

# 红外光谱在传统年画红蓝色料分析中的应用研究

闫玥儿<sup>1</sup>, 张宇<sup>2</sup>, 段炼<sup>3</sup>, 刘鹏<sup>1</sup>, 唐颐<sup>4</sup>

(1. 复旦大学图书馆中华古籍保护研究院, 上海 200433; 2. 上海市历史博物馆, 上海 200003;  
3. 上海社会科学院历史研究所, 上海 200235; 4. 复旦大学化学系, 上海 200433)

**摘要:** 年画是中国特有的民间艺术形式。本研究介绍了传统年画印制所用红蓝色料的发展历史, 选取 15 种中国古代与近现代常用红蓝色料进行红外光谱分析, 并归纳总结了标准样品的化学结构与红外谱图特征。在此基础上, 利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪对三幅清末民初时期的传统年画开展无损检测。结果显示三幅年画的红蓝色料均为合成颜料或染料, 包括酸性大红 G、酸性墨水蓝 G、普鲁士蓝等。本研究扩展了红外光谱在书画文物分析检测中的应用范围, 为传统年画色料的无损鉴定提供科学依据。

**关键词:** 红外光谱; 传统年画; 无损分析; 红蓝色料

**中图分类号:** K876 **文献标识码:** A

## 0 引言

年画在中国民间艺术形式中占据重要地位。每逢春节, 家家户户将年画贴在门窗或室内墙壁上, 具有驱灾辟邪、祈福迎祥的作用。民间年画的内容包罗万象, 取材于大众喜爱的事物或神话故事, 包含了世俗生活、历史故事、神话传说、吉祥喜庆、神像迷信、幽默讽世等题材<sup>[1]</sup>。早期的年画印制多选用传统国画颜料中的矿物颜料与植物染料, 如朱砂、赭石、石青、靛蓝等, 色彩靓丽。清朝开埠以后, 外国商品大量倾销中国, 洋货琳琅, 也同时影响了年画市场。德国禅臣洋行的“普蓝”“禅绿”等洋颜料开始在天津杨柳青、苏州桃花坞和上海小校场等年画作坊中出现<sup>[1]</sup>。清末民国时期, 西方合成颜料与染料被广泛应用于传统年画的印制过程中。

传统国画颜料中的矿物颜料属于无机颜料, 化学性质稳定, 色泽经久不褪。常见的传统矿物颜料中, 红色系有朱砂、铅丹、赭石等, 蓝色系有石青、青金石等。传统植物染料属于有机染料, 化学组成复杂且稳定性差。我国古代常用的红色植物染料有茜草、红花、苏木等。其中茜草是我国历史最悠久的红

色植物染料, 主要色素成分为蒽醌类衍生物, 包括茜素、茜紫素、胭脂红酸等<sup>[2]</sup>。我国古代蓝色植物染料主要有菘蓝、蓼蓝、木蓝、马蓝等, 主要色素成分为靛蓝。靛蓝是一种具有三千多年历史的还原型染料, 是中国古代最重要的蓝色染料<sup>[3]</sup>。靛蓝、茜素、茜紫素、胭脂红酸的化学结构式如图 1 所示。

清代中期之后, 西方的合成颜料与染料传入中国。其生产成本低, 使用方便, 从而逐渐代替了传统的矿物颜料和植物染料, 广泛使用在年画的创作和制作中。回顾有机合成染料的发展史, 1856 年 Perkin 制得了有机合成染料苯胺紫, 是人类历史上第一种化学合成染料。此后, 1868 年合成出了茜素, 1890 年合成了靛蓝, 1901 年发明了还原蓝, 20 世纪 30 年代产生了酞菁染料<sup>[4]</sup>。自 Perkin 发明合成染料后, 很快应用于色淀的制造, 有机合成颜料随之开始兴起。1895 年合成了第一个偶氮颜料对位红, 1899 年生产出了立索尔红, 1902 年合成了色淀红 C, 1905 年合成了甲苯胺红等。在酞菁染料出现之后, 1935 年制得了合成颜料酞菁蓝 B, 1939 年制得了酞菁绿 G。酞菁系列颜料各方面性能优良, 在颜料史上有重大意义<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2019-03-29; 修回日期: 2019-05-16

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805042), 文化和旅游部文化行业标准研究项目资助(WH/Y08-2018), 上海市科委扬帆计划资助(18YF1401400), 上海市哲学社会科学规划课题资助(2014BWY005)

作者简介: 闫玥儿(1987—), 女, 2016年毕业于复旦大学, 物理化学专业, 副研究员, 研究方向为纸质文物保护, E-mail: yueeryan@fudan.edu.cn

通信作者: 刘鹏, 博士后, E-mail: liupengfdu@fudan.edu.cn; 唐颐, 教授, E-mail: yitang@fudan.edu.cn

