

光谱技术在文物绘画用胶结材料中的研究进展

陈冬梅, 司长代, 龙世佳

天水师范学院化学工程与技术学院, 甘肃 天水 741001

摘要 文物绘画胶结材料经常与颜料或染料以混合状态存在, 成分复杂, 在悠久的历史环境中, 胶结材料降解老化, 文物绘画层受到严重损害。绘画内容蕴含很高的艺术、历史和科学价值, 对古代的文化、风俗, 科学技术, 宗教信仰等研究具有重要意义。绘画胶结材料通常以多糖、脂肪酸或蛋白质为基础, 其精确分析对彩绘文物的鉴定与保存材料的选择至关重要, 同时也有助于确定合适的保护处理方法, 故胶结材料在老化过程中的化学变化及其物质组成的认识是文物保护界的关注热点。因文物具有不可再生性, 绘画胶结材料含量低, 样品允许微损或无损分析, 普通的分析方法在灵敏度上很难达到要求。光谱技术作为文物材料结构的分析工具之一, 满足了胶结材料无损或微损的分析要求, 克服了传统化学手段的分析缺陷, 在文化遗产保存和保护领域得到了广泛的应用。综述了红外光谱, 拉曼光谱, 紫外-可见和荧光光谱、核磁共振等光谱技术在文物绘画用胶结材料分析中的应用。红外光谱中, 其反射模式抗干扰强, 尤其是衰减全反射红外光谱图分辨率高; 同步辐射红外光谱检测面积小, 可对化合物精确定位、分离; 漫反射和亚衍射极限红外光谱可分别进行非侵入性表征和纳米微区成像。拉曼光谱对分子变化有特异性、敏感性, 选择性强, 是胶结材料的有效检测技术。荧光光谱除强的选择性外, 物理参数多, 获取被测分子信息多, 荧光寿命成像可区分胶结材料。核磁共振二维谱能分析复杂混合物, 溶胀态核磁共振技术抗干扰, 分析时间短, 样品不需预处理; 电子顺磁共振和边缘结构可研究环境对颜料和胶结材料的影响。光导纤维反射光谱可做原位无损分析, 中红外光纤反射光谱是分析胶结材料的理想方法, 该法与拉曼光谱法可信息互补, 区分复杂胶结材料。综述中光谱技术大多可和化学计量学结合, 更好地进行胶结材料的研究, 但不同的光谱技术受现阶段方法所限, 获取的样品信息不尽相同, 样品分析时可把多个光谱技术结合起来以发挥各自优势, 弥补自身的测试不足, 相互补充印证, 提高分析结果的准确性。另外对仪器联用技术做了简要介绍, 总结了目前胶结材料分析的难点, 对光谱技术的发展与应用前景做了展望。

关键词 光谱技术; 胶结材料; 无损检测

中图分类号: O657.3

文献标识码: R

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0961-06

引言

古代壁画、彩塑、彩绘陶器、古代建筑油饰彩画、古画等是我国古代人类遗留下来的珍贵文化遗产, 有着极高的历史、艺术和科学价值。传统绘画中, 各种类型的天然有机材料被用于调配颜料, 如植物胶、动物胶等经常和各种矿物颜料混合以提高颜料颗粒间的作用力, 加强颜料与绘画基体间的黏附力。在保存环境中, 绘画层长期受光照、温湿度、氧气、微生物等因素的影响, 胶结材料老化降解严重, 这类珍贵的文物急需科学分析与保护。目前胶结材料分析一般采用色谱法, 但色谱分析前处理过程复杂冗长, 胶结材料在处理

中易反应, 需样量大, 与其相比, 光谱技术快速、准确, 用样量少, 灵敏度高, 在彩绘胶结材料鉴别表征等问题上凸显了很大的优势和潜力, 引起了人们的极大兴趣^[1-2]。

1 红外光谱

红外光谱(IR)在文物研究中的应用主要有透射模式、反射(衰减全反射, 漫反射, 镜面反射)模式和漂移模式。傅里叶变换红外光谱(FTIR)对不同用途的天然有机材料的鉴定非常有用, 可研究蛋白质胶结材料的紫外老化过程^[3]。FTIR反射光谱可对颜料和胶结材料进行无损分析^[4], 克服了样品因尺寸问题所受限制, Rosi等^[5]利用IR反射光谱分析了高

