

拉曼光譜技術在顏料與染料鑑識與分析上的應用

■ 林震煌

使用在文物和藝術品上的顏料或染料都有其獨特的美學和歷史意義。因此，文物的修復和檢測應基於「非破壞性檢測技術」，以將對文物的損害降至最低。拉曼光譜技術作為一種非破壞性識別方法，是識別顏料的便捷手段之一。隨著其在顏料鑑識與分析上的應用日益受到關注和重視，這一技術因其無損性和高靈敏度，成為藝術品和文物研究中的重要工具。拉曼光譜能夠在不破壞樣品的前提下，提供顏料的分子結構和組成信息，使其在藝術品鑑定、保存和修復中具有無可替代的價值。本文介紹拉曼光譜技術的原理與應用，並以顏料的分析為實例加以說明。

拉曼光譜技術

當雷射照射在物質上時，可以觀測到一般光源不容易發生的光學現象。一般而言，螢光與磷光是比較容易觀察到的發光現象。微觀之下物質的表面其實是凹凸不平的，因此大多數的反射光都是無序地向四周漫射。（圖 1）

當光子與分子彈性碰撞時，並不牽涉到能

量的轉移，散射光的波長與入射光的波長相同，這被稱為瑞利散射。瑞利散射在光通過透明的固體和液體時都會發生。使用一般的光源照射物質或顏料時，很難觀測到微弱的拉曼散射光。因此，在研究拉曼光譜時，雷射是最佳的光源。雷射的種類非常豐富，功率和波長的分佈也很廣泛，從紫外雷射、可見光雷射到紅

