

文物成分定性分析新技术——激光诱导 击穿光谱 (LIBS)

王 展¹ 柏 轲¹ 高小超²

(1. 陕西省文物保护研究院, 砖石质文物保护国家文物局重点科研基地, 西安 710075;

2. 陕西省文物交流中心, 西安 710075)

摘要: 现代仪器分析技术在考古、文物保护修复研究中应用的越来越广泛。文物特有的价值、质地以及所处环境等特性, 使研究者更倾向于使用便携的、无损(微损)的分析技术来获取研究文物所需的各类信息。本文介绍一种文物成分定性分析新技术——激光诱导击穿光谱(LIBS), 综合现阶段文物成分分析的实际状况, 讨论此项技术在文物研究的优点及存在问题, 使该技术在文物研究中的应用能够得到关注和推进。

关键词: 文物组成 定性分析 激光诱导击穿光谱 LIBS

1. 引 言

文物是人类社会历史发展进程中遗留下来的, 是人类创造或者与人类活动有关的一切有价值的物质遗存^[1]。因此, 文物具有自己鲜明的特性, 即和人类生活的相关性, 已经逝去历史的时间性, 作为物质的客观实在性。文物具有的客观、固有的价值(历史价值、艺术价值和科学价值)属性都由它们来体现。

古代人类对自然物质的认知程度的差异及文字记载的缺失等因素, 使现代人无法通过文献史料从现代科学的角度来认识了解文物的物质组成。为了进一步发掘和保护每个文物的价值属性, 成分分析成为文物研究和保护必须要做的工作。20世纪以来, 相关研究者在研究文物的过程中, 借助现代科学仪器对文物成分进行了大量的科学分析, 许多现代仪器分析方法已经被应用到文物的相关研究中^[2, 3]。

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是利用高能脉冲激光与材料相互作用产生的等离子发射光谱进行元素分析的新技术。21世纪, 随着组成LIBS分析系统相关部件的小型化, IVEA、ASI、StellarNet等公司将LIBS系统集成并商品化, 该项技术的分析应用也逐渐广泛起来。

2. 文物组成分析

文物组成分析在文物研究中越来越重要，了解文物成分逐渐成为考古、保护和修复研究必要的工作流程。在文物成分分析中，多样的现代仪器分析方法被使用。根据仪器分析结果的差异，文物上使用的分析方法可以分为三大类：物相分析、官能团分析和元素分析。在考虑分析结果因素的同时，鉴于每个文物都是唯一的且不可再生的特性，文物分析与常规仪器分析还是有一些不同的。例如，在文物仪器分析中，还要考虑是否能够原位分析，如取样样品量大小及样品是否会被破坏等因素。某种分析方法是否能够在文物分析中广泛的使用就是由以上因素和分析结果的直观性决定的。绝大多数文物均是固态的无机物质组成，最常用的文物分析也以无机物分析设备为主。

物相分析直接给出了文物由哪几种物质组成，结果最为直观，是文物工作者最常用的分析手段。物相分析主要采用X射线衍射分析（XRD）。XRD主要用于检测固态晶体材料组成，缺点是不能检测非晶态物质，需要小体积、微量的样品（具有大样品室可以原位分析小型物体）。XRD广泛用于文物本体及风化侵蚀产物分析。官能团分析、元素分析分析结果没有物相分析直观，需要进行二次分析才能得到被分析材料的物质组成。

官能团分析仪器主要有傅里叶红外光谱分析（FTIR）、拉曼光谱分析（RS）、高压液相色谱（HPLC）、气相色谱与质谱分析（GC-MS）、高温裂解气相色谱与质谱分析（PY-GC-MS）等。FTIR及RS可以用来测定有机、无机物的组成，需要小体积、微量的样品，样品不会被破坏，并且新型的设备可配光纤探头，可进行原位分析，所以在文物分析中被广泛使用。缺点是样品的老化会影响特征吸收峰的形状，易对结果判读造成误读，主要用于文物本体、风化侵蚀产物和有机胶结物分析。