收稿日期: 2019-01-29, 修订日期: 2019-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21761030)资助

作者简介: 陈冬梅, 女, 1980年生, 天水师范学院化学工程与技术学院讲师

e-mail: cdmei-812@163.com

分子树脂、干性油和蛋白质的混合物,成功地鉴别了 20 世纪绘画中不同的胶结材料。Smith 等^[6]采用 FTIR 光谱技术,制备了一种快速、安全的胶结材料分析用哑光涂料,该技术去除了胶结材料分析中的红外干扰。同步辐射红外光谱(SR-FTIR)是一种无损技术,检测面积最小 $5 \mu\text{m}^2$,在透射或反射模式下均可进行,小样品直接在表面测量,对化合物能精确定位和分离;在反射模式下可表征腐蚀和表面变化层,不需提取样品。Salvado 等^[7]采用 SR-FTIR 对颜料、胶结材料、青铜锈蚀物做了分析,证明 SR-FTIR 是表征非均匀性和复杂微观混合物的理想工具,已被用于研究和分析古代绘画颜料、胶结材料、反应化合物以及老化产物。衰减全反射(ATR)FTIR 技术,能获得高分辨率(约 $3\sim 4 \mu\text{m}$)图像,可研究颜料与胶结材料的相互作用^[8],Baij 等^[9]通过 ATR-FT-IR 跟踪了聚合物胶结材料溶胀和扩散过程,Lojewski 等^[10]应用 FTIR 对胶结材料进行了研究,提出油脂指数(GI)半定量分析胶结材料的方法,对 ATR、镜面反射显微镜和光声光谱三种测定 GI 的 FTIR 采样技术进行了评价。Rosi 等^[11]用显微 FTIR 反射光谱对架漆横截面中的颜料和胶结材料通过红外成像和多元化学作图进行了表征。光谱成像与化学分析相结合,可以有效地提取任一红外图像中的丰富信息,Mas^[12]等利用 μ -FTIR 光谱和多元曲线分辨交替最小二乘法对 中世纪涂料中的蛋白质进行筛选与定量分析。Vermeulen 等^[13]通过 μ -FTIR 光谱法测量胶结材料降解对颜料的影响,同时通过同步辐射 X 射线近边缘结构研究了胶结材料对硫化砷颜料降解产物 SO_4^{2-} 的影响。FTIR 结合主成分分析(PCA)法可对有机胶结材料进行分类和鉴定^[14],Miguel 等^[15]将 IR 与 PCA 和层次聚类分析(HCA)相结合对中世纪涂料中蛋白质胶结材料进行了表征。漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)是一种特殊 FTIR 取样技术,用样量约 $5\sim 10 \mu\text{g}$,随着现场分析技术的开发与应用,便携式 DRIFTS 在着色剂非侵入性表征中得到应用,并建立了完整详尽的数据库^[16],Steger 等^[17]利用便携式 DRIFTS 分析了玻璃画中的着色剂和油、树脂、蜡等胶结材料,Invernizzi 等^[18]采用便携式非接触式 FTIR 对蛋白质、脂类、多糖和树脂等 16 种胶结材料进行无损鉴别,建立了近红外,中红外反射光谱数据库,提出利用 Kramers-Kronig 算法将全反射光谱转化为吸光度谱的新方法。亚衍射极限红外分析(AFM-IR)技术使纳微米微区(低于 100nm)化学成像和红外光谱采集成为可能,Morsch 等^[19]通过 AFM-IR 研究了颜料中亚麻籽油的降解机理,为胶结材料降解监测开辟了新途径。然而,IR 光谱分析易受无机物的影响,目前对多种蛋白质形成的混合胶中单一蛋白胶尚无法表征。

2 拉曼光谱

激光拉曼光谱(LRS)和显微拉曼光谱(MRS)技术对分子变化具有特异性和敏感性,在分析中对样品无形状要求,是一种无损分析技术。共焦 MRS 可对小于 $5 \mu\text{m}\times 5 \mu\text{m}$ 的样品进行分析,选择性地鉴别涂料中的有机成分^[20],广泛应用于文物胶结材料的分析鉴定中。Nevin 等采用 LRS 和 MRS 在

