

# 激光电离飞行时间质谱技术 用于古代瓷片中元素的检测及元素成像分析

邹冬璇 殷志斌 张伯超 杭纬\* 黄本立

(厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

**摘 要** 采用自制激光电离飞行时间质谱(LI-TOF-MS)及多元素成像体系, 尝试分析了古瓷片中的多种元素。对一块北宋龙泉青瓷瓷片及一块仿古青瓷瓷片样品进行了表面元素分析, 所得多元素半定量分析结果表明, 这两种瓷片的胎体和釉面中所含元素的种类及含量存在差异; 同时对一块明代青花瓷片进行表面多元素成像分析, 获得 Co, Mn, Fe, Ni, Ba, Ca, Mg, Na, Al, Si, P, K, Cu, Zn 和 Rb 的元素成像图。

**关键词** 激光电离; 飞行时间质谱; 元素成像; 半定量; 瓷片

## 1 引言

陶瓷是伴随着人类活动的古老物件之一。瓷器的碎片经常被发现于各个古迹遗址中, 对古瓷片的胎体、釉面等组成的元素检测能够为考古学历史学的研究提供丰富而有意义的信息, 如古瓷原料分析、制作工艺研究、瓷片的聚类分析等<sup>[1~3]</sup>。目前应用于瓷片元素分析常用的方法有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)<sup>[4]</sup>、激光溅射电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)<sup>[5]</sup>、激光诱导击穿光谱(LIBS)<sup>[6]</sup>、能量色散 X 射线荧光(EDXRF) 探针技术<sup>[1]</sup>、质子诱发 X 射线荧光分析(PIXE)<sup>[5,7]</sup> 及中子活化分析(INNA)<sup>[8]</sup> 等。与以上这些方法相比, 利用激光电离飞行时间质谱法(LI-TOF-MS)对瓷片的分析无需繁琐的样品前处理, 具有固体表面直接分析, 谱图干扰少, 金属元素和非金属元素同时快速检测的优点。

本实验室自行研制的 LI-TOF-MS 已被成功应用于地质样品、环境样品, 甚至一些生物样品等多种固体样品表面金属元素及非金属元素的半定量分析<sup>[9~12]</sup>; 又在此基础上进一步发展了新的激光电离飞行时间质谱固体表面元素成像分析系统, 且该成像分析体系已在矿石样品表面元素成像分析中得以应用<sup>[13,14]</sup>。瓷片作为不易消解、质地坚硬的固体样品, 若利用本实验室研制的 LI-TOF-MS 及元素成像分析系统对其表面进行直接的元素分析, 不仅可以实现瓷片胎体和釉面中金属元素及非金属元素的半定量检测; 还能够满足表面部分元素非均匀分布的样品如青花瓷瓷片的表面多元素成像分析。

本实验对一块北宋龙泉青瓷瓷片及一块仿古青瓷瓷片进行了釉面和胎体中元素检测, 获得两块瓷片中非金属元素在内的多元素半定量分析结果, 并对比出这两种不同瓷片中所含元素种类及含量的差异; 对一块明代青花瓷片进行了表面元素成像分析, 得到 Fe, Mn, Co 等非金属元素在内的多元素成像图。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

本实验室自行研制的激光电离飞行时间质谱(LI-TOF-MS)、已建立的激光电离飞行时间质谱固体元素成像分析系统(其结构和参数见参考文献<sup>[9,13]</sup>); 低速金刚石切割机(沈阳科晶公司); 超声波清洗机。

去离子水(18.3 M $\Omega$ ·cm); 丙酮(分析纯); 北宋龙泉青瓷瓷片, 仿古青瓷瓷片, 明代青花瓷瓷片由瓷器收藏家王传明先生慧赠。

### 2.2 北宋龙泉青瓷瓷片和仿古青瓷瓷片中元素的检测

将瓷片样品用切割机切割成约 1 cm $\times$ 1 cm 的小瓷片, 每种瓷片各切割两块; 再从中分别各取一

2011-08-29 收稿; 2011-10-22 接受

本文得到国家自然科学基金(Nos. 21027011, 20775063)、“863”项目(No. 2009AA06Z109)和国家基础科学人才培养基金(No. J1030415)项目资助

