

便携式高光谱感应器在有机胶料无损分析中的应用初探

王 聪¹, Mara Camaiti², 铁付德^{1,3}, 赵西晨⁴, 曹颐戩^{5*}

1. 西北大学文化遗产学院文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710127

2. CNR-Institute of Geosciences and Earth Resources, Florence 50121, Italy

3. 中国国家博物馆, 北京 100006

4. 陕西省考古研究院, 陕西 西安 710054

5. 西北工业大学文化遗产研究院, 陕西 西安 710072

摘 要 文物和艺术品的无损分析是文化遗产科技保护的重点和难点。该研究使用了一种遥感领域的地物光谱仪——便携式全波段高光谱感应器 (Analytical Spectral Devices FieldSpec FR Pro 3) 分析文物中常用的有机胶料。这种高光谱感应器可以在 0.2 s 内获得一个 350~2 500 nm 全波段反射光谱, 其波段涵盖了可见光、近红外和短波红外三个区域。该研究选取蛋黄、兔皮胶、亚麻籽油三种中西方古代、现代常用的胶结物作为研究对象, 分别以单组分、与不同颜料的混合物两种形式来验证该设备无损分析的可靠性和实用性。首先按照传统绘画技法, 使用四种不同颜料与上述胶结物的组合制备彩绘样品。待样品完全干燥后, 使用探头直接接触法获取光谱信息, 并利用相关软件进行数据处理。实验发现, 由于物化本质不同, 这三种胶结物的反射光谱在波长 1 100~2 400 nm 范围内的特征信息差异最为显著。当胶料与无机颜料混合后, 这三种有机物的吸收峰位置相对于单组分出现了相同的三种变化: (1) 波长 1 507 nm 处的肩峰消失; (2) 波长约为 1 943~1 922 nm 处的宽峰偏移; (3) 位于波长 2 050 nm 处的原 N—H 伸展和弯曲合频峰向右移动了约 (20~2 070 nm)。值得注意的是, C—H 合频和倍频峰在单组分与混合物光谱中的位置保持一致。这一系列谱图变化规律使得从混合物中鉴别胶料具有了可能性。尽管在某些情况下, 和其他光谱分析技术类似, 混合后无机颜料和有机胶料吸收峰之间的相互干扰会影响胶料的鉴定, 但利用其一阶导数光谱能够协助各组分的准确表征。结果表明, 该高光谱感应器能够有效鉴别有机胶料; 这种快速、无损的分析方法不仅在实验室成分分析中具有可行性, 而且其便携的特点也适用于文物保护与修复现场的快速分析, 具有较好的实用性。

关键词 便携式高光谱感应器; 反射光谱; 文物保护; 有机胶料; 无损检测

中图分类号: K854.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2886-06

引 言

材料的鉴定是了解一件文物或艺术品化学、物理成分及保存状态的必要途径, 是文物修复者保护、修复的重要依据。一般来说, 文物的成分分析技术分为无损和微损两类。无损分析技术指的是无需采样、直接分析鉴定样品的技术手段, 所获得的初步信息能确定进一步微损分析的采样区域, 精确指导微损分析。根据文物保护少干预的原则, 需避免或减少样品的采集, 因此简便、高效的无损分析可以实现取样量的最小化和最有效化。无损分析技术的研究及革新是文物

保护领域的重点与难点。现阶段, 无损分析技术通常不能有效鉴别有机物, 也包括有机、无机混合型的彩绘文物。

反射光谱法, 由于其对颜色的高度选择性, 是一种成熟的艺术品成分分析技术。与其他光谱分析技术相比, 它不需要样品制备, 采样耗时少且成本相对较低。Bacci 等在 1995 年首次提出使用光纤反射光谱 (FORS) 分析艺术品成分信息^[1], 随后其他学者使用此法进行了文物材料分析研究^[2-3]。FORS 使用的仪器工作范围主要在紫外线和可见光区域 (250~1 100 nm), 一般用于无机颜料鉴定^[4], 而鉴定有机物则需联合其他分析技术^[5]。

