

王艳玲·著

文物检测 仪器与应用

文物是人类历史发展过程中遗留的历史再现，它从不同侧面反映人类在各个不同历史时期的社会活动和社会关系以及意识形态等。文物是不可再生的资源，做为中华民族的后裔有义务、有责任保护好它。利用现代科技手段进行文物检测，能够减少许多人为因素对文物完残程度的错误判断，能够将更真实、更准确的文物信息展现在人们面前。使得文物保护工作者能够选择正确的文物保护方案，而不至因保护措施不当而出现缩短文物寿命的可怕现象。



黄河出版传媒集团
宁夏人民教育出版社

文物检测仪器与应用

责任编辑

杨旭榕 谭蓉蓉

装帧设计



舞文·弄墨 / 晨 皓

ISBN 978-7-5544-1744-7



9 787554 417447 >

定价：49.80 元

王艳玲·著

文物检测 仪器与应用



黄河出版传媒集团
宁夏人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

文物检测仪器与应用 / 王艳玲著. -- 银川: 宁夏人民教育出版社, 2016.12

ISBN 978-7-5544-1744-7

I. ①文… II. ①王… III. ①文物—分析仪器 IV. ①K854.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 000331 号

文物检测仪器与应用

王艳玲 著

责任编辑 杨旭榕 谭蓉蓉

封面设计 晨 皓

责任印制 殷 戈



黄河出版传媒集团 出版发行
宁夏人民教育出版社

出 版 人 王杨宝

地 址 宁夏银川市北京东路 139 号出版大厦(750001)

网 址 <http://www.yrpubm.com>

网上书店 <http://www.hh-book.com>

电子信箱 jiaoyushe@yrpubm.com

邮购电话 0951-5014284

经 销 全国新华书店

印刷装订 宁夏凤鸣彩印广告有限公司

印刷委托书号 (宁)0004766

开本 787 mm × 1092 mm 1/16

印张 11.75 字数 240 千字

版次 2016 年 12 月第 1 版

印次 2016 年 12 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-5544-1744-7

定价 49.80 元

版权所有 侵权必究

序

文物是不可再生的资源,是渊远流长的华夏文明的载体和见证,作为中华民族的后裔有义务、有责任保护好它,让它永世长存。怎样才能使文物延年益寿呢?首先,要对本体的病害和完残程度进行评估。这种准确的判断,既需要有丰富的人文、历史、考古等方面的知识,又要利用传统的经验判断与先进的科技手段相结合,才能制定正确的文物保护方案。利用现代科技手段进行检测,能减少许多人为因素的干扰和局限,能将更真实、更准确的文物信息展现在人们面前。使得文物保护工作者能够选择正确的文物保护路线,而不至因保护措施不当使文物受到人为损伤。

在文物科技检测出现以前,通常情况下采用传统方法进行文物鉴定。传统的文物鉴定方法主要是由专家对器物进行直观观察,再凭借专家已有的知识、经验和推理等对器物做出鉴定结论。这种方法有很多不足之处,不同的人对同样器物的鉴定结果常有差异。因此,传统的文物鉴定有很多局限性和不确定性。近年来,随着科学技术水平的不断提高,科技检测文物已越来越多地受到人们的重视。许多科学检测分析仪器,已在鉴定中大显身手。如,运用X射线荧光光谱仪可以实现文物化学元素的分析检测;运用X射线衍射技术和红外光谱技术可实现对文物结构的分析;运用碳十四技术和热释光技术可实现对文物断代分析检测等。科技检测分析仪器是现代科学技术发展的成果,充分运用科技检测方法进行文物检测,是文物鉴定和保护技术发展的必然规律。

我国文物异常丰富,常见的有青铜器类、丝织品类、书画类、陶瓷器、杂项类,等等。这些文物大多都遭受过不同程度的损伤,借助科技检测手段是确认病害原因、制定修复保护方案,以便对症下药的必由之路。不同的文物类别需要使用不同的科技检测仪器和两种甚至两种以上的科技检测方法,才能达到相互验证的目的,确保文物科技检测结果真实可靠。

王艳玲同志长期从事文物检测和保护工作,积累了丰富的实践经验,经过多年的总结和思考,终于完成《文物检测仪器与应用》一书的编撰,此书立足于宁夏博物馆文保中心的现有设备,将当今文物检测仪器的工作原理、操作规程进行了专业评述,重点在于文物检测仪器的应用上。其一,书中列举了大量的文物检测实例,说明文物检测仪器在文