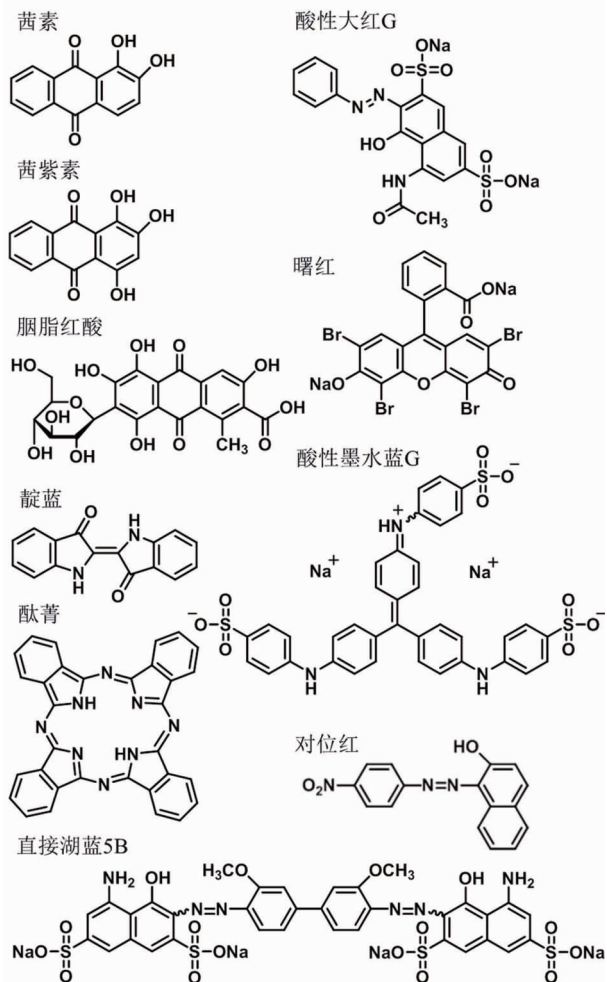


Fig. 1 Chemical structures of common red/blue pigments and dyes

在我国清朝晚期和民国时期的印刷作品与档案文献中,常使用红蓝墨水的主要成分酸性大红 G、曙红、直接湖蓝 5B、酸性墨水蓝 G 作为水溶性红色与蓝色染料。酸性大红 G 属于偶氮染料,曙红属于三芳甲烷染料,直接湖蓝 5B 属于偶氮染料,酸性墨水蓝 G 又名甲基蓝,属于三芳甲烷染料。四种染料的化学结构式如图 1 所示。晚清时期,中国尚没有自己的红蓝墨水制造业,但已经有美国、英国和日本生产的瓶装墨水在中国市场上销售。1913 年上海华昌恩记墨水厂最早推出国产红蓝墨水。1925 年上海民生工厂创立,从事现代墨水的研制和生产<sup>[6]</sup>。红蓝墨水的耐光性与耐水性较差,字迹颜色易褪色扩散。使用红蓝墨水书写或印刷的档案文献与字画艺术品,在传统修复、装裱过程中红蓝色印迹易发生洇化扩散,使纸质文物的原貌遭到破坏<sup>[7]</sup>。

目前,国内外关于纸质文物上颜料与染料的分析鉴别方法有傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱 (RS)、光纤反射光谱 (FORS)、X 射线荧光光谱 (XRF)、X 射线衍射 (XRD)、光学显微分析 (OM)、偏光显微分析 (PLM) 和扫描电镜 - 能谱 (SEM - EDS) 等。其中,FTIR 灵敏度高、检测时间短、采集信息丰富,是鉴别化合物种类与分析物质结构的有效方法。红外光谱仪配备衰减全反射 (ATR) 检测器,可以实现待测样品的原位无损检测。本研究首先利用 ATR - FTIR 检测了从古代到近现代的代表性红蓝色料,以得到红蓝色料标准样品的特征红外谱图。之后选取了三幅清末民初时期的传统年画开展 ATR - FTIR 检测,对年画中的红蓝色料进行分析研究。三幅年画分别为上海小校场的“新绘双珠凤采新后图”与“上海四马路洋场胜景图”,以及天津杨柳青的“接财神图”,收藏于上海市历史博物馆。从三幅年画所呈现的内容可以看出(图 2),不同地域的年画在表现手法、形式风格等方面都存在着明显差异。



图 2 上海市历史博物馆藏三幅年画照片  
Fig. 2 Photographs of three traditional folk paintings collected in Shanghai History Museum

天津杨柳青年画临近京城,深受宋元院画的影响,注重写实,描绘细腻,画面精细绚丽,颇具皇家气象。上海小校场年画以上海租界生活和洋场风俗为题材,并及时反映新闻事件,形成了独特的海派风格,成为中国传统年画史上的最后一个繁荣阶段<sup>[8]</sup>。