蛋白质类胶结材料分析方面做了大量工作尝试^[21-22]。Wiesinger 等^[23]通过 MRS 对丙烯酸、醇酸树脂和无机颜料的相对浓度进行定量评估,Araya 等^[24]利用 MRS 法对古彩绘梁和墙画横截面样品进行表征,在底层中鉴定出动物蛋白质,杨璐等采用共聚焦 MRS 技术对我国文物彩绘常用蛋白质、多糖、脂肪酸和树脂类胶结材料进行了分析鉴别^[25-26],发展了国内拉曼技术在彩绘文物胶结材料中的应用研究。拉曼光谱数据的化学计量学评价也被公认为有机文物样品识别的有力工具,Romero-Pastor 等^[27]证明拉曼光谱与 PCA 结合鉴定胶结材料和颜料之间相互作用的有效性。Osticioli 等^[28]利用 LRS,PCA 法对自然和人工老化的蛋清、蛋黄、牛奶、酪蛋白,以及兔皮、牛骨、羊皮等进行分析,研究表明 LRS 可用于胶料老化、降解的分析评估,即使对与荧光和弱拉曼散射有关的问题样品,LRS 仍具有适用性。Navas 等^[29]通过对一阶导数拉曼光谱的 PCA,对颜料和蛋彩画模型样品进行了鉴别。表面增强拉曼散射(SERS)用于蛋彩画涂层中蛋白质和染料的相互作用^[30]研究,Oakley 等^[31]采用 SERS 和荧光显微镜识别了两幅 18 世纪油画中的胶结材料。隔离拉曼光谱技术不与样品接触,可现场测量,也可应用于壁画、易碎品和考古文物中。

拉曼光谱有高的空间分辨率和特异性,但易受荧光效应的干扰^[32]。

3 紫外-可见吸收光谱与荧光光谱

文物胶结材料在紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱区特征吸收带少,这方面的应用报道不多,早期有报道 UV-Vis 吸收光谱用于文物颜料及胶结材料的分析^[33]。荧光光谱分析灵敏度高,选择性强,在分析鉴定文物材料时,能提供较多的物理参数:如激发-发射光谱、荧光强度、量子产率、荧光寿命等,通过这些参数可获取被测分子的许多信息。荧光激发光谱能识别不同的荧光,荧光发射光谱可探测每个荧光团,故荧光光谱是染料、表面涂层及胶结材料的有效检测技术。Renede la rie 于 1982 年首次用荧光光谱对天然树脂和干性油、颜料和染料等材料进行了无创性表征^[34-35],Larson 等^[36]报道了各种天然树脂等有机胶结材料的发光光谱,讨论了荧光光谱在这些材料之间及材料与颜料之间几种混合物鉴定中的应用。Tena 等^[37]利用荧光激发发射光谱(FEES)分析橄榄油的氧化过程,Sandu 等^[38]通过荧光显微镜和显微荧光测定法识别了蛋白质胶结材料。同步荧光光谱灵敏度高,可选择性增强特定的峰,克服了固定波长 FEES 中分析复杂混合物的显著缺点(观测到的光谱可能是样品中大量荧光团的光谱之和),同步辐射荧光光谱结合 PCA 和 HCA 法已应用于绘画中常用胶结材料和清漆的识别^[39-40]。

荧光寿命成像和光谱学已经成为胶结材料的无损分析工具^[41],荧光寿命成像可分析强荧光无机颜料中胶结材料的发射寿命。除 FEES 外,荧光动态特性对复杂混合物中的蛋白质结构研究很有帮助^[42],激光诱导荧光(LIF)光谱技术可对蛋白质胶结材料进行无损分析^[42],因其无法激发蛋白质中的氨基酸,LIF 光谱用于分析蛋白质胶结材料的研究实例

较少。光谱分辨和时间分辨 LIF 以及总发射光谱,可研究绘画中常见的蛋白质胶结材料^[43],研究中在 248 nm(KrF 准分子)和 355 nm(Nd:YAG 三倍频)的脉冲激光激发下,对鸡蛋和动物胶中的蛋白质进行了光谱分辨分析,在 337 nm(N₂ 激光器)和 405 nm(N₂ 泵浦染料激光器)对鸡蛋和动物胶进行光谱分辨寿命测量和荧光寿命成像,用胶结材料的总发射光谱解释 LIF 光谱,另外,荧光寿命成像测量还可区分胶结材料。Romani 等^[44]简要总结了荧光技术在文物无机、有机材料非破坏性检测中的应用,分析了国外画架画的树脂漆层,用紫外线照射彩绘文物表面漆层后产生的强荧光会屏蔽画面层的荧光,去除清漆后,可直接观察颜料和胶结材料的荧光,这对恢复画面层的荧光图像非常有用。另外,LRS 与 LIF 和激光诱导击穿光谱(LIBS)技术的组合已应用于壁画中颜料和胶结材料的识别^[45]。

