2024 年 10 月 October 2024
色 谱 Chinese Journal of Chromatography
Vol.42 No.10 996~1005

技术与应用

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2024.02005

基于紫外诱导可见发光成像和热裂解气相色谱-质谱的铁质文物保护修复材料鉴别

杨 琴[1*], 丁 莉[1], 李朝晖[1], 张 然[1], 魏 岳[2], 陈 英[3]
(1. 中国国家博物馆, 金属文物保护国家文物局重点科研基地(中国国家博物馆), 北京 100006;
2. 甘肃省博物馆, 甘肃 兰州 730050; 3. 昭通市博物馆, 云南 昭通 657099)

摘要:在制订文物保护方案前,首先需先了解其保存现状和历史保护修复情况,过往修复所用的材料成分和保存状态是现状调查的重要内容。由于早期部分文物保护工作缺乏详细的档案记录,采用科学检测方法识别保护修复材料至关重要。本研究运用紫外诱导可见发光成像(UVL)与热裂解气相色谱-质谱(Py-GC/MS)技术,对收藏于甘肃省博物馆、昭通市博物馆、中国国家博物馆的 5 件铁质文物的历史保护修复材料进行了成分和空间分布的调查。结果显示,铁权 20791 和铁锛头 2335 使用了添加松香树脂的熟桐油作为封护材料;铁斧 2334 的封护材料由两层组成,下层为熟桐油,上层为虫胶;铁剑 D0008 使用了石蜡封护;铁剑 450 保护过程中应用了多种材料,包括双酚 A 型环氧树脂、虫胶、聚苯乙烯等。研究证实 UVL 与 Py-GC/MS 结合使用是分析历史保护修复材料的有效方法,点分析和成像技术的结合为取样策略的制定提供了依据,确保了样本的代表性,且减少了取样数量和对文物的潜在损害。研究结果为文物档案补充了重要信息,为文物修复材料效果评估、失效保护材料去除以及后续保护方案制订提供了科学依据。

关键词:紫外诱导可见发光成像;热裂解气相色谱-质谱;保护修复材料;铁质文物
中图分类号:O658 **文献标识码**:A

Identification of conservation and restoration materials for iron relics through ultraviolet-induced visible luminescence imaging and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry

YANG Qin[1*], DING Li[1], LI Zhaohui[1], ZHANG Ran[1], WEI Yue[2], CHEN Ying[3]
(*1. National Museum of China, Key Scientific Research Base of Metal Conservation (National Museum of China), National Cultural Heritage Administration, Beijing 100006, China; 2. Gansu Provincial Museum, Lanzhou 730050, China; 3. Zhaotong Municipal Museum, Zhaotong 657099, China*)

Abstract: Understanding the previous protection and restoration efforts and the current state of cultural relics is essential before compiling a conservation and restoration plan. The lack of detailed archival records for some early conservation operations, the identification of restoration materials necessitates the use of scientific analytical methods. In this study, the composition and spatial distribution of historical restoration materials on five iron relics were investigated through pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) and ultraviolet-induced visible luminescence imaging (UVL). The relics studied were iron weight 20791, iron adze head 2335, and iron axe 2334 from the Gansu Provincial Museum, iron sword D0008 from the Zhaotong Municipal Museum, and iron sword 450 from the National Museum of China. All five relics had undergone restoration without accompanying archival records. UVL revealed the distribution of various conservation materials. Notably, two distinct layers of the conservation

收稿日期:2024-02-07
* **通讯联系人**.Tel:(010)87895604,E-mail:yangqin@ chnmuseum.cn.
基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1522103).
Foundation item: National Key Research and Development Plan of China (No. 2020YFC1522103).

material were observed on iron axe 2334. Differences in the fluorescence color and intensity of iron sword 450 provided information regarding the sampling strategy. The samples were collected under ultraviolet light emitting diode illumination to ensure representativeness and minimize damage to the relics. Through Py-GC/MS, the coating materials for iron weight 20791 and iron adze head 2335 were identified as boiled tung oil mixed with rosin resin. Iron axis 2334 had a two-layer coating: a base layer of boiled tung oil and a top layer of shellac. The coating material for iron sword D0008 was determined to be paraffin wax. The protective layer of iron sword 450 included multiple materials, including shellac, polystyrene, and bisphenol-A-type epoxy resin. This study confirms that UVL combined with Py-GC/MS serves as an effective technique for analyzing historical restoration materials. UVL guided the selection of representative samples for Py-GC/MS, reducing the time and amount of sampling required and minimizing further damage to the relics. This research provides valuable data for the restoration archives of five iron artifacts, offering a scientific basis for conservators to evaluate conservation methods, devise future conservation strategies, and exclude ineffective conservation materials.

Key words: ultraviolet-induced visible luminescence imaging (UVL); pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS); conservation and restoration materials; iron relics

铁在人类社会和文明发展中起着重要的作用。中国早在商代就开始利用陨铁,至迟在春秋时期发明了冶铁技术,铁制品逐步应用到生产生活的方方面面。铁的化学性质比较活泼,容易被腐蚀,因此与铜、金、银等其他金属文物相比,铁质文物的锈蚀情况通常更加严重,其保护也更为困难。铁质文物的保护流程包括分析检测、清洗除锈、脱盐、加固、粘接、做旧、缓蚀、封护、环境控制等,保护过程中所使用的保护材料对于文物的长期保存至关重要。虽然文物保护材料的选择考虑了材料的耐久性,但是随着时间流逝,部分保护材料仍出现老化变色、失去保护效果、引起新的病害等情况。因此,保护材料的表征和失效保护材料的去除逐渐引起文物保护工作者的重视,目前相关的研究主要集中于壁画、油画保护材料的鉴定和清除[1-4]。