## 1 实验样品和方法

### 1.1 实验样品

硫化汞(99%),四氧化三铅(99%),三氧化二铁(99%),茜素(97%),靛蓝(97%),群青(颜料蓝29),普鲁士蓝(AR),对位红(98%),酞菁(93%),酸性大红G(90%),曙红(AR),酸性墨水蓝G(AR)购于阿拉丁试剂公司。直接湖蓝5B购于西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)试剂公司。石青粉和青金石粉购于苏州姜思序堂国画颜料有限公司。三幅年画“新绘双珠凤采新后图”(编号100-31#),“上海四马路洋场胜景图”(编号101-2#),“接财神图”(编号1519#)年代为清末民初,均为上海市历史博物馆藏品。

### 1.2 仪器

美国PerkinElmer公司Spectrum Two研究型红外光谱仪,配备金刚石ATR检测器。将样品水平放置于ATR检测器样品台上,且与ATR检测器上金刚石直接接触的部位为信号采集位置。扫描范围4 000~450 cm<sup>-1</sup>,扫描数32次,分辨率4 cm<sup>-1</sup>。日本Olympus公司SZ61TR体式显微镜,放大倍数

6.7~45倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常用红蓝色料的红外光谱分析

本研究选取了15种中国古代与近现代常用红蓝色料作为标准样品。样品的名称、类别、化学式与年代如表1所示,红外谱图如图3所示。其中,图3a为传统红色矿物颜料朱砂、铅丹、赭石的红外谱图。可以看出,朱砂(HgS)在4 000~450 cm<sup>-1</sup>范围内没有明显吸收峰;铅丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)在490 cm<sup>-1</sup>出现一个肩峰;赭石(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的吸收峰出现在511 cm<sup>-1</sup>处。总体而言,三种无机矿物颜料的红外吸收峰很少,且出现在低波数500 cm<sup>-1</sup>附近。传统蓝色矿物颜料石青、青金石与西方合成颜料群青、普鲁士蓝的红外谱图如图3b所示。石青[2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>]的三个主要吸收峰1 395 cm<sup>-1</sup>、813 cm<sup>-1</sup>、740 cm<sup>-1</sup>对应于CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的振动吸收。青金石(Na,Ca)<sub>8</sub>[(S,Cl,SO<sub>4</sub>,OH)<sub>2</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)]由天然方钠石族矿物加工而成。群青(Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>S<sub>3</sub>O<sub>24</sub>)是西方合成的人造青金石,最早产生于1830年左右。青金石与群青的化学组成和结构相似,二者在红外谱图上最强的吸收峰均出现在965 cm<sup>-1</sup>;由于合成群青的纯度更高,故群青的红外谱图杂质峰较少。普鲁士蓝(Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>)是一种合成颜料,18世纪后叶在西方大量生产,广泛用于油画创作。普鲁士蓝的主要红外吸收峰2 070 cm<sup>-1</sup>、603 cm<sup>-1</sup>、490 cm<sup>-1</sup>对应于Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>的特征吸收谱带,且最强峰2 070 cm<sup>-1</sup>为C≡N的特征吸收峰。

表1 常用红蓝色料的化学式与年代

Table 1 Chemical formulas and occurrence periods of common red/blue pigments and dyes

类别	名称	色系	化学式	年代
矿物颜料	朱砂	红	HgS	
	铅丹	红	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
	赭石	红	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	古代
	石青	蓝	2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	
	青金石	蓝	(Na,Ca) <sub>8</sub> [(S,Cl,SO <sub>4</sub> ,OH) <sub>2</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )]	
植物染料	茜素	红	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	古代
	靛蓝	蓝	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
合成颜料	群青	蓝	Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> S <sub>3</sub> O <sub>24</sub>	约1830年
	普鲁士蓝	蓝	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	约1720年
	对位红	红	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	1895年
合成染料	酸性大红G	红	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	
	曙红	红	C <sub>20</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	直接湖蓝5B	蓝	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> S <sub>4</sub> Na <sub>4</sub>	19世纪末
	酸性墨水蓝G	蓝	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	
	酞菁	蓝	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub>	约1930年