物保护中起着相当重要的作用,是一本实用型的教科书。其二,在内容和形式上,把许多复杂的专业知识通俗化,把科学理论和专业知识用通俗的语言呈现在读者面前,深入浅出,拉近了与读者之间的距离。其三,选取大量人们熟知的文物,运用大量的不同年代和不同背景的文物信息,参考了大量的科技文献,将一个个文物检测实例展现在读者面前。其目的在于为文物保护工作者和文物收藏爱好者提供文物保护专业基础知识,提高全民的文物保护意识,最终达到延长文化遗存寿命的目的。

全书分为三个部分,第一部分对文物的科技检测进行简要概述;主要内容是通过科学检测分析仪器对文物的表面细部特征、内部结构以及组成成分进行分析研究,从而得到文物的各种信息,达到鉴别真伪的目的。第二部分对多种文物科技检测分析仪器的的工作原理和与之相对应的操作规程进行了叙述,让仪器的操作者在使用上规范化、科学化,使检测数据更可靠;第三部分列举应用实例,说明科技检测在文物保护及文物鉴定中的作用。在科学技术迅猛发展的今天,不断会有新的科技检测仪器问世,使检测手段、检测方法更科学、更便捷,数据更准确、更可信。相信此书的问世,必将填补文物鉴定中经验与科技相结合的空白,为收藏鉴定科学保护开辟一个新思路。

李进增

宁夏回族自治区博物馆馆长

目 录

第一部分 概述 1

 一、文物检测在文物保护中的作用 1

 二、文物检测与文物保护工作相结合 4

第二部分 检测分析仪器 6

 一、显微共焦激光拉曼光谱仪 6

 二、便携式 X 射线荧光光谱仪 16

 三、红外光谱仪 21

 四、X 射线衍射光谱仪 27

 五、真空充氮消毒机 29

 六、X 射线探伤机 32

 七、超声波清洗机 35

 八、体视显微镜 37

 九、视频显微镜 39

 十、大视野显微镜 40

 十一、金相显微镜 41

 十二、金相试样切割机 42

 十三、金相试样镶嵌机 44

 十四、金相试样预磨机 46

 十五、金相试样抛光机 47

 十六、复合气体检测仪 48

 十七、色差仪 49



十八、电导率仪	51
十九、酸度测定仪	54
二十、木材水分测试仪	56
第三部分 检测分析仪器应用	57
一、古代织物	57
二、古代青铜器	61
三、表面富锡青铜器	67
四、古代颜料	72
五、古代玉器	80
六、菜园串珠	96
七、西夏塔龕千佛图唐卡	105
八、西夏六棱双耳网纹长颈壶	123
九、银元	136
十、铜镜	142
十一、银錠	149
十二、古代钱币	159
十三、西夏铁器	173
参考文献	179
后记	180

概述

一 文物检测在文物保护中的作用

文物是人类文化的历史遗存,它是历史发展和传统文化的载体,体现着先民们认识世界、改造世界的足迹。它具有历史、艺术、科学价值,而文物的价值仅从直观来看,并不能完全展现它的全部价值。怎样才能将文物的价值尽量多的展示出来呢?非常有效的办法就是文物检测与鉴定,文物检测内容非常丰富。通常情况下,文物检测可分为无损检测和有损检测。所谓无损检测分析,就是指不对所检测的文物带来任何宏观上的物理变化和潜在危害的检测分析技术。通过对文物的无损检测分析能够获取与文物产地、制作年代、制作工艺等相关信息。无损检测是近年来随着 X 射线、红外线、紫外线、激光等技术的产生而逐渐发展起来的。

目前,文物检测分析主要是依靠现代科技检测仪器进行检测分析,通过对检测所得的数据和图谱进行分析,判断文物的组成成分、锈蚀成分等,便于进行定性和定量的分析判断。

1 文物检测分析的目的

1.1 去伪存真

随着科技的进步和社会的发展,文物越来越受到人们的重视,文物在市场上的价值也越来越高。许多人受到利益的驱使,开始制作大量的文物复制品,进行造假、卖假活动,使得这些假冒文物流通到市场。还有一些文物,在物换星移的漫长岁月中,其本来面目已被掩盖,人们对它难以正确地认识,因此,文物检测分析,最首要的任务就是去伪存真。

1.2 病害分析

由于文物长期埋藏在地下,受环境影响,它们都会受到不同程度的腐蚀。被腐蚀的文物,在文物表面都会有不同程度的病害存在。不同材质的文物会出现不同的病害,不同的病害要有不同的去除方法和不同的保护修复方案。准确确定文物表面的病害,对于保护文物来说是至关重要的。只有做出正确的病害分析,才能得出正确的文物保护修复