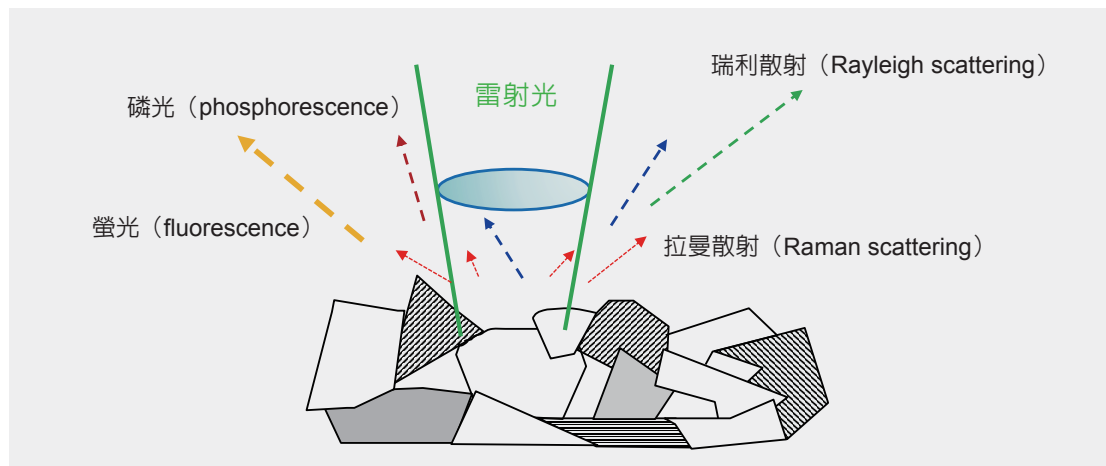


圖 1 微觀之下雷射光源照射在物質上光的各種發光與散射情形 作者繪製

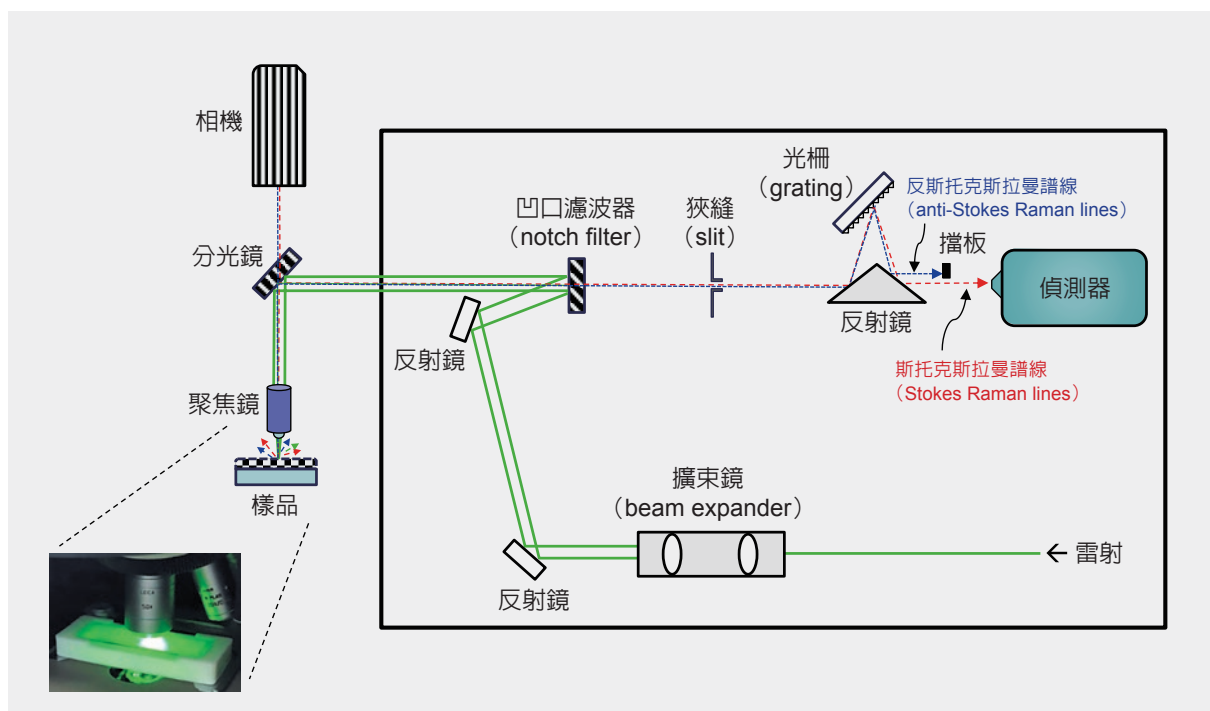


圖2 拉曼光譜儀構造的示意圖 作者繪製

外雷射，各種雷射都有應用。拉曼散射的發生涉及物質的晶格或分子的振動、轉動等運動，因此可以提供化學鍵和對稱分子的特殊振動特徵。這些光譜數據可用於鑑定顏料成分。無論雷射的激發波長為何，所得到的譜線都是一致的，這也是拉曼光譜法的優點之一。

圖2是一般市售拉曼光譜儀構造的示意圖。雷射會先經過擴束鏡，最後經聚焦鏡照射在樣品上。樣品的即時影像可以使用相機觀察，產生的散射光沿著相同路徑返回。由於大部分都是瑞利散射光，因此一般市售儀器都會使用凹口濾波器來阻斷瑞利散射光的干擾。這也造成拉曼光譜在 $0 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 區域不容易觀測得到。多數拉曼光通過濾波器後，經過光柵分光由偵測器檢驗。常用的偵測器有光電倍增管或電荷耦合器件。

天然礦石與顏料

許多天然礦物在研磨成細粉後可以用作顏料，包括石英（ SiO_2 ）、鋁土礦（ Al_2O_3 ）、赤鐵礦（ Fe_2O_3 ）、磁鐵礦（ Fe_3O_4 ）、黃鐵礦（ FeS_2 ）、大理石（ CaCO_3 ）、石膏（ CaSO_4 ）、辰砂（ HgS ，硫化汞）、方鉛礦（ PbS ）、重晶石（ BaSO_4 ）。拉曼光譜特別適合分析這類無機顏料。對天然顏料的比較和分析特徵大致可分為幾個類別：了解藝術家使用的顏料和技術、研究繪畫或顏料老化的原因、改進檢測和處理方法／技術等。這些研究是跨學科的，包括化學、物理學、生物學以及藝術史和人類學。拉曼光譜技術，包括表面增強拉曼散射、最近的微拉曼光譜、拉曼成像和空間偏移拉曼光譜，經常用於識別繪畫中的顏料和染料。