绘画用胶结材料经常以混合物形式存在,成分复杂,荧光光谱难以获得胶结材料的完整信息。

4 磁共振波谱

核磁共振(NMR)波谱用于古文物中有机物分析,如蛋黄成分测定^[46],群青颜料中胶结材料的光催化降解^[47],2D NMR 谱经两次傅里叶变换,平行在两个波谱维度上传播信号,提高 NMR 谱对复杂有机混合物的分析能力^[48]。Spyros 和 Anglos^[49]采用 1D 和 2D NMR 对油画胶结材料老化过程中的化学变化进行了研究,作者又将研究扩展到复杂介质上^[50],进行了蛋彩画中蛋白质、干性油和丙烯酸聚合物混合物等老化材料的溶剂萃取物的分析,为有机胶结材料和涂层的识别及变化过程的研究建立了新方法。Sfakianaki 等^[51]通过 NMR 法对蛋黄和混合胶结材料进行鉴定和半定量分析。通过老化蛋黄中胆固醇和脂质信号提出了一种分子标记,该标记用于估算油画水解、氧化情况,也适用于分析蛋黄和混合胶结材料。交叉极化/魔角旋转(CP/MAS-NMR)技术的出现,实现了对固体样品的分析,Cipriani 等^[52]通过¹H-NMR 谱研究了罂粟油、亚麻籽油、核桃油的交联过程,采用溶胀态 NMR 技术对绘画样品漆膜进行了表征,识别出样品中的干性油,这种技术可避免蜡、蛋黄等胶结材料的干扰,且分析时间短,需样量少,不需任何预处理。Catalano 等^[53]利用氘核磁共振对传统油画中亚麻籽油形成的游离脂肪酸与颜料反应生成的金属羧酸盐的动力学过程进行了研究。

顺磁共振技术可对文物胶结材料进行表征,如通过电子顺磁共振波谱(EPR)和 IR、反射光谱对颜料和胶结材料的研究^[54-55],利用 EPR 作为¹H-NMR 的辅助技术,结合质谱、扫描电镜等对铜颜料与树脂间形成的配合物进行分析^[56]。Monico 等^[57]采用 EPR 光谱和边缘结构研究了环境条件对颜料和胶结材料的影响。单边核磁共振便携,实时无损,在文物绘画用胶结材料中的研究也有报道,Udell 等^[58]采用单边核磁共振和气相色谱法,研究了传统油画中亚麻油与水混油涂料的理化差异,该研究扩展了核磁共振弛豫法在评价胶结材料性能方面的应用。目前,核磁共振因仪器设备所限,难以普及。

5 其他光谱方法

光导纤维反射光谱(FORS)是一种原位无损分析技术。FORS 的光谱区域从紫外可见到短波红外区,可获取色素颜色的信息,还可得到有关 C—H, O—H, N—H 等官能团的化学信息。该技术已应用于彩绘文物颜料和胶结材料的分析鉴定^[59-60],中红外(MIR)FORS 是分析胶结材料的理想方法,Ploeger 等^[61]采用 MIR-FORS 对彩绘玻璃幻灯盘上的胶、油和树脂进行了表征,研究结果和文献记载相同,作者为纠正镜面反射形成的扭曲光谱,用 Kramers-Kronig 方程校正了指纹区域。Pallipurath^[62]利用 FORS、FT-LRS 光谱结合 PCA 法对绘画用铅颜料及多糖和蛋白质胶结物进行了鉴定,两种光谱含有互补信息,可区分复杂的胶结材料。