应用于铁质文物的保护材料大部分是天然和合成高分子材料,例如桐油、蜡、丙烯酸树脂、环氧树脂、氟碳树脂等[5,6]。早期使用的文物保护材料以天然材料为主,老一辈文物保护工作者逐渐将合成高分子材料引入文物保护工作之中。虽然,现今文物修复档案要求详细记录修复中使用的材料、工艺、步骤及操作条件,遗憾的是,在早期文物保护修复过程中,常存在文物修复信息无记录、记录不全或缺失的情况,这对文物状态的评估和再处理造成了困难。铁质文物历史保护修复材料的鉴定是其老化程度评价、失效评估的前提,也为选择“失效”保护材料去除方法、制订合理的保护方案提供科学的数据支撑。其次,铁质文物保护材料在文物表面的分布形态,不但反映了历史上文物保护工作者的修复策略与保护措施,还直观地展示了当前这些材料在文物表面附着的实际状况。早期保护修复材料的识别除可以通过对修复师的访谈调查外,现代科学技术包括红外光谱、拉曼光谱、气相色谱-质谱等已经被用于识别文化遗产保护领域使用的天然和合成聚合物[7]。本研究建立了基于紫外诱导可见发光成像(ultraviolet-induced visible luminescence imaging, UVL)和热裂解气相色谱-质谱技术(pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, Py-GC/MS)的铁质文物历史保护修复材料鉴定和评估方法。宽带多光谱成像,尤其是 UVL 是区分文物原始材料和历史修复过程人为添加的保护材料的有效方法[8,9],该方法具有无损便携、低成本、操作简单的优点,广泛

引用本文:杨琴,丁莉,李朝晖,张然,魏岳,陈英. 基于紫外诱导可见发光成像和热裂解气相色谱-质谱的铁质文物保护修复材料鉴别. 色谱,2024,42(10):996-1005.

YANG Qin, DING Li, LI Zhaohui, ZHANG Ran, WEI Yue, CHEN Ying. Identification of conservation and restoration materials for iron relics through ultraviolet-induced visible luminescence imaging and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(10): 996-1005.

应用于文物修复前后的状态调查和记录。Py-GC/MS 是高分子材料鉴定和组成分析的有效方法[10,11],所需样品量少,样品前处理简单,灵敏度高,信息量大。热辅助水解甲基化(thermally assisted hydrolysis-methylation, THM)-Py-GC/MS 通过在样品中添加甲基化试剂如四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH),在裂解器的高温辅助下与样品发生反应,使裂解产物中含有羧基、羟基等极性基团组分转变成相应的甲基化产物,降低其极性后再采用 GC/MS 分离和分析。两种方法的结合为文物历史保护修复材料的成分鉴定和分布调查提供了高效的方法。本研究通过 UVL 图像指导下的取样点选取和分析,对 5 件铁质文物的历史修复材料种类和分布进行了表征,为其保护效果的评估和保护方案的制订提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UVL 光源 1:U1c 匀光紫外发光二极管(LED)手电(JAXMAN,中国),灯珠(Nichia,日本)功率 6 W,峰值波长 368 nm,配有厚度为 2 mm 的 ZWB2 滤光片,滤光片用于减少光源光谱中的可见光部分。该光源用于甘肃博物馆藏 3 件铁器的 UVL 图像拍摄,使用时光源与文物距离约 50 cm。

UVL 光源 2: S3065-3K 条形紫外 LED 灯(盐城市诺信电子设备有限公司),灯珠功率 27 W,峰值波长为 368 nm,配有厚度为 2 mm 的 ZWB2 滤光片。该光源用于中国国家博物馆藏铁剑的 UVL 图像拍摄,使用时光源与文物距离约 1 m。

相机:D850 单镜头反光相机,4 575 万有效像素,搭配 AF-S Micro NIKKOR 60 mm f2.8G ED 微距定焦镜头(Nikon,日本)。

EGA/PY-3030D 微炉式裂解仪(Frontier Lab 公司); 8860/5977B 气相色谱-质谱仪(Agilent 公司)。

25% TMAH 甲醇溶液(麦克林试剂公司),切片石蜡(熔点 58~60 ℃,阿拉丁试剂公司),虫胶(云南永德松桦林化制品有限责任公司)。

1.2 文物及参考样品

5 件铁质文物的基本信息和保存现状如下:铁权,编号 20791,收藏于甘肃省博物馆,汉代,三级文物,文物材质铁,通高 6.6 cm,直径 4.2 cm,整体保存状况较好,目视观察发现表面有明显光泽,疑似有封护层。铁锛头,编号 2335,收藏于甘肃省博物馆,汉代,三级文物,文物材质铁,长 10 cm,最宽 8 cm,厚 2 cm。铁斧,编号 2334,收藏于甘肃省博物馆,汉代,三级文物,文物材质铁,文物长 10.2 cm,宽 6.2 cm,最厚 3.7 cm。铁剑,文物编号 D0008,通长 118 cm,最宽 3.4 cm,厚 0.7 cm,藏于昭通市博物馆,据保管人员回忆,在出土后使用蜡类材料封护过。铁剑,编号 450,藏于中国国家博物馆,汉代,保存状态较好。据修复师回忆,该铁剑于 20 世纪 70 年代末进行过修复,无档案记录,当时对铁器文物一般进行清洗、除锈、脱盐、粘接和封护[12]。

1.3 样品采集

通过 UVL 图像荧光颜色和强度初步判定修复材料的分布和异同,指导取样位置的选择。为了尽可能减少对文物原保护材料的损伤,在手持式紫外灯照射下,用手术刀沿着边缘或损坏的区域刮取少量样品,样品通过 Py-GC/MS 鉴定其成分。

1.4 Py-GC/MS 分析条件

天然聚合物(方法 1) 将约 0.1 mg 样品置于热裂解样品杯中,加入 3 μL 25% TMAH 甲醇溶液,随后送入热裂解仪石英裂解管。裂解温度 550 ℃,裂解仪/GC 接口温度 320 ℃。GC 条件:Ultra ALLOY$^+$-5 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷,Frontier Lab 公司);分流/不分流进样口温度 320 ℃,柱箱升温程序为初始温度 40 ℃,保持 2 min,以 6 ℃/min 的速率升温至 320 ℃,保持 9 min。载气为高纯氦气,恒流模式,色谱柱流量 1 mL/min,分流比根据样品量设置为 50∶1~5∶1。质谱扫描参数:电子轰击(EI)离子源,离子源电压为 70 eV,温度为 230 ℃,四极杆温度为 150 ℃,传输线温度为 320 ℃。扫描范围 m/z 33~600,溶剂延迟 3 min。

合成高分子材料(方法 2) 样品中不添加甲基化试剂。裂解仪裂解温度 600 ℃,裂解仪/GC 接口温度 320 ℃。GC 条件:分流/不分流进样口温度 320 ℃,柱箱升温程序为柱箱初始温度 40 ℃,保持 2 min,以 20 ℃/min 的速率升温至 320 ℃,并保持 13 min。质谱扫描参数:扫描范围 m/z 29~600,溶剂延迟 1 min,其他参数同天然聚合物的 MS 条件。

