

# 无损检测及分析技术在文物保护领域中的应用

田兴玲,周 霄,高 峰

(中国文物研究所,北京 100029)

**摘 要:**综述了文物保护领域中无损检测技术的应用现状,分类对照了在文物保护领域中应用的常见无损检测分析技术的特点,展望了无损检测分析在文物保护领域的发展前景。

**关键词:**无损检测;文物保护;综述

中图分类号:TG115.28

文献标识码:A

文章编号:1000-6656(2008)03-0178-05

## Nondestructive Testing and Analysis Technology in the Field of Heritage Preservation

TIAN Xing-Ling, ZHOU Xiao, GAO Feng

(China National Institute of Cultural Property, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The application status of nondestructive testing technology in the field of heritage preservation was surveyed. The application feature of common nondestructive testing technology was compared, and the development of nondestructive testing analysis in the field of heritage preservation was prospected.

**Keywords:** Nondestructive testing; Heritage preservation; Survey

文物领域的无损分析有其特定的含义,泛指一切不给所测文物带来任何宏观物理变化和潜在危害的分析检测技术,目的是为了获取与文物产地、制作年代、制作工艺等相关的物理化学信息。它不是一种简单的、有特征的分析方法,而是使用各种不同分析方法的综合技术。文物领域使用的无损检测和分析方法有时候不完全是无损的,如果取样量很小,不会给文物带来视觉上的损坏都是允许的,因此应该更确切地将其称为无损/微损检测<sup>[1]</sup>。

目前,一些无损检测分析方法在文物考古领域得到了大量的应用。X射线衍射分析方法(XRD)已经越来越多地应用在金属质文物的腐蚀机理及保护研究、壁画制作材料及保护研究、石质文物的风化产物及保护研究、文物的产地判断和文物防伪等许多文物工作领域<sup>[2-5]</sup>;Edwards发表了在艺术品、文物和考古中应用拉曼光谱的研究成果;显微拉曼技术被应用于文物颜料和古青铜器等的分析上<sup>[6]</sup>;安

徽省博物馆研究成功利用激光全息技术检测青铜器、陶瓷器文物损伤状况的试验方法;何发亮等采用声波CT层析成像技术对泸定桥东桥台内部结构进行了无损探测,为东桥台裂缝病害原因分析提供了科学依据<sup>[7]</sup>;故宫博物院<sup>[8]</sup>、上海博物馆<sup>[9]</sup>、北京大学<sup>[10]</sup>和美国盖蒂研究所<sup>[11]</sup>等都进行过X射线照相技术方面的研究;美国布鲁克海文国家研究所的化学研究部经常利用中子活化法分析世界各国的陶瓷器成份;此外,超声波检测技术<sup>[12]</sup>和X射线衍射分析技术<sup>[13]</sup>等在文物保护科技研究中已开始广泛应用。

## 1 文物分析检测中的常用无损检测方法

### 1.1 无损检测广义目的

#### 1.1.1 辨别真伪

中国文物古器的辨伪是文物、考古学界、收藏学界和古玩商界的首要任务。一般来说,人们从三个方面来辨别古代器物的真伪:古物材质、加工工艺和艺术风格。目前,收藏学界乃至考古学界还是主要根据目视经验来辨认。为了得出更客观可靠的结论,无损检测被广泛应用于古代器物的鉴定。

收稿日期:2006-12-22

作者简介:田兴玲(1978—),女,硕士,助理研究员,从事石质和金属等文物的保护工作。

进行真伪辨别常采用的无损分析方法有体视显微镜、偏光仪、分光镜、折射仪、查尔斯滤光镜和紫外灯等,以及比重分析、X射线衍射分析和红外光谱分析等<sup>[14,15]</sup>。

### 1.1.2 病害分析评估

对病害的分析评估是文物科学研究的重要一环,也是文物保护重点防治对象。不同材质文物的病害种类各有不同,即使相同材质的文物,因保存环境、保存条件的不同也会出现不同的病害特征。发现病害、分析病害和防治病害是文物保护工作者处理病害问题的常规步骤。而有些用眼睛无法发现和分析的病害就需要采用对文物不会造成宏观损害的无损分析方法来完成。

目前对病害进行无损检测分析的方法有实验室和现场分析两种。其中实验室常见的无损检测分析一般包括:X射线衍射分析、X射线荧光光谱分析、扫描电镜分析、X射线光电子能谱分析、软X射线分析、声波CT技术、透射电镜分析、红外吸收光谱分析、激光拉曼光谱分析和电子探伤技术等。现场病害分析一般采用便携式无损检测技术,常见的分析技术有:便携三维视频显微镜、便携X荧光光谱分析、色度分析、电导率分析、土壤分析和含水率分析等。