一、藍色顏料和染料

作為一種昂貴且稀有的藍色顏料，青金石有著悠久的使用歷史。但是青金石產自遙遠的阿富汗，想要獲得從青金石研磨而成的藍色顏料十分困難。古代中國曾經開發過藍、紫色的合成顏料，包括漢紫（ $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ）和漢藍（ $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ）。古埃及人也掌握了一些製作顏料的方法。早在公元前四世紀，他們已經知道如何使用天然礦物，如石青（ $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ）、孔雀石（ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ）和朱砂，通過將它們碾碎，然後用水清洗產品來提高顏料的純度。另一種早期的合成顏料則是通過將玻璃與銅加熱製成的藍色釉（埃及藍， $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ）。

古代藍色顏料很多是由孔雀石或石青製成的，綠色顏料也可以從孔雀石或銅綠（即醋酸銅（II））中獲得的。孔雀石廣泛分布於地表，是一種銅碳酸鹽氫氧化物礦物。石青經常與孔雀石共存，可以作為銅礦石大量提取銅。石青經過研磨成粉後，可以用作藍色顏料。圖 3 是石青（a）和石綠（b）的拉曼光譜圖。石青和石綠顏料通常還可以根據顆粒大小分為四個部分（頭青、二青、三青、四青；頭綠、二綠、三綠、四綠）。大顆粒顏色較深，小顆粒顏色較淺。在日本，這些顏料甚至被分為 10 到 12 個等級，顏色深淺各異。當這些顏料被研磨成粉末時，仍會存在不同的顆粒大小。當這些顏料加到水中時，大顆粒會先沉到底部，而較細的顆粒會慢慢沉降。利用這一原理，並重複多次步驟，可以將顆粒分為許多等級。乾燥後，它們被用作不同色調的顏料。儘管由這些天然礦物製成的顏料經久耐用，但將原材料從山區運到加工地是一項艱難的任務。

鈷藍（ CoAl_2O_4 ）可以追溯到八世紀和九世紀，大多用於陶瓷和珠寶的顏色。蔚藍（硫酸鈷， CoSO_4 ）則是在 1860 年才被用作藝術顏料。普魯士藍（ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ）是一種合成顏料，經常被用於繪畫中，也是藍圖和日本藍摺繪版畫中的傳統「藍色」。葛飾北齋（1760-1849）的〈神奈川沖浪裏〉就是一幅大量使用普魯士藍的著名作品。1870 年，德國化學家阿道夫·馮·拜耳（Adolf von Baeyer, 1835-1917）通過反應異靛藍和三氯化磷，並還原產物，成功製造了靛藍（ $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ ）。靛藍色的美麗，使得歌川廣重（1797-1858）的作品在歐美受到高度讚賞。這種鮮豔的藍色源自靛藍植物，在歐美被稱為「日本藍」或「廣重藍」。1826 年法國化學家發明一種合成群青材料。圖 4 是群青（a）和普魯士藍（b）的拉曼光譜圖。

群青是象徵聖母瑪利亞的高貴顏色，通常保留給最重要的繪畫使用，例如傑拉爾德·大衛（Gerard David, 1460-1523）筆下聖母瑪利亞的藍色長袍。從靛藍植物中提取的天然靛藍是最早和最受歡迎的染料之一。有時通過加入藤黃可以將其調整為綠色。此外，1907 年 Karl Braun 和 Fritz Techemiac 兩人在一次實驗中偶然得到了一種藍色物質，當時他們兩人正在研究鄰氰基苯甲醯胺的化學性質，當他們將這種無色的物質加熱後得到了微量的藍色物質，這就是現在被人們稱為酞菁的化合物。1923 年 Diesbach 等人發現一種深藍色的物質，這種藍色物質就是現在被稱為酞菁銅的化合物。為了追求天空的色彩，法國藝術家伊夫·克萊因（Yves Klein, 1928-1962）開發了一種深藍色，他註冊了國際克萊因藍（IKB）作為商標，深色調成為他在 1947 年至 1957 年之間的標誌。2009 年，Mas Subramanian 教授及其當時的研究生 Andrew E. Smith 在俄勒岡州立大

學 (Oregon State University, OSU) 偶然發現了一片新的藍色材料鈹錳藍 (YInMn Blue)，在加熱時變為亮藍色。近乎完美的藍色和非常高的近紅外反射率。鈹錳藍的耐用程度高過群青藍或普魯士藍，在油和水中的鮮豔色彩比鈹藍更持久，因此於 2016 年開始用於商業用途。