使用了一种便携式高光谱感应器 (Analytical Spectral

收稿日期: 2020-09-11, 修订日期: 2021-01-18

基金项目: 国家重点研发项目 (2019YFC1520100), 西北大学科研启动基金项目资助

作者简介: 王 聪, 1989 年生, 西北大学文化遗产学院讲师 e-mail: congwang@nwu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: yijian.cao@nwpu.edu.cn

Devices FieldSpec FR Pro 3)进行文物成分的无损分析,它是遥感中最为常用的一种商业光谱分光光度计,主要用于提供光学传感器的机上校正^[6],在0.2 s内就能获得一个350~2 500 nm涵盖可见光区域、近红外区域和短波红外区域连续的、高质量的谱图。一般它通过两种方法获取光谱:一种直接接触被测物体表面,分析约为1.5 cm²的圆形区域;另一种使用自然光作为光源,分析区域取决于探测器和物体之间的距离。得到的谱图在可见光区域提供材料颜色的有效信息,而在近红外和短波红外区域反应分子内的不同电子和振动过程。由于能够同时识别无机和有机材料,应用范围几乎涵盖了遥感的各个研究方向^[7]。近年来,一些学者将这种技术推广到了文物保护领域。2011年,Camaiti等使用这种高光谱分析方法用于意大利佛罗伦萨地标建筑“新圣母玛丽亚教堂”正立面的大理石表面上,表征了石材表面碳酸盐成分到石膏的变化^[6]。Ricciardi, Maynez-Rojas等研究了该分析技术在绘画颜料鉴别上的应用,但所讨论光谱的波长范围都不超过1 700 nm^[8-9]。

为了更好地利用该技术分析艺术品成分,首先应建立一个常用材料单组分样品的全波段、标准原始反射光谱数据库。对于无机颜料,学者通常参考美国地质调查局编制的标准光谱数据库和意大利国家研究委员会 Istituto di Fisica Applicata Nello Carrara(IFAC)研究所编制的数据库。然而有关文物有机胶结物的研究还十分匮乏,全球范围内还没有类似数据库的存在。2014年Cosentino建立了一个200~900 nm范围内古代颜料和胶结物混合物的反射光谱数据库^[10]。但是,该数据库不能作为单组分物质的数据库,不仅因为其波长范围有限,而其所得谱图是混合物在羊皮纸和纸张上采集(支撑材料影响物质原始谱图)。另外,导数变换谱图也可以协助有机物的表征。经导数变换后,吸收峰可能会比原始谱图中振幅更大且重叠带的峰会变得易于分辨。但较高的导数阶数会增加光谱的噪声^[11]。2017年Dooley等研究了使用一阶导数光谱鉴别油画中的油和醇酸树脂^[12]。

我们使用高光谱感应器获得了350~2 500 nm全波段原始及其一阶导数谱图并分析了三种最常见有机胶结物(蛋黄,动物胶和亚麻籽油)。研究结果表明,这种便携式高光谱感应器可以有效识别有机胶结物,无论其作为单组分还是存在于多组分混合物中。

1 实验部分

1.1 单组分样品高光谱数据采集

Analytical Spectral Devices FieldSpec FR Pro 3 高光谱感应器可在0.2 s内获得包括可见光(VIS)、近红外(VNIR)和短波红外(SWIR)在内的全波段连续反射光谱。其中,VNIR和SWIR光谱区域的采样间隔分别为1.4和2 nm。该仪器自带的接触式探头(1.5 cm²的固定照明几何形状和点分析区域)用以提供光源。所有光谱的测量均采用手持探头直接接触样品表面完成,之后使用ASD的RS3和ViewSpec Pro 6.0软件进行数据解读。

由于特氟龙在350~2 500 nm光谱范围内没有吸收峰,

单组分样品光谱的采集都在特氟龙载物盒上进行。单组分样品为三种胶结物,即兔皮胶、蛋黄和亚麻籽油。胶结物的光谱采集方法如下:将配制好的浓度为10% W/W兔皮胶溶液转移至特氟龙载物盒上形成薄膜,待完全干燥后采集光谱;将蛋黄在培养皿中自然干燥,然后以薄层形式放置在特氟龙载物盒上进行光谱采集。而亚麻籽油样品是2010年制得后,于意大利佛罗伦萨国家研究委员会文物保护专业实验室干燥6年后在特氟龙载物盒上进行采集。试验中还获取了在世界范围内使用最为广泛的红、蓝、黄四种颜料样品(朱砂、石青、青金石、铁黄)的全波段反射光谱,光谱的采集方法和胶结物的方法相同。

