

LABORATORY KOTALLA

SINCE 1979

WORLDWIDE OLDEST PRIVATE LABORATORY SPECIALIZED FOR TL-ANALYSIS

TL - Echtheit Test an Porzellan

mittels verschiedener Thermolumineszenz Methoden und Proben- Entnahme Techniken wie.:

Pre-Dose MA, Pre-Dose AM , TAC

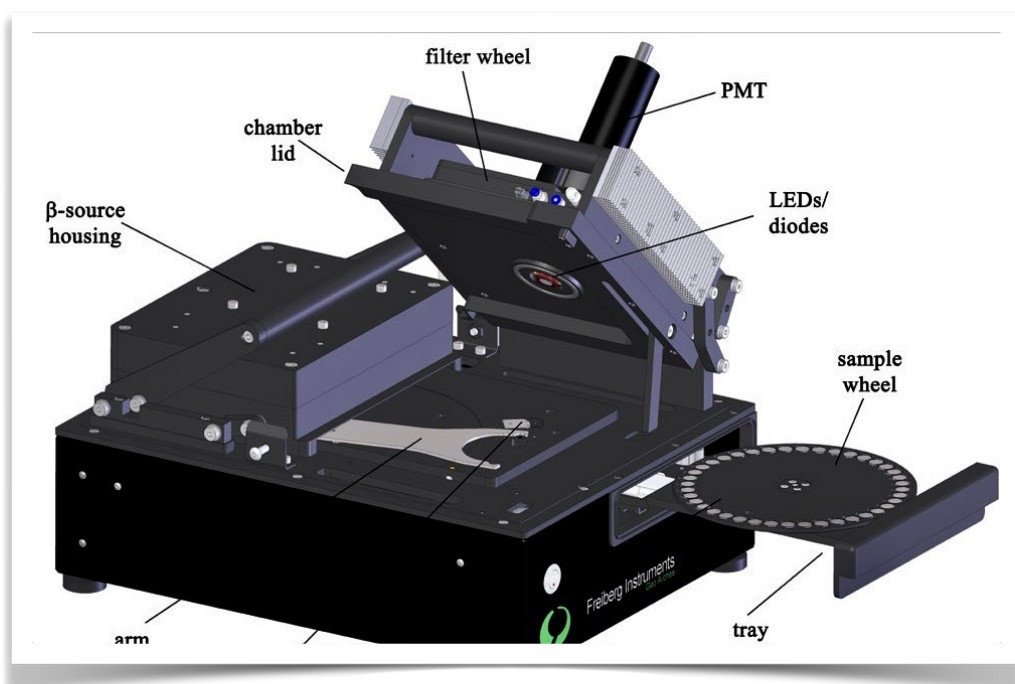
Feinkorn TL Additiv und TL Regenerativ

LIPS Element Materialanalyse

Bei unseren Tests werden alle fünf Techniken angewandt und in einem Gutachten dargestellt.

TL - Systeme:

2 x Lexsysmart Freiberg Instruments ;
Daybreak TI 1150; TI 1100;





1 x Keyence EA-300 LIBS material analyses chemical elements

KEYENCE Laserbasierte Materialanalyse-Einheit
NEU Modellreihe EA-300

Mikroskopie und Materialanalyse
 Einfach. Schnell. Präparationsfrei.

Pre-dose Technik MA

Das unten aufgeführte Protokoll "multiple activation pre-dose" folgt Aitken (1985).

Nach Stoneham (1991) sind mindestens **3** Scheibchen hierfür notwendig, In Aitken (1985), Wang (2009) und anderen wird nicht ausgeführt, dass mehrere Scheibchen für mehre β -Dosen notwendig sind. Demzufolge scheint auch eine einziges zu genügen und es wird auch nur die Anwendung einer einzigen β -Dosis beschrieben.

Anmerkung : Jedoch fraglich ob ein einziges Scheibchen mit einer β -Dosis ausreichend ist, da damit auch keine Qualitätskontrolle möglich ist. Insofern erscheint der Ansatz von Stoneham (1991) nachvollziehbar und bei gleichzeitig geringem Mess- und Materialaufwand, **speziell für Echtheitstests**.