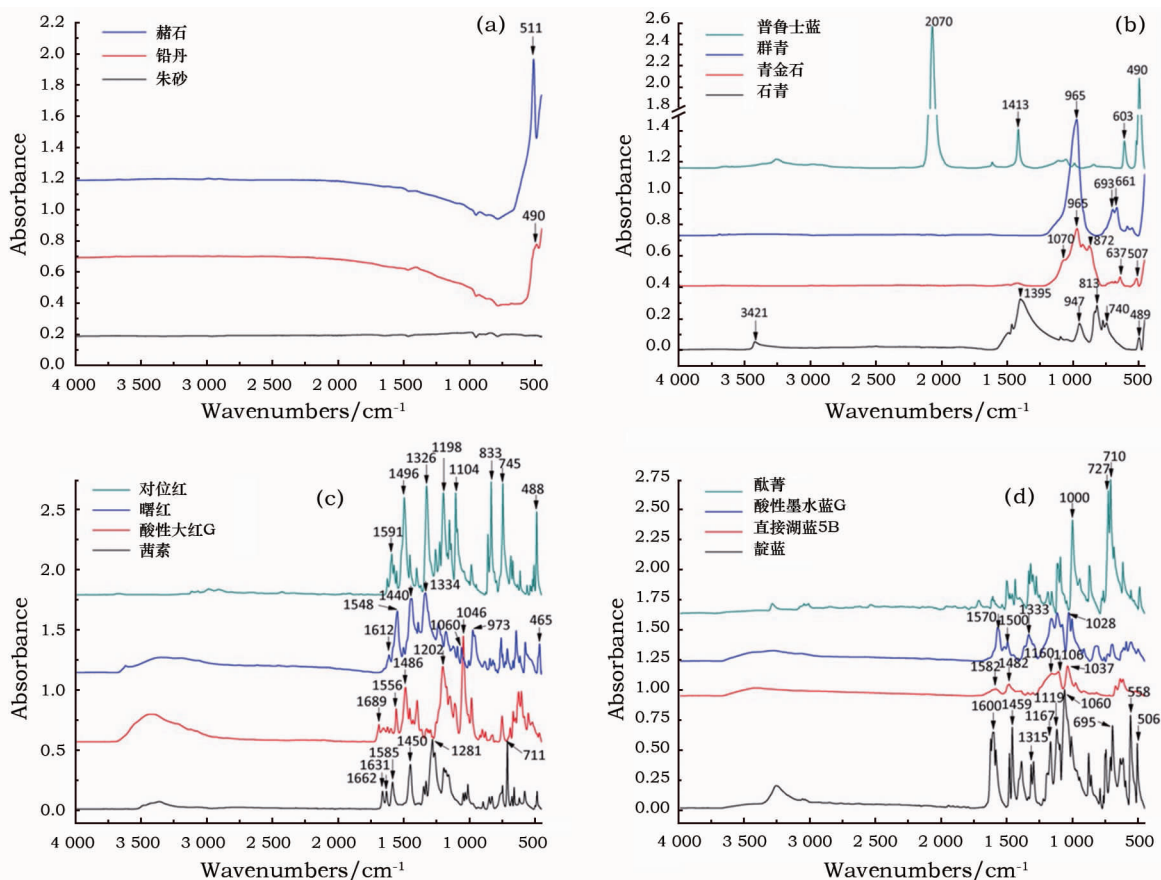


图 3 常用红蓝色料的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of common red/blue pigments and dyes

相比于无机颜料,有机颜料与染料的红外吸收峰很多,且集中出现在  $1700 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$  之间(图 3c~3d)。传统红色植物染料茜素( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ )的红外谱图中, $1662 \text{ cm}^{-1}$ 与 $1631 \text{ cm}^{-1}$ 的双峰对应于苯醌结构的振动吸收, $1585 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动吸收, $1450 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1281 \text{ cm}^{-1}$ 分别对应苯酚结构中  $\text{C}=\text{C}$  与  $\text{C}-\text{O}$  振动, $711 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  振动。有机合成染料酸性大红 G 为水溶性偶氮染料,其红外谱图中  $1689 \text{ cm}^{-1}$ 为酰胺结构中  $\text{C}=\text{O}$  振动, $1556 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动, $1486 \text{ cm}^{-1}$ 为芳香偶氮结构中  $\text{N}=\text{N}$  伸缩振动, $1202 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1046 \text{ cm}^{-1}$ 为磺酸盐结构的振动吸收, $770 \sim 690 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  振动。曙红为水溶性三芳甲烷染料,其中  $1612 \text{ cm}^{-1}$ 为羧酸盐结构的振动吸收, $1548 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动, $1440 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1334 \text{ cm}^{-1}$ 为溴代苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动, $1060 \text{ cm}^{-1}$ 为间位取代溴苯的特征吸收, $973 \text{ cm}^{-1}$ 为  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  醚键的伸缩振动, $465 \text{ cm}^{-1}$ 为溴苯结构的  $\text{C}-\text{Br}$  伸缩振动, $770 \sim 690 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  振