### 1.2 无损检测的狭义目的

文物保护领域应用无损检测技术的狭义目的,除了进行物理测试外(尺寸、体积、重量、色度和孔隙率等),还有以下的项目分类<sup>[16,17]</sup>。

(1) 内部结构分析 方法有X射线照相技术、声波CT技术、超声波无损探伤技术和电子衍射等。

(2) 元素分析 方法有X射线荧光分析(XRF)、原子吸收光谱法(AAS)和中子活性分析等。

(3) 成分分析 方法有X射线衍射分析(XRD)、显微红外吸收光谱分析和显微激光拉曼光谱等。

(4) 表面分析 方法有光学显微镜分析、扫描电子显微镜分析、透射电子显微镜分析、电子探针显微镜分析、三维视频显微镜和X射线光电子能谱分析等。

## 2 不同检测方法在文物分析检测中的对比

### 2.1 内部结构分析方法

#### 2.1.1 X射线照相技术

X射线照相技术是根据透射的X射线在胶片

上成像原理,其特点是照片所见影像比透视清楚;照片可留作永久记录,便于分析对比、集体讨论和复查比较;根据被检测情况和部位,可以选定多个透照点照相。但是胶片曝光后须经显影、定影、水洗及晾干(或烤干)等步骤,操作复杂,费用较贵;一张照片只反映一个部位。应用时使用硬X射线照相可透照厚度较小的青铜器等密度比较大的物质,软X射线可透照瓷器、漆木器和书画等小型文物。

#### 2.1.2 超声波无损探伤技术

超声波无损探伤技术根据超声波在不同介质中传播速度的差异,将接收到的反射波信号进行成像的原理。该方法通过分析产生的超声波图像,可以提供缺陷的完整二维图像或三维立体成像,通过图像可以直观展示缺陷的空间状态。该方法检测的文物大小和厚度较大,可以测量石柱和石碑等。

#### 2.1.3 声波CT技术

声波CT技术是根据声波在不同介质中传播速度的差异,将接收到的反射波信号用CT原理进行成像处理。它可提供缺陷的完整二维图像或三维立体成像,通过图像可以直观展示缺陷的空间状态。它对被测物体可以进行断层扫描,可以更直观地观察到物体局部的缺陷。应用时被测文物体积大小和厚度不受限制,可以测量桥梁等大型固体建筑。

#### 2.1.4 电子衍射技术

电子衍射技术是根据运动电子束的波动性,入射电子的弹性散射波加强形成衍射波。可以对微区晶体结构与物相进行鉴定,对表面结构和表面缺陷进行分析。较X衍射技术,电子衍射能在同一试样上将形貌观察与结构分析结合起来;从电子衍射花样可以直观地辨认出一些晶体的结构和取向关系,使晶体结构的研究比X射线简单,散射强,约为X射线一万倍,曝光时间短;随着透射电镜的发展,衍射检测多在透射电镜上进行。其应用范围有薄膜文物和片状固体文物。

### 2.2 元素分析方法

#### 2.2.1 X射线荧光光谱法(XRF)

X射线荧光光谱法(XRF)是根据样品经X射线照射后,样品原子会被激发,放射出的特征X射线的能量不同,以及特征X射线的数目正比于元素的浓度,以此来进行定性和定量分析的方法。

XRF的分析样品为固体和液体文物。其主要应用于元素定性分析、半定量分析、定量分析(适用于原子序数 $Z \geq 5$ 的元素)。其应用特点是被测文

物不受形状大小的限制,XRF有宽的线性测量范围,原则上可分析周期表上从硼到铀的元素。对于同一样品,可进行微量元素分析( $10^{-6}$ 量级),也可进行主要和次要元素的常量测定( $10^{-2}$ 量级)。XRF无需繁琐的样品制备,部分尺寸不大的固体样品和所有的液体样品可直接放在样品台上测量。颗粒物质(如悬浮液颗粒)可经过滤后分析。XRF的缺点是定量过程复杂,仪器成本昂贵,灵敏度不高。

### 2.2.2 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法(AAS)是基于基态自由原子对辐射吸收的量与待测元素浓度呈正比的关系进行测量的分析方法。

AAS的分析样品为液体(固体文物配置溶液),分析时为原子蒸汽,其主要应用于元素定量分析(可测几乎所有金属和B, Si, Se和Te等半金属约70种)。该方法检测灵敏度很高(特别适用于元素微量和超微量分析)、操作方便、成本低、准确性好,但不能做定性分析,不便于作单元素测定。