Die Sensitivität - Dosis vor der Dosis verschwindet erst, wenn sie über $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ + hinausgeht. Die Lebensdauer der gefangenen Elektronen in der 110-C-Falle, die zur Messung dieser Empfindlichkeit verwendet wird, wird jedoch durch thermisches Tunneln mit einer **Halbwertszeit von 1-3 Stunden bei Raumtemperatur begrenzt**. Wenn Sie also bestrahlen, messen Sie entweder sofort oder bestrahlen Sie eine Gruppe und warten Sie dann ein Vielfaches der Gesamtbestrahlung plus andere Male im Batch-Prozess, sodass Sie keine signifikanten Unterschiede aufgrund des Ladungsabfalls zwischen der Proben-Scheiben feststellen. **In 2 Stunden** würde es zu einem signifikanten Zerfall kommen, so dass variable Verzögerungen zwischen Bestrahlung und Messung diese Messungen **nicht mehr verwertbar** machen .

Dies schliesst absolut aus das der Pre-Dose Effekt Datierungen durch jegliche künstliche Bestrahlungen **manipuliert werden kann** um zu einer künstlich gewünschten erschaffenen Alters Wert Messung zu gelangen !.

‘Multiple-activation‘ (MA) Messprotokoll pre-dose nach Aitken (1985):

- 1) Testdosis (e.g. 0.01 Gy) TD β
- 2) TL-Messung @ 5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: $\rightarrow S_0$ (Integral um 110°C Peak) als 'dose' unter Angabe der Testdosis
- 3) Erhitzung auf die Aktivierungstemperatur @ 2°C/s und Kühlung (e.g. 25°C)
- 4) Testdosis (e.g. 0.01 Gy) TD β

5) TL-Messung @5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: → SN (Integral um 110°C Peak) und Kühlung (e.g. 25°C) als 'dose' unter Angabe der Testdosis

6) β -Bestrahlung

7) Erhitzung auf 150°C mit @2°C/s und Kühlung (e.g. 25°C)

8) Testdosis (e.g. 0.01 Gy) TD β

9) TL-Messung @5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: → S'N (Integral um 110°C Peak) als 'bleach+dose' unter Angabe der β -Bestrahlung von 6)

10) Erhitzung auf die Aktivierungstemperatur @2°C/s und Kühlung (eg 25°C)

11) Testdosis e.g. 0.01 Gy) TD β

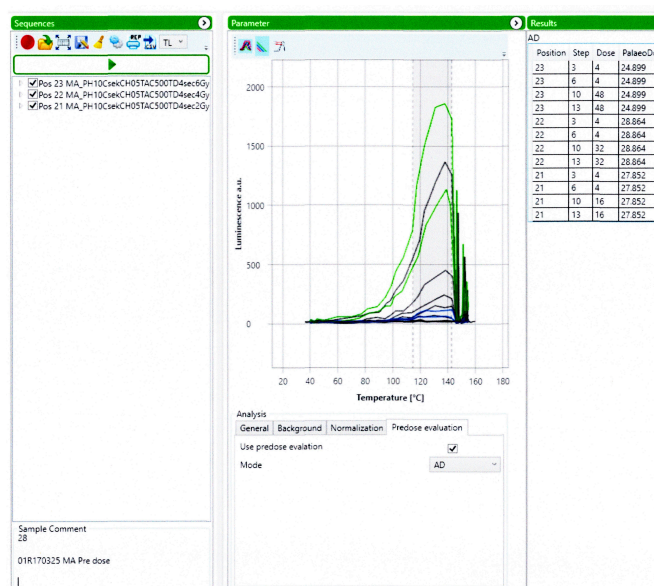
12 TL-Messung @5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: → SN+ β (Integral um 110°C-Peak) und Kühlung (e.g. 25°C) als 'bleach+dose' unter Angabe der β -Bestrahlung von 6)

β -

Die Verwendung von 'natural+dose' dient der Identifizierung für eine automatische Analyse der Daten. Hier muss entweder bereits in der Messsequenz oder vor der Analyse händig der Status und die applizierte additive Dosis (Null bei unbestrahltem) eingetragen werden.

Anmerkung: höchste additive Signal sollte mindestens das doppelte des natürlichen Signals ergeben).