动。对位红是第一个人工合成的偶氮染料,其中  $1591 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动, $1496 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1104 \text{ cm}^{-1}$ 分别为芳香偶氮结构中的  $\text{N}=\text{N}$  和  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动, $1326 \text{ cm}^{-1}$ 与 $833 \text{ cm}^{-1}$ 分别为硝基苯结构中的  $\text{NO}_2$  对称伸缩振动与  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动, $1198 \text{ cm}^{-1}$ 为苯酚结构  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动, $745 \text{ cm}^{-1}$ 对应于苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  振动, $488 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动。靛蓝是中国古代最重要的蓝色染料,其红外谱图中  $1622 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1600 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭酮结构中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动, $1583 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动, $1480 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1459 \text{ cm}^{-1}$ 为取代苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动, $1315 \text{ cm}^{-1}$ 与 $1297 \text{ cm}^{-1}$ 为  $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$  结构的特征谱带, $1167$ 、 $1119$ 、 $1060 \text{ cm}^{-1}$ 为仲胺的  $\text{C}-\text{N}$  伸缩, $695 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  振动, $558 \text{ cm}^{-1}$ 与 $506 \text{ cm}^{-1}$ 分别为烯烃与芳烃的骨架振动。直接湖蓝 5B 属于偶氮染料,其中  $1582 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动, $1482 \text{ cm}^{-1}$ 为芳香偶氮结构中  $\text{N}=\text{N}$  伸缩振动, $1160 \text{ cm}^{-1}$ 为磺酸盐结构的振动吸收, $1106 \text{ cm}^{-1}$ 与 $1037 \text{ cm}^{-1}$ 对应  $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$  中醚键的特征峰。酸性墨水蓝 G 属于三芳甲烷染料, $1570 \text{ cm}^{-1}$ 为共轭

苯环的 C = C 振动,  $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  为亚胺的 C = N 伸缩,  $1\ 333\ \text{cm}^{-1}$  对应于 Ar - NH - Ar 结构中的 C - N 振动,  $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$  为磺酸盐结构的振动吸收。酞菁染料的出现时间最晚, 具有高度对称的化学结构。主要特征峰出现在  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  与  $710\ \text{cm}^{-1}$ , 对应于胺和亚胺的振动吸收。

归纳总结有机颜料与染料的红外光谱, 在  $1\ 690 \sim 1\ 610\ \text{cm}^{-1}$  之间为 C = O 振动吸收,  $1\ 590 \sim 1\ 540\ \text{cm}^{-1}$  之间为共轭苯环 C = C 振动吸收,  $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$  附近为烯烃 C = C 振动,  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  附近为苯酚 C - O 振动,  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  附近为醚键振动,  $770 \sim 690\ \text{cm}^{-1}$  之间为 C - H 振动吸收,  $500\ \text{cm}^{-1}$  附近为苯环骨架振动。偶氮类染料或颜料, N = N 伸缩振动出现在  $1\ 490\ \text{cm}^{-1}$  附近。含有磺酸根的水溶性染料, 在  $1\ 200 \sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$  之间有红外吸收。

## 2.2 传统年画红蓝色料的红外光谱分析

上海市历史博物馆藏“新绘双珠凤采新后图”(编号 100 - 31#), “上海四马路洋场胜景图”(编号

101 - 2#), “接财神图”(编号 1519#) 三幅年画的红外谱图如图 4 所示。ATR - FTIR 检测点为年画中的红色、蓝色、空白无色位置。可以看到, 三幅年画的红外谱图具有相近的特征峰位置与强度, 均表现为纸张纤维素的特征红外吸收。具体来说,  $3\ 332\ \text{cm}^{-1}$  波数的宽峰对应于纤维素氢键缔合羟基的 O - H 伸缩振动。  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  为纤维素结晶水羟基的 O - H 弯曲振动。纤维素的 C - H 振动有多处明显吸收, 其中  $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$  为 C - H 伸缩振动,  $1\ 368\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 203\ \text{cm}^{-1}$  为 CH 结构的 C - H 弯曲振动,  $1\ 427\ \text{cm}^{-1}$  与  $1\ 315\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{CH}_2$  结构的 C - H 弯曲与摇摆振动。  $1\ 103\ \text{cm}^{-1}$  为面内环 C - O - C 伸缩振动。  $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$  和  $898\ \text{cm}^{-1}$  对应于  $\beta$  - 1, 4 - 糖苷键的 C - O - C 伸缩振动。  $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 028\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  对应于 CH - OH 与  $\text{CH}_2$  - OH 结构的 C - O 伸缩振动。  $661\ \text{cm}^{-1}$  对应于羟基的 O - H 面外弯曲振动。  $1\ 735\ \text{cm}^{-1}$  为氧化纤维素的 C = O 振动, 年画 101 - 2# 在空白位置出现了  $1\ 735\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰, 说明纸张开始老化降解。

