

文物鉴别之神秘的颜料



前言

在最近几十年中，对于文物和绘画作品的无损研究及鉴定越来越多。为了尽可能地保护博物馆中的文物，在检测文物时候要求最小限度进行取样，因此，光谱测量是一种很理想的检测技术。颜料检测可用于鉴别不同时期文物，也可以用于赝品检测。本文对古代和现代的颜料，铜硅钙石， $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ （埃及蓝），锰酸钡（VI）硫酸盐化合物（锰蓝）进行了研究。包括定性的信息，如激发和发射光谱，定量信息（光致发光量子产率），发光峰位位于近红外区域。

方法和材料

激发和发射光谱采用 FLS980 荧光光谱仪进行测量，光谱仪配置了一个 450W 的氙灯，双光栅的激发和发射单色器，近红外检测器（滨松）。光致发光量子产率使用积分球完成测试。

结果和讨论

图 1 报道了这两种样品的激发和发射光谱。埃及蓝显示了与铜离子相关的两种不同的电子过渡态（ $^2\text{B}_{1g}$ - $^2\text{E}_g$ 和 $^2\text{B}_{1g}$ - $^2\text{A}_{1g}$ ），铜离子也是在铜硅钙石中唯一的发光物质。另一方面，锰蓝则看到配位场（LF）的过渡态（ ^2E - $^2\text{T}_2$ ，位于 800-900nm 之间）和 MnO_4^{2-} 配体-金属之间的电荷转移带（在 600 和 800nm 之间）。

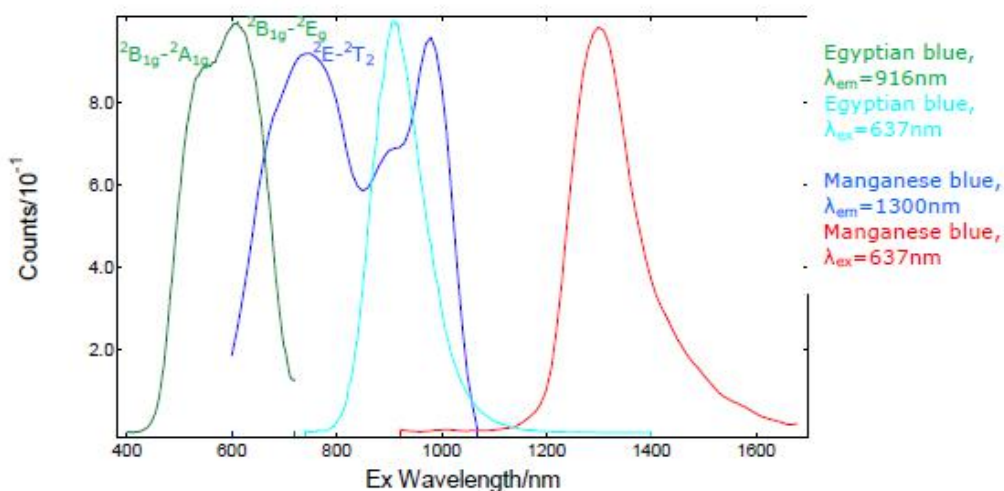


图 1 古代埃及蓝和现代锰蓝的激发和发射光谱图，每一个过渡态相应的能级也标注在图上。

埃及蓝和锰蓝的发射峰分别位于 920nm 和 1300nm 处，量子产率的数据也分别经过计算得到。锰蓝的量子产率只有 $\phi=0.5\%$ ⁶，这是因为低能级发生了荧光淬灭。相反埃及蓝在 800-1100nm 有非常强的近红外发光，其量子产率可以达到 $\phi=10.5\%$ ¹。

结论

古代埃及蓝和现代的锰蓝颜料可以通过研究其光物理性质，如激发和发射光谱，光致发光量子产率来进行定性和定量表征。荧光光谱仪无损检测特点也为文物检测提供最大程度的保护。

参考文献

1. Accorsi, G.; Verri, G.; Bolognesi, M.; Armaroli, N.; Clementi, C.; Miliani, C.; Romani, A. The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue). *Chem. Commun.* 2009, (23), 3392-3394.
2. (a) *Artist's Pigments – A Handbook of Their History and Characteristics*. Elisabeth West Fitzhugh editor: 1997; Vol. 3; (b) Berke, H. The invention of blue and purple pigments in ancient times. *Chem. Soc. Rev.* 2007, **36** (1), 15-30.
3. Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *Barium Manganate(IV) Sulfate*. Butterworth-Heinemann: Oxford (UK), 2008.
4. De Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Adv. Mater.* 1997, **9** (3), 230-236.
5. Chen, Z. L.; Schmalke, H. W.; Fox, T.; Blacque, O.; Berke, H. NH-functionalized tungsten complexes of 2-(dimethylphosphino)imidazole. *J. Organomet. Chem.* 2007, **692** (22), 4875-4885.
6. Accorsi, G.; Verri, G.; Acocella, A.; Zerbetto, F.; Lerario, G.; Gigli, G.; Saunders, D.; Billinge, R. Imaging, photophysical properties and DFT calculations of manganese blue (barium manganate(VI) sulphate) - a modern pigment. *Chem. Commun.* 2014, **50** (97), 15297-15300.

天美(中国)科学仪器有限公司

北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651

f 010-64060202

e techcomp@techcomp.cn

w www.techcomp.cn