Die Berechnung einer scheinbaren Paläodosis erfolgt für jedes Scheibchen (bzw. additive Dosis-Gruppe) nach dem MA-Protokoll und die Paläodosis wird durch Regressionsanalyse dieser Ergebnisse gegen die vorab applizierte additive Dose bestimmt (Bailiff, 1991):



Regressionsanalyse der Ergebnisse der MA-Ergebnisse (hier evaluated dose) gegen die additive Dosis (aus Bailiff, 1991) zur Bestimmung der Paläodosis

Pre-dose Technik AM

Nach Aitken (1985) wird bei der additiven Methode Änderungen der Prä Dosis Charakteristika und eventueller Einfluss durch thermales 'quenching' vermieden. Die thermische Aktivierung erfolgt nur einmal. Die additive pre-dose Methode wurde von Bailiff weiterentwickelt ("modified additive pre-dose" bzw. ähnlich spike-Methode) und scheint nun die am häufigsten verwendete Methode auch für Keramik und Porzellan zu sein. Da der Messaufwand nur wenig höher ist, bei gleichzeitigen klaren Vorteilen für erfolgreiche Ergebnisse wird nur dieses im Folgenden beschrieben. Hierbei wird im Prinzip eine MA für Scheibchen mit unterschiedlichen additiven Dosen angewendet.

Temperaturempfehlung folgen hier Stoneham (1991), abweichend bei anderen Autoren.

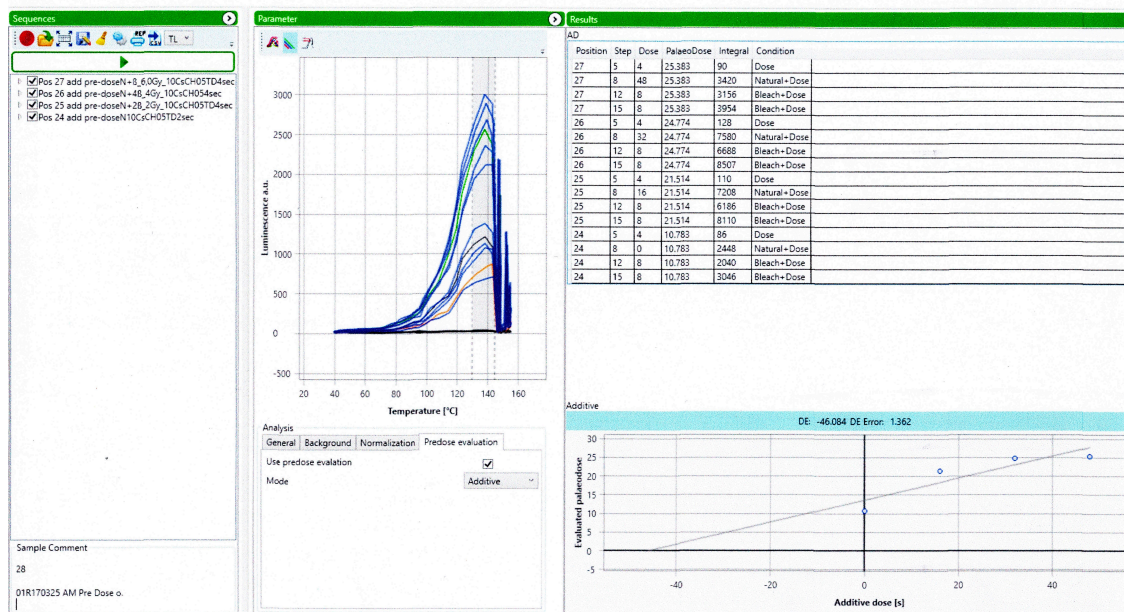
Scheibchen erhalten unterschiedlich sich erhöhenden additive β -Bestrahlung (N, N+ β , N+2 β , N+3 β , N+4 β) wobei für natürliche Scheibchen (N=natural) Dosis = 0. Alle Scheibchen erhalten einen preheat (PH) @5°C/s bis 150°C und werden folgendermaßen gemessen, wobei sowohl die jeweilige Testdosis als auch die Betabestrahlung bei allen Scheibchen jeweils konstant sein müssen:

Messprotokoll "modified additive pre-dose":