定性 采集的数据利用 Agilent MassHunter 未

知物分析软件处理,所得到的质谱图与 NIST2017 谱库进行匹配,通过正构烷烃标准样品计算各物质的保留指数(RI),以匹配因子阈值 80、保留指数±50 筛选谱库匹配的结果对化合物进行定性。样品中加入 25% TMAH 甲醇溶液在线甲基化时,识别的酸、醇等为甲基化产物。

2　结果和讨论

2.1　UVL 结果

铁权 20791 的可见反射成像(visible-reflected imaging, VIS)和 UVL 图像见图 1,铁权表面覆盖一层封护材料,其在 UVL 图像中呈现黄绿色。铁器锈蚀产物在紫外光激发下无荧光,因此在 UVL 图像中呈黑色,与封护材料形成强烈的反差,有助于识别封护层的分布。铁权封护层基本完整,中部和悬钮处有 3 处锈蚀剥落形成浅坑,露出黄色和深棕色锈蚀。另外,存在 4 处裂隙,裂隙区有继续发生锈蚀剥离的风险,UVL 结果揭示铁权表面的封护层在多个区域呈现点状脱落,这些细微变化在可见光照射下并不明显。在封护层破损边缘取样,编号 TQ-1(图 1)。

铁锛头 2335 的 VIS 和 UVL 图像见图 2,成像结果表明其表层存在封护层,封护材料的荧光颜色和强度与铁权 20791 的封护材料相似。铁锛头 2335 保存状况较差,表层已出现大量片状锈蚀剥落,露出下层黄色、红褐色锈蚀产物。取残片表层封护材料样品,编号 TBT-1。

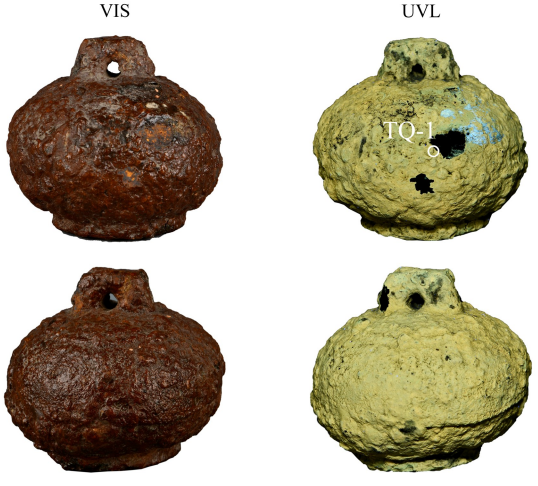


图 1　铁权 20791 的 VIS 和 UVL 图像(圆圈标注为取样位置)

Fig. 1　VIS and UVL images of iron weight 20791 (The circles indicated are sampling locations)

VIS: visible; UVL: ultraviolet-induced visible luminescence imaging.

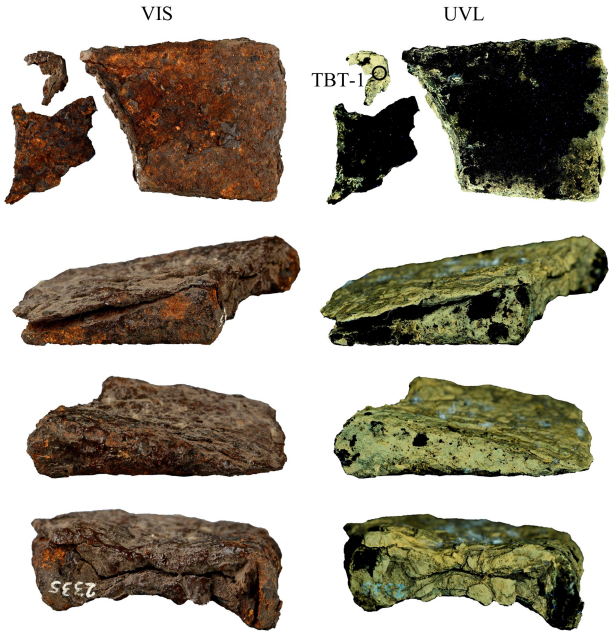


图 2　铁锛头 2335 的 VIS 和 UVL 图像(圆圈标注为取样位置)

Fig. 2　VIS and UVL images of iron adze head 2335 (The circles indicated are sampling locations)

铁斧 2334 的 VIS 和 UVL 图像见图 3。铁斧保存现状较差,外侧封护材料已经基本随锈蚀层剥落,掉落大小不一的片状、颗粒状锈蚀,剥落的片状表层为棕色,表层有光泽,UVL 图像显示铁斧 2334 表层存在荧光橙色的封护层。銎口内侧壁封护层较为完好,UVL 图像显示,橙色封护材料之下可见黄绿色荧光层,初步判断铁斧存在两层不同的封护材料,在紫外光照射下进行分层取样,以便对两层封护材料分别检测分析,取样位置和编号如图 3 所示。

铁剑 450 整体保存状况良好,未见锈蚀剥落。通过 VIS 和 UVL 图像分析,观察到 5 种不同的荧光现象。为进一步研究,采集了 5 组 10 个样品,取样位置和编号见图 4。这些样品包括荧光为天蓝色(GBTJ-1、GBTJ-2)、蓝色(GBTJ-3、GBTJ-4)、亮橙色(GBTJ-7、GBTJ-8)、暗橙色(GBTJ-9、GBTJ-10)以及无荧光有光泽(GBTJ-5、GBTJ-6)的区域。剑身中部荧光亮橙色材料贯穿剑身两侧,识别为粘接材料;荧光暗橙色材料覆盖于其他材料上,为随色作旧材料;荧光天蓝色材料主要分布在铁剑刃部,为补配材料;荧光蓝色材料主要位于剑柄附近的裂缝处,可能用于渗透加固或粘接;在可见光下,剑尖部位显示出光泽,推测在铁剑修复过程中使用了封护剂进行整体封护。