\* E-mail: weihang@xmu.edu.cn

块,利用切割机小心切除其釉面,露出胎体。继而将切割好的 4 块瓷片在超声波清洗机中清洗,烘干,并用丙酮擦洗,以确保待分析样品表面洁净。在自制的激光电离飞行时间质谱上进行两种瓷片的胎体及釉面的元素分析。实验过程中离子源、离子透镜和飞行时间质量分析器的电参数设置见表 1。

表 1 仪器操作参数设置

Table 1 Typical operating parameters

激光脉冲频率 Laser pulse frequency	10 Hz	Slit	Ground
激光波长 Laser wavelength	532 nm	Electrode 1, 2, 5, 6 of Einzel 2	Ground
光波脉宽 Laser pulse duration	4.4 ns	Electrode 3 of Einzel 2	-15.2 V
功率密度 Laser irradiance	$6 \times 10^{10}$ W/cm <sup>2</sup>	Electrode 4 of Einzel 2	-14.3 V
光斑直径 Spot diameter	60 μm	Repelling frequency	30 kHz
Nozzle	14.6 V	Repelling pulse magnitude	450 V
Electrode 1, 3 of Einzel 1	Ground	加速电压 Acceleration potential	-2420 V
Electrode 2 of Einzel 2	-104 V	Steering plate	-2315 V

### 2.3 明代青花瓷瓷片表面多元素成像分析

选择一块表面尽量平整的明代青花瓷片,挑选出青白两色相间的区域,切割成约 1 cm×0.5 cm 的瓷片,清洗烘干。本实验元素成像体系参数见表 2,激光脉冲频率、激光波长、脉宽和能量密度同表 1。

表 2 元素成像体系操作参数

Table 2 Typical operating parameters of elemental imaging system

离子源气压 Source pressure	600 Pa	每点脉冲数 Laser pulses per spot	50
成像尺寸 Imaging area	6.0 mm×4.5 mm	光斑直径 Spot diameter	60 μm
扫描阵列大小 Scanning array size	60 spot×45 spot	Repelling pulse voltage	450 V
空间分辨率 Spatial resolution	100 μm	加速电压 Accelerating voltage	-2420 V

## 3 结果与讨论

### 3.1 北宋龙泉青瓷瓷片和仿古青瓷瓷片中元素的检测

目前,已有多种分析方法对瓷片中的元素进行检测分析,有些甚至采用了数据统计分析实现大量瓷片的聚类分析和未知种类瓷片的鉴别<sup>[7,15]</sup>。图 1 和图 2 即为利用激光电离飞行时间质谱(LI-TOF-MS)对北宋龙泉青瓷瓷片及仿古青瓷瓷片胎体和釉面的元素分析所获得的谱图。除了金属元素,谱图上也展现了非金属元素,如 O, Si, P 等,并且瓷片中的主体元素 O, Al, Si, K, Ca 等及微量元素 P, Ti, Mn, Cr 在谱图中均可清晰看到。使用元素的分离离子流除以总离子流的方法可以得到该元素的半定量含量,并根据元素的常见氧化物形式,可以得到如表 3 所示的各元素氧化物的无标样半定量分析结果<sup>[10]</sup>。实验中所检测的仿古青瓷从外观颜色上与所检测的北宋龙泉青瓷非常接近,肉眼较难判别,但分析结果表明:两者无论是元素的含量还是种类均存在差异。就胎体中的元素而言,对比图 1 中 a2 与 b2,北宋龙泉青瓷

表 3 龙泉青瓷和仿古青瓷胎体及釉面元素含量 (%)

Table 3 Element compositions (%) of the body and glaze of Longquan celadon shard made in Song Dynasty (Longquan porcelain) and the imitation of ancient celadon shard (Fake porcelain)