方案。不同材质文物的病害种类各不相同,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。而有些病害,是无法用肉眼发现和分析的。但是,如果这些病害不进行分析和防治的话,就会对文物造成更大的损害。发现病害、分析病害、寻找病害的防治方法是文物保护工作者的工作职责。

鉴于此,无损检测分析能够帮助文物保护工作者发现病害、分析病害和寻找防治病害的方法。目前,我们常见的无损检测分析方法有:X射线衍射分析、X射线荧光光谱分析、扫描电子显微镜、X射线光电子能谱分析、红外吸收光谱分析、拉曼光谱分析和电子探伤技术等。目前,已有许多科研院所、研究机构以及博物馆都配备有文物检测分析仪器。如:激光拉曼光谱分析仪、红外光谱分析仪、三维视频显微镜、X射线荧光光谱分析仪、色差分析仪、电导率分析仪等。

2 不同的检测方法在文物检测中的分析比较

2.1 元素分析法

2.1.1 X射线荧光光谱法(XRF)

X射线荧光光谱法(XRF)是确定物质中微量元素种类和含量的一种分析方法。本法是利用X射线光子或其他微观粒子激发待测物质中的原子,使之产生特征X射线而进行物质成分分析和化学态研究的方法。物质经X射线照射后,物质中的原子被激发,放射出特征X射线的能量不同,以及特征X射线的数目与元素的浓度成正比,由此来进行定性和定量分析的方法。

X射线荧光光谱法(XRF)所需的样品可以是固体,也可以是液体。它主要应用于元素的定性分析和定量分析,但在定量分析过程中,由于原子序数小于5的元素无法识别,这种方法只适用于原子序数大于或等于5的元素分析,也就是说可以对元素周期表上从硼到铀的元素进行检测分析。对于同一样品,可进行微量元素分析(即 10^{-6} 量级),也可进行主要元素和次要元素的常量测定。X射线荧光光谱法(XRF)不需要进行样品制备,固体样品和液体样品都可直接进行检测分析。

2.2 成分分析法

2.2.1 显微红外吸收光谱分析法

显微红外吸收光谱是分子振动光谱。当样品受到红外光照射时,分子吸收了一定频率的辐射,促使分子振动和转动能级从基态到激发态的跃迁,从而使相对应于吸收区域的透射光强度减弱。记录红外光的百分透射与波数或波长的关系曲线就能够得到该样品的红外光谱图。通常红外吸收光谱仪用来鉴定未知物的结构组成或确定其化学基团,而吸收光谱的强度与分子组成或化学基团的含量有关,所以说显微红外吸收光谱可进行样品定量分析和纯度测定。

2.2.2 显微激光拉曼光谱分析法

显微激光拉曼光谱是一种散射光谱。拉曼散射是指入射线光子与物质分子发生非

弹性碰撞,在光子运动方向改变的同时,发生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。

拉曼光谱分析所需的样品可以是固体、液体和气体。样品制备非常简单、易行。主要用于定性分析,不适于定量分析。拉曼光谱谱图较简单,谱峰尖锐。固体样品可直接检测,且样品需要量是微量的。

2.3 表面形态分析法

2.3.1 光学显微镜分析法

光学显微镜分析法有实体显微镜分析、金相显微镜分析和偏光显微镜分析。其中实体显微镜放大倍数较低,但可直接进行观察文物表面的细部特征,这对文物分析鉴定和文物保护工作非常重要,也是最常用和最基本的分析方法。

2.3.2 视频显微镜分析

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的分析方法。它可以 360 度全方位观察样品,同时可以实现各个侧面的实时动态图像。

2.3.3 扫描电镜分析

扫描电镜分析是利用扫描线圈的作用,使电子束扫描样品表面,并与显像管电子束的扫描同步,通过在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分,扫描电镜用于研究样品表面结构及成分。扫描电镜还具有较高的分辨率和较大景深,这样就可清晰显示出粗糙样品的表面形态,并给出所测微区的成分信息。

3 文物无损检测分析方法在文物保护中的发展趋势

3.1 检测技术快速化

非接触性、大面积扫描和快速自动化是今后文物无损检测分析方法的发展趋势。在文物保护过程中,快速有效地对文物进行检测分析是文物保护的重要手段,也是文物鉴定的重要依据。

3.2 检测技术自动化

目前,已有部分检测技术实现自动化。随着信息技术的不断发展,文物的无损检测技术全面实现自动化将成为可能。这样可以大大提高文物检测效率,同时还可避免人为因素带来的不利影响。