二、綠色顏料和染料

除了孔雀石外，其他可以用作綠色顏料的礦物還包括祖母綠 ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$)、綠松石 ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和矽孔雀石 ($(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。銅綠是早期義大利油畫家喜愛使用的一種顏料，但在很多情況下它的顏色會變成棕色。鈹綠是一種由氧化鈹和氧化鋅組成的無機綠色顏料，具有很高的耐光性，可以溶解在濃酸中，但不溶於鹼。然而，它的透明度不高且難溶，因此大多數藝術家並不青睞它。

現代鈹綠由氧化鈹和氧化鋁或二氧化鈦組成，在耐光性方面比傳統鈹綠更強。銅綠是一種複合綠色顏料，由銅黃和酞菁綠混合而成。銅黃和酞菁綠都是優秀的顏料，而銅綠的耐光性和著色力也非常好。綠鉻氧和氧化鉻綠 (Cr_2O_3) 也是常見的綠色顏料。它們的著色強度和色彩鮮艷度稍弱，但顏色適合表現樹木和植物的綠色，可以用作橄欖綠。酞菁綠是一種來自酞菁染料組的合成綠色顏料，它有很多商業名稱。酞菁綠的組成類似於酞菁藍，主要是酞菁銅，是一種無毒有機顏料。它在耐光性和著色力方面也非常優秀，是一種重要的深綠色顏料。

三、紅色顏料和染料

紅色顏料可以從原礦中獲得，例如紅赭石 (無水 Fe_2O_3) 和水合黃赭石 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。四氧化三鉛 (Pb_3O_4) 也是一種常見的紅色顏料來源，被稱為鉛紅。辰砂是生產元素汞的最常見礦