X 射线荧光和微量分析法对壁画颜料和胶结材料的研究已有报道^[63]。

6 联用技术

为了获得更丰富全面的信息,光谱技术的联合应用,光谱与质谱、色谱、显微镜等技术的联用已大量用于胶结材料分析,如光谱,GC/MS 等多种方法对蛋白质、多糖、油脂、蜡和树脂等天然成膜物质的鉴别^[3],利用光谱和 GC/MS 技术对壁画颜料胶结物及醇酸树脂、干性油、达玛树脂和松节油等胶结材料的表征^[63-65]。Daher 等^[66]通过 SERS、FT-Raman 和 ATR Micro-IR 光谱技术对古颜料、胶结材料和清漆进行了识别和表征。Sefcu 等^[67]利用 SEM/EDS, MRS, GC/MS 多种方法分析了 14 世纪中欧油画中的油类胶结材料。Wei 等^[68]采用 FTIR, XRF 和 GC-MS 等多种分析手段发现山东青州汉代兵马俑胶结材料为动物胶,和秦兵马俑中的蛋清不同。Atrei 等^[69]利用 FORS, ESEM-EDX, ToF-SIMS 和 GC-MS 技术对绘画原始和重绘部分预备层和涂漆层中的胶结材料进行了鉴定。Sakr 等^[70]采用 SEM-EDX, FT-IR 和 MS 分析发现埃及 Samanod 教堂图标画中的胶结材料是动物胶。

7 结 论

光谱技术在胶结材料无损分析中的应用日益广泛,目前胶结材料分析的难点是绘画层中含量低,存在于绘画层多层结构中,分离困难,又大多是混合物。现阶段的光谱分析技术也有一定的局限性,光谱检测分析是由获取的光谱信息推测分子结构,进一步判测胶结材料的种类,因不同分析技术存在方法误差,且古代胶结材料大多数缺少标准图谱。故多种光谱技术相结合可提高研究结果的准确性,并相互印证。选择恰当的光谱分析技术和方法,可全面有效地获取文物材料组成、微观形态等各种信息,了解文物胶结材料的劣变过程。

随着高科技的发展,光谱分析仪器逐渐更新,多种技术联用与高精度、多功能光谱分析仪的应用将是未来文物胶结

材料剖析、研究的发展趋势, 便携式非侵入性仪器、自动化设备、光谱分析与光学成像技术结合并发展出的定性、定量、定位分析的光谱成像新技术在胶结材料的分析中将有广阔的应用前景。

