EDX-7000 仪器外观

元素

测定元素范围为 $_{11}\text{Na}\sim_{92}\text{U}$ 。

样品预处理

未进行预处理，直接分析了样品表面。由于“锡”样品小于仪器的样品测定窗 ($\phi 1.3\text{ cm}$)，因此放入铺有厚度 $5\ \mu\text{m}$ 聚丙烯薄膜的样品容器中测定。

定性 - 定量分析

针对 4 份样品进行了 Na-U 定性分析。对从主组分到微量成分的分析，分 6 个通道进行了测定。通道一览如表 1 所示。

表 1 测定通道一览

Ti-U	: 用于重元素的主组分
Na-Sc	: 用于轻元素的高灵敏度
S-Ca	: 用于 Cl 等元素的微量高灵敏度、使用 1 次滤光片
Cr-Fe	: 用于特定元素的微量高灵敏度、使用 1 次滤光片
Zn-As,Pb	: 用于特定元素的微量高灵敏度、使用 1 次滤光片
Ru-Sb	: 用于特定的微量高灵敏度、使用 1 次滤波器

考虑了样品表面可能存在后期腐蚀引起的氧化物形态化合物，本次分析假设为原始金属形态，通过基本参数法 (FP 法) 进行了定量分析。

1. 铜板 (Cd)

测定了样品表面。样品观测图像如图 3 所示，定性定量分析结果如图 4 所示。
主组分镉 (Cd) 的定量值为 98.4%。

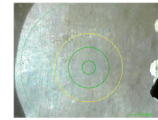


图 3 “铜板”的样品观测图像

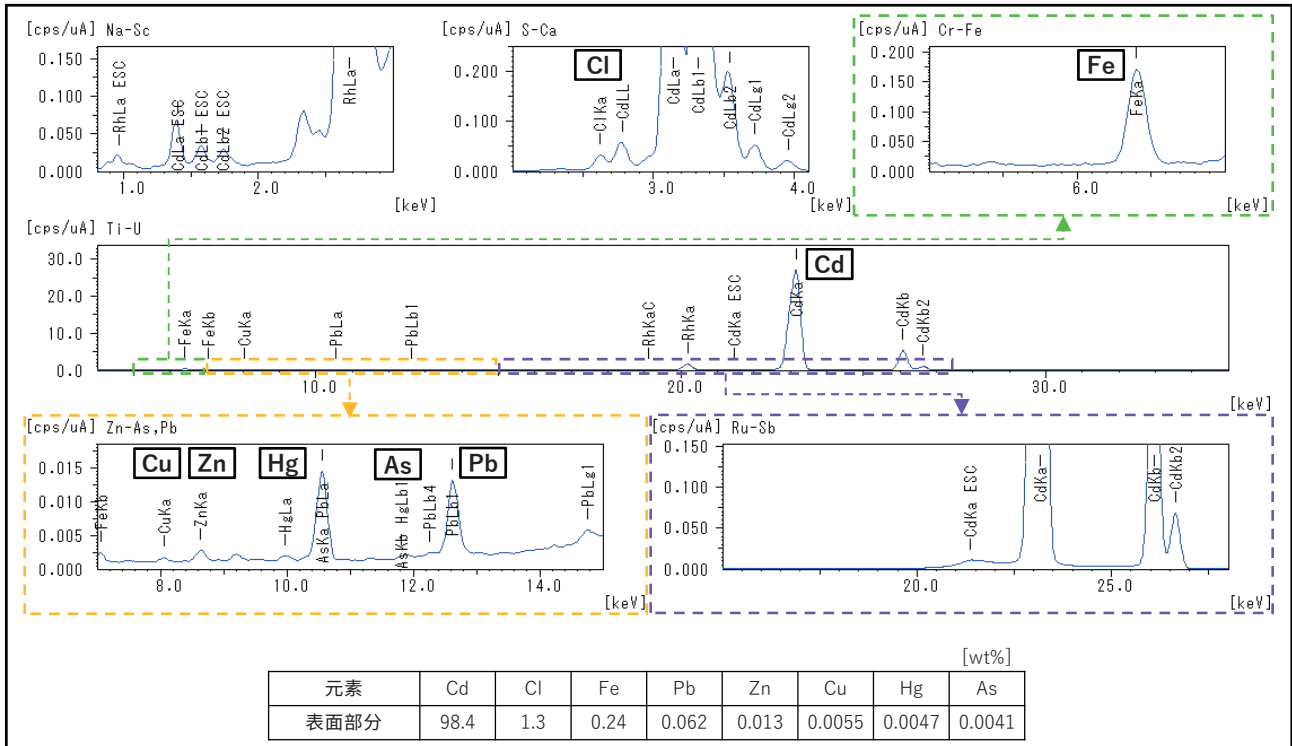


图 4 “铜板”定性定量分析结果

2. 纯锡 (Sn)