3.3 检测技术综合化

文物的无损检测技术将不再是单一的检测结果,而是将检测技术与光纤、CCD 和微机数字图像处理等技术相结合,形成非接触远距离的仪器检测。

文物的检测分析是文物科学研究的一个非常重要的研究方向,也是文物实现科学保护的一个重要的不可或缺的前期分析工作,为文物制定科学有效的保护方案提供正确的依据。



二 文物检测与文物保护工作相结合

1 文物检测与文物保护工作相结合的必要性

文物是一种不可再生的珍贵文化资源,是古代的社会文明成果的实物留存,反映了当时社会、经济、文化的发展水平和状况,体现了当时社会的文明程度,具有很高的科学、艺术和历史价值。保护文物资源具有重大而深远的社会意义。

文物保护作为一个古老的行业,一直以来处于一个较低的发展水平,作为一个传统的技艺形式在传承和发展。随着人们对文物认识水平的不断提高,传统的文物保护技术手段和方法已不能完全满足和达到对于文物保护的要求。一方面体现在对文物价值的认识存在局限,文物的一些潜在信息利用传统的方法无法得到确认,必须利用更科学、先进的技术手段,帮助人们实现对文物价值认识的迫切要求。另一方面,文物保存状况的认识,是进行文物保护的前提,是对文物病害的一个诊断过程。过去主要是以“望闻问切”的方式来判断,这些方法在长期以来对我国的文物保护事业作出了不可磨灭的贡献。但是这些“诊断”和调查方法,具有很强的主观性,不同的人在认知上存在较大的差异,导致文物保护方法的选择出现不同的差异。是否能够选择正确的文物保护方案,关系到文物保存的寿命。并且,传统方法的主观差异性对于文物保护工作人员的交流也存在着巨大的障碍,不利于文物保护行业的开放和发展。要想得到正确的文物保护方案,还必须借助现代文物检测分析方法。现代文物检测手段的应运而生,正符合了文物保护工作的需求。

2 文物检测分析与文物保护工作的可行性

文物检测分析,相对于传统的分析方法具有很大的优势,主要体现在以下几个方面:一是文物检测仪器分析方法数据准确客观,尽可能地减少了人为因素的干扰;二是文物检测分析方法对样品量的要求越来越小,符合文物保护中的最小干预原则,可以实现最小或者没有对文物的破坏,特别是现在随着无损检测分析仪器和便携式仪器的不断更新,可以更好地满足检测分析手段对文物保护的要求;更为重要的是文物检测分析方法能够实现传统分析方法所不能实现的功能,对于潜在的信息能够进行深入挖掘,从而拓展了人们的视野,丰富了人们对文物的更深层次的认识。

随着检测分析技术的发展,以及装备制造水平的提高,分析仪器的精确和准确性也不断提高,对于样品的需要量越来越小,甚至可以实现原位分析,不需要对文物进行取样,也就是说对文物进行无损检测,就可得到文物的准确信息。而传统的分析方法需要

的样品量至少是克、甚至要求几十克、上百克,现代检测仪器分析技术仅需要几毫克甚至几微克的样品量就能实现或达到分析的目的。例如,大腔体 X 射线荧光光谱仪,面探测器 X 射线衍射技术都能够实现文物的原位检测。另一方面检测分析仪器也逐渐向小型轻便化方向发展,能够满足文物的现场检测要求。对于不可移动文物或者移动不方便的文物,分析检测则要求在现场实地进行,便携式的检测分析设备正好满足现场检测的要求。

3 文物检测分析方法与文物保护工作的结合前景

文物保护作为一个传统的行业,必须与文物检测分析方法进行结合,才能丰富和加深对文物的认知,才能更好地服务于文物保护事业,才能使文物保护工作更加科学规范地进行。另一方面,文物保护对文物检测分析手段的要求能促进仪器装备制造以及仪器分析方法的创新。两者的结合对于两者的发展都是一个新的契机,特别是文物保护领域,新技术新方法的运用,必将会有一个更高水平的提升。

检测分析仪器

中国是有着五千年悠久历史的文明古国,我们的祖先用自己勤劳的双手创造了许多精美的艺术品,这些都是不可再生的。随着时间的推移,都已成为珍贵的历史文物。面对如此巨大的财富,我们这一代人有权利有义务把它们保护得更好。只有依靠科学技术、依靠现代科技检测手段对文物进行检测分析,才能制定合理的保护修复方案,才能使这些珍贵文物更持久地保存下去。现有文物种类较多,按材质分为三大类:一是与动、植物材质有关的木制品、纤维、纸张等有机质文物;第二类是金属制品、陶瓷、石器无机质文物;第三类是混合材质。无论哪一种材质的文物都需要在实施保护前进行材质与构造方面进行分析。但每一类材质的文物都要制定合理的检测分析方法,例如,对金属元素组成进行定性和定量分析时,要采用 X 射线荧光光谱仪进行分析;再用 X 射线衍射分析仪对元素的存在形式进行分析,同时对 X 射线荧光光谱仪的检测分析结果加以佐证,从而得出合理的检测分析结果,为制定合理的保护方案提供科学依据。