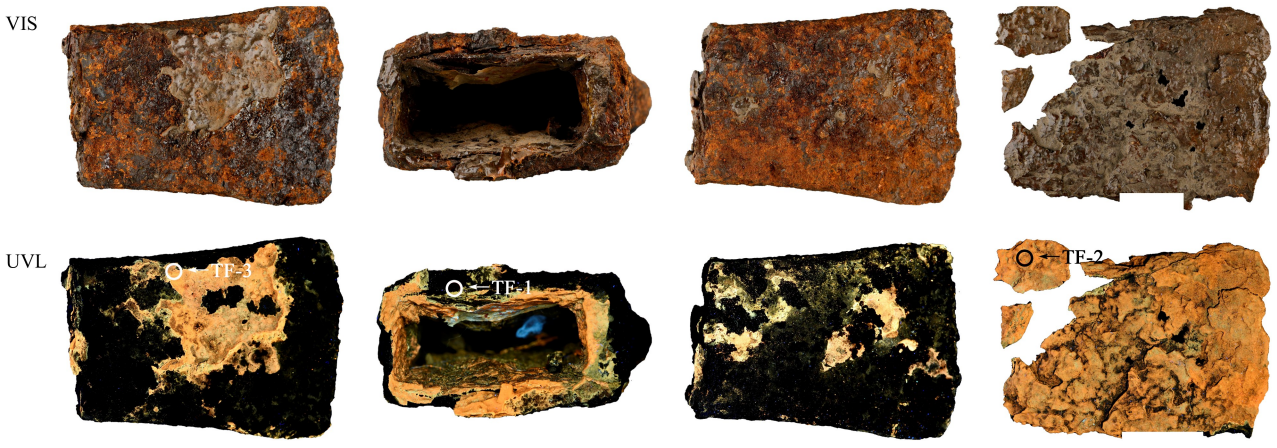


图 3 铁斧 2334 的 VIS 和 UVL 图像(圆圈标注为取样位置)

Fig. 3 VIS and UVL images of ion ax 2334 (The circles indicated are sampling locations)



图 4 铁剑 450 的 VIS 和 UVL 图像(圆圈标注为取样位置)

Fig. 4 VIS and UVL images of iron sword 450 (The circles indicated are sampling locations)

2.2 Py-GC/MS 分析结果

2.2.1 甘肃省博物馆藏 3 件铁器历史封护材料

编号为 TQ-1、TBT-1、TF-1(黄绿色荧光)以及 TF-2、TF-3(橙色荧光)的样品和参考品的 THM-Py-GC/MS 总离子流色谱图如图 5 所示。

TQ-1、TBT-1、TF-1 3 个样品的 THM-Py-GC/MS 谱图基本相同,样品 TQ-1 的峰识别结果见表 1。样品中检测到大量干性油的典型热裂解产物,如软脂酸、硬脂酸、庚酸等一元脂肪酸以及碳原子数为 8~12 的二元脂肪酸(以其甲酯、二甲酯形式存在),其中壬二酸含量最高,表明样品为干性油。根据文献[13,14]报道,可通过计算软脂酸和硬脂酸的峰面积比例(P/S)鉴定干性油种类,TQ-1 样品的P/S 值为 1.12,与桐油的 P/S 区间相符。此外,通过提取 m/z 105 的色谱峰,在样品中识别到 9-(邻丙基苯基)壬酸甲酯(保留时间为 33.33 min,下同),质谱图和化学结构式见图 6。该产物属于烷基苯基链烷酸酯类(alkylphenyl alkanoates, APAs),是桐油酸的 3 个共轭双键在加热至高温时环化产生,为熟桐油的特征热解产物[15],进一步确认样品为熟桐油。样品中还检测到少量脱氢枞酸甲酯、7-甲氧基四脱氢枞酸甲酯等松科树脂生物标志物[16],根据《营造法式》记载,传统桐油熬制一般会添加一定比例的土籽、樟丹等催干剂和松香等树脂[17],推测熬制熟桐油时加入了少量松香。

样品 TF-2 和 TF-3 的总离子流图基本相同,TF-2 的 THM-Py-GC/MS 裂解产物分析结果见表 2。在样品裂解产物中识别出了紫铆醇酸甲酯甲醚(28.80 min)、紫胶壳脑酸二甲酯甲醚(32.844 min)、壳脑酸二甲酯二甲醚(34.85 min)、紫胶桐酸甲酯三甲基醚(36.85 min)等虫胶的生物标记物,表明该封护材料为虫胶树脂。部分目标化合物的质谱图和化学结构式如图 7 所示。

虫胶又叫紫胶、紫虫胶、赤胶、紫草茸等,是由紫胶虫分泌的天然物质,主要由树脂、蜡、色素组成,其中树脂含量占 65%~80%,紫胶树脂主要是由羟基脂

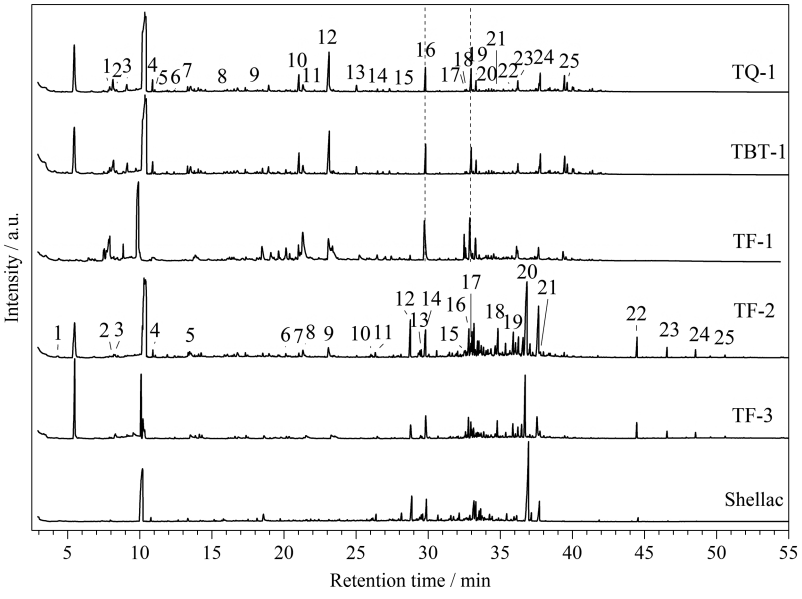


图 5　样品和虫胶样品的 THM-Py-GC/MS 总离子流图

Fig. 5　Total ion chromatograms (TICs) of samples and the shellac reference obtained by thermally assisted hydrolysis-methylation (THM)-pyrolysis-GC/MS analysis

Conditions (method 1): The sample and 3 μL of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) were put into the stainless-steel Eco-cup, then placed in the pyrolyzer. The pyrolysis temperature, 550 ℃. GC column, Ultra ALLOY$^+$-5; helium at 1 mL/min. GC oven program: initial temperature 40 ℃, held for 2 min, 6 ℃/min to 320 ℃, held for 9 min. MS interface, 320 ℃; scan range, m/z 33-600.

The peak numbers correspond to the numbers in Table 1.