- 1) Additive β -Bestrahlung (Null für natürliche 'natural': N, N+ β , N+2 β , N+3 β , N+4 β)
- 2) Preheat auf 150°C mit @2°C/s und Kühlung (e.g. 25°C)
- 3) Testdosis (e.g. 0.01 Gy) TD β
- 4) TL-Messung @5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: $\rightarrow S_0$ (Integral um 110°C Peak) als 'dose' unter Angabe der Testdosis
- 5) Erhitzung auf die Aktivierungstemperatur (siehe Kapitel 2) @2°C/s und Kühlung (e.g. 25°C)
- 6) Testdosis (e.g. 0.01 Gy) TD β
- 7) TL-Messung @5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: $\rightarrow S_N$ (Integral um 110°C Peak) und Kühlung (e.g. 25°C) als 'natural+dose' unter Angabe der additiven Dosis
- 8) Fixe β -Bestrahlung (e.g. 1.0 Gy)
- 9) Erhitzung auf 150°C mit @2°C/s und Kühlung (e.g. 25°C)
- 10) Testdosis (e.g. 0.01 Gy) TD β
- 11) TL-Messung @5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: $\rightarrow S'_N$ (Integral um 110°C Peak) als 'bleach+dose' unter Angabe der β -Bestrahlung von 6)
- 12) Erhitzung auf die Aktivierungstemperatur @2°C/s und Kühlung (e.g. page 7 of 9 Daniel Richter 25°C)
- 13) Testdosis (e.g. 0.01 Gy) TD β
- 14) TL-Messung @5°C/s bis 150°C sofort nach der Bestrahlung: $\rightarrow S_{N+\beta}$ (Integral um 110°C-Peak) und Kühlung (e.g. 25°C) als 'bleach+dose' unter Angabe der β -Bestrahlung von 6)

Literatur

- Stoneham, D. (1991). Authenticity testing. In "Scientific dating methods." (H. Y. Göksu, Ed.), pp. 175-192.
- Baillif, I. K. (1991). Pre-dose dating. In "Scientific dating methods." (H. Y. Göksu, Ed.), pp. 155-173.
- Aitken, M. J. (1985). "Thermoluminescence Dating." Academic Press, London.
- Wang, W. D. (2009). Study and progress of the thermoluminescence dating of the ancient pottery and porcelain. *Speraturcience in China Series E-Technological Sciences* 52, 1613-1640.
- Daniel Richter 2022. Freiberg Instruments Manual



TAC Bestimmung der Aktivierungstemperatur

Nachweis dass keine deaktivierung in dem jeweiligen Probenmaterial des pre-dose Peak im Verlauf der pre-dose Messungen stattfindet.

Der erste Vordosistest, den wir durchgeführt haben, war die thermische Aktivierungscharakteristik (TAC), ein Profil der Empfindlichkeitszunahme des 110°C TL-Peaks als Funktion der Temperatur, auf die die Probe erhitzt wird. Die TAC ist nützlich, um die Temperatur zu bestimmen, die für eine maximale Sensibilisierung des 110°C-Peaks erforderlich ist. Sie liefert außerdem eine erste Schätzung der aufgelaufenen Dosis (der Gesamtdosis einschließlich derjenigen aus dem natürlichen Hintergrund). Die TAC ist auch nützlich, um Proben zu identifizieren, die seit ihrem ersten Brennen möglicherweise durch die Umgebungsbedingungen teilweise sensibilisiert wurden. Dies wird erreicht, indem die Form

der TAC-Kurve, die durch schrittweise thermische Sensibilisierung der aufgelaufenen Dosis erhalten wurde, mit der TAC-Kurve verglichen wird, die durch Sensibilisierung einer anschließend angewendeten Labordosis einer mit der aufgelaufenen Dosis vergleichbaren Größenordnung erhalten wurde. Dasselbe Verfahren wurde auch zur Überprüfung möglicher Eigenschaftsänderungen des Quarzes vorgeschlagen, die allein durch Erhitzen bedingt sind (Baillif, 1983).

Grundlagen der TL-Testmethode

Quarz und Feldspat sowie einige andere Mineralien verfügen über die Eigenschaft, Energie aus radioaktiven Strahlungen zu speichern. Beim Erhitzen der Mineralien geben sie diese Energie in Form von Lichtimpulsen wieder ab. Die radioaktiven Strahlen werden von nahezu überall in der Erdkrinde anzutreffenden Spuren der Uran-, Thorium-, Kalium- und Rubidium-Isotope gebildet.