### 2.2.3 中子活化分析法

中子活化分析是使用中子作为照射粒子的活化分析技术,是根据元素被撞击放出特定能量的 $\gamma$ 射线,确定元素种属的分析方法。

中子活化分析的分析样品为固体文物,其主要应用于元素定性和定量分析(可测70种左右的元素)。该方法可进行非破坏测量;可同时测定一个样品中若干元素;分析速度快、自动化程度高、灵敏度高、无空白、可除去表面玷污、选择性高、易标定。其缺点是需要大型辐射设备、需要处理放射性物质、在某些情况下辐射和衰变时间较长、只能测量元素含量、不能测量化合物以及存在干扰反应等。

## 2.3 成分分析方法

### 2.3.1 X射线衍射分析法(XRD)

X射线衍射分析(XRD)是通过记录X射线束照射晶体样品时得到物质的衍射花样或衍射线条谱图的方法。多晶体衍射线条的数目、位置及其强度是每种物质的特征,因而可以成为鉴别物象的标志。在混合物中,每种物质(相)的衍射线的强度和该物质(相)在混合物中的含量成正比。由此可以利用XRD实现对混合物中各组分含量的定量分析。

XRD的分析样品为固体(一般为晶态),主要应用于未知物的定性和定量分析。该方法适用于文物中无机化合物(晶体)的分析,采样所需样品量较大,制样过程对所取样品需研磨、粉碎,定量分析的精度

不高。

### 2.3.2 显微红外吸收光谱分析法

当样品受到频率连续变化的红外光照射时,分子吸收了某些频率的辐射,并由其振动或转动引起偶极矩的净变化,使分子振动和转动能级从基态到激发态的跃迁,使相应于这些吸收区域的透射光强度减弱。记录红外光的百分透射比与波数或波长关系曲线就得到红外光谱。通常红外吸收带的波长位置与吸收谱带的强度反映了分子结构特点,可以用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团;而吸收谱带的吸收强度与分子组成或化学基团的含量有关,可用以进行定量分析和纯度鉴定。

显微红外吸收光谱分析的样品为气、液、固体(薄膜)样品(需经样品制备过程)。其主要应用于:①未知物的定性分析,如已知物验证、化合物纯度鉴定、未知物结构鉴别(常用于结构相近化合物鉴别)。②未知物结构分析(确定分子结构等)。③定量分析(单组分和多组分含量)。该方法适用于对文物中分子(基团)振动中伴有偶极矩变化的有机化合物分析,具有高度的特征性,不适用于微量组分定量分析。

### 2.3.3 显微拉曼光谱分析法

激光拉曼光谱分析是一种散射光谱分析法。拉曼散射是指入射线(单色光)光子与物质分子发生非弹性碰撞作用,在光子运动方向改变的同时有能量增加或损失的散射,并在入射光谱线附近形成拉曼光谱。激光拉曼光谱分析是基于拉曼光谱谱线的多少、强度与波长等均与分子的能级结构和性质等有密切关系的量进行分析的。

显微激光拉曼光谱分析的样品为气体、液体和固体。主要应用于:①定性分析(判断有机化合物结构)。②分子结构分析(几何构型)。③高聚物研究(结晶度、取向性和碳链结构等)。该方法适用于文物中没有偶极矩变化的有机化合物、无机化合物(如无机络合物组成、结构与稳定性等)、液晶物相变化等分析。

与红外光谱分析相比,拉曼光谱分析低波数方向的测定范围宽,有利于提供重原子的振动信息;对于结构的变化更敏感,特别适于生物样品的测定;谱峰尖锐,图谱简单;固态试样可直接测定;可直接测定毛细管中的样品。但是因为所有的物质都有红外光谱而不是所有物质都有拉曼光谱,因此拉曼光谱分析比红外光谱分析应用面窄。样品需要量比X射线衍射分析少。

## 2.4 表面分析方法

### 2.4.1 光学显微镜分析

光学显微镜分析是用可见光作光源的显微镜分析方法,分为偏光显微镜(有偏光现象)、实体显微镜(透射光)和金相显微镜(反射光)。光学显微镜分析可以用于判断保护处理方法的时间长短、腐蚀过程及表面的最后镀层,成本较低。