1.2 混合物样品制备与高光谱数据采集

颜料和胶结物的混合物样品根据意大利传统木架画绘制方法在10 cm×10 cm的帆布表面绘制得到,使用的帆布采购于意大利佛罗伦萨。由于帆布表面已覆盖一层石膏和亚麻籽油的地仗层,因此先采集了帆布的原始光谱数据。将上述三种胶结物与四种颜料分别混合后,按照Cennino Cennini描述的比例与方法用刷子在帆布表面均匀地涂刷。对于蛋彩画样品,颜料和蛋黄的用量大致相同,并滴加少量去离子水。而当颜料和兔皮胶或亚麻籽油混合时,颜料的平均使用量约为胶结物用量的两倍。绘制完成后将所有样品放置于实验室环境中自然干燥。

1.3 光谱处理

光谱采集后使用该仪配备的ViewSpec Pro 6.0软件进行光谱收集和原始数据处理。原始光谱处理包括:光谱背景消除、求光谱平均值、求光谱的一阶导数等。为了减少误差,原始光谱是同一位置采集10次后得到的平均光谱。原始光谱的最重要参数是最大反射率/最大吸收率和拐点,即在一阶导数光谱中的最大值或最小值^[13-14]。

2 结果与讨论

2.1 单组分胶料鉴定

图1(a)是三种胶结物的全波段反射光谱。三种物质在波长1 100~2 400 nm之间的吸收峰差异最为显著[图1(b)]。由于蛋黄中除了白蛋白还含有约30%的脂质,因此其谱图同时具有蛋白质和脂质的特征。利用图1(b)中三个灰色区域(C—H键的合频和倍频峰区域,即1 150~1 250,1 650~1 800和2 250~2 400 nm)和四条虚线位置的光谱特征可以有效鉴别三种物质,同时这些特征也为其在混合物中的鉴定提供了理论依据。

如图1(b),含有脂质成分的蛋黄和亚麻籽油在1 100~2 400 nm波段范围的谱图较相似,尤其是在约1 200,1 700和2 300 nm附近都有吸收峰,但它们的峰强差异明显,吸收峰在蛋黄中比在油中更尖锐、更强。例如,蛋黄谱图中1 730 nm处CH₂伸展模式的一级倍频峰峰强明显强于亚麻籽油。相较这两种胶结物,蛋白质类的兔皮胶光谱中C—H的合频和倍频峰的位置与峰强差别更大。例如,CH₂伸展模式的二级倍频峰在蛋黄中位于1 210 nm处,在亚麻籽油中位于约1 203 nm,而在兔皮胶中则偏移至1 182 nm左右。

图 1(b)中四条虚线标记出了三种胶结物其他差别明显的特征吸收峰位置。在约 1 507 nm 处,可以观察到蛋黄和兔皮胶谱图中的 N—H 伸展模式的一级倍频峰,而在亚麻籽油谱图中则不存在。在约 2 050 nm 处,出现了这两种含蛋白质胶结物的另一个重要的特征信号,即 N—H 伸展和弯曲的合频峰。此外,在 2 177 nm 附近也观察到这两种胶结物的 C=O 伸展模式的一级倍频峰(酰胺 I + 酰胺 II)。在这两种蛋白质的谱图中,所有动物胶的吸收峰都强于蛋黄。在脂质胶结物亚麻籽油的谱图中,在约 2 132 nm 处出现了 C—O 伸展和 C—H 伸展的合频峰,且峰呈肩状。尽管在位于 1 950 nm 的虚线处这三种胶结物都有较强的吸收峰,但亚麻籽油的峰稍微偏左。另外,脂质中 C=O 伸展模式的二级倍频峰出现在 1 932 nm 处,而蛋白质中 O—H 伸展和弯曲的合频峰出现在约 1 945 nm 处。

当胶结物与颜料混合时,也可以利用上述鉴定单组分样品的特征吸收峰位置和峰强等特征,在明确定义的光谱范围内鉴别各类结物。然而,加入颜料后单组分物质的特征峰信号可能会发生偏移或强度改变,具体情况将在下节详细讨论。