Ton, der zur Formung von Kunst- und Gebrauchsgegenständen verwendet wird, enthält in der Regel entsprechende Mineralien und radioaktive Isotope. Alle radioaktiven Energien, die der ungebrannte Ton in geologischer Zeit angesammelt und gespeichert hat, wird beim Brand des Objektes gelöscht. Nach der Abkühlung beginnt der Prozess der Energiespeicherung von neuem. Entsprechend kommt es zu einem jährlichen Zuwachs an gespeicherter Energie. Wird nun eine Probe aus dem zu prüfenden Gegenstand wieder erhitzt, korrespondieren die im Labor messbaren Impulse des ausstrahlenden Lichtes mit dem Zeitabstand zwischen der Beobachtung und dem letzten Brennzeitpunkt. Daraus ergeben sich die Grundlagen zur Altersbestimmung.

Die TL - Prüfung befasst sich mit drei Größen:

1. der so genannten archäologischen Energiegröße: - **Ntl - ED/AD** - ,die wie der Name schon sagt, die archäologische bzw. historische Alterung darstellt, also die Energiespeicherung seit dem letzten Brennvorgang.
1. der neutralen Energiegröße - **β oder Ntl+β (Alpha)** -derjenigen Energiemenge, welche dasselbe Material nach einer erneuten oder zusätzlichen Bestrahlung aus geeichter radioaktiver Quelle abgibt .
1. der Jahresgröße - **JD / D** — = Zufuhr an gespeicherter Energie pro Jahr.

Die archäologische/historische und die neutralen Energiegrößen sagen bereits etwas über den geprüften Gegenstand aus:

- a. In dem Falle ,in welchem eine archäologische Energie, d.h. eine Alterung festgestellt werden kann, verläuft die neutrale Energiekurve in gewissen Bereichen (zwischen 260°- 400°) proportional zur archäologische Kurve.
- a. Im Falle einer neuzeitlichen Kopie ergibt sich kein proportionaler Kurvenverlauf, da die archäologische/historische Energie naturgemäß fehlt.

Zur Bestimmung der „Jahresgröße/ Dosis" und damit des exakten Alters muss die objektspezifische Energieleistung der drei Strahlungs-Grundtypen Alpha, Beta und Gamma bestimmt werden. ICP/MS TH-U-K , ICPM/AES

An diesem Punkt, an welchem es in die Grundlagen der Kernphysik geht, scheitert bei Kunstobjekten sehr oft eine exakte Datierung. Die genaue Bestimmung der Gamma - Strahlungsenergie ist nur mit der Kenntnis der genauen geologischen Gegebenheiten am Fundort des zu prüfenden Objektes möglich. Da dies in aller Regel **nicht mehr möglich** ist, ergibt sich hieraus ein Unsicherheitsfaktor im Bereich von bis zu -15 % -25 % des zu bestimmenden Alters. Alpha- und Beta- Größen können aus der Materialprobe des Objektes gemessen werden. Von der genauen Bestimmung dieser Werte hängt eine exaktere Datierung ab. Eine relative Einschränkung dieser Unwägbarkeiten ist über Vergleichsmaterial aus gesicherten Fundstätten möglich.

Die Verfügbarkeit einer Skala von Erfahrungswerten kann die verbleibende Beweislücke oftmals eingrenzen. Die interne Dosisleistung kann durch eine zusätzliche ICP/MS AES Analyse gegen einen zusätzlichen Kostenaufwand erstellt werden.

Lit.:

Daniels, C. A. Boyd & D. F. Saunders: *Thermoluminescence as a Research Tool*. In: [Science](#). 117, **1953**, S. 343–349.

F. G. Houtermans & H. Stauffer: ***Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der Temperatur- und Strahlungsgeschichte von Mineralien und Gesteinen.*** In: *Helvetica Physica Acta*. 30, **1957**, S. 274–277.

N. Grögler, F. G. Houtermans & H. Stauffer: *Radiation damage as a research tool for geology and prehistory*.

In: *5° Rassegna Elettronica E Nucleare, Suplemento Agli Atti Del Congresso Scientifico*. 1, **1958**, S. 5–15.