表 1　样品 TQ-1 的 THM-Py-GC/MS 分析结果

Table 1　Compounds identified in sample TQ-1 obtained by THM-Py-GC/MS

Peak No.	t_R/min	Compound	Match score	Formula	RI-RI(lib) *
1	8.06	propane, 1,2,3-trimethoxy-	97	$C_6H_{14}O_3$	−1
2	8.51	hexanoic acid, methyl ester	81	$C_7H_{14}O_2$	8
3	9.23	2,3-dimethoxypropan-1-ol	95	$C_5H_{12}O_3$	−40
4	11.01	6-heptenoic acid, methyl ester	98	$C_8H_{14}O_2$	−37
5	11.17	heptanoic acid, methyl ester	91	$C_8H_{16}O_2$	6
6	12.17	2-hydroxyisocaproic acid, methyl ether, methyl ester	82	$C_8H_{16}O_3$	−42
7	13.43	3-octenoic acid, methyl ester, (*Z*)-	89	$C_9H_{16}O_2$	−8
8	15.97	8-nonenoic acid, methyl ester	83	$C_{10}H_{18}O_2$	10
9	18.25	4-decenoic acid, methyl ester	80	$C_{11}H_{20}O_2$	−18
10	21.10	octanedioic acid, dimethyl ester	98	$C_{10}H_{18}O_4$	10
11	21.39	dimethyl phthalate	93	$C_{10}H_{10}O_4$	2
12	23.19	nonanedioic acid, dimethyl ester	99	$C_{11}H_{20}O_4$	7
13	25.09	decanedioic acid, dimethyl ester	93	$C_{12}H_{22}O_4$	11
14	26.92	undecanedioic acid, dimethyl ester	88	$C_{13}H_{24}O_4$	12
15	28.66	dodecanedioic acid, dimethyl ester	80	$C_{14}H_{26}O_4$	16
16	29.84	hexadecanoic acid, methyl ester	98	$C_{17}H_{34}O_2$	20
17	32.57	10-octadecenoic acid, methyl ester	92	$C_{19}H_{36}O_2$	26
18	32.67	9-octadecenoic acid, methyl ester, (*E*)-	93	$C_{19}H_{36}O_2$	25
19	32.99	methyl stearate	95	$C_{19}H_{38}O_2$	22
20	33.33	nonanoic acid, 9-(*o*-propylphenyl)-, methyl ester	82	$C_{19}H_{30}O_2$	39
21	34.77	sandaracopimaric acid methyl ester	80	$C_{21}H_{32}O_2$	25
22	35.86	methyl 18-methylnonadecanoate	85	$C_{21}H_{42}O_2$	−12
23	36.22	methyl dehydroabietate	92	$C_{21}H_{30}O_2$	7
24	37.76	tetradehydroabietic acid, 7-methoxy-, methyl ester	87	$C_{22}H_{30}O_3$	−25
25	39.62	7,15-dimethoxytetradehydroabietic acid, methyl ester	80	$C_{23}H_{32}O_4$	−15

* RI-RI(lib) is the retention index variation.

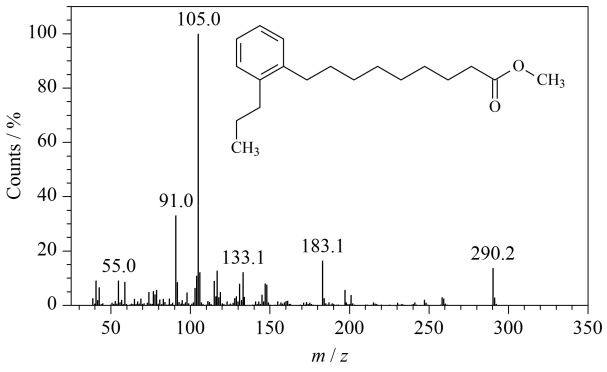


图 6 9-(邻丙基苯基)壬酸甲酯(t_R=33.33 min)的质谱图和化学结构式

Fig. 6 Mass spectrum and chemical structure of nonanoic acid, 9-(*o*-propylphenyl)-, methyl ester (t_R=33.33 min)

肪酸和羟基倍半萜烯酸构成的聚酯混合物[18]。虫胶是一种重要的化工原料,用途广泛,在青铜器、铁器保护中,虫胶通常溶于酒精(称为"漆皮酒精")中使用,用于粘接、调和颜料作色等,过去也用于艺术品和乐器的封护涂层。在紫外光照射下,虫胶能发出橙色荧光,可用于初步判断其存在与否。

Py-GC/MS 分析表明,铁权 20791、铁锛头 2335 的封护材料为添加了松香的熟桐油。铁斧 2334 表层封护材料分为两层,底层为熟桐油,表层为虫胶,表明其至少经历过两次修复过程。较早的修复采用了和铁权、铁锛头同样的材料,可能为同批次完成保护处理,后续在原封护层上直接进行了第二次封护。桐油和虫胶树脂作为传统的铁质文物封护材料,在当前的保护实践中已较少使用。本研究案例中的成功鉴定,揭示了其在历史上的应用。3 件铁器保存状况不佳,封护材料已经失效,未能提供有效的保护。该批样品的大幅面 X 射线荧光成像结果显示样品中含有大量的 Cl 元素(此部分数据由项目组其他人员采集,待发表),推测在封护前未进行彻底的脱盐,其保存状态较差可能和脱盐不充分或者未脱盐有关。

2.2.2 铁剑 D0008 历史封护材料

在 UV LED 光源的照射下,对铁剑 D0008 的保护材料进行了观察,铁剑呈现出浅蓝色荧光。为避免破坏封护层的完整性,选择荧光强度较大的区域,用手术刀谨慎地刮取表层材料,所得样品为粉末状,样品编号 TJ-1。样品 TJ-1 的 Py-GC/MS 结果(图 8)显示其主要由碳原子数分布在 20~37(C_{20}~C_{37})的直链烷烃组成,各烷烃峰面积近似正态分布,与熔点为 58~60 ℃的切片石蜡色谱峰一致,该封护材料鉴定为石蜡。蜡类封护材料是铁质文物最常用的封护材料之一,用于铁质文物保护的蜡类材料有石蜡、微晶石蜡、虫白蜡、棕榈蜡等。石蜡熔点低,耐温性差,高熔点的微晶石蜡目前使用更加广泛[19]。蜡类封护材料防腐蚀性和耐候性能比清漆类差,预期寿