### 2.4.2 电子探针显微镜分析

电子探针显微镜分析是用电子束轰击固体样品表面,并根据微区内所发射出的X射线波长(或能量)的强弱进行元素定性和定量分析的方法,简称电子探针法(EPMA)。EPMA是在扫描电镜的基础上配上波谱仪或能谱仪的显微分析仪器,它可以对微米数量级侧向和深度范围内的材料微区进行灵敏和精确的化学成份分析,基本上解决了鉴定元素分布不均匀的困难。

### 2.4.3 扫描电镜分析

扫描电镜分析(SEM)是利用扫描线圈的作用,使电子束扫描试样表面,并与显像管电子束的扫描同步,用扫描过程中产生的各种信号来调制显像管的光点亮度,从而产生图像的方法。通常扫描电子显微镜附有X射线能谱和波谱分析装置,可在观察的同时快速得出该区域的化学成份。SEM用于研究物体表面结构及成份,解释试样成像及制作试样较容易。SEM以较高的分辨率(3.5 nm)和大景深清晰地显示粗糙样品的表面形貌,并可以多种方式给出微区成份等信息,用来观察断口表面微观形态,分析研究断裂的原因和机理。

### 2.4.4 透射电子显微镜分析

一单色、单向、均匀而高速的微电子束与薄试样相互作用时,电子束中部分电子激发出与试样相关的二次电子、背散射电子、特征X射线和俄歇电子等信息。散射电子束和透射电子束会形成衬度完全相反的像(暗场像和明场像),经多级放大成像用以显微观察的方法。透射电子显微镜(TEM)是一种能够以原子尺度的分辨能力,同时提供物理分析和化学分析的仪器。特别是选区电子衍射技术的应用,使得微区形貌与微区晶体结构分析结合起来,再配以能谱或波谱进行微区成份分析,得到全面的信息。

### 2.4.5 三维视频显微镜分析

三维视频显微镜分析是视频技术与光学显微镜结合的一种便携式显微镜分析方法。它可以360°全方位、高分辨率的大景深和大工作距离观察样品

各个侧面的实时动态图像。

### 2.4.6 X射线光电子能谱分析

一定能量的X射线照射到样品表面,与待测物质发生作用,利用由结合能变化造成的化学位移值分析元素的化合价和存在形式的方法称为X射线光电子能谱分析(XPS)。XPS是一种表面分析方法,提供的是样品表面的元素含量与形态,而不是样品整体的成份。其信息深度约为3~5 nm。如果利用离子作为剥离手段,利用XPS作为分析方法,可以实现对样品的深度分析。固体样品中除氢、氦之外的所有元素都可以进行XPS分析。XPS和SEM联用可以进行表面分析和成份分析。

## 3 无损分析方法在文物保护领域中的局限性

(1) 技术水平不够完善 有些分析方法检测系统复杂,操作技术要求严格,因此在文物保护领域广泛推广还需要一段时间。

(2) 技术人员水平有待提高 有些无损检测技术对操作人员的技术水平、知识涉猎广度以及操作熟练程度都有较高要求。只有提高技术人员的操作水平和知识水平,才能更有效地避免人为因素对检测结果造成的影响。

(3) 经济支持力度有待加大 随着国家对文物保护事业的逐渐重视和关注,对文物保护的研究工作逐渐深入,需要加大检测技术引进和设备的购置。

(4) 应用范围有待扩展 扩展无损检测技术的应用范围,将工业上使用的无损检测技术更多地应用到文物保护行业,是文物保护领域无损检测技术发展的需要。

## 4 无损检测技术在文物保护领域的发展趋势

(1) 检测技术快速化 非接触、大面积扫描、多通道和高速自动化检测是今后快速无损检测技术的重要研究方向和发展趋势。在文物保护严峻的形势下,利用无损检测分析方法快速地鉴定文物并分析其存在问题,是提高文物保护效率的有效手段。

(2) 检测技术自动化 目前信息技术的不断发展使得无损检测的自动化成为可能,实现文物无损检测的自动化不仅可提高检测效率,还可避免人为因素的影响。

(3) 检测技术综合化 将无损检测技术与光纤、CCD和微机数字图像处理等新技术相结合,形成非接触远距离控制小型化检测仪器,摆脱实验室

的束缚,以扩大应用范围。

文物的无损检测是文物科学研究中非常重要的一个研究方向,也是文物科学保护研究不可或缺的前期分析工作。鉴于无损检测技术广阔的发展前景、巨大的应用价值以及显著的经济和社会效益,文物保护工作者应积极开展相关研究,以促进我国文物保护领域里无损检测技术的应用和发展。