Chr.Goedicke /Henschel. *Datierung-Methoden* Baessler Archiv bd 41 Heft Berlin 1994

Riederer J 1984. *Echt und Falsch* Berlin,Heidelberg, New York

Arbeitsbedingungen „Authentizität Test“

TL - Systeme:

2 x Lexsysmart Freiberg Instruments ; Daybreak TI 1150; TI 1100;

Alpha and Beta Multiple Sample Irradiator Littlemore ,Daybreak

1 x Keyence EA-300 LIBS analyses chemical elements

Filter:

Schott BG 39-BG29 KG 3 ; Daybreak Corning 7-59 / 5-60;
Schott BG-39

β -Source:

Sr 90 0,13 Gy/sec. 01.04.2017 DayB. 0.068 Gy/sec 01.04.17

α -Quelle:

CM-244 Curium 0,5 mCi

Arbeitsmethoden:

Feinkornsedimentation nach Behandlung in verdünnter Essigsäure. Ultraschall Trennung verschiedener Korngrößen. Verwendung verschiedener Korngrößenfraktion nach wiederholter Sedimentation ca 4-11,15-50 microm auf Metall-disks (cups) Die Messungen erfolgen in reinster Stickstoffatmosphäre 5,0 N₂.

Regenerations –MAR- und Additionsmethode –MAAD- mit Secondglow (ev.Normalisierung bei Bedarf)

Pre-dose TI MA und AM

Das Ergebnis gibt eine Aussage über den letzten Zeitpunkt des Brennen des Probenmaterials. Die im TL - Gutachten enthaltene **Altersangabe** bezieht sich auf das sog. "**letzte Brenn-Alter**" der in der(n) Probe(n) enthaltenen Mineralien, also auf den Zeitpunkt ihrer letzten Erhitzung auf eine Temperatur von mehr als 500 Grad C. und erwähnt die Stelle am Objekt, an der die Probe(n) entnommen wurde(n). Der Berechnungsfaktor JD in der Altersberechnung basiert entweder auf einer Schätzung durch Erfahrungen mit der jeweiliger Kultur und Tonart oder durch ICP/MS AES Analysen-Werte. Eine ICP/MS AES Analyse kann als Zusatzmessung geordnet werden.

TL - Messungen für die Altersangabe können verfälscht werden, wenn Objekte extrem starken X- und Y-Röntgenstrahlungen oder einem Neutronenbeschuss ausgesetzt waren Durchleuchtungen z.B. bei Gepäckkontrollen sind unerheblich. (Fehler unter 0,1 %)

Die TL- Methode kann nicht, organisch oder anorganische Substanzen nachweisen.

Hierzu stehen analytische Verfahren zur Verfügung. (z.B. FT-IR Analyse oder eine Gesamtkeramische Analyse) Bei remodellierten Objekten ergibt sich eine Aussage über das Alter der Probe, **nicht** aber **das Alter der Remodellierung**

Probennahme:

