

便携式 XRF 分析仪在文物研究中应用初探

张 可 詹长法

摘要: 本文通过介绍便携式 X 荧光分析仪的结构原理和技术特点, 以及其在实际工作中的应用实例, 对便携式 X 荧光的在现场和无损检测方面的便利和优势进行了阐述。

关键词: 便携式 X 荧光分析仪 现场 无损 研究 应用

一、X 荧光分析技术

分析存在于颜料、金属及各类文物之中的化学元素, 就能够更好地增进对文物本身的历史, 以及制作者所使用的工艺的了解。X 荧光分析技术 (X-ray Fluorescence, 简称 XRF) 就是一种对元素进行定性和定量分析的手段。

X 荧光分析仪的基本工作原理是以能量色散型 X 射线为测量的理论基础, 由放射源发出的辐射到达样品上, 激发出样品的 X 荧光辐射。这种荧光辐射由样品中各种元素发出的特征 X 射线组成, 通过计数器来测量 X 射线荧光辐射, 所获信息由微型计算机处理后, 便可得到被分析元素的名称和含量值。

二、便携 X 荧光分析仪的无损优势分析及仪器的技术特点

1. 在无损分析中的应用优势

文物在很多情况下很难移动, 难以搬移或揭取至实验室进行研究。即便是保存在博物馆的文物, 有进行整体检测分析的需要时, 常常不仅因为文物的规格或者易碎性, 而且出于安全考虑, 阻止了这些作品的移动。在这些情况下, 就有了采取便携式小型仪器进行操作的需求。

X 荧光分析是一种非破坏性 (无损) 分析技术, 因为不需要从待测的文物上提取样品, 分析时 X 荧光发生器距文物表面 1~3cm, 故一方面不对文物造成破坏, 另一方面不存在提取样品的污染等问题。另外这套便携式 X 荧光分析仪, 体量很小, 可以方便地安置在“现场”分析存在于待测物中的化学元素。

现在常用的便携式 X 荧光分析仪除小型和可移动性之外, 还拥有很高的性能, 也就是能量解析度高 (能够区分邻近的 X 射线, 区别存在于文物之中的各种化学元素), 能够以很高的计算率进行工作, 具有减少现场检测时间的特点。

2. 便携式 X 荧光仪的技术特点

我中心的 X 荧光分析仪为 XR-100CR X-RAY DETECTOR SYSTEM, 其分析系统如图 1 所示:

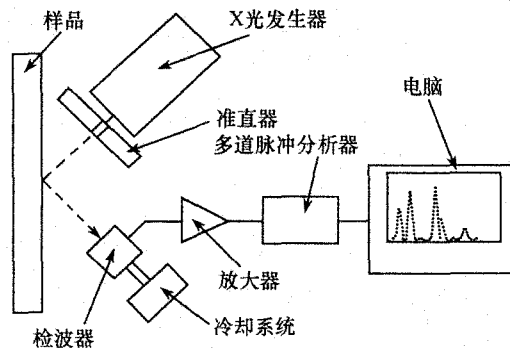


图 1 便携式 X 荧光分析仪设备系统

X 荧光分析仪的基本工作原理是以能量色散型 X 射线为测量的理论基础, 由放射源发出的辐射到达样品上, 便激发出样品的 X 荧光辐射。这种荧光辐射由样品中各种元素发出的特征 X 射线组成。用正比计数器来测量 X 射线荧光辐射, 所获信息由微型计算机软件处理后, 便可得到被分析元素的名称和含量值。

使用 X 荧光技术, 既可以进行定性分析, 也可以进行定量分析。定性分析就是仅仅识别存在于受检样本之中的化学元素; 定量分析就是确定受检样本中已经识别出的化学元素的百分比构成。比如在颜料和壁画中, 只要识别出存在的化学元素, 通过这些化学元素, 就可以知道所使用的颜料的类型。这样就能够收集制作者有关绘画技术的信息。另外, 通过这种分析, 还可以识别不同年代的颜料, 如在文物成型之后在修复时又添加上去的颜料。如果作品是金属合金制成的, 那么就可以计算各种金属的化学构成百分比, 由此确定在当年所使用的金属合金的类型, 或者识别出哪些部分是后来加上去的。

X 荧光分析设备现在小型化的很多, 小型化主要是由于其使用的半导体式漂移硅检波器和 X 射线管。

(1) 半导体式漂移硅检波器

半导体式漂移硅检波器 (SDD 或者 Silicon Drift Detector) 的特点是信号负载收集阳极容量小 (大约为 100fF), 独立于主动区域。JFET 晶体管构成信号放大链的进入装置, 可以获得与检波器的输出能量和波谷电子能量的容量相匹配的信号, 另外可以把由于连接所产生的干扰效应减少到最低程度。这种解决方案可以最大限度地实现检波器的小容量, 同时减少电子干扰, 从而达到很高的 X 分光能量解析度。