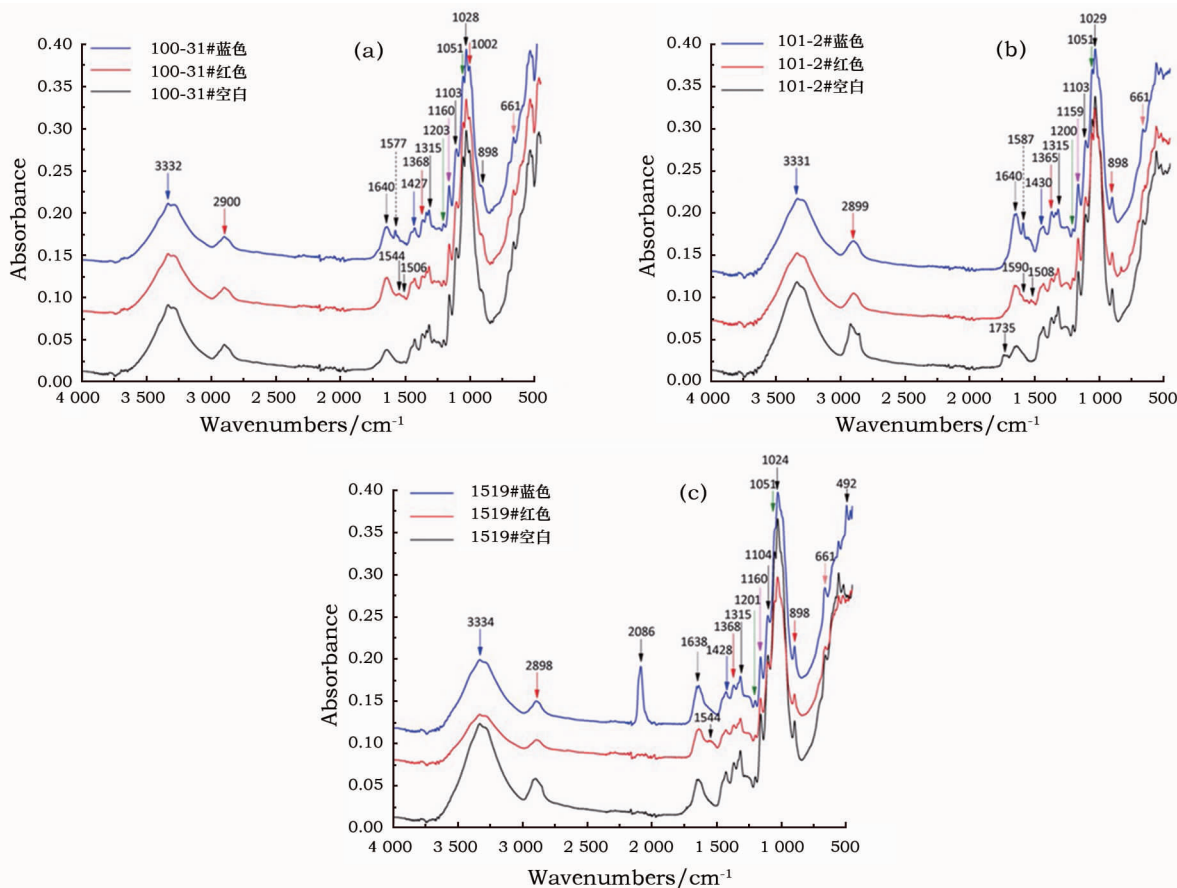


图 4 三幅年画的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of three traditional folk paintings

在 ATR-FTIR 原位无损检测条件下,纤维素的红外吸收峰对红蓝色料的吸收峰有所掩盖。年画中红蓝色料的光谱分析,需同空白位置的光谱进行对比。年画 100-31# 经历过传统修复装裱,红蓝色料有明显的晕染痕迹(图 5),说明 100-31# 的印制使用了水溶性红蓝染料。将红色与蓝色位置的红外吸收光谱与空白作对照。红色在  $1544\text{ cm}^{-1}$  和  $1506\text{ cm}^{-1}$  有较弱吸收,其中  $1544\text{ cm}^{-1}$  为共轭苯环 C=C 振动,  $1506\text{ cm}^{-1}$  为 N=N 伸缩振动。蓝色在  $1577\text{ cm}^{-1}$  有明显吸收峰,对应共轭苯环 C=C 振动,且在  $1490\text{ cm}^{-1}$  附近没有吸收。由此推测 100-31# 中的红色染料为酸性大红 G,蓝色染料为酸性墨水蓝 G。

年画 101-2# 中的红蓝色彩鲜艳,红色在  $1508\text{ cm}^{-1}$  和  $1590\text{ cm}^{-1}$  波数有吸收,分别对应于 N=N 伸缩振动和共轭苯环 C=C 振动。蓝色在  $1587\text{ cm}^{-1}$  有明显吸收峰,对应于共轭苯环 C=C 振动。由此推测 101-2# 中的红色为具有偶氮结构的有机合成颜料,蓝色为含有共轭苯环结构的合成颜料。年画 1519# 的红色在  $1544\text{ cm}^{-1}$  有明显吸收,说明为含有共轭苯环结构的有机合成颜料。年画 1519# 的蓝色在  $2086\text{ cm}^{-1}$  和  $492\text{ cm}^{-1}$  出现很强的吸收峰,其中  $2086\text{ cm}^{-1}$  为 C≡N 伸缩振动,  $490\text{ cm}^{-1}$  对应  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的特征吸收,表明 1519# 的蓝色颜料为普鲁士蓝。