元素分析方法可以选择仪器设备最为丰富，如能量分散X射线荧光（EDXRF）、质子激发X射线荧光分析（PIXE）、中子活化分析（NAA）、能量分散X射线光谱（EDS）、原子吸收光谱（AAS）、电感耦合与离子体原子发射光谱分析（ICP-AES）、电感耦合等离子体质谱分析（ICP-MS）、离子色谱分析（IC）等。文物分析常用的有EDXRF，EDS及AAS。AAS方法要溶样，逐渐被EDXRF和EDS取代，不过由于其高灵敏的检测限，在痕量分析上依然具有很强的优势。EDS与扫描电镜（SEM）结合，能够检测极小的碎片样品，在成分分析的同时可以提供直观的形貌信息。EDXRF需要小体积、微量的样品（便携式EDXRF可以进行原位分析）进行无损分析。现在，EDXRF、EDS方法被文物研究者大量使用，适用于文物本体及风化侵蚀产物分析。不过，由于EDXRF对于原子序数小于11，EDS对于原子序数小于3（尤其是氧元素无法识别），这对文物本体或风化侵蚀产物的二次判定易造成影响。

3. LIBS技术的及其特点

激光诱导击穿光谱分析是通过激光器产生可控激光经过聚焦使被测样品的原子或离子激发，再利用光谱仪分析其退激时辐射出的电磁波判定被测样品组成，其实质是原子发射光谱（AES）分析方法。LIBS与EDXRF、EDS、AAS一样，是分析材料组成元素，通过二次判定得到样品物质组成的分析方法。

1962年Brecht在第10届国际光谱学会议上提出了红宝石微波激光器诱导产生等离子体的光谱化

学分析方法^[4]。以后的几十年里,激光诱导击穿光谱法的理论和应用研究得到了长足的发展,尤其在材料、土壤、生物、环境、燃烧、冶金、医学、花卉及古艺术品和彩绘文物等领域^[5~11]。1997年以后^[12],国外多个工作组尝试将LIBS技术应用于不同材质的文物分析,涉及油画(painted artworks)、铁器、多色画(polychromes)、陶器、雕塑、金属、玻璃、颜料以及石质,有学者专门梳理和总结了该技术在文化遗产保护中的应用^[13, 20]。

在国内,激光诱导击穿光谱技术目前也已普遍应用于物理、无线电电子、地质、化学、环境、金属及金属工艺、建筑科学与工程、燃料化学、生物医学工程等方面。但是在文物分析检测方面的应用则很少。阎宏涛等介绍并强调了LIBS技术在彩绘文物分析与表征中的作用^[5],潘晓通介绍了LIBS在古代玻璃成分定量分析中的应用前景^[21],研究者在介绍时多囿于单一类型文物的分析检测。国内目前也未见LIBS技术在文物保护行业的实际应用案例。

作为一种新的检测技术,LIBS技术在检测范围、样品需求、样品破坏、在位分析、分析深度、远程操作等方面均具有优势^[22, 23]。

第一,LIBS技术检测范围广。一方面,激光诱导击穿光谱可以对所有的元素进行分析。而且,作为一种元素分析方法,它不仅可以对固体样品,而且还可以用来分析液体,甚至气体样品。例如,水中的镁、钠、钾等金属元素的含量^[24, 25],工业污水中的铬^[26]或者淹没于水中的Cu、Zn合金样品^[27]熔融态的金属^[28]。还有学者应用激光诱导击穿光谱检测痕量稀有气体^[29, 30]。对于固体、液体、气体样品均可以进行检测,这就将我们对文物样品的预处理操作大大简化,同时也保证了尽可能多的文物样品检测范围。

第二,LIBS技术样品需求量小。LIBS技术本身就具有微区分析能力,一般的激光束直径在50~200 μm检测。为了满足文物检测尽可能小的破坏原则,通过使用特殊的物镜,还可以将激光束聚焦到的直径为10 μm的微小区域^[31],这样就使得LIBS检测技术可以用来分析非常小的样品。虽然没有形成系统专业的设备配置,但是已经在金属和陶器分析上有了一些案例^[19, 32]。

第三,LIBS技术是一种准无损技术。严格地讲激光诱导击穿光谱不能算是无损分析检测技术,因为在检测过程中,样品被激光束照射的部分已经汽化损失了。但是损失量非常小,通常为 10^{-8} ~ 10^{-5} cm³,换算成质量损失为微克到毫克级别,具体损失量取决于样品的材质和激光的能量和通量。测量表明,完成检测后,激光束在固体表面形成的烧蚀斑点直径小于1mm,如果加以控制的话可以达到1 μm;特别是对金属材质的样品,烧蚀后表面物质损失的深度只有几十个纳米^[28]。这个程度的损伤,几乎是肉眼看不到的。因此LIBS某些时候可以视为几乎无损的检测手段。