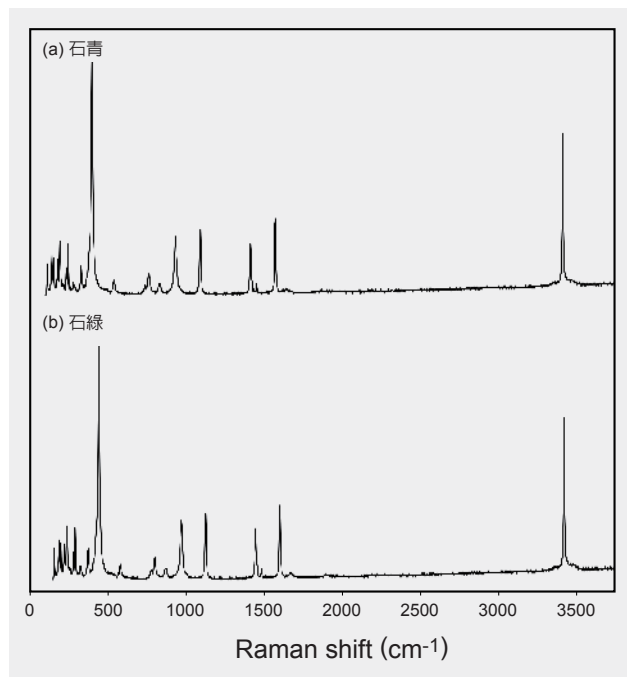


圖 3 石青 (a) 和石綠 (b) 的拉曼光譜圖 作者繪製

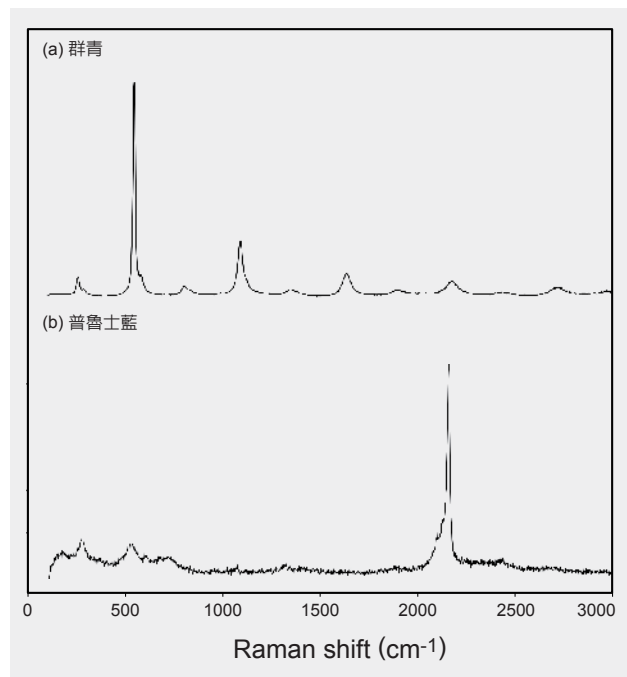


圖 4 群青 (a) 和普魯士藍 (b) 的拉曼光譜圖 作者繪製

石來源，它是歷史上用於製作鮮豔紅色或猩紅色顏料（稱為硃紅）以及相關紅色汞顏料的來源。硫化汞具有紅色和黑色兩種晶體形式。紅色硫化汞（ α -HgS）是自然界中汞最常見的形式，而黑色次硫化汞（ β -HgS）在自然界中較為罕見，具有閃鋅礦晶體結構。最純的朱砂來自中國，因此被稱為「中國紅」。M. Radepon 在他的論文中指出硃紅（ α 紅；39.7，250.9 cm^{-1} ）和次朱砂（ β 和次朱砂；37.8，252.8 cm^{-1} ）的拉曼光譜。某些電化學證據顯示，在 α 拉曼光的光降解 / 光變暗過程中會形成元素汞。然而，在此之前，它通常以 β 變暗過程的形式存在。儘管硃紅顏料自古以來就被使用，但其顏色變壞並變黑的原因至今仍是個謎。另一種古老的紅色顏料是紅鉛（ Pb_3O_4 ），它是一種亮紅色或橙色固體，不僅用作顏料，還用於製造電池和防銹底漆。

碧玉粉可以用作深紅色顏料，它是一種由微晶石英和隱晶石英及其他礦物相組成的集合體，是一種不透明、雜質較多的矽石變種，通常呈紅色、黃色、棕色或綠色，以及很少見的藍色。碧玉可以高度拋光，用於製作花瓶、印章和鼻煙壺等物品。由碧玉製成的深紅色顏料，若以拉曼光譜儀測量，會發現主要譜峰有 202，462 cm^{-1} ，可以得知碧玉的主要成分為石英。事實上，研究發現碧玉經常由石英、白雲石（1099 cm^{-1} ）和氧化鐵（ Fe_2O_3 ）組成。

除了無機顏料外，深紅色的茜素（ $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ ）是一種從茜草屬植物根部提取的顏料，歷史上廣泛用於染色織物。1869 年，它成為第一種人工合成的天然染料。茜素是製造茜草湖色顏料的主要成分，畫家稱之為玫瑰茜草和茜素胭脂。然而，茜素顯示出強烈的螢光帶，因此需要使用表面增強拉曼光譜進行識別。在表面增強拉

曼光譜的情況下，茜素被吸附在奈米銀上，最強的峰位於 1154、1213、1286、1325 和 1480 cm^{-1} 。在考古遺址中對茜素進行這樣的表徵需要採用不破壞或擾動藝術品的實驗方法，因為表面增強拉曼光譜技術可以利用非常小的樣本量提供有關化學成分的有用信息，且無需進行樣品操作。

紅花紅色素是從紅花的花瓣中提取的，這也是一種具有鮮豔紅色的傳統天然染料。紅花紅的主要染色成分是紅花素（ $\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{O}_{22}$ ）。紅花紅的最強峰位於 1363、1320、1277 和 1159 cm^{-1} 。胭脂也是一種重要的紅色顏料，它由胭脂蟲酸（ $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ ）製成，這種酸從某些鱗翅目昆蟲中提取。

四、黃色顏料和染料

氧化鉛（ PbO ）是一種自古以來常用的黃色顏料。它在唐朝時期從波斯傳入中國，並作為藥物使用。現代應用主要是在鉛基工業玻璃和工業陶瓷中。大部分的雄黃（ As_4S_4 ）和雌黃（ As_2S_3 ）染料在低溫熱液礦床和硫火山噴氣孔中一起生成，因此雌黃是雄黃的共生礦物。在古羅馬帝國，它們是重要的貿易物品，被用作繪畫顏料。早期發現的雄黃顏料出現在埃及、印度、中亞、中國和日本的藝術品中。古代中國消耗最多的黃色顏料是藤黃、雄黃和雌黃。