测定了可能受腐蚀或附着物、偏析等因素影响的表面部分和表面脱落的剥离部分等 2 处。样品观测图像如图 5 所示，定性定量对比分析结果如图 6 所示。

主组分锡 (Sn) 的定量值为表面部分 99.0%，剥离部分 99.9%。



表面部分



剥离部分

图 5 “纯锡”的样品观测图像

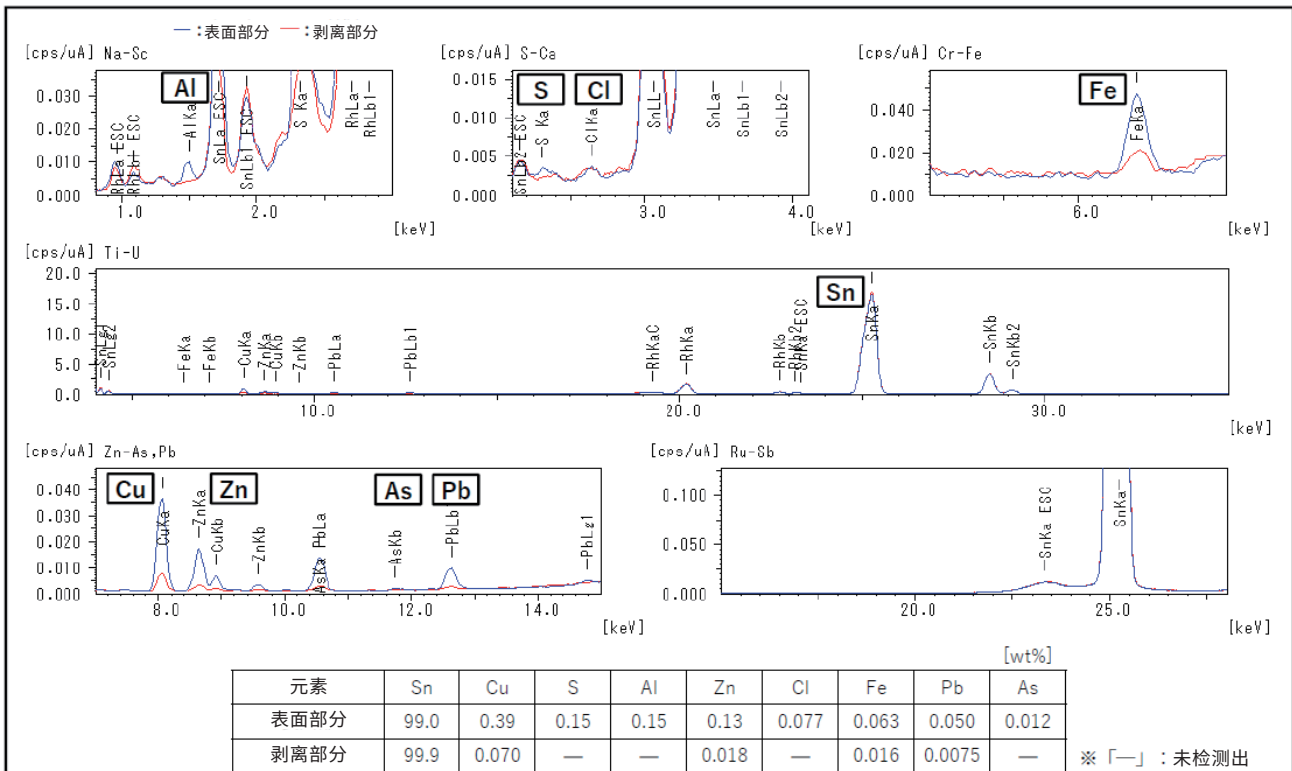


图 6 “纯锡”的定性定量分析结果

3. 锡 (Sn)