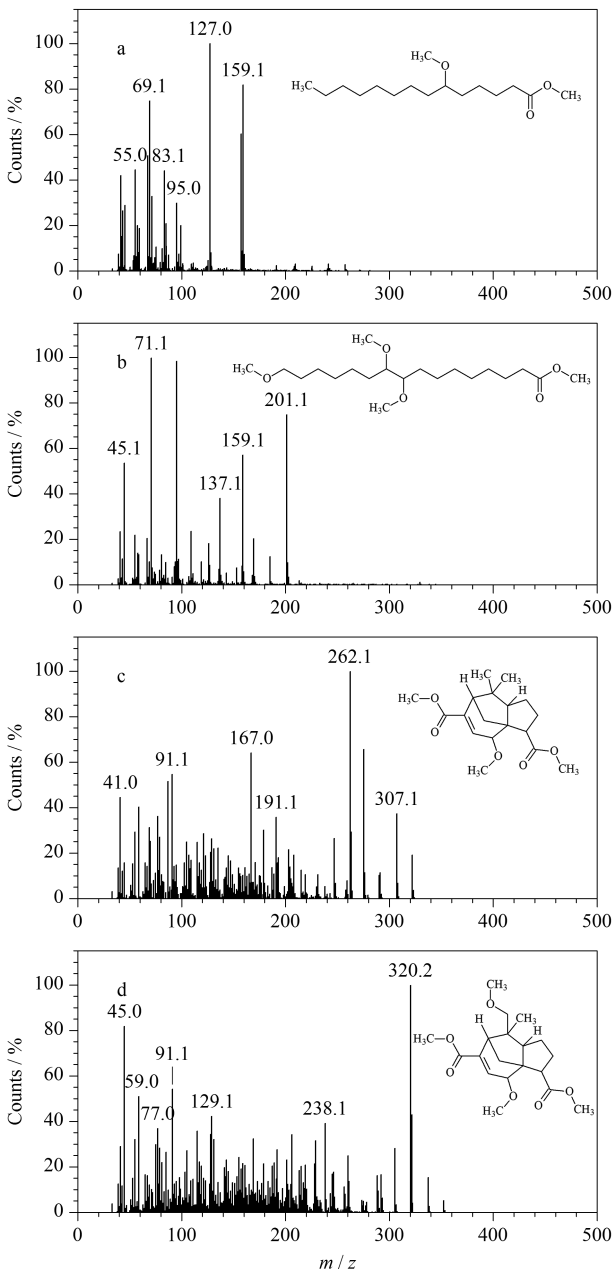


图 7 样品 TF-2 部分化合物的质谱图和化学结构式

Fig. 7 Mass spectra and chemical structures of compounds of sample TF-2

a. butolic acid, methyl ester, methyl ether; b. aleuritic acid, methyl ester, trimethyl ether; c. laccishellolic acid, dimethyl ester, methyl ether; d. shellolic acid, dimethyl ester, dimethyl ether.

表 2　样品 TF-2 的 THM-Py-GC/MS 分析结果

Table 2　Compounds identified in sample TF-2 obtained by THM-Py-GC/MS

Peak No.	t_R/min	Compound	Match score	Formula	RI-RI(lib)
1	4.48	toluene	88	C_7H_8	11
2	8.23	propane, 1,2,3-trimethoxy-	81	$C_6H_{14}O_3$	−8
3	8.34	5-hexenoic acid, methyl ester	88	$C_7H_{12}O_2$	−36
4	11.03	6-heptenoic acid, methyl ester	97	$C_8H_{14}O_2$	−37
5	13.47	3-octenoic acid, methyl ester, (*Z*)-	81	$C_9H_{16}O_2$	−10
6	20.20	longifolene	94	$C_{15}H_{24}$	9
7	21.11	octanedioic acid, dimethyl ester	96	$C_{10}H_{18}O_4$	9
8	21.39	dimethyl phthalate	96	$C_{10}H_{10}O_4$	2
9	23.14	nonanedioic acid, dimethyl ester	94	$C_{11}H_{20}O_4$	10
10	26.08	methyl myristoleate	92	$C_{15}H_{28}O_2$	25
11	26.38	methyl tetradecanoate	94	$C_{15}H_{30}O_2$	18
12	28.80	butolic acid, methyl ester, methyl ether	95	$C_{16}H_{32}O_3$	13
13	29.56	9-hexadecenoic acid, methyl ester, (*Z*)-	95	$C_{17}H_{32}O_2$	9
14	29.85	hexadecanoic acid, methyl ester	97	$C_{17}H_{34}O_2$	19
15	32.69	11-octadecenoic acid, methyl ester	82	$C_{19}H_{36}O_2$	29
16	32.84	laccishellolic acid, dimethyl ester, methyl ether	97	$C_{18}H_{26}O_5$	18
17	32.97	methyl stearate	95	$C_{19}H_{38}O_2$	23
18	34.85	shellolic acid, dimethyl ester, dimethyl ether	95	$C_{19}H_{28}O_6$	14
19	36.26	methyl dehydroabietate	94	$C_{21}H_{30}O_2$	3
20	36.85	aleuritic acid, methyl ester, trimethyl ether	95	$C_{20}H_{40}O_5$	5
21	37.78	tetradehydroabietic acid, 7-methoxy-, methyl ester	83	$C_{22}H_{30}O_3$	−26
22	44.44	1-methoxyoctacosane	96	$C_{29}H_{60}O$	28
23	46.52	methyl triacontyl ether	94	$C_{31}H_{64}O$	37
24	48.48	dotriacontyl methyl ether	93	$C_{33}H_{68}O$	37
25	50.52	methyl tetratriacontyl ether	84	$C_{35}H_{72}O$	41