#### 参考文献:

- [1] 冯 敏. 古玉器的无损检测体系[J]. 东南文化, 2001, (9): 79—82.
- [2] Jane Sirois. X-Ray Diffraction at CCI[J]. CCI Newsletter, 1991, (10): 15—18.
- [3] 陆家和, 陈长彦. 表面分析技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [4] 范雄主. X 射线金属学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [5] 奚三彩. 文物保护技术与材料[M]. 台湾: 国立台南艺术学院, 1999.
- [6] 施玉珍, 陈志春, 林贤福. 拉曼光谱与红外光谱无损检测技术新进展[J]. 光散射学报, 2001, 13(1): 49—53.
- [7] 何发亮, 李苍松, 谷明成, 等. 声波 CT 技术在沪定桥东桥台内部结构探测中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2001, 13(1): 28—32.
- [8] 苗建民, 宋朝忠. 青铜器的 X 射线无损检测技术[J]. 故宫博物院院刊, 1991, (3): 93—96.
- [9] 丁忠民, 吴来明, 孔凡公. 文物保护科技研究中的 X 射线照相技术[J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(1): 38—46.
- [10] 杨军昌, 韩汝芬. X 光照相技术在文物及考古学研究中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2001, 13(1): 55.
- [11] David A Scott. Nondestructive testing[A]. Copper and bronze in art corrosion, colorants, conservation [M]. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2002: 292—394.
- [12] 张志国, 彭 华, 马寅生, 等. 超声波无损探伤检测在现代出土石质文物保护中的应用[J]. 地质力学学报, 2005, 11(3): 278—285.
- [13] 熊樱菲. 三件古玉器德无损分析[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 12(2): 36—38.
- [14] 何文权, 承焕生. 用 X 射线荧光分析法对珍贵邮票进行快速鉴定的技术[J]. 核技术, 1999, 22(1): 53—59.
- [15] 马清林, 胡之德. 现代分析测试技术与几件青铜器真伪辨别[J]. 文物, 1997, (5): 86—89.
- [16] R Kellner 著. 分析化学[M]. 李克安, 金钦汉, 译. 北京: 北京大学出版社, 2001: 381—634.
- [17] 张金萍. 文物的分析与检测[J]. 东南文化, 2002, 131(3): 123—126.

## 2008 远东无损检测新技术论坛征文通知

为了加强国内外学术交流,充分展示国内近年来在无损检测方面所取得的成就,提高无损检测自主创新能力,引导无损检测科技人才成长,2008 远东无损检测新技术论坛与英国《Nondestructive Testing and Evaluation》(SCI 检索期刊)、中国《无损检测》(全国中文核心期刊)、《无损探伤》(全国发行期刊)合作,征集无损检测新技术研发、应用和教育等方面的论文。

所征集的论文通过评审,根据论文质量和作者意愿,可在《Nondestructive Testing and Evaluation》《无损检测》和《无损探伤》杂志上以特刊、专栏或论文集形式发表,并颁发优秀论文证书。

#### • 征文内容

无损检测新技术研发、应用和教育等方面论文。

#### • 重要日期

提交论文截止日期:2008 年 4 月 30 日

学术报告和技术报告报名截止日期:2008 年 5 月 5 日

论坛召开日期:2008 年 6 月 6—9 日

#### • 论文报送方法

报送的论文应提供电子稿及打印稿 2 份,论文电子稿传至论坛征文专用邮箱:fareastndt1@fareastndt.cn 或 fareastndt2@fareastndt.cn,论文打印稿邮寄到论坛秘书处,邮寄地址:南京市中山北路 216 号天和大厦南楼 417 室;邮编:210003;联系电话 025-84404024,陈雁康。

#### • 论文要求

(1) 论文电子稿请用 Word 录入,A4 纸排版,格式应符合科技论文写作规定。

(2) 每篇文稿限 4000 字以内(含图表)。引文和参考资料需注明出处。

(3) 以下内容需提供中英文:论文标题、内容提要(不超过 200 字)、4 个关键词、作者及所在单位。

(4) 请随稿提供第一作者信息(姓名、出生年、性别、职称(或学历学位)、专业方向)及通讯地址、邮编、手机(电话)及电子邮箱。

(5) 决定投稿至《Nondestructive Testing and Evaluation》的论文需提供中英两种文字的全文。

(6) 具体论文排版示范请登陆 [www.jsbpvi.org.cn/2008ndt/2.html](http://www.jsbpvi.org.cn/2008ndt/2.html)。

(2008 远东无损检测新技术论坛筹备工作委员会)