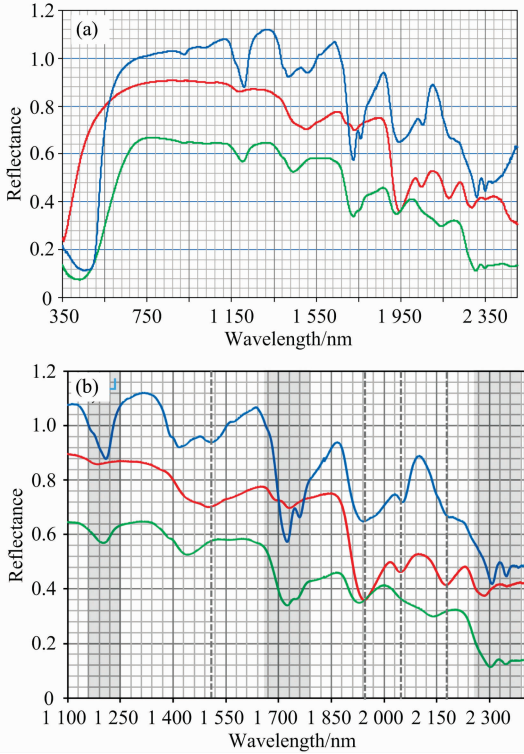


图 1 三种胶结物的全波段(350~2 500 nm, a)和(1 100~2 400 nm, b)反射光谱谱图
蓝色曲线为蛋黄;红色曲线为兔皮胶;绿色曲线为亚麻籽油
Fig. 1 The full band reflectance spectra (350~2 500 nm, a) and selected region spectra (1 100~2 400 nm, b) of three binders
Blue=egg yolk; red=rabbit glue; green=linseed oil

2.2 无机颜料与胶料混合物鉴定

由于朱砂在近红外-短波红外区域内没有吸收峰,更容易观察有机物在混合无机颜料后光谱的变化,因此首先分析

朱砂与胶结物混合物的光谱。图 2 是蛋黄与朱砂的混合物在波长 1 100~2 400 nm 范围内的反射光谱。蛋黄能够通过标准谱图比对识别出来,除了三处波峰的变化:(1)1 507 nm 附近的 N—H 伸展模式的一级倍频峰消失;(2)蛋黄单组分谱中原波长约 1 945 nm 的 O—H 伸展和弯曲的合频峰偏

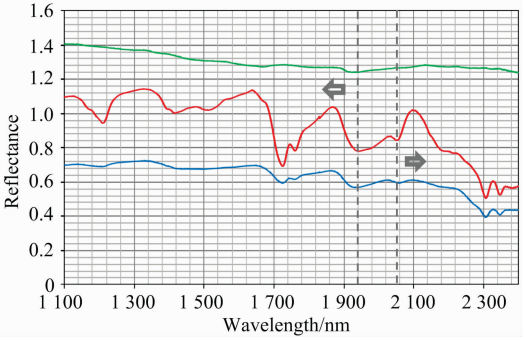


图 2 朱砂与蛋黄混合物的 1 100~2 400 nm 波段反射光谱谱图
蓝色曲线为混合物;红色色曲线为蛋黄;
绿色曲线为朱砂

Fig. 2 The reflectance spectra of egg yolk mixed with cinnabar in the range from 1 100~2 400 nm
Blue=egg yolk+cinnabar; red=egg yolk;
green=cinnabar