与 2. 纯锡 (Sn) 相同, 测定了表面部分和表面脱落的剥离部分等 2 处。

样品观测图像如图 7 所示, 定性定量对比分析结果如图 8 所示。

主组分锡 (Sn) 的定量值为表面部分 97.9%, 剥离部分 99.5%。



表面部分 剥离部分
图 7 “锡”的样品观测图像

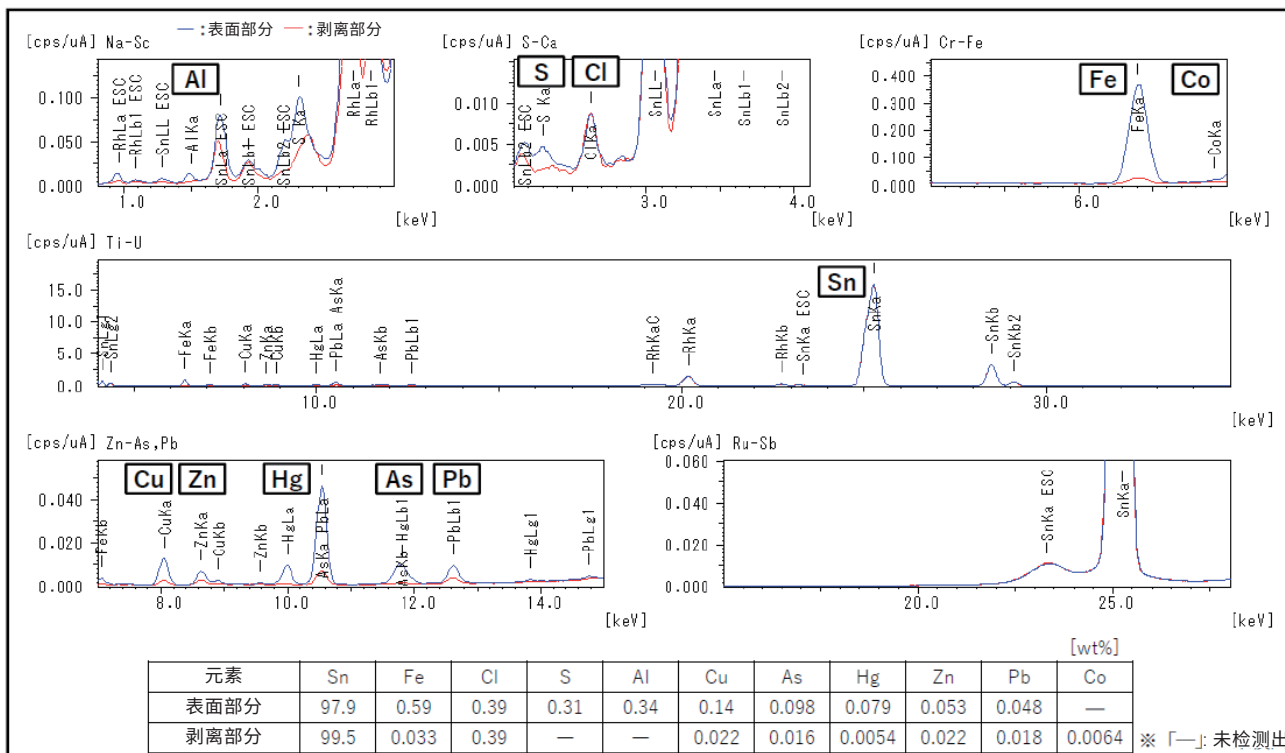


图 8 “锡”的定性定量分析结果

4. 铅棒 (Pb)

