

使用 AIRsight 红外拉曼显微镜分析颜料劣化

丸山 花怜

特点描述

- ◆ AIRsight 可在不移动测定样品的情况下，获得同一位置的红外光谱和拉曼光谱。
- ◆ 同时使用红外和拉曼非常适合测定包含无机物和有机物的颜料。
- ◆ 仅需微量即可完成测定，因此适合测定具有历史价值的贵重样品。

简介

自公元前以外，颜料一直被广泛使用。历史建筑中常见的壁画和绘画使用大量由天然矿物质制作而成的无机颜料，而现代则广泛使用可大量供应的廉价有机合成颜料。在鉴定此类古代及现代的颜料时，需要测定无机物和有机物，因此同时使用红外和拉曼测定，测试结果可以互相补充。

AIRsight 红外拉曼显微镜是一款在红外显微镜内部加入拉曼组件的全新显微镜。设备外观如图 1 所示。红外拉曼显微镜可以在不移动样品的情况下，使用同一台仪器获得样品同一位置的红外光谱和拉曼光谱。此外，红外及拉曼测定均可以使用 AMsolution 软件控制，操作非常简单。

本文将介绍使用 AIRsight 测定古代中国所使用颜料的红外光谱和拉曼光谱，分析紫外线导致的劣化的示例。



图1 AIRsight™的外观

朱红色颜料的测定

由于具有历史价值的绘画和壁画所用的颜料极其贵重，因此需要使用极少量颜料进行分析。AIRsight 可在不移动样品的情况下，获得微小样品同一位置的红外光谱和拉曼光谱，因此无需多次采样，极少量样品即可完成测定。

测定的 2 件样品的外观如图 2 所示。用于木头基质的朱红颜料和中国古代使用的颜料颜色一样。测定条件如表 1 所示。

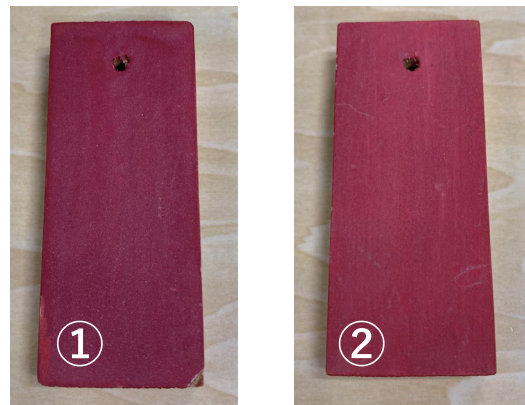


图2 朱红色颜料样品外观

表 1 测定条件

设备	: IRTracer™-100、AIRsight
红外光谱测定	
分辨率	: 8 cm ⁻¹
扫描次数	: 100
切趾函数	: SqrTriangle
检测器	: Type II 检测器
拉曼光谱测定	
扫描次数	: 100
曝光时间	: 1.0 sec
物镜	: 50 倍
激发波长	: 785 nm
检测器	: CCD

样品①的显微图像如图 3 所示。

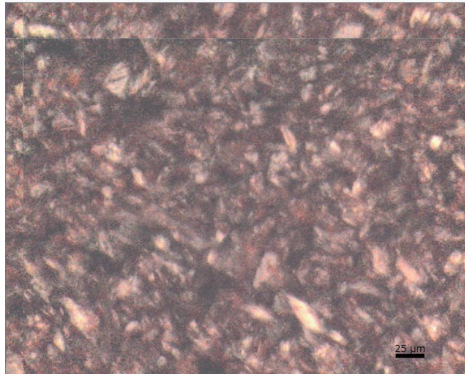


图3 样品①的显微图像

如图 3 所示，样品①的表面看起来不均匀，因此测定了多个不同部位的红外光谱和拉曼光谱，但并未发现不同部位的光谱存在差异。测定红外光谱和拉曼光谱如图 4 所示。

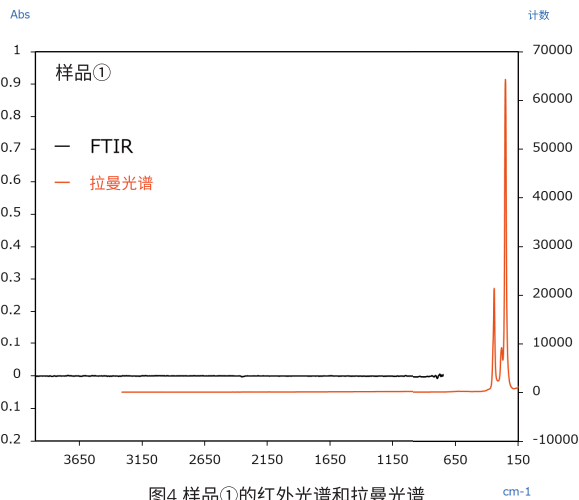


图4 样品①的红外光谱和拉曼光谱

根据拉曼光谱测定结果，在 370~185 cm^{-1} 附近发现来自 HgS 的谱峰。朱砂是一种含有 HgS 的颜料，在中国古代就有使用¹⁾。此外，红外光谱测定使用显微 ATR 法完成，但并未检测出谱峰，由此可知含有机物的可能性很低。由此推测主要组分仅由 HgS 构成。