Analite	胎体 Body		釉面 Glaze	
	龙泉青瓷 Longquan porcelain	仿古青瓷 Fake porcelain	龙泉青瓷 Longquan porcelain	仿古青瓷 Fake porcelain
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.3	0.1	0.5
MgO	0.2	0.3	0.6	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.1	27.3	13.6	14.3
SiO <sub>2</sub>	67.4	56.2	64.9	62.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0.13	—
K <sub>2</sub> O	7.7	10.0	5.8	7.8
CaO	0.06	0.10	13.7	14.6
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.7	0.06	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0.003
MnO	—	0.6	0.08	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	5.0	1.0	0.5

瓷片不含 Mn, 相反仿古青瓷瓷片的元素谱图上出现了明显的 Mn 信号。两种瓷片的釉面元素也存在差异(图 2)。北宋龙泉青瓷瓷片中含有 P, 而仿古青瓷瓷片中没有; 由此可以推测前者的瓷釉在制作过程中添加过草木灰作为助熔剂<sup>[16]</sup>; 另外, Cr 只在存在于仿古青瓷瓷片釉面中。对比同种瓷片的胎体元素和釉面元素, 可发现釉面中的 Ca 的含量比胎体中高得多, 这与瓷釉原料长石中的 Ca 含量较高有关, 此

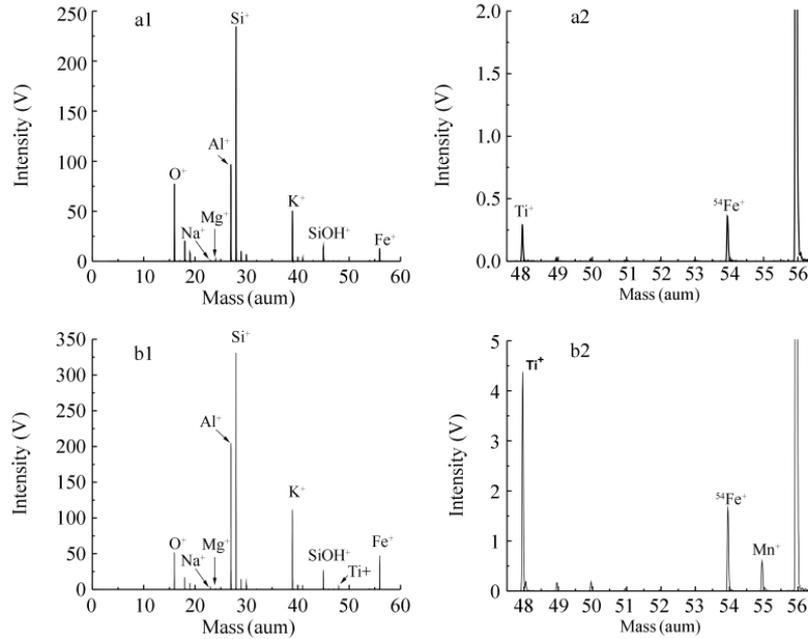


图 1 北宋龙泉青瓷瓷片胎体元素谱图 (a1), 放大质量范围 48~55(a2); 仿古青瓷瓷片胎体元素谱图 (b1), 放大质量范围 48~55(b2)

Fig. 1 Mass spectra of the body of Longquan celadon shard made in Song Dynasty (a1) and magnified at mass range 48-56 (a2); Mass spectra of the body of the imitation of ancient celadon shard (b1) and magnified at mass range 48-56 (b2)