第四,LIBS技术可以进行在位分析。许多不可移动文物要求检测设备是可移动的,可在位分析的。目前常用的检测设备中,只有XRF有可移动(portable)或者手持式的,但是这些能够现场使用的设备无不是以牺牲装备的精密度和元素检测范围为代价的(XRF本身的检测范围就小于LIBS)。激光诱导击穿光谱可以设计为“可移动”型,这就大大满足了文物行业的需求。国外有团队使用可移动的LIBS设备检测洞窟中的地质材料^[33],还有用于考古现场检测出土器物的报道^[34]。

第五,LIBS技术还可以进行成分深度剖析。根据LIBS的机理,高能脉冲激光在与固体样品表面发生相互作用时或多或少地会使一部分样品瞬间蒸发而脱离样品表面,因此每次激光脉冲过后,样品表面就向下剥蚀一层。如果样品的成分在深度方向上有变化,那么就可以通过LIBS得到样品成分随深度的变化曲线。季振国等利用LIBS测得经热处理后直拉硅单晶片表面附近氧含量随深度的变化情况^[22]。这种技术,应当可以应用于青铜器表面锈蚀层的检测及石质文物表面风化层的检测,对于

研究这两类文物的风化机理有着很大的优势。

第六, LIBS技术可以实现远程操作。LIBS系统在加载一定的设备后, LIBS能够实现远程目标的快速元素分析。能够无需脚手架, 对50~100面的物体表面进行检测, 如塑像、遗迹、建筑立面等^[35, 36]。还有采用飞秒激光的LIBS设备, 可以对20m外金属及不同类别的石材进行检测^[37]。

4. 展 望

文物保护行业作为一门应用科学, 尽快吸收其他行业和领域中的先进技术方法, 按照文物行业的要求改造和利用, 集成创新, 最终加强和提高本行业的科学性和技术性。

激光诱导击穿光谱技术作为一种新的技术, 近十年来有了突飞猛进的发展, 在各个行业都有了大量的理论和应用案例, 特别是在国外已经有了不少在文物方面的应用实例。但是在国内目前其他行业中应用很多, 而文物方面则较少。从现有的报道来看, LIBS技术应用于文博行业是有效可行的, 将会加大和拓宽我们检测手段和思路。

参 考 文 献

- [1] 中国大百科全书总编辑委员会. 中国大百科全书——文物博物馆. 北京: 中国大百科全书出版社, 1993.
- [2] 马清林. 中国文物分析鉴别与科学保护. 北京: 科学出版社, 2001.
- [3] 赵从苍. 科技考古概论. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [4] Brech F, Cross L. Appl. Spectrosc, 1962, 216: 59.
- [5] 阎宏涛, 昌征. 激光诱导击穿光谱分析法及其在文物分析与表征中的应用. 文博, 2009, (6): 229-233.
- [6] Labut A, Popov M, Lednev N, et al. Correlation between properties of a solid sample and laser induced plasma parameters. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64: 938-949.
- [7] Tavassoli S H, Gragossian. A Effect of sample temperature on laser induced breakdown spectroscopy. Optic and laser technology, 2009, 41: 48-485.
- [8] Agresti J, Mencaglia A, Siano S. Development and application of a portable LIBS system for characterizing copper alloy artifacts. Anal Bioanal Chem, 2009, 395: 2255-2266.
- [9] Aguilera J A, Aragon C. Characterization of a laser induced plasma by spatially resolved spectroscopy of Neutral atom and ion emissions: Comparison of local and spatially integrated measurements. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59: 1861-1876.
- [10] Aguilera J A, Aragon C, Cristoforetti G. Application of calibration free laser induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper based alloy laser induced plasma. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64: 685-689.
- [11] Hiroyuki K, Michihiro A. 激光诱导击穿光谱技术对钢中缺陷的快速表征. 冶金分析, 2009, 29 (1): 13-16.
- [12] Anglos D, Couris S, Fotakis C. Laser diagnostics of painted artworks: laser induced breakdown spectroscopy of pigments. 1997.
- [13] Anglos D. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology. Appl Spectrosc, 2001, 55: 186A-205A.
- [14] Borgia I, Burgio L M F, Corsi M, et al. Self-calibrated quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy: application to pigment analysis. J Cult Heritage, 2000, 1: S281-S286.
- [15] Maravelaki K P, Anglos D, Kilikoglou V, et al. Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy. Spectrochim Acta B, 2001, 56: 887-903.
- [16] Melessanaki K, Mateo M, Ferrence S C, et al. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artefacts. Appl Surf Sci, 2002, 197-198: 156-163.
- [17] Colao F, Fantoni R, Lazic V, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys. Spectrochim Acta B, 2002, 57: 1219-1234.