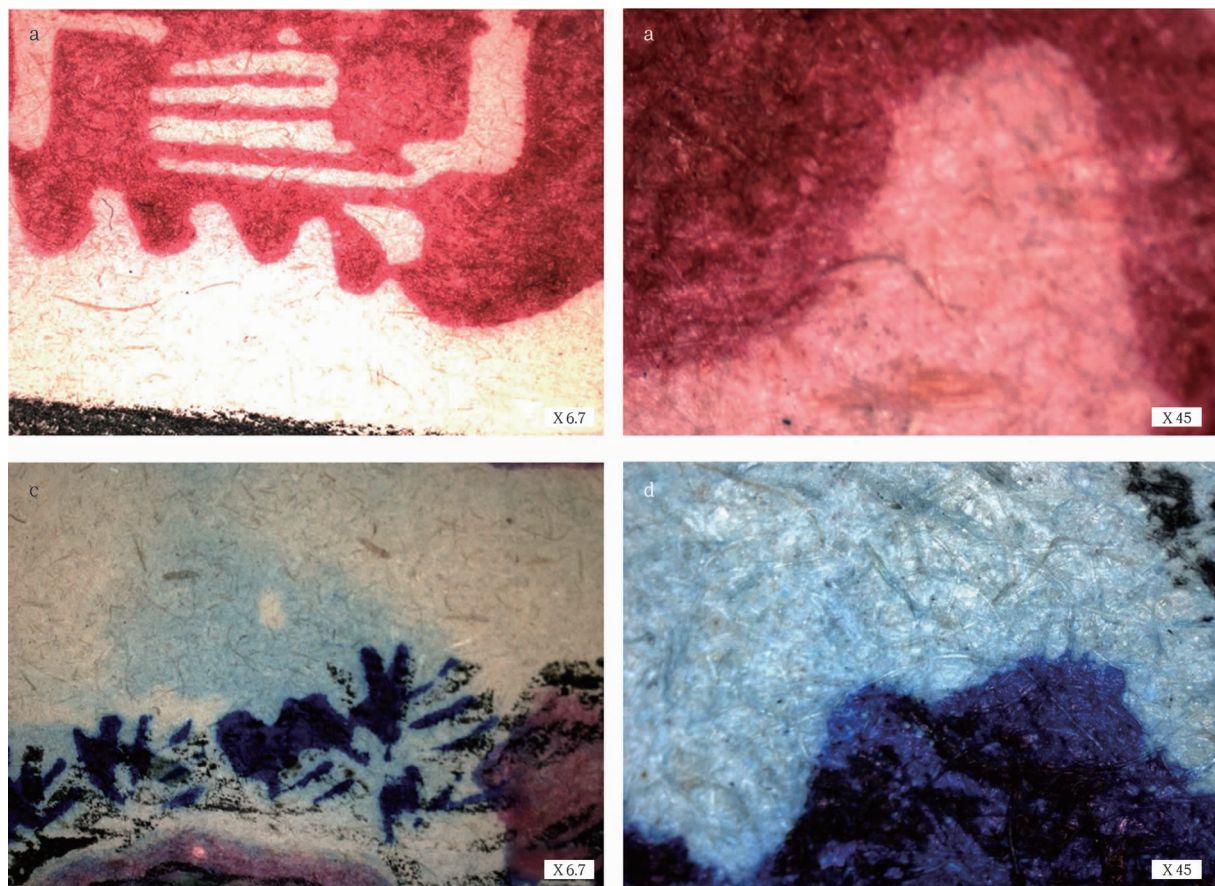


图 5 年画 100-31# 局部光学显微照片

Fig. 5 OM images of the traditional folk painting 100-31#

### 3 结论

本研究利用 ATR-FTIR 对 15 种从古代到近现代的代表性红蓝色料进行测定,并在此基础上分析检测了清末民初年画中的红蓝色料。结果表明,传统红色矿物颜料朱砂、铅丹、赭石的红外吸收峰很少,均出现在低波数  $500\text{ cm}^{-1}$  附近。无机蓝色颜料中石青的主要峰位于  $1395\text{ cm}^{-1}$ ,青金石和群青位

于  $965\text{ cm}^{-1}$ ,普鲁士蓝在  $2070\text{ cm}^{-1}$  和  $490\text{ cm}^{-1}$  波数有强吸收峰。有机红蓝色料的红外吸收峰很多,且集中出现在  $1700\sim 450\text{ cm}^{-1}$  之间。有机染料或颜料多含有共轭苯环结构,故在  $1590\sim 1540\text{ cm}^{-1}$  之间有明显的 C=C 振动吸收。偶氮类色料在  $1490\text{ cm}^{-1}$  附近有 N=N 伸缩振动,含磺酸根结构的水溶性染料在  $1200\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  之间有红外吸收。在 ATR-FTIR 原位检测条件下,纸张纤维素的