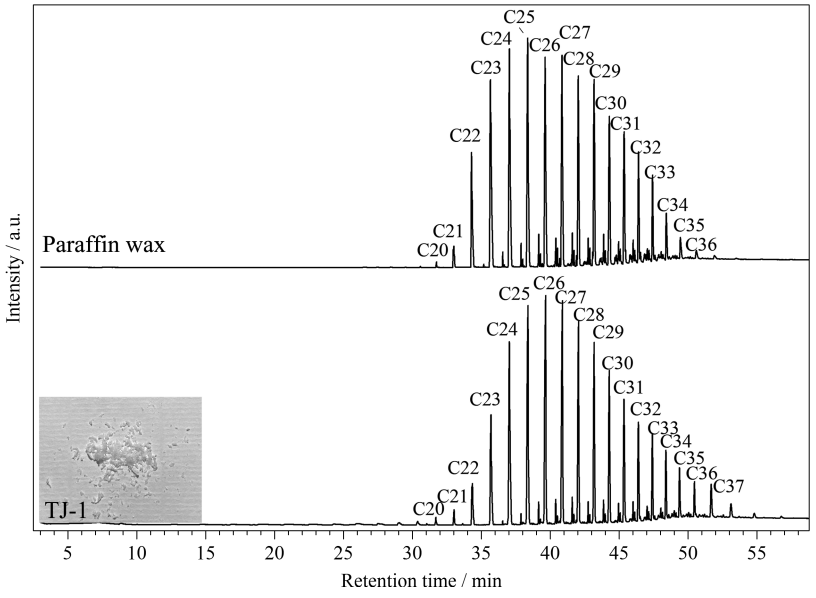


图 8　样品 TJ-1 封护材料和切片石蜡的 Py-GC/MS 总离子流图

Fig. 8　TICs of sample TJ-1 and paraffin wax using Py-GC/MS

Conditions are the same as in Fig. 5 (method 1).

命短[20]。因此,以石蜡作为封护材料的铁剑,需定期监测封护层的保护效果并适时进行养护。

2.2.3　铁剑 450 历史修复材料

铁剑 450 样品 GBTJ-1～6 的 Py-GC/MS 结果见图 9。GBTJ-1、GBTJ-2 主要裂解产物为双酚 A、苯酚、对异丙基酚、对烯丙基酚等,表明样品为双酚 A 型环氧胶黏剂。GBTJ-3、GBTJ-4 主要裂解产物为苯乙烯单体、二聚体和少量三聚体,其他热解产物包括 α-甲基苯乙烯、1,2-二苯基乙烷、1,2-二苯基丙烷、2,5-二苯基-1,5-己二烯也被识别为聚苯乙烯的

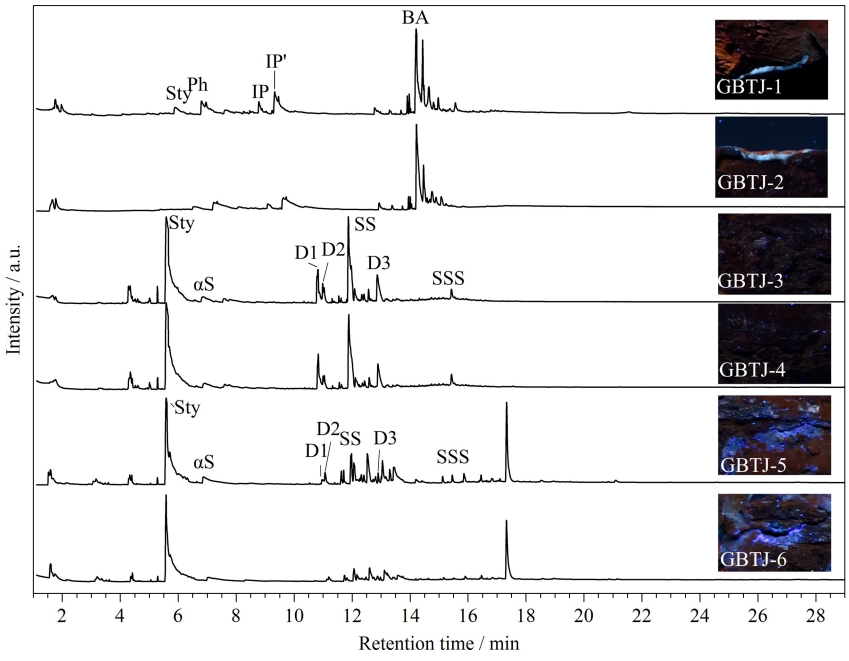


图 9 样品 GBTJ-1~6 的图像和总离子流图

Fig. 9 Detailed images and TICs of samples GBTJ-1–6

Conditions (method 2): The pyrolysis temperature was 600 ℃. GC column, Ultra ALLOY^{+}-5; helium at 1 mL/min. GC oven program: initial temperature 40 ℃, held for 2 min, 20 ℃/min to 320 ℃, held for 13 min. MS interface, 320 ℃, scan range, m/z 29–600.

Sty: styrene; Ph: phenol; IP: 4-isopropylphenol; IP′: 4-isopropenylphenol; BA: bisphenol A; αS: alpha-methylstyrene; D1: bibenzyl; D2: 1,2-diphenylpropane; SS: styrene dimer; D3: 2,5-diphenyl-1,5-hexadiene; SSS: styrene trimer.

典型热解产物,判断其为苯乙烯类材料[21]。UVL 图像表明,这些材料仅在剑柄附近的裂缝处发现,作为黏结剂使用。样品 GBTJ-5、GBTJ-6 的主要裂解产物为苯乙烯单体、苯乙烯二聚体和三聚体,表明该样品也是聚苯乙烯类材料。然而,它们的色谱峰形、应用部位和荧光颜色的差异暗示了两者之间的潜在差异。

样品 GBTJ-7、GBTJ-8 呈橙色荧光,样品 GBTJ-9、GBTJ-10 呈暗橙色荧光,热裂解分析结果(图 10)显示这 4 个样品均含有虫胶的特征裂解产物,确认为虫胶。此外,样品中同时检测出苯乙烯单体,进一步证实了苯乙烯类材料在铁剑表面广泛分布。根据

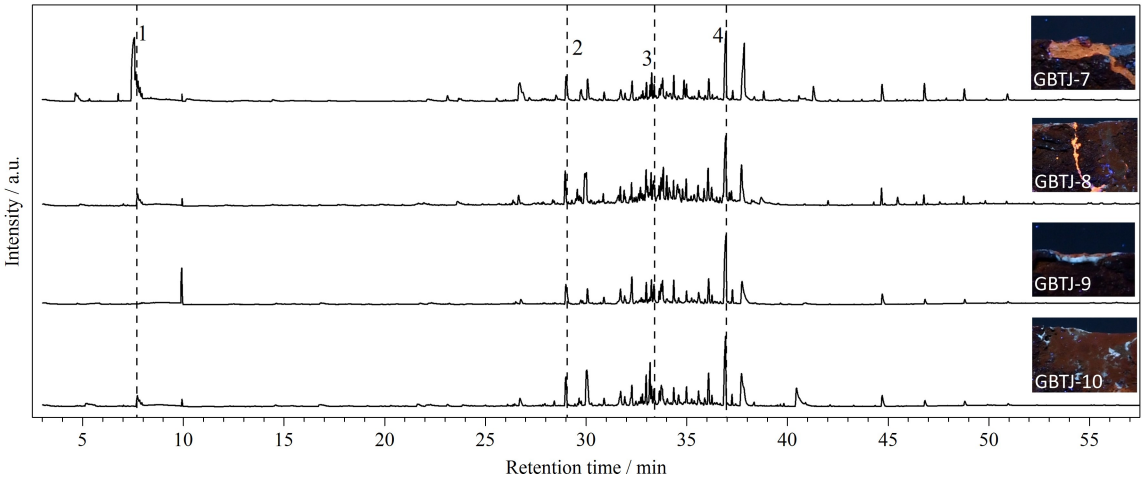


图 10 样品 GBTJ-7~10 的图像和总离子流图

Fig. 10 Detailed images and TICs of samples GBTJ-7–10

Conditions are the same as in Fig. 5 (method 1).