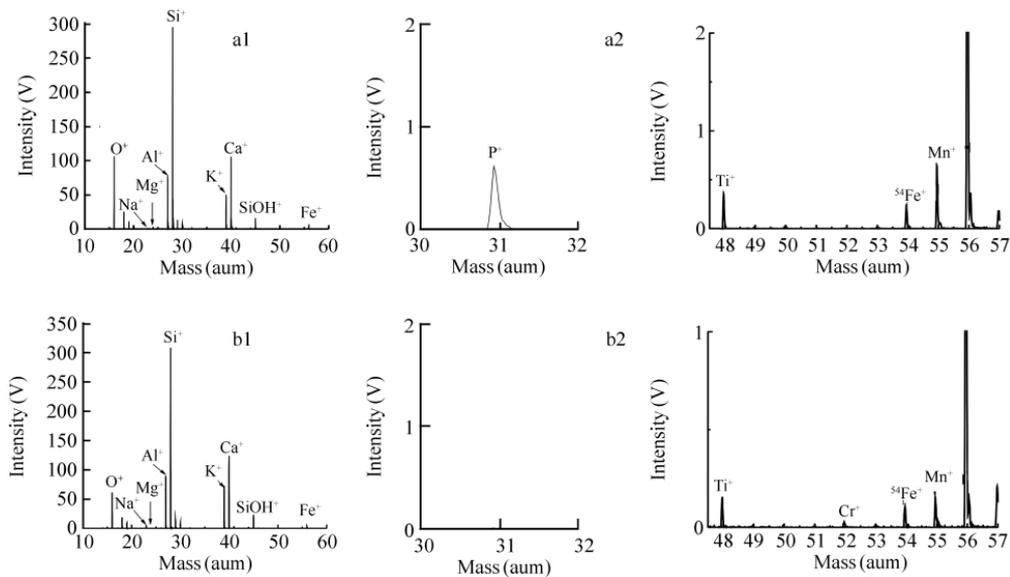


图 2 北宋龙泉青瓷瓷片釉面元素谱图(a1), 放大质量范围 30~32 和 48~55(a2); 仿古青瓷瓷片釉面元素谱图(b1), 放大质量范围 30~32 和 48~55(b2)

Fig. 2 Mass spectra of the glaze of Longquan celadon shard made in Song Dynasty (a1) and magnified at mass range 30-32 and 48-56 (a2); Mass spectra of the glaze of the imitation of ancient celadon shard (b1) and magnified at mass range 30-32 and 48-56 (b2)

结果与其它分析方法所获得的结果相吻合<sup>[17]</sup>。

### 3.2 明代青花瓷瓷片中多元素成像分析

青花瓷作为我国传统的釉下彩瓷器,其利用钴土矿作为着色青料,在白色瓷胎上图绘后高温烧制而显色。青花瓷中所用青料包括进口的苏麻离青和国产的石子青、平等青等,这些青料主要成分有氧化钴,其中,国产钴料与进口钴料相比具有高锰低钴的特点<sup>[18]</sup>。图3是该明代青花瓷瓷片的多元素成像分析图,图中的颜色条形标尺为各元素的百分含量;其中,图3a为样品的实际分析区域,其余图则为各元素的成像分析图。图3b和图3c中Co、Mn的含量范围说明该实验所分析的明代青花瓷瓷片的钴料具有国产钴料的高锰低钴的特点<sup>[18]</sup>。另外可以推测,由于烧制以及长期存放的过程,釉面下的青料将逐渐向瓷片表面扩散,从而出现青花瓷片的白色釉面和青色釉面两部分元素的不均匀分布,这些元素则主要是钴料中所含的元素,如:Co, Mn, Fe等。对比实际样品被分析的表面区域及元素成像图(图3),可知实验结果基本符合上述推测。利用激光电离飞行时间质谱所进行的瓷片表面多元素成像分析与单一的瓷片元素检测相比,能够将瓷片的二维空间信息和元素含量信息结合,更全面地展示出瓷片表面各个元素及其含量分布的实际情况。如图3所示,除了可以观察到Co, Mn, Fe, Ni这些元素在青釉中的含量高于白釉中的含量,还发现作为釉面主要元素之一的Ca的含量呈现出白釉高于青釉的趋势,所形成的Ca的元素成像图恰好与上述几种元素成像图呈互补关系;对于其它的金属或非金属元素(如:Al, Si等)无明显的青白两色釉面的不均匀分布,故所获得的其元素成像图几乎均匀一致。