红外吸收峰对红蓝色料的吸收峰有所掩盖,尤其在 $1\ 600\sim 898\text{ cm}^{-1}$ 之间纤维素的C-O振动吸收非常明显。传统年画中红蓝色料的红外光谱分析,需同空白位置的光谱进行对比。测定结果显示年画100-31#中红色为水溶性染料酸性大红G,蓝色为酸性墨水蓝G。年画101-2#中红色为具有偶氮结构的有机合成颜料,蓝色为含有共轭苯环结构的合成颜料。年画1519#中红色为含有共轭苯环结构的有机合成颜料,而蓝色为无机颜料普鲁士蓝。本研究扩展了红外光谱在书画文物分析检测中的应用范围,并且为传统年画色料的无损鉴定提供科学依据。

### 参考文献:

- [1] 王树村,王海霞. 年画[M]. 杭州:浙江人民出版社,2005:7-12,176.  
WANG Shucun, WANG Haixia. Traditional folk paintings[M]. Hangzhou: Zhejiang People's Publishing House,2005:7-12,176.
- [2] 李玉芳,魏书亚,王亚蓉. 应用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱及二极管阵列联用技术对唐代纺织品上植物染料的分析测定[J]. 中国科学:技术科学,2016,46(6):625-632.  
LI Yufang, WEI Shuya, WANG Yarong. Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in textiles of Tang Dynasty by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry and diode array detector[J]. Scientia Sinica (Technologica),2016,46(6):625-632.
- [3] 和玲. 中国古代彩绘的分析识别[M]. 北京:科学出版社,2017:57.  
HE Ling. Analysis and identification of Chinese ancient polychromy[M]. Beijing: Science Press,2017:57.
- [4] 陈景文,唐亚文. 化学与社会[M]. 南京:南京大学出版社,2014:243.  
CHEN Jingwen, TANG Yawen. Chemistry and society[M]. Nanjing: Nanjing University Press,2014:243.
- [5] 朱骥良,吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,1989:315.  
ZHU Jiliang, WU Shennian. Pigment technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press,1989:315.
- [6] 任宏图. 墨水的发展史与标准化[J]. 大众标准化,1994(4):32-35.  
REN Hongtu. History and standardization of ink[J]. Popular Standardization,1994(4):32-35.
- [7] 李玉虎. 档案与古文献修复过程中易损原貌预加固技术[J]. 中国档案,2015(8):56-57.  
LI Yuhu. Pre-reinforcement of original documents during the restoration of archives and literatures[J]. China Archives,2015(8):56-57.
- [8] 冯骥才. 中国木版年画集成:上海小校场卷[M]. 北京:中华书局,2011:9.  
FENG Jicai. Chinese woodblock traditional folk paintings: volume of Shanghai Xiaojiaochang[M]. Beijing: Zhonghua Book Company,2011:9.

## Analysis of red/blue pigments and dyes in traditional folk paintings using FTIR spectrometry

YAN Yue'er<sup>1</sup>, ZHANG Yu<sup>2</sup>, DUAN Lian<sup>3</sup>, LIU Peng<sup>1</sup>, TANG Yi<sup>4</sup>

(1. *Institute for Preservation and Conservation of Chinese Ancient Books, Fudan University Library, Fudan University, Shanghai 200433, China;*

2. *Shanghai History Museum, Shanghai 200003, China;*

3. *History Institute, Shanghai Academy of Social Sciences, Shanghai 200235, China;*

4. *Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

**Abstract:** Traditional folk paintings, used for the celebration of Chinese New Year, are a unique form of Chinese folk art. We introduce the history of red/blue pigments and dyes used for the printing of traditional folk paintings in this paper. In our study, we selected 15 kinds of representative red/blue pigments and dyes to test their Fourier transform infrared (FTIR) spectra, and then summarized the chemical structures and FTIR absorption features of these samples. Based on the standard spectra, we tested three traditional folk paintings printed in the late Qing Dynasty and early Republic of China using the attenuated total reflectance – Fourier transform infrared (ATR – FTIR) spectrometer. The results indicate that what were used on these paintings are synthetic pigments and dyes, including acid red G, methyl blue and Prussian blue. This work explores the application of FTIR technology in calligraphy and paintings, and provides a scientific basis for the nondestructive identification of pigments and dyes in traditional folk paintings.

**Key words:** FTIR spectrum; Traditional folk paintings; Nondestructive analysis; Red/blue pigments and dyes

(责任编辑 谢 燕;校对 马江丽)