样品②的显微图像如图 5 所示。

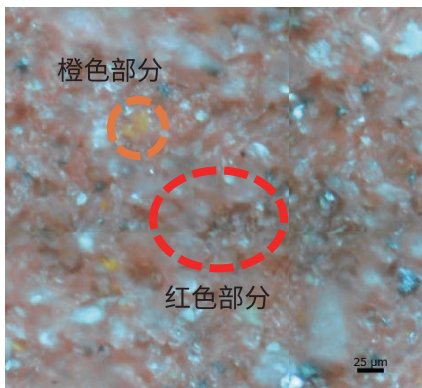


图5 样品②的显微图像

如图 5 所示，样品②的表现看起来不均匀，不同部位的颜色也不相同。

此时，测定了图 5 红色部分和橙色部分的红外光谱和拉曼光谱。由此得到的光谱如图 6 及图 7 所示。

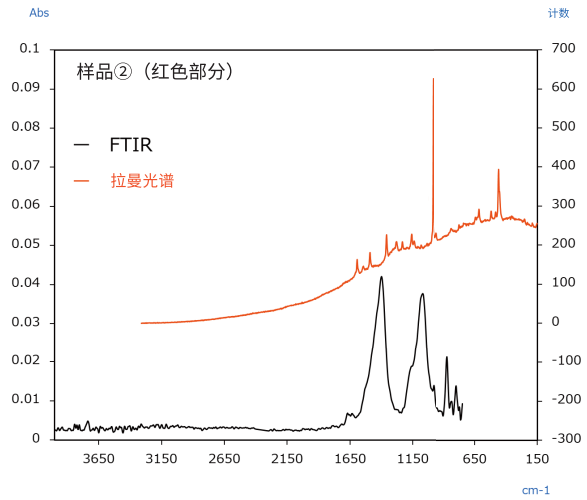


图6 样品②（红色部分）的红外光谱和拉曼光谱

根据拉曼光谱测定结果，在红色部分的 990 cm^{-1} 发现来自 BaSO_4 的尖锐谱峰。此外，根据红外光谱测定结果，在 1,400 cm^{-1} 附近发现来自 CaCO_3 的谱峰。而在 1,050 cm^{-1} 附近也发现来自 BaSO_4 的谱峰。这里检测出的 BaSO_4 、 CaCO_3 是为了提高着色性能或者改变色彩性能而添加²⁾。

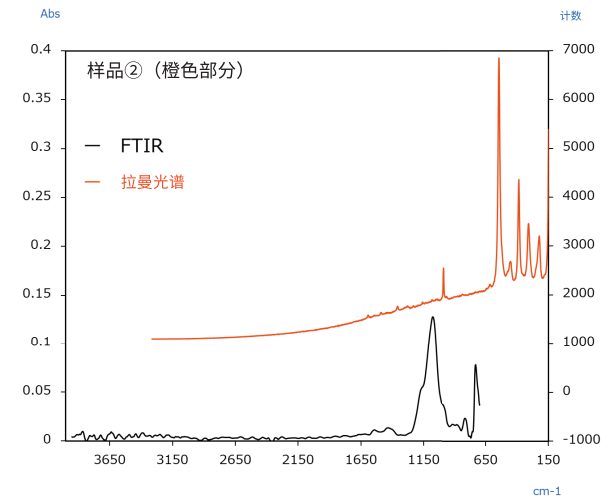


图7 样品②（橙色部分）的红外光谱和拉曼光谱

根据拉曼光谱测定结果，橙色部分的 620~150 cm^{-1} 附近发现来自 Pb_3O_4 的谱峰。 Pb_3O_4 与 HgS 同为中国古代用作朱砂的颜料。根据 FTIR 的结果，发现 BaSO_4 的谱峰，与红色部分相同。