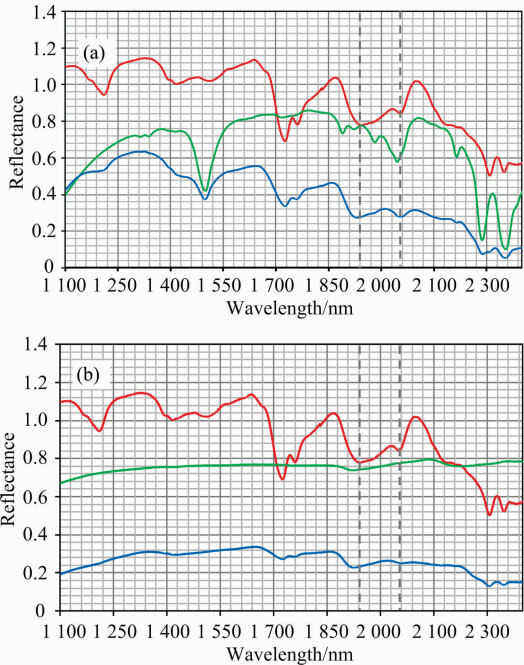


图 3 石膏(a)与青金石(b)蛋黄混合物的 1 100~2 400 nm 波段反射光谱谱图
蓝色曲线为混合物;红色曲线为蛋黄;
绿色曲线(a)为石膏,(b)为青金石

Fig. 3 The reflectance spectra of egg yolk mixed with azurite (a) and lapis lazuli (b) in the range from 1 100~2 400 nm
Blue=egg yolk+ azurite (a)/lapis lazuli (b);
red=egg yolk; green= azurite (a)/lapis lazuli (b)

移到约 1 922 nm 处,同时变宽;(3)原本在约 2 050 nm 处的 N—H 伸展和弯曲合频峰位置向右移动了 20 nm。事实上,当颜料在近红外-短波红外区域具有吸收峰时,混合物谱图中也出现了这三种变化,例如图 3 中蛋黄与两种蓝色颜料(石青和青金石)的混合物谱图。

当不同胶结物与同一颜料混合时(如图 4),只通过比对原始谱图就能够鉴别胶结物种类。然而,当颜料在近红外-短波红外的特征吸收峰与胶结物重叠时,仅通过几个特定位置分析胶结物种类就变得困难。如当分子内含有—OH 或者 H₂O 的颜料与有机物混合时,波长 1 450 和 1 945 nm 处的吸收峰则不能区分有机物。但 C—H 键的合频峰和倍频峰不受影响,因此它们的位置和峰强对于有机材料的分析更为重要。

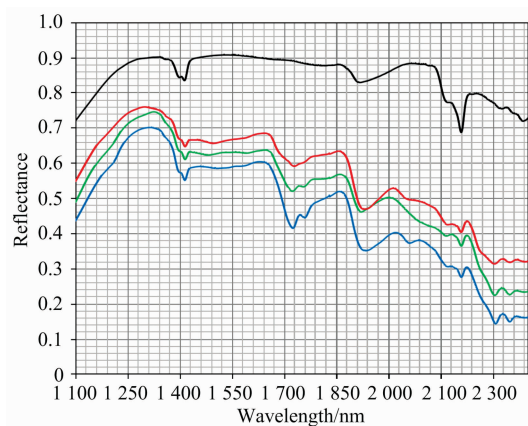


图 4 铁黄与三种胶结物的 1 100~2 400 nm 波段反射光谱谱图

蓝色曲线为蛋黄混合物;红色曲线为兔皮胶混合物;绿色曲线为亚麻籽油混合物;黑色曲线为铁黄

Fig. 4 The reflectance spectra of three binders mixed with yellow ochre in the range from 1 100~2 400 nm

Blue=egg yolk+yellow ochre; red=rabbit glue+yellow ochre; green=linseed oil+yellow ochre; black=yellow ochre

2.3 一阶导数光谱论证

除了原始反射光谱外一阶导数光谱也能够协助准确表征有机材料。从图 5(a)中可以看出,三种单组分有机物的特征峰在一阶导数光谱比原始光谱[图 1(b)]更加显著。如 1 150~1 250 nm 区域中[图 5(b)],兔皮胶在一阶导数谱图中 1 165 和 1 200 nm 处的拐点对应了原始谱图中位于约 1 182 nm 的弱吸收峰,蛋黄和亚麻籽油的拐点和波形差别变大;1 650~1 800 nm 区域中[图 5(c)],三者的波形、拐点位置、峰强比等差异增大。

图 6 是当三种胶结物分别与青金石[图 6(a)]和铁黄[图 6(b)]混合后的一阶导数光谱。显然,当胶结物中混入颜料时,原本单组分一阶导数光谱中的波形特征在混合物谱图中也可以清楚辨识。因此,一阶导数光谱也能够辅助有机胶料快速、无损地鉴定。