通常测量荧光时所使用的检波器包括 Si(Li) 检波器, Ge 检波器或者硅 PIN 检波器, Si(Li) 检波器和 Ge 检波器能量解析度高 (典型的介于 140eV 和 6eV 之间), 但是必须用液态氮冷却到大约 200°C 以下 (这种检波器的问题是冷却系统规模庞大, 维护成本高, 必须定期加氮等)。PIN 检波器, 由于采用 Peltier 效应冷却 (可作为小体积的冷却单元), 体积小, 但是达到的能量解析度一般低于 200eV 到 6eV, 冷却温度大约为 -10°C。这两种检波器必须在放大链输出几十 us 时, 形成信号时开始工作。

SDD 检波器在两者之间做了很好的平衡, 因为它在采用 Peltier 式简单冷却 (-8°C) 的情况下

可提供很好的能量解析度 (135 ~ 145eV), 同时又保留了 PIN 的优势, 这样就避免了常规检波器中利用液态氮冷却系统体积过大的问题。但是, 这个特点并不影响能量解析度。实际上, 采用这种分光计, 在测量 X 射线时, 可以获得的能量解析度介于 150eV FWHM (能量分辨率) 和 6keV 之间, 检波器可以冷却到大约零下 8℃ 适合于安装在规格较小的分光计上。

SDD 的特点十分明显, X 射线之间的距离非常小, 由于电子信噪解析度高。SDD 实际上可以区分 CI 和 S 的 K 线 (分别为 2.622keV 和 2.308keV), 这是艺术作品的主要污染成分。另外, 分光计的结构和 JEFT 在分光计上的一体化, 使得在 0.5um 的信号形成时, 信噪负载值最低, 或者说, 能量解析度最高。信号形成时间的减少转化为很高的能力, 可以高计数率地工作, 减少测量时间, 或者说, 在同样的测量时间内, 统计更精确。

(2) X 射线管

产生 X 荧光可以使用两种激发源: 放射性激发源或者 X 射线管。前者很少使用, 因为放射法规的规定, 很难在实验室外使用。为了方便, 便携式 X 荧光仪都是使用 X 射线管, X 射线管的最大好处就是不存在持续性放射, 而是只有在供电时才放射。在这套 XRF 系统中, 使用了一根为 Oxford X 射线管, 供电 0.3kV, 发射电流相当于 0.1mA。因此它可以激发 K 或者 L 行介于 1KeV 和 30KeV 之间的化学元素。文物、考古领域的大部分化学元素都能满足这个条件。

三、便携式 XRF 的实际应用

便携式 XRF 分析仪具有非破坏性的巨大优势, 因为这种分析不会改变文物的保存现状, 这种方法的局限性就是在壁画或彩绘元素分析时不能够区分不同的绘画层。这就要求必须同时采用多种分析技术, 以便获得尽可能多的信息或者对获得的不同信息进行对比。实际上, 在选择检测方法时, XRF 分析应该发挥指向性的作用, 即首先对文物进行初步总体的多点检测, 另外再结合检测结果少量提取样本, 结合其他分析技术进行分析, 对化学结构和剖面结构进行深入分析。

为了评估分光计的便携性和高性能, 以及可能的应用范围, 我们在实践中对具有很高历史和艺术价值的文物进行了多次现场检测, 包括壁画、彩绘等。

在与西安文物保护修复中心合作进行的成都观音寺毗卢殿保护项目中, 在前期的现状调查阶段, 使用便携式 X 荧光仪对不同幅壁画中的 141 个测点进行了颜料分析, 目的是在结合其他分析手段基础上识别壁画最初制作时所使用的颜料类型, 并以颜料的工艺史等作为参考, 尽力识别出哪些地方在壁画绘成之后被重绘过, 这样修复才能尽可能地忠实于原来所用的技术。比如根据检测, 在现场检测出红色颜料的原始制作材料是以朱砂和铅丹为主, 大多部分是二者混合使用, 可能是使用铅丹打底, 朱砂作为重彩 (Hg 含量较高), 这种做法可增加艺术表现效果, 在极少部分出现了氧化铁红, 且有氧化铁红的部位极少有 Hg 或 Pb 的元素存在 (图 2)。于是在大量的检测后, 综合不同部位同种颜色的比较分析, 一方面得出铁红可能是后修复时使用的材料, 同时可以协助技术人员有目的的在不确定的部分重点取样, 进行深入分析。