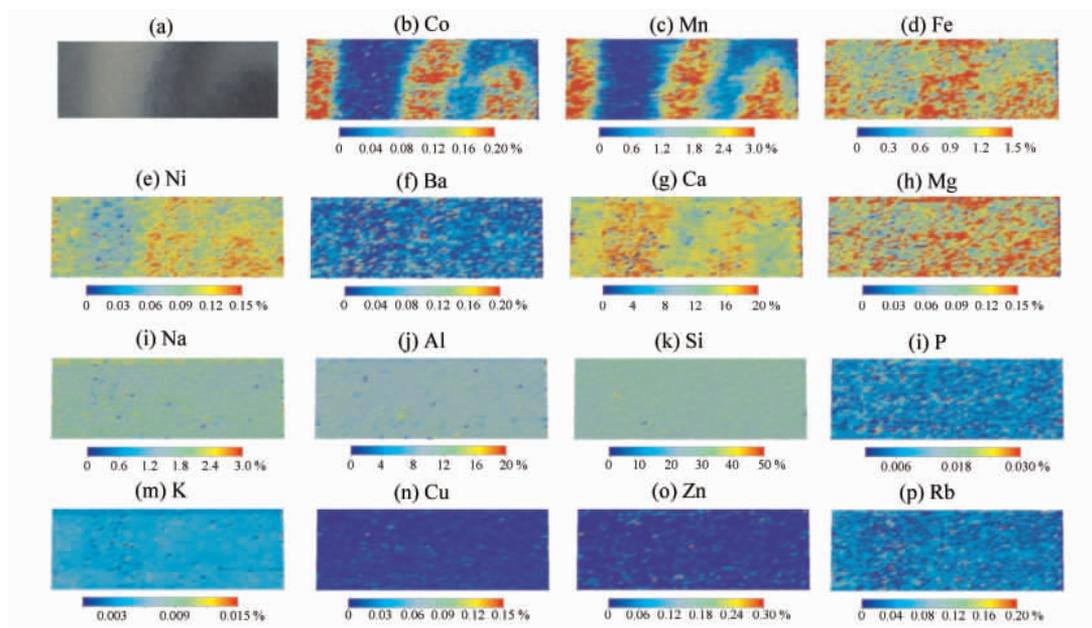


图3 明代青花瓷瓷片成像区域(a)和多种的元素成像图(b~p)

Fig. 3 Photograph of the imaging area of Ming Dynasty porcelain (a) and elemental images of (b~p)

### 3.3 小结

本实验采用实验室自行研制的LI-TOF-MS仪对一块北宋龙泉青瓷片及一块仿古青瓷片进行了釉面和胎体中元素检测,获得两块瓷片中非金属元素在内的多元素半定量分析结果,并对比出这两种外观颜色相近但种类不同瓷片中所含元素种类及含量的差异;又对一块表面元素非均匀分布的明代青花瓷片进行了表面元素成像分析,得到Co, Mn, Fe, Si, P等非金属元素在内的多元素成像图。实验结果表明,自制的激光电离飞行时间质谱仪以及元素成像分析系统可以满足瓷片表面元素的无标样半定量检测及多元素成像分析,并有望进一步利用数据统计分析实现大量瓷片的聚类分析及未知种类瓷片的鉴别。

### References

- 1 LI Qing-Lin, WANG Ran, HE Shi-Wei, YAO Zheng-Quan. *Journal of Wuhan University (Natural Science*