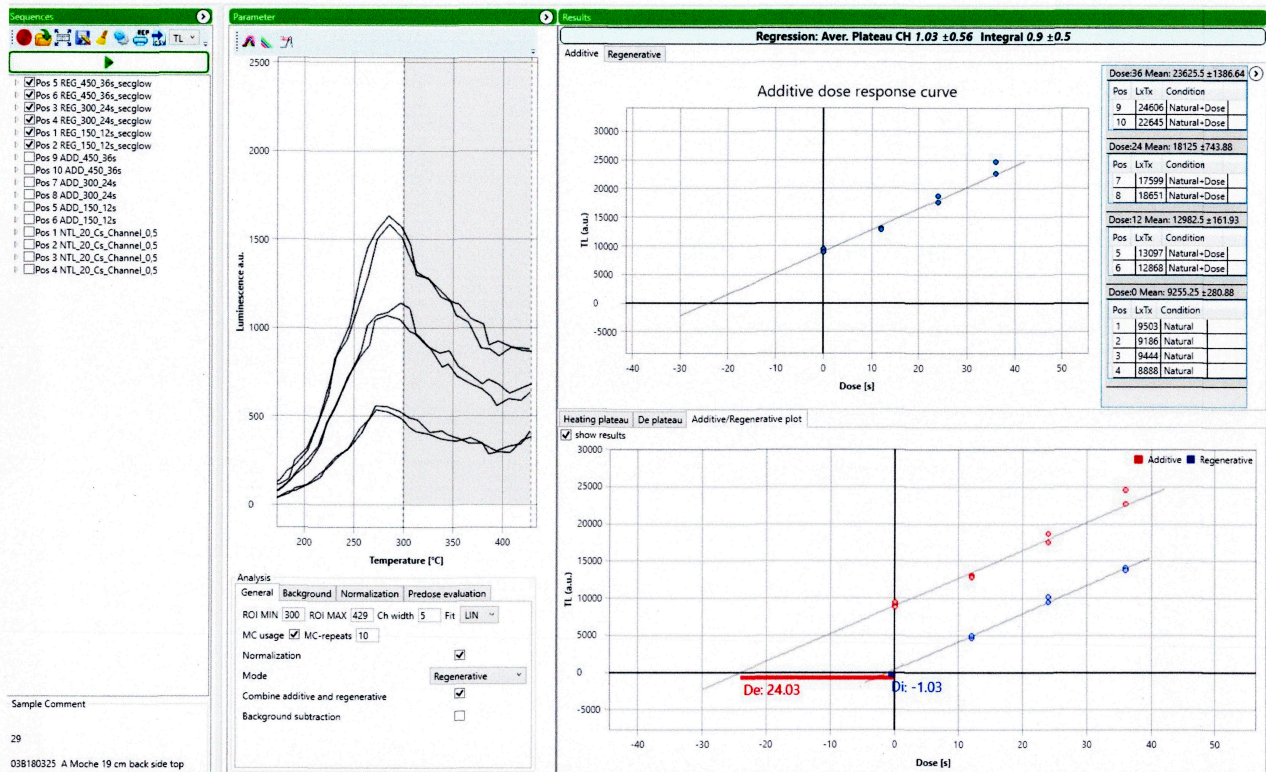
Die Probennahme erfolgt mit speziellen Tungsten Carbide Hartmetallbohrer (Durchmesser 1,5 - 2 mm) mit relativ niedriger Drehzahl nach dem vorherigem Entfernen der Oberfläche.

Die Probenentnahme erfolgt **nicht oder unter unwesentlichen Lichteinfall.**

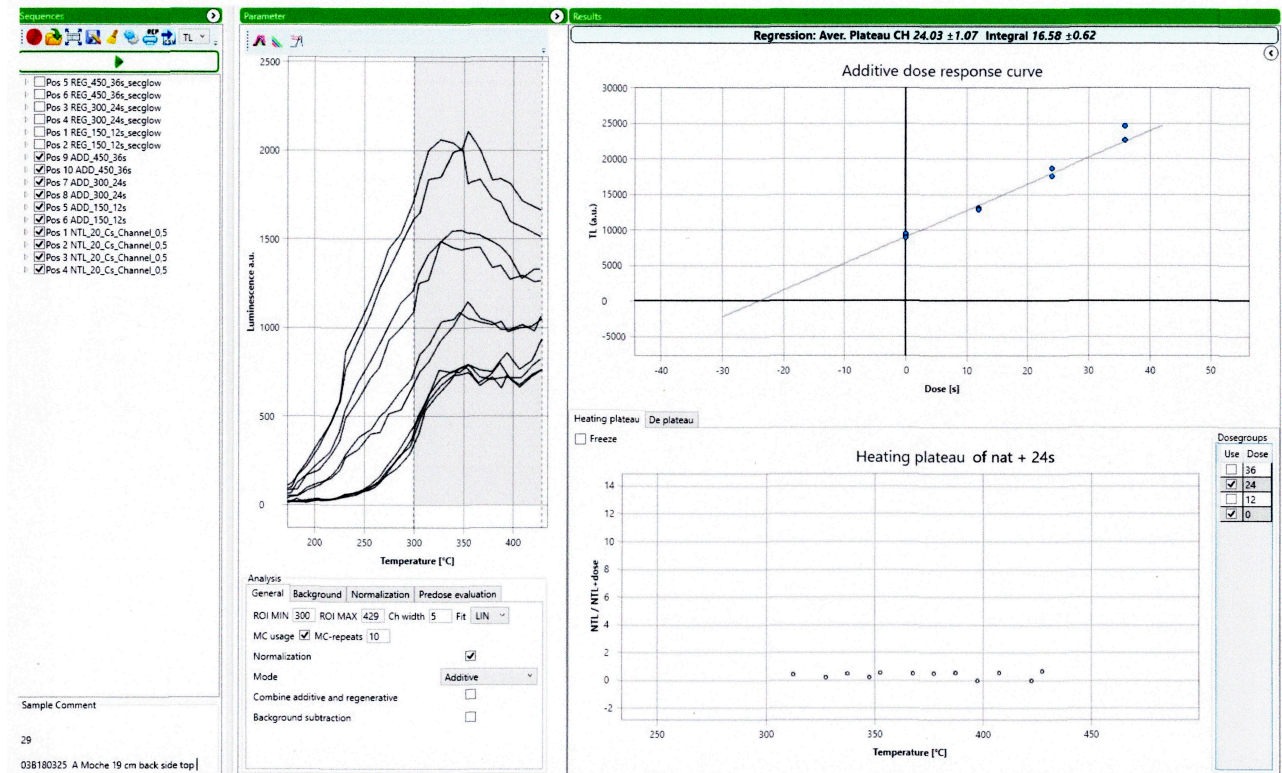
Es werden in der Regel vom Prüfobjekt zwei-drei Proben entnommen, die unter Angabe der Bohrstellen zwei-drei getrennten TL - Analysen unterzogen werden.