- [18] Müller K, Stege H. Evaluation of the analytical potential of Laser-Induced Breakdown Spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses. *Archaeometry*, 2003, 45: 421-433.
- [19] Corsi M, Cristoforetti G, Giuffrida M, et al. Archaeometric analysis of ancient copper artifacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Microchim Acta*, 2005, 152: 105-111.
- [20] Giakoumaki A, Melessanaki K, Demetrios Anglos. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 749-760.
- [21] 潘晓通. LIBS 在古代玻璃成分定量分析中的应用前景评价. *文物保护与考古科学*, 2004, 02: 8.
- [22] 季振国, 李铁强, 席俊华, 等. 激光诱导击穿光谱及其在元素分析中的应用. *材料科学与工程学报*, 2011, 03: 455-560, 428.
- [23] 李铁强. 激光诱导击穿光谱仪及应用. 杭州: 杭州电子科技大学博士论文, 2011: 25.
- [24] 李静, 张仕定, 孟祥儒, 等. 激光诱导等离子体光谱法测定水溶液中镁、钠、钾含量. *实验力学*, 2007, 22 (4): 27-31.
- [25] 吴江来, 傅院霞. 水溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱的检测分析. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28 (9): 1979-1981.
- [26] Rai N K, Rai A K. LIBS An efficient approach for the determinat ion of Cr in industrial wastewater. *Journal of Hazardous Material*, 2008, 150: 835-838.
- [27] Tetsuo S, Hajimu Y, Hisayuki O. Emission spectroscopy of laser ab lat ion plume: Composition analysis of a target in water. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 9576-9580.
- [28] Sabsabi M, St-Onge L, Detalle J M V. Lucas Laser-induced breakdown spectroscopy: a new tool for process control. *Appl Spectros*, 51: 1025-1030.
- [29] Hanafi M, Omar M M, Gamal D. Study of laser induced breakdown spectroscopy of gases. *Radiation Physics and chemistry*, 2000, 57: 11-20.
- [30] McNaghten E D, Parkes A M, Grimths B C, et al. Detection of trace concentrations of helium and argon in gas mixtures by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim Acta Part B*, 2009, 64: 1111-1118.
- [31] Menut D, Fischet P, Lacour J-L, et al. Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples. *Appl Optics*, 2003, 42: 6063-6071.
- [32] Anzano J M, Villoria M A, Gornushkin I B, et al. Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material. *Can J Anal Sci Spectrosc*, 2002, 47: 134-140.
- [33] Cunat J, Palanco S, Carrasco F, et al. Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in situ characterization of speleothems in karstic caves. *J Anal Atom Spectrom*, 2005, 20: 295-300.
- [34] Melessanaki K, Mastrogiannidou A, Chlouveraki S, et al. Analysis of archaeological objects with LMNTI, a new transportable LIBS instrument. In: Dickmann Ê, Fotakis C, Asmus J F. *Proceedings, 5th International Conference Lasers in the Conservation of Artworks in Lasers in the Conservation of Artworks*, Springer Proceedings in Physics vol 100, 2005, 443-451.
- [35] Palanco S, Laserna J J. Design considerations, development and performance of a remote sensing instrument based on openpath atomic emission spectrometry. *Rev Sci Inst*, 2004, 75: 2068-2074.
- [36] Gronlund R, Lundqvist M, Svanberg S. Remote imaging laser-induced breakdown spectroscopy and remote cultural heritage ablativ cleaning. *Optics Lett*, 2005, 30: 2882-2884.
- [37] Tzortzakis S, Gray D, Anglos D. Femtosecond laser filaments enable remote LIBS analysis with potential applications in the monitoring of sculpture and monuments. *Optics Lett*, 2006, 31: 1139-1141.