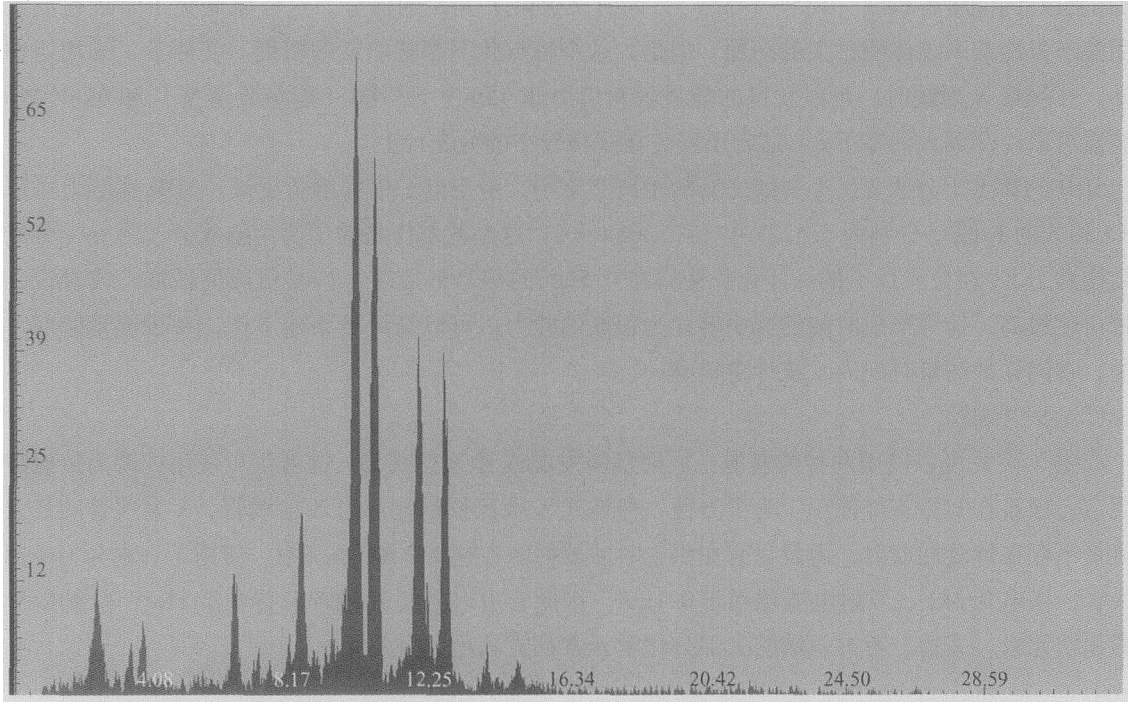


图2 壁画红色中以 Hg 和 Pb 为主要元素的图谱

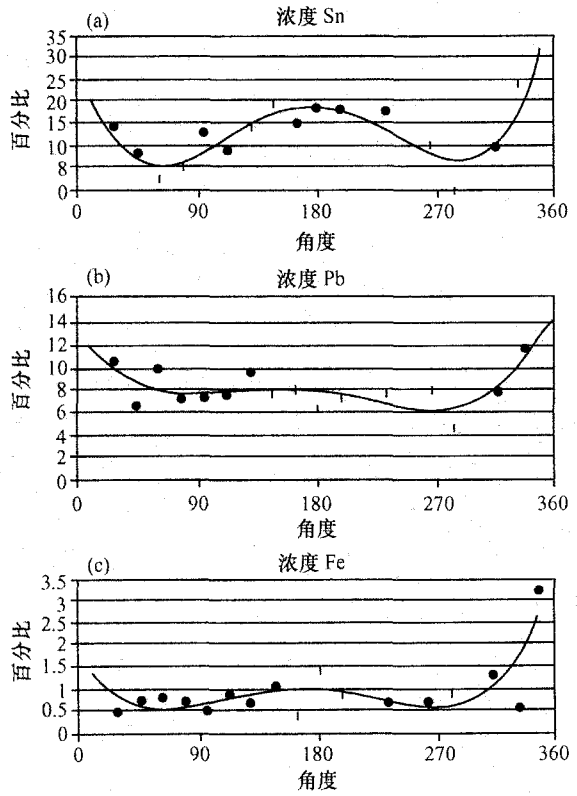
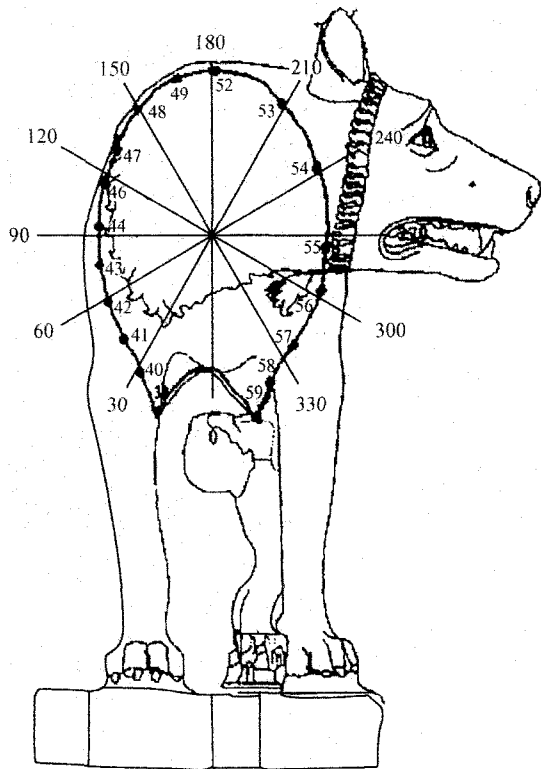