Die jeweilige Probenmenge ist gering (50 - 200 mg) Werden bei einem zur Prüfung anstehenden Objekt bei der Probenentnahme Restaurierungen festgestellt, so trägt das TL - Gutachten einen entsprechenden Vermerk. Für die Fragen zum Gesamtzustand und Restaurationsgrad können weitergehende Verfahren mit Kooperationspartnern angeboten werden.

Die Bearbeitung von TL-Analysen und die Erstellung von TL-Gutachten erfolgt vertraulich Die Gutachten werden ohne Namensnennung des Einlieferers ausgedruckt, sind für diesen bestimmt.



ADD + REG TL

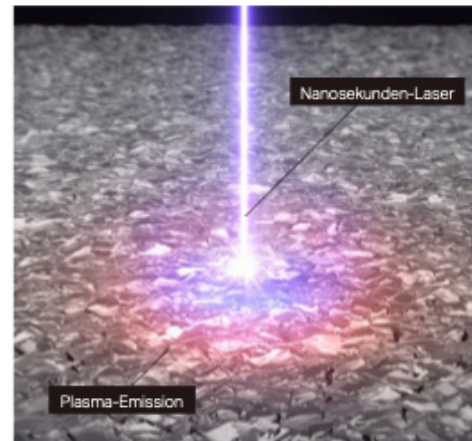




Platzieren und Analysieren ohne Präparation des Messobjekts, Leitfähigkeitsbehandlung oder Vakuum

Sehr schnelle LIBS-Analyse NEU

Die Materialanalyse-Einheit verwendet die laserinduzierte Plasmaspektroskopie mit einem hochsicheren Laser der Klasse 1. Der Laser verwandelt die Messobjektoberfläche in Plasma, während ein hochauflösendes Breitbandspektrometer (vom tiefen UV-Bereich bis zum Nah-Infrarot-Bereich) die emittierte Lichtfarbe erfasst. Die Objektive des Mikroskops befinden sich auf der gleichen Achse, um Elemente im Messbereich zu erkennen.



Einfache Identifizierung von Materialien

Automatische Materialvorschläge

Die interne Datenbank enthält Tausende von Materialstrukturen, so dass das Gerät nicht nur die erkannten Elemente, sondern auch den wahrscheinlichsten Materialnamen schnell vorschlagen kann. Die Materialdaten sind hierarchisch gegliedert, um die Überprüfung des spezifischen Namens, des generischen Namens und der Beschreibung des Materials zu erleichtern. Die Datenbank kann auch verwendet werden, um frühere interne Analyseergebnisse als Referenz abzurufen, wenn ähnliche Fremdpartikel entdeckt werden. So können auch ungeübte Anwender ein Material einfach und schnell identifizieren.

Erkannte Elemente		wt %
Fe - Eisen		77.1%
Cr - Chrom		15.9%
Ni - Nickel		7.0%

Die erkannten Elemente werden analysiert.

Mögliches Material

Kupferlegierung > Messing

Material nach IIS

Kupferlegierung

Messing

Das wahrscheinlichste Material wird schnell vorgeschlagen.

Rostfreier Stahl

Es handelt sich um eine Legierung aus Eisen und...

LIPS Analyse