- Edition*), 2010, 56 (1): 26~30
- 李清临, 王 然, 贺世伟, 姚政权. 武汉大学学报:理学版, 2010, 56 (1): 26~30
- 2 LIU Shun-Min, YANG Da-Wei, LI Rong-Wu, LI Guo-Xia, CHENG Huan-Sheng, ZHENG Jiong-Xin, CHEN Li-Fang. *Atom. Energ. Sci. Technol.*, 2010, 44(2): 253~256
- 刘舜民, 杨大伟, 李融武, 李国霞, 承焕生, 郑炯鑫, 陈丽芳. 原子能科学技术, 2010, 44(2): 253~256
- 3 FENG Xiang-Qian, FENG Song-Lin, ZHANG Wen-Jiang, FAN Chang-Sheng, QUAN Kui-Shan. *Nucl. Phys. Rev.*, 2005, 22(1): 142~144
- 冯向前, 冯松林, 张文江, 樊昌生, 权奎山. 原子核物理评论, 2005, 22(1): 142~144
- 4 Li B P, Greig A, Zhao J X, Collerson K D, Quan K S, Meng Y H, Ma Z L. *J. Archaeol. Sci.*, 2005, 32(2): 251~259
- 5 Robertson J D, Neff H, Higgins B. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2002, 189(1-4): 378~381
- 6 Kuzuya M, Murakami M, Maruyama N. *Spectrochim. Acta B.*, 2003, 58(5): 957~965
- 7 Cheng H S, Zhang Z Q, Zhang B, Yang F J. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2004, 219-220: 16~19
- 8 Xie G X, Feng S L, Feng X Q, Li Y Q, Han H Y, Wang Y Q, Zhu J H, Yan L T, Li L. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2009, 267(5): 821~824
- 9 He J, Huang R F, Yu Q, Lin Y M, Hang W, Huang B L. *J. Mass. Spectrom.*, 2009, 44(5): 780~785
- 10 Yu Q, Huang R F, Li L F, Lin L, Hang W, He J, Huang B L. *Anal. Chem.*, 2009, 81(11): 4343~4348
- 11 Chen L Z, Lin L, Yu Q, Yan X M, He J, Huang B L. *J. Am. Soc. Mass. Spectr.*, 2009, 20(7): 1355~1358
- 12 Yu Q, Chen L Z, Hang W, He J, Huang B L. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 2009, 20(7): 1355~1358
- 13 Huang R F, Zhang B C, Zou D X, Hang W, He J, Huang B L. *Anal. Chem.*, 2011, 83(3): 1102~1107
- 14 HUANG Rong-Fu, ZOU Dong-Xuan, ZHANG Bo-Chao, GONG Zhen-Bin, HANG Wei, HE Jian, HUANG Ben-Li. *Chem. J. Chinese Universities*, 2010, 30(11): 2113~2115
- 黄荣夫, 邹冬璇, 张伯超, 弓振斌, 杭 纬, 何 坚, 黄本立. 高等学校化学学报, 2010, 30(11): 2113~2115
- 15 Felio M J, Edreira M C, Martin J. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 502(2): 241~250
- 16 ZHU Tie-Quan, LIU Nai-Tao, MAO Zhen-Wei. *Chinese J. Spectrosc. Lab.*, 2010, 27(5): 1753~1756
- 朱铁权, 刘乃涛, 毛振伟. 光谱实验室, 2010, 27(5): 1753~1756
- 17 Fandiwell P D, Jingri W D. *China Ceram.*, 1989, 3: 58~59
- Fandiwell P D, Jingri W D. 中国陶瓷, 1989, 3: 58~59
- 18 CHEN Yao-Cheng, GUO Yan-Yi, ZHANG Zhi-Gang. *J. Chinese Ceram. Soc.*, 1978, 6(4): 225~246
- 陈尧成, 郭演仪, 张志刚. 硅酸盐学报, 1978, 6(4): 225~246

## Elemental Analysis of Porcelain Shards by Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry

ZOU Dong-Xuan, YIN Zhi-Bin, ZHANG Bo-Chao, HANG Wei\*, HUANG Ben-Li  
(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** The elemental analysis of ancient porcelain shards plays an important role in porcelain provenance study and identification of early precious porcelain. In this study, a piece of Longquan celadon shard made in Song Dynasty and a piece of an imitation of ancient celadon shard were collected. A application of the laser ionization time-of-flight mass spectrometry (LI-TOF-MS) in the elements detection of the body and glaze of both porcelain shards was presented. The elemental analysis results of both shards were found to be different. Also, a piece of blue and white porcelain shard of Ming Dynasty was analyzed and elemental images of Co, Mn, Fe, Ni, Ba, Ca, Mg, Na, Al, Si, P, K, Cu, Zn and Rb were subsequently acquired by a surface elemental imaging system which was developed based on the laser ionization time-of-flight mass spectrometry (LI-TOF-MS).

**Keywords** Laser ionization; Time-of-flight mass spectrometry; Semi-quantitation; Elemental imaging; Porcelain shard

(Received 29 August 2011; accepted 22 October 2011)