图3 铜像中心剖面圆周测点和由中心至外表面含量走势

在量化分析方面, XRF 分光计还可用于分析金属合金。对合金的分析就是识别存在于小块样品中的化学元素百分之几的含量(甚至更小比例), 因为这些信息能够帮助明确金属矿物开采的来源地, 因此能够说明文物的历史年代。XRF 量化分析通过专门软件实现, 并以基本参数为基础, 在数据积累的基础上, 通过增量或内标法实现。

在国外, 便携式 X 荧光分析仪已有了成熟和深入的应用, 如利用其小巧和便携性对意大利著名的罗马母狼青铜像进行的多次 XRF 分析, 除了解了青铜的成分和合金组成外, 还通过结果否定了曾猜测铜像原是一只公狼而不是一只母狼的说法。

在分析式中经过数次测量, 得出了沿母狼中心截面(沿身体和乳房截面)的量化分析结果(图 3), 沿母狼圆周化学元素浓度没有明显变化, 进一步推翻了乳房是后来填加上去的猜测, 从而对铜像原是一只公狼(乳房部分是后来添加)的说法进行了否定。

四、问题的讨论

在 X 荧光快速分析中, 样品中某一被测元素之外的其他所有元素均称为基体。对于成分均匀的样区, 检测结果的准确程度, 主要取决于基体效应校正得是否恰当, 基体效应又称元素间相互影响效应(或吸收—增强效应)。对于重金属样品, 由基体元素对欲测元素所带来的影响, 多数情况下是错综复杂的。要想在重金属样品中设计和建立起任一欲测元素的分析模型, 都必须通过较长时间进行基体效应校正。比如一般来说, 铁对 $\text{CuK}\alpha$ 线具有强烈的吸收作用, 这是由于 $\text{CuK}\alpha$ 线能量正好略大于铁的 K 吸收限能量。但还发现铁在所有样品中的含量相对变化仅为 5% 左右, 从宏观上来看, 铁对铜影响的相关性又不甚密切。原则上某基体成分本身的相对含量变化很小, 就有可能将该基体视为常数, 在模型中可以不加考虑。比如铅的原子序数为 82, 铜的原子序数为 29, $\text{PbL}\alpha$ 线的能量为 10.549KeV, $\text{CuK}\alpha$ 线为 8.04gKeV, 即 $\text{PbL}\alpha$ 会激发出铜, 使 $\text{CuK}\alpha$ 线增强, 又因铅对铜有质量吸收而使 $\text{CuK}\alpha$ 线减弱的作用, 所以铅在铜模型中的影响是不可忽视的。关于锌对铜的影响, 从原子序数看, 铜、锌分别为 30、29, 完全是邻近元素, 因此锌对铜模型的影响也是必须考虑的。如上的诸多基本效应, 是在分析中将重点研究和解决的内容。

五、结 论

从实际应用的效果来看, 便携式 XRF 分光计是一种可靠、高性能, 在文物保护领域具有巨大应用潜力的工具。分光计可以提供有关文物品的有用信息, 比如所用颜料的类型, 制作者的绘画技法等, 有助于鉴别后来添加的甚至是假的颜料层的类型, 以及辨别金属合金的类型等。

最后, 仪器的便携性也是一种显而易见的优势因素, 因为可以直接在现场对文物进行分析, 从而避免了这些珍贵的文物取样的损伤和在运输过程中产生的安全问题等。

作者单位: 张 可、詹长法, 中国文物研究所培训中心

联系方式: 北京市北四环东路高原街 2 号, 邮编 100029