1. styrene; 2. butolic acid, methyl ester, methyl ether; 3. laccishellolic acid, dimethyl ester, methyl ether; 4. aleuritic acid, methyl ester, trimethyl ether.

UVL 图像显示的材料分布情况,虫胶分别用作黏结剂和调和颜料做旧,因虫胶中矿物颜料的含量不同,显示出不同的荧光颜色。

综合以上分析结果,该铁剑修复过程中采用了双酚 A 型环氧树脂类作为粘接补配材料,剑柄附近的裂隙使用苯乙烯类材料粘接或渗透加固。此外,虫胶被用于粘接和调和色粉随色作旧。聚苯乙烯类材料作为封护剂,在铁剑表面广泛存在。

分析结果反映了修复师在修复材料选择上的多样性,根据文物的具体需求,灵活地运用了传统天然材料与现代合成高分子材料。自上次修复以来,铁剑 450 的保存状况稳定,结构完整无损,未发现新的腐蚀迹象,粘接和加固部分均保持良好,验证了 20 世纪 70 年代铁质文物清洗、除锈、脱盐、粘接和封护等保护方法的科学性和有效性。当前的检测结果为文物档案提供了重要补充。该铁剑在做好预防性保护的情况下,暂无需进一步干预。

3　结论

文物保护工作要求修复后的文物应整体协调,修复区域不易通过肉眼观察快速识别。UVL 技术在调查铁质文物历史修复材料中展现了其优势,能有效揭示修复材料在文物表面的分布和保存状态。根据不同的发光颜色和强度初步判断修复材料异同,为取样策略的制定提供了重要依据,确保了样本的代表性,最大限度地减少了取样数量,减少了取样对文物的潜在损害。需要注意的是,材料的发光性质受到多种因素影响,如材料的种类和含量、老化降解情况、掺杂、多种材料的混合或叠压使用等都会影响其表面荧光性质。部分常用的保护修复材料如 Paraloid B72,在紫外光激发下几乎没有发光(或特别微弱),因此没有发光现象并不代表没有使用修复材料。制定取样策略时,应综合考虑在可见光下的文物目视和显微观察结果。

通过对样品进行 Py-GC/MS 分析,在 5 件铁质文物上检测出熟桐油、虫胶、石蜡、环氧树脂、聚苯乙烯等多种保护修复材料。点分析和成像技术的结合揭示了材料的成分及其空间分布,获取了文物历史修复过程中有关材料的使用信息,为文物档案提供了重要补充,并为文物修复材料效果评估、失效保护材料去除以及保护方案制订提供了科学依据。

致谢:衷心感谢中国国家博物馆马立治研究馆员与晏德付副研究馆员在本文撰写中的帮助!

参考文献:

[1] Zhao D D, Cheng Q, Guo H. China Cultural Heritage, 2020(4): 83
赵丹丹, 成倩, 郭宏. 中国文化遗产, 2020(4): 83

[2] Wang Z, Su B M, Yu Z R, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(2): 6
王卓, 苏伯民, 于宗仁, 等. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 6

[3] Zhao J L, Su B M, Yu Z R, et al. Sciences of Conservation and Archaeology, 2022, 34(3): 108
赵金丽, 苏伯民, 于宗仁, 等. 文物保护与考古科学, 2022, 34(3): 108

[4] Cavaleri T, Pelosi C, Caliri C, et al. J Cult Herit, 2024, 66: 142

[5] National Cultural Heritage Administration. Technical Manual for the Protection of Iron Cultural Relics in Museums. Beijing: Cultural Relics Press, 2011
国家文物局. 博物馆铁质文物保护技术手册. 北京: 文物出版社, 2011

[6] Shen D W, Ma L Z, Pan L, et al. Paint & Coating Industry, 2009, 39(1): 17
沈大娲, 马立治, 潘路, 等. 涂料工业, 2009, 39(1): 17

[7] Bonaduce I, Ribechini E, Modugno F, et al. Top Curr Chem, 2016, 374(1): 6

[8] Picollo M, Stols-Witlox M, Fuster-López L. UV-Vis Luminescence Imaging Techniques. Editorial Universitat Politècnica de València, 2019. [2024-02-07]. https://doi.org/10.4995/360.2019.110002

[9] Dyer J, Verri G, Cupitt J. Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence Modes: a User Manual. London: The British Museum, 2013

[10] Degano I, Modugno F, Bonaduce I, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 2018, 57(25): 7313

[11] Rial-Otero R, Galesio M, Capelo J-L, et al. Chromatographia, 2009, 70(3): 339

[12] Zhao D K. Cultural Relics, 1981(12): 6
赵德康. 文物, 1981(12): 6

[13] Tsakalof A K, Bairachtari K A, Chryssoulakis I D. J Sep Sci, 2006, 29(11): 1642

[14] He L, Nie M Q, Chiavari G. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(10): 5
和玲, 聂麦茜, Chiavari G. 西安交通大学学报, 2006, 40(10): 5

[15] Wang N, He L, Zhao X, et al. Microchem J, 2015, 123: 201

[16] Zuber B, Cersoy S, Herbin M, et al. Vib Spectrosc, 2021, 117: 103310

[17] [Song] Li J. YingZaoFaShi
[宋]李诫. 营造法式

[18] Sutherland K, del Río J C. J Chromatogr A, 2014, 1338(1): 149

[19] Molina M T, Cano E, Ramírez-Barat B. J Cult Herit, 2023, 62: 99

[20] Swartz N, Clare T L. J Amer Inst Conserv, 2015, 54(3): 181

[21] Fabbri D, RomboLù A G, Vassura I, et al. J Anal Appl Pyrol, 2020, 149: 104836