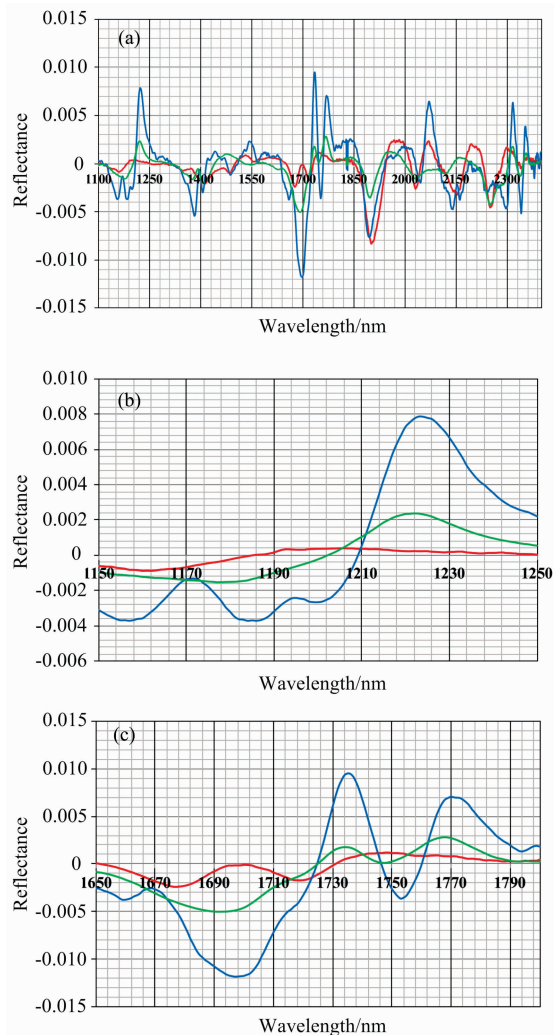


图 5 三种胶结物 1 100~2 400 nm(a), 1 150~1 250 nm(b) 和 1 650~1 800 nm(c) 波段反射光谱一阶导数谱图

蓝色曲线为蛋白质;红色曲线为兔皮胶;绿色曲线为亚麻籽油

Fig. 5 The first derivative spectra of three binders in the range from 1 100~2 400 nm (a), 1 150~1 250 nm (b) and 1 650~1 800 nm (c)

Blue=egg yolk; red=rabbit glue; green=linseed oil

3 结 论

实验初步证明了这种便携式高光谱感应器能够鉴别不同种类的有机胶结物,即蛋黄、兔皮胶和亚麻籽油,无论其作为单组分还是与颜料的混合物。这三种物质的反射光谱在近红外和短波红外区域内的特征信息最为显著。虽在某些情况下,胶结物和颜料吸收峰的重叠使鉴定变得困难,但利用其一阶导数光谱仍可以实现胶结物的准确表征。这种新的文物成分分析方法快速无损,而且其便携的特点也能够满足在文物、遗址现场的使用。

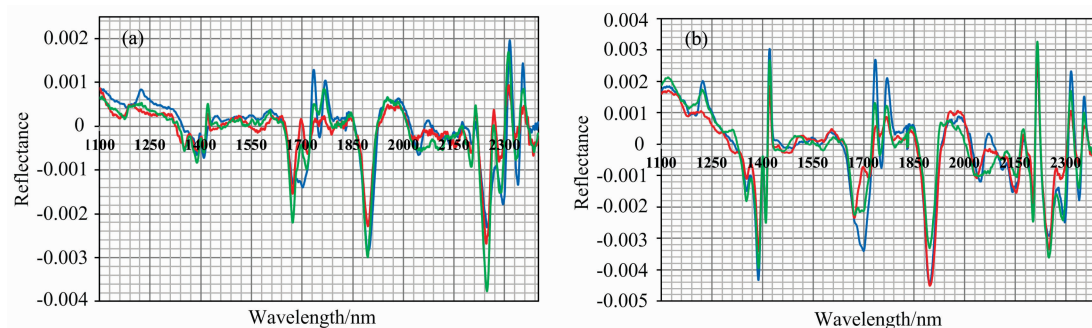


图 6 青金石(a)和铁黄(b)与三种胶结物混合后 1 100~2 400 nm 波段反射光谱一阶导数谱图
蓝色曲线代表兔皮胶+青金石/铁黄; 绿色曲线代表蛋黄+青金石/铁黄; 红色曲线代表亚麻籽油+青金石/铁黄