印度黃則是另一種著名的黃色顏料，廣泛應用於藝術、布料染色、壁畫及其他產品。它以其強烈的亮度而聞名，並被進口到歐洲，尤其在十六世紀至十九世紀拉賈斯坦微型繪畫中的使用而著稱。據悉，一些藝術家，包括揚·維梅爾（Johannes Vermeer, 1632-1675）也喜歡使用印度黃顏料。

另一種有機顏料是藤黃，這是一種部分透明的深藏紅至芥末色黃色顏料。它是染色佛教

僧侶袍服的傳統顏料。藤黃通常含有約 70 ~ 80% 的黃色樹脂，以及 15 ~ 25% 的水溶性樹膠。藤黃適合用於一些鳥類羽毛的黃色區域，早在八世紀就作為黃色顏料在亞洲使用，並於十七世紀定期進口到歐洲。

五、紫色顏料和染料

鈷磷酸鹽是一種無機化合物，化學式為 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 。這是一種商業無機顏料，稱為鈷紫。當鈷鹽溶液中加入少量磷酸鹽溶液沉澱後，會形成美麗的紫色，因為其中含有鈷，所以稱為鈷紫。帝王紫是一種由牡蠣科蝸牛的粘液製成的顏料，最初由腓尼基人使用。大約在公元前 1200 年，希臘人繼承了這一工藝，並一直生產到 1435 年羅馬帝國滅亡為止。這種顏料的生產非常耗時，成為財富和權力的象徵。蠔科海洋貝類中獲得的紫螺廣泛分布，特別是在熱帶水域中數量豐富。多種類型紫螺的鰓下腺分泌黃色粘液，這種粘液在光照下會變成紫色。其主要化學成分是 6,6'-二溴靛藍 ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$)。

1856 年，英國化學家威廉·亨利·柏金爵士 (Sir William Henry Perkin, 1838-1907) 首次發現了苯胺紫，這是一種苯胺染料，也稱為苯胺紫和柏金紫。他當時正在嘗試合成用於治療瘧疾的植物化學品奎寧，但最終卻發現了第一種合成染料，這一發現促進了許多合成染料和顏料的生產。作為合成染料和顏料（如偶氮化合物和重氮化合物）發展的先驅，這些合成染料促進了有機化學的蓬勃發展，包括系統設計色料。有機化學的發展減少了我們對無機顏料的依賴。

喹吖啶酮 ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$) 顏料是在酞菁顏料出現後的另一種橙色、紅色和紫色顏料，具有出色的耐久性、鮮豔的色調和高著色力。這是一種多環顏料和有機顏料，具有洋紅和猩紅等

色調，並用於高端油畫顏料中。

六、黑色顏料

自史前時代起，自然礦物就被用作著色劑，其中黑色、紅色和白色顏料在古代廣泛使用。木炭或碳黑被用作黑色顏料。方鉛礦是人類最早開採的礦物之一。自古埃及王國時代起，人們就使用方鉛礦作為化妝品。方鉛礦至少從古代開始就被用作黑色顏料，並且使用了數個世紀。磁鐵礦粉末也可以用作黑色顏料。然而，在收集其拉曼光譜時，必須降低激光功率，否則只會觀察到 Fe_2O_3 的拉曼光譜。

顏料的拉曼光譜資料庫

Andrea Mangone 等人提供了一個免費的在線拉曼光譜數據庫。正如他們所描述的，必須降低激光功率，否則只會是一個正在進行的項目，其目標是通過一系列光譜和成像技術對收集的每種顏料進行全面表徵，並允許公開訪問數據。C. E. Nicholson 等人也發表了一個中世紀顏料的拉曼光譜庫，該光譜庫是使用五種不同波長收集的。此外，紅外與拉曼用戶組 (Infrared & Raman Users Group, IRUG) 是一個分享高質量比較參考光譜數據的社群，包括藝術品、建築和考古材料研究的紅外和拉曼參考光譜。

結論

本文基於拉曼光譜總結了顏料和染料的特徵。這些信息可能對藝術品保存科學感興趣的讀者有所幫助。儘管本文內容相對簡單和簡潔，但這篇綜述中呈現的材料對藝術初學者、藝術修復工作者在處理油畫、日本畫和中國畫等方面將非常有幫助。

作者為國立臺灣師範大學美術系教授