References

- [1] Bitossi G, Giorgi R, Mauro M, et al. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005, 40(3): 187.
- [2] Spring M, Ricci C, Peggie DA, et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 392: 37.
- [3] Manzano E, Navas N, Checa-Moreno R, et al. *Talanta*, 2009, 77: 1724.
- [4] Bacci M, Fabbri M, Picollo M, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 446: 15.
- [5] Rosi F, Daveri A, Moretti P, et al. *Microchemical Journal*, 2016, 124: 898.
- [6] Smith G D, Newton K E, Altherr L. *Vibrational Spectroscopy*, 2015, 81: 46.
- [7] Salvado N, Buti S, Tobin M J, et al. *Anal. Chem.*, 2005, 77: 3444.
- [8] Balakhnina L A, Brandt N N, Kimberg Ya S, et al. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2011, 78: 183.
- [9] Baij L, Hermans J J, Keune K, et al. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7134.
- [10] Lojewski T, Bagniak J, Koodziej A, et al. *Applied Physics A*, 2011, 105: 753.
- [11] Rosi F, Federici A, Brunetti B G, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 399: 3133.
- [12] Mas S, Miguel C, Melo M J, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2014, 134: 148.
- [13] Vermeulen M, Janssens K, Sanyova J, et al. *Microchemical Journal*, 2018, 138: 82.
- [14] Sarmiento A, Pérez-Alonso M, Olivares M, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 399: 3601.
- [15] Miguel C, Lopes J A, Clarke M, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2012, 119: 32.
- [16] Manfredi M, Barberis E, Aceto M, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 181: 171.
- [17] Steger S, Stege H, Bretz S, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 195: 103.
- [18] Invernizzi C, Rovetta T, Licchelli M, et al. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2018, doi:10.1155/2018/7823248.
- [19] Morsch S, Van Driel B A, Van den Berg K J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(11): 10169.
- [20] Smith G D, Clark R J H. *Studies in Conservation*, 2001, 46(2): 92.
- [21] Nevin A, Osticioli I, Anglos D, et al. *Anal. Chem.*, 2007, 79: 6143.
- [22] Nevin A, Osticioli I, Anglos D, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 2008, 39: 993.
- [23] Wiesinger R, Pagnin L, Anghelone M, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 7401.
- [24] Araya C, Jaque J, Naranjo N, et al. *Spectroscopy Letters*, 2014, 47: 177.
- [25] YANG Lu, WANG Li-qin, HUANG Jian-hua, et al(杨璐, 王丽琴, 黄建华, 等). *Journal of Northwest University · Natural Science Edition(西北大学学报·自然科学版)*, 2011, 41(1): 63.
- [26] HUANG Jian-hua, YANG Lu, XIA Yin, et al(黄建华, 杨璐, 夏寅, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2014, 26(3): 1.
- [27] Romero-Pastor J, Cardell C, Manzano E, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42: 2137.
- [28] Osticioli I, Nevin A, Anglos D, et al. *Journal Raman Spectrosc.*, 2008, 39: 307.
- [29] Navas N, Romero-Pastor J, Manzano E, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 2010, 41: 1486.
- [30] Canamares M V, Sevilla P, Sanchez-Cortes S, et al. *Biopolymers*, 2006, 82: 405.
- [31] Oakley L H, Dinehart S A, Svoboda S A, et al. *Anal. Chem.*, 2011, 83: 3986.
- [32] LING Xue, WU Meng-lei, LIAO Yuan, et al(凌雪, 吴萌蕾, 廖原, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(6): 2026.
- [33] Bamberger E, Bordt F. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1889, 22: 628.
- [34] Rene de la Rie E. *Stud. Conserv(Part I)*, 1982, 27: 1.
- [35] Rene de la Rie E. *Stud. Conserv(Part II)*, 1982, 27: 65.
- [36] Larson L J, Shin K S K, Zink J I. *J. Am. Inst. Conserv.*, 1991, 30: 89.
- [37] Tena N, Aparicio R, García-González D L. *Food Research International*, 2012, 45: 103.
- [38] Sandu I C A, Roque A C A, Matteini P, et al. *Microscopy Research and Technique*, 2012, 75: 316.
- [39] Nevin A, Comelli D, Valentini G, et al. *Anal. Chem.*, 2009, 81: 1784.
- [40] Mannino M R, Orecchio S, Gennaro G. *Microchemical Journal*, 2013, 110: 407.
- [41] Comelli D, D'Andrea C, Valenini G, et al. *Applied Optics*, 2004, 43: 2175.
- [42] Nevin A, Anglos D. *Laser Chem.*, 2006, doi: 10.1155/2006/82823.
- [43] Nevin A, Comelli D, Valentini G, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 388: 1897.
- [44] Romani A, Clementi C, Miliani C, et al. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43: 837.
- [45] Martínez-Hernández A, Oujja M, Sanz M, et al. *Journal of Cultural Heritage*, 2018, 32: 1.
- [46] DENG Dong-yan, DENG Chi-peng, SONG Hong-jie, et al(邓冬艳, 邓翅鹏, 宋红杰, 等). *Experimental Technology and Management*

- (实验技术与管理), 2018, 35(10): 50.
- [47] Rene de la Rie E, Michelin A, Ngako M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 43.
- [48] Domenech-Carbo M T. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 621: 109.
- [49] Spyros A, Anglos D. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 4929.
- [50] Spyros A, Anglos D. *Applied Physics A*, 2006, 83: 705.
- [51] Sfakianaki S, Kouloumpi E, Anglos D, et al. *Magnetic Resonance of Chemistry*, 2015, 53: 22.
- [52] Cipriani G, Salvini A, Dei L, et al. *Journal of Cultural Heritage*, 2009, 10: 388.
- [53] Catalano J, Murphy A, Yao Y, et al. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2018, 89: 21.
- [54] Negut C-D, Bercu V, Dului O-G. *Journal of Cultural Heritage*, 2012, 13: 397.
- [55] Zoleo A, Nodari L, Rampazzo M, et al. *Archaeometry*, 2014, 56: 496.
- [56] Gunn M, Chottard G, Riviere E, et al. *Stud. Conserv.*, 2002, 47: 12.
- [57] Monico L, Janssens K, Cotte M, et al. *Microchemical Journal*, 2016, 124: 272.
- [58] Udell N A, Hodgkins R E, Berrie B H, et al. *Microchemical Journal*, 2017, 133: 31.
- [59] ZHAO Lin-yi, LI Yan-fei, FAN Yu-quan, et al(赵林毅, 李燕飞, 范宇权, 等). *Dunhuang Reserach(敦煌研究)*, 2016, (6): 69.
- [60] LI Guang-hua, CHEN Yao, MA Yue, et al(李广华, 陈 焱, 马 越, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2018, 30(6): 96.
- [61] Ploeger R, Scalarone D, Chiantore O. *Journal of Cultural Heritage*, 2010, 11: 35.
- [62] Pallipurath A, Skelton J, Ricciardi P, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(6): 866.
- [63] Hradil D, Hradilova J, Kocl E, et al. *Archaeometry*, 2013, 55: 691.
- [64] Corso G, Gelzo M, Chambery A, et al. *Journal of Separation Science*, 2012, 35: 2986.
- [65] Helwig K, Thibeault M E, Poulin J. *Studies in Conservation*, 2013, 58: 226.
- [66] Daher C, Drieu L, Bellot Gurlet L, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 2014, 45: 1207.
- [67] Sefcu R, Pitthard V, Chlumska S, et al. *Journal of Cultural Heritage*, 2017, 23: 77.
- [68] Wei S Y, Ma Q L, Schreiner M. *Journal of Archaeological Science*, 2012, 39: 1628.
- [69] Atrei A, Benetti F, Bracci S, et al. *Journal of Cultural Heritage*, 2014, 15: 80.
- [70] Sakr A A, Ghaly M F, Geight E S F, et al. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2016, 9: 347.