Fig. 6 The first derivative spectra of three binders mixed with lapis lazuli (a) and yellow ochre (b) in the range from 1 100~2 400 nm (a)

Blue= rabbit glue+lapis lazuli (a)/yellow ochre (b); green=egg yolk+lapis lazuli (a)/yellow ochre (b);
red=linseed oil+lapis lazuli (a)/yellow ochre (b)

References

- [1] Bacci M. Sensors and Actuators B, 1995, 29: 190.
- [2] Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, et al. Analytical Methods, 2013, 5: 4184.
- [3] Wang C, Salvatici T, Camaiti M, et al. EGU General Assembly, 2016, 18: 18255.
- [4] Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 91: 352.
- [5] ZHAO Xing, WANG Li-qin(赵 星, 王丽琴). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(1): 21.
- [6] Camaiti M, Vettori S, Benvenuti M, et al. Journal of Geophysics and Engineering, 2011, 8: S126.
- [7] Ramakrishnan D, Bharti R. Current Science, 2015, 108: 879.
- [8] Ricciardi P, Pallipurath A, Rose K. Analytical Methods, 2013, 5: 3819.
- [9] Maynez-Rojas M A, Casanova-González E, Ruvalcaba-Sil J L. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 178: 239.
- [10] Cosentino A. E-conservation Journal, 2014, 2: 53.
- [11] Aberásturi F, Jiménez A I, Jiménez F, et al. Journal of Chemical Education, 2001, 78: 793.
- [12] Dooley K A, Coddington J, Krueger J, et al. Analytical Methods, 2017, 9: 28.
- [13] Bacci M, Magrini D, Picollo M, et al. Journal of Cultural Heritage, 2009, 10: 275.
- [14] Smith K L, Steven M D, Colls J J. Remote Sensing of Environment, 2004, 92: 207.

Preliminary Study on the Non-Invasive Characterization of Organic Binding Media Employing a Portable Hyperspectral Sensor

WANG Cong¹, Mara Camaiti², TIE Fu-de^{1,3}, ZHAO Xi-chen⁴, CAO Yi-jian^{5*}

1. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710127, China

2. CNR-Institute of Geosciences and Earth Resources, Florence 50121, Italy

3. National Museum of China, Beijing 100006, China

4. Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi'an 710054, China

5. Institute of Culture and Heritage, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Abstract Non-invasive analysis of artworks is one of the essential requirements in heritage conservation. In this study, a spectroradiometer in the field of remote sensing—a portable, full range hyperspectral sensor—was used to characterize organic compounds commonly found in cultural relics. It can obtain a continuous reflection spectrum within 0.2 s in the range of 350~2 500 nm, which covers visible, near-infrared and short-wave infrared regions. In the study, the three most widely used binders (egg yolk, rabbit skin glue, and linseed oil) were analysed. Four different pigments were used to mix with them to prepare painting mock-ups. This technique's applicability and accuracy were verified by testing a single component and a mixture of binders with pigments. The most diagnostic information of the three binders mainly lies in the range from 1 100 to 2 400 nm. Once the binders were mixed with inorganic pigments, the original position of the peaks experienced three types of modifications: (1) the shoulder peak at about 1 507 nm disappeared; (2) the broad peak between 1 943~1 922 nm shifted; (3) the absorption peak of N—H stretching and bending combination band at 2 050 nm shifted to about 2 070 nm. It is worth noting that the absorption peaks of the C—H combination and overtone bands showed the same positions in the spectra of single component and mixtures. Although in some cases, the interference between the absorption peaks of inorganic pigments and organic compounds influence on the identification, the use of their first derivative transformation can ameliorate this situation. Results showed that the hyperspectral sensor could effectively identify organic binders. This fast and non-destructive technique is feasible not only in laboratory conditions, but its portability also allows for in-situ analyses in outdoor environments.

Keywords Portable hyperspectral sensor; Reflectance spectra; Heritage conservation; Organic binding media; Non-invasive analysis

(Received Sep. 11, 2020; accepted Jan. 18, 2021)

* Corresponding author