一

显微共焦激光拉曼光谱仪

1 显微共焦激光拉曼光谱仪

激光拉曼光谱仪是用来分析物质组分、结构等的一种有效光谱分析手段,其原理是入射激光会引起分子(或晶格)产生振动而损失(或获得)部分能量,致使散射光频率发生变化,而对散射光进行分析,即是拉曼光谱分析,它可以探知分子的组分、结构及相对含量等。

拉曼光谱的优点是快速、准确、便捷,通常对检测样品(固体,半固体,液体或气体)的需求量非常少,样品制备简单甚至不需样品制备。光谱信号往往处在可见或近红外光范围,这就意味着样品可以包封在任何激光透明的介质内,如玻璃、塑料。拉曼光谱与其他分析技术联合使用,检测的准确率更加准确。

2 显微共焦激光拉曼光谱仪的构成

显微共焦激光拉曼光谱仪由以下几部分组成:主机、激光器、共焦显微镜、CCD 探测器、共焦附件及软件控制、计算机、XYZ 三维手动平台。

主机:主机包括主机机箱、机架、风冷内控式点光源等组成。其中机箱是由显微镜、光路光学元件及 CCD 探测器等主要部件组成,它们都坚固地整合到热膨胀系数几乎为零的特殊合金材料做成的机架上,构成一个整体,不需要外加任何衬板与显微镜和光谱仪连在一起。机箱内有一系列的光学元件支持激光反射到显微镜的聚焦平台上。

激光器:激光是由激光器发出的,目前使用最多的激光器有:532 nm 和 785 nm。532 nm 激光器,50 mw,要求点光源,没有边带峰;785 nm 激光器,80 mw,到达样品表面的功率不小于 30 mw。532 nm 激光器激发的拉曼频移范围是 $100\text{ cm}^{-1}\sim 9000\text{ cm}^{-1}$,785 nm 激光器激发的拉曼频移范围是 $200\text{ cm}^{-1}\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 。

目前国内使用最多的显微共焦激光拉曼光谱仪都是用激光作为拉曼光谱仪的光源。显微共焦激光拉曼光谱仪的结构较简单,主要由激光器、反射镜、透镜、样品池、单色器、检测和记录系统等组成,如图 2-1 所示。

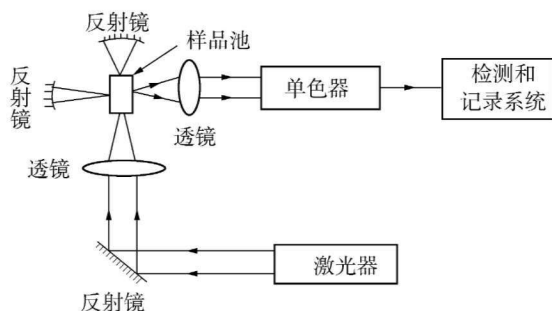


图 2-1 显微共焦激光拉曼光谱仪的结构示意图

激光是拉曼光谱仪最理想的光源,它具有单色性好,方向准直性好,能量大、相干性好等优点。同时,由于激光的发散度极小,所以可传输很长的距离而保持原有光斑的大小基本不变。因此,激光光源可以放在距离样品很远的地方,这样可消除因光源靠近样品而导致的热效应。

显微共焦激光拉曼光谱仪可用的激光器种类繁多,目前已有数百种材料可用于制造激光器。根据所用的材料不同,激光器分为气体激光器、固体激光器、半导体激光器和染料激光器四大类。气体激光器又分为原子气体激光器(包括各种惰性气体激光器和金属蒸气激光器,目前常用的是氦-氖激光器)、离子气体激光器(氩、氙、氙、氯、氮、氧、碘、汞等离子气体激光器)、分子气体激光器和准分子激光器。固体激光器主要是红宝石激光器,在 20 世纪 60 年代主要用红宝石激光器,由于红宝石价格昂贵,目前较少使用。半导体激光器是用半导体材料做的激光器,这种激光器效率高、体积小。染料激光器是用染料