测定了样品上不同的 5 处位置。样品测定位置如图 9 所示, 样品观测图像如图 10 所示。定性定量分析结果如图 11 所示。

不同测定位置的主组分铅 (Pb) 定量值为 93.1~97.9%, 有数个 % 的差异。

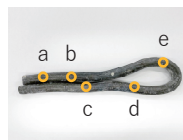


图 9 样品测定位置



图 10 “铅棒”
测定位置 a 的样品观测图像

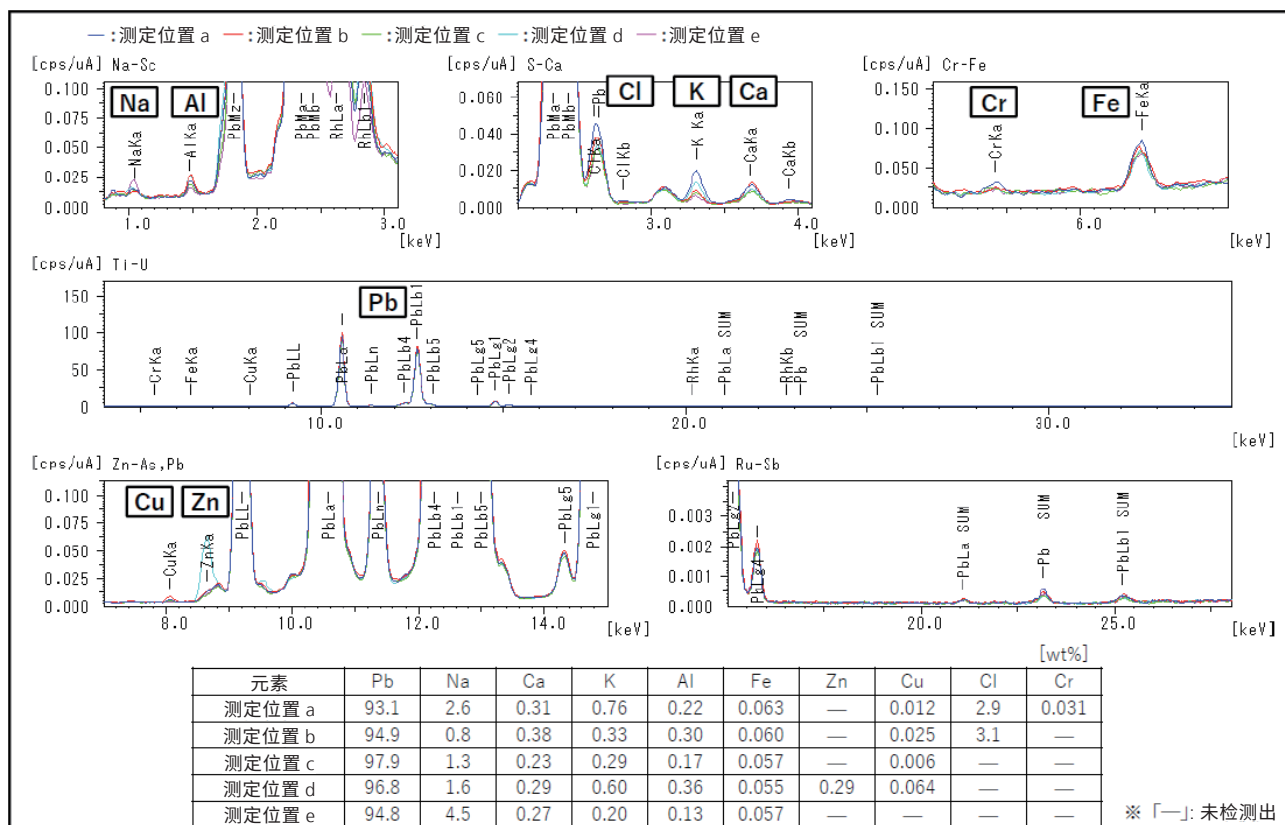


图 11 “铅棒”的定性定量分析结果

不同测定位置分析结果差异的评估

定量分析中使用的FP法是以假设检测元素均匀分布于样品中为前提，计算定量值。因此样品表面存在腐蚀或污垢、偏析时，会影响定量值准确性。

为确认样品的均一性，对“纯锡”和“锡”比较表面部分和剥离部分进行了评估，“铅棒”评估了5处不同位置的差异。结果如图6、图8、图11所示，表明表面形貌或位置不同时，检测元素种类或定量值存在一定差异，说明存在表面污垢或偏析的影响因素。

特别是“纯锡”，剥离部分未检测出在表面部分检测出的S、Al、Cl、As，显示未受这些元素腐蚀或污染、偏析带来的影响的剥离部分为近乎100%的高纯度金属。

结论

利用EDX进行无损分析，除了判明4份金属样品的主组分金属，同时还可进一步判断出其是可反映明治初期精炼技术高度的高纯度金属样品。

在分析贵重考古样品的组成时，可考虑使用不需要预处理、可无损分析的EDX仪器。

测定条件

表2 分析条件

装置	: EDX-7000
元素	: Na-U
分析组	: 定性定量
检测器	: SDD
X射线管	: Rh 靶
管电压	: 50 [kV] (Ti-U) (Cr-Fe) (Zn-As, Pb) (Ru-Sb), 15 [kV] (Na-Sc) (S-Ca)
管电流	: Auto[μ A]
准直器	: 3, 5 [mm ϕ]
1次滤波器	: Non (Ti-U) (Na-Sc), #2 (S-Ca), #3 (Cr-Fe), #4 (Zn-As, Pb), #1 (Ru-Sb)
氛围	: 真空
积分时间	: 60[秒] (Ti-U) (Na-Sc) (S-Ca), 100[秒] (Cr-Fe) (Zn-As, Pb) (Ru-Sb)
死时间	: 最大 30[%]

< 参考文献 >

〈企划展〉明石博高和岛津源藏—京的近代科学教育先驱者们—
(2021年1月12日发行、临川书店)

致谢

日本国际文化研究中心的各位提供了样品，并在考察分析结果过程中给予了建议。

对各位的协助深表谢意。

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2021年3月