Research Progress of Spectral Technologies of Binding Media Used in Paintings

CHEN Dong-mei, SI Chang-dai, LONG Shi-jia

School of Chemical Engineering and Technology, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China

Abstract Binding media used in cultural relics was often mixed with pigments or dyes, and the composition was complex. In the long historical preservation environment, the binding media degraded and aged, and the painting layer was seriously damaged. Because of its high artistic, historical and scientific value, the painting contents were of great significance to the study of ancient culture, customs, science and technology, and religious beliefs. Binding medias were usually based on polysaccharides, fatty acids or proteins, and their precise analysis is essential for the identification and preservation of painted artifacts, and also helps to determine the appropriate conservation method. Therefore, The chemical change of binding medias in the aging process and the understanding of its material composition are the hotspots of the conservation community. Due to the non-renewability of cultural relics, the content of the binding media was low, the sample allows micro-loss or non-destructive analysis, and ordinary analytical methods are difficult to meet the sensitivity requirements. As one of the analytical tools for the material and structure of cultural relics, spectroscopy technologies meet the requirements of non-destructive or micro-damage analysis of binding media, overcome the analytical defects of traditional chemical means, and have been widely used in the field of preservation and conservation of cultural heritage. In this paper, the applications of IR, Raman spectroscopy, UV and fluorescence spectroscopy and NMR technology in the analysis of binding media for painting are reviewed. In the IR spectrum, the reflection mode has strong anti-interference, especially the ATR IR spectrum image has high resolution; the synchronous radiation IR spectrum detection area is very small, and the compound can be accurately positioned and separated; the diffuse reflection and the AFM IR spectrum can be performed, for non-invasive characterization and nano-domain imaging, respectively. Raman spectroscopy is specific, sensitive and selective for molecular changes and is an effective detection technique for binding medias. In addition to strong selectiv-

ity, fluorescence spectra have many physical parameters and many molecular information of sample is obtained. Fluorescence life-time imaging can distinguish binding medias. 2D NMR spectroscopy can analyze complex mixtures, and the swelled-state NMR technique is anti-interference, the time of analysis is short and the sample does not need to be pretreated. Electron paramagnetic resonance and edge structure can study the influence of environment on pigments and binding materials. The FORS can be used for in-situ non-destructive analysis, the mid-infrared FORS is an ideal method for analyzing binding medias, and this method is complementary to Raman spectroscopy and distinguishes complex binding medias. Most of the spectroscopy techniques described in this paper can be combined with chemometrics to better conduct binding medias. However, different spectroscopy techniques are limited by the current method, and the sample information obtained are not the same. When the samples are analyzed, multiple spectroscopy techniques can be combined to take advantage of each other, make up for their own testing challenges, complement each other and improve the accuracy of analysis results. In addition, the instrument combination technology is introduced briefly. Finally, the difficulties in the analysis of binding medias are summarized in this paper, and the development and application prospects of spectral technology are expected.

Keywords Spectral technology; Binding media; Non-destructive testing

(Received Jan. 29, 2019; accepted May 12, 2019)