利用拉曼光谱，还可以对 FTIR 难以检测的微量无机化合物进行定性。

■ 紫外线导致的颜料变化

图2所示的两种样品暴露于阳光下两年，评价了紫外线导致的颜料变化。暴晒后样品的外观如图8所示，测定结果如图9~11所示。



图8 暴晒实验后颜料的外观

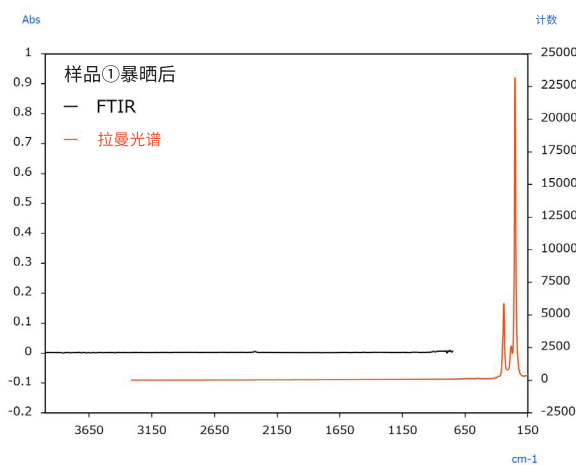


图9 样品①暴晒后的红外光谱和拉曼光谱

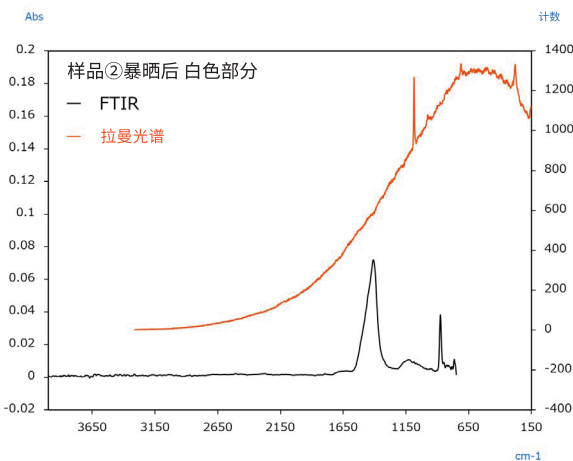


图10 样品②暴晒后（白色）的红外光谱和拉曼光谱

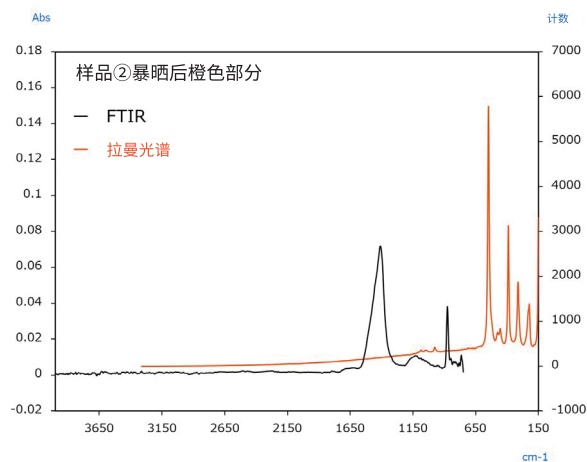


图11 样品②暴晒后（橙色）的红外光谱和拉曼光谱

样品①暴晒后的颜色有些许褪色，但是拉曼光谱与暴晒前相同，由此可知暴晒后仍存在 HgS 。暴晒后的红外光谱也没有变化，与暴晒前未发现组分存在差异。

样品②暴晒后的朱红色几乎褪色，白色部分和橙色部分明显。此外，有些地方可以看到露出基质木头。白色部分分别在拉曼光谱 $1,080 \text{ cm}^{-1}$ 和红外光谱 $1,400 \text{ cm}^{-1}$ 发现来自 CaCO_3 的谱峰。根据拉曼光谱结果，在橙色部分的 $620 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$ 附近发现来自 Pb_3O_4 的谱峰。此外，未发现暴晒前橙色部分出现的 BaSO_4 的谱峰，可以推测是紫外线劣化导致其消失。

可以推测与样品①相比，样品②中所用颜料更易褪色，含有更多外加颜料。由此可知，即使是相同颜色的颜料，组分不同，紫外线劣化导致的褪色程度和组分变化也有所不同。

■ 结论

本文使用 AIRsight 红外拉曼显微镜测定了朱红色颜料。使用 AIRsight，仅需采样一次，即可获得同一位置的红外光谱和拉曼光谱。仅需微量即可完成测定，因此适合测定具有历史价值的贵重样品。

< 参考文献 >

- 1) 鹤田荣一：画具讲座（第II讲）颜料的历史，色材,75(2022) 189
- 2) 铃木福二、田中宗男：颜料讲座（第II讲）无机颜料-I, 色材,55(1982) 413

AIRsight、IRTracer-100 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家/地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2022年11月

岛津应用云

