红外光谱在纤维质文物材料鉴别中的应用研究

罗曦芸',杜一平2,沈美华3,张文清2,周新光',方淑英2,张 璇2

1. 上海博物馆文物保护与考古科学实验室,上海 200050

2. 华东理工大学,上海市功能性材料化学重点实验室,上海 200237

3. 上海市毛麻纺织科学技术研究所,上海 200082

摘 要 纺织纤维和纸张纤维是常见纤维质文物材料,是构成博物馆精美文物如服饰手稿书画的基本材料, 近年来寻求通过无损或微损方法对这一类材料的鉴别以及劣化状况评价备受文物鉴赏家和文物保护工作者 的关注。借助傅里叶变换红外光谱,研究博物馆常见纺织纤维材料棉、麻、桑蚕丝、柞蚕丝、羊毛的红外光 谱特征和它们的分子结构组成异同,研究传统纸纤维稻草、麦草、龙须草、龙旗松、桑皮红外光谱特征。结 果表明:衰减全反射傅里叶变换红外光谱无损分析技术可通过比较3300~2800 cm⁻¹ CH,NH,OH 振动 区间光谱形状以及指纹区峰位以区别不同种类纺织品纤维;碳氧振动纸张纤维最明显光谱差异位置出现在 与纤维素 OH 伸缩振动相关波数3300 cm⁻¹和与 C—O—C 相关波数1332,1203,1050 cm⁻¹。文章探索研 究红外光谱技术结合主成分分析法在快速鉴别纤维材料中的应用。通过对全光谱数据多元散射校正(MSC) 预处理后进行主成分分析,可以把红外光谱十分相似的纺织纤维棉和亚麻、桑蚕丝和柞蚕丝明显分类;对光 谱相似的纸纤维,可采用选择不同光谱波数段进行主成分分析,比较发现能够把五种纸纤维明显区分的光 谱区间为3800~2800 cm⁻¹。本研究为分子光谱无损分析技术应用于文物材料鉴别、科学评估纤维材料保 存状况提供基础研究。

关键词 纺织品纤维;纸纤维;红外光谱;主成分分析 中图分类号:G262 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2015)01-0060-05

引 言

文物材料是研究文物历史和美学价值内涵的重要佐证, 其基本属性构成了博物馆各类精美艺术品。由于文物材料的 不可再生和稀缺性,使寻求文物真伪鉴别和如何减缓文物材 料劣化问题成为文物收藏者和文物保护工作者长久讨论的话 题。丝绵毛麻纤维和纸纤维是博物馆精美藏品如服饰、手 稿、书画、古籍等的基本组成材料,保存过程中极易受到各 种环境因素(如光、温湿度、污染物等)作用发生氧化降解或 由虫霉侵蚀引起的生物降解或发生损坏^[1,2]。了解文物材料 是认识文物和保护好文物的重要前提。

红外光谱是分子结构组成定性的重要方法之一,随着计算机技术的快速发展和仪器信噪比分辨率等方面的优化,红 外光谱分析技术正逐渐成为文物保护和考古领域极具价值的 文物材料定性分析手段。纤维材料的鉴别可通过化学成分测 定和显微分析,前者需要较大样品量而受到局限,后者是常 用纤维鉴别方法。显微鉴别纺织品纤维通常是基于纤维形 貌、编织法、纹理密实方面差异;鉴别纸纤维通常是基于纤 维形态和细胞形状观察,但显微分析无法得到材料分子结构 差异方面的信息。

本文采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术,通过分 析纤维材料红外光谱变化,得到关于纤维分子结构差异信 息。结合主成分分析法,探索研究纤维质文物材料快速鉴别 分析技术。

1 实验部分

1.1 样品制备

纺织纤维样品:三种动物纤维桑蚕丝、柞蚕丝、羊毛和 两种植物纤维棉、麻均由上海市毛麻纺织科学技术研究所提供。

传统纸纤维样品:五种纸纤维稻草、麦草、龙须草、龙 旗松、桑皮均由北京造纸工业研究所提供。

收稿日期: 2013-10-23,修订日期: 2014-02-05

基金项目:国家科技支撑计划课题项目(2006BAK20B01-4)资助

作者简介:罗曦芸,1962年生,上海博物馆研究馆员 e-mail:luoxiyun@163.com

1.2 测量条件

红外光谱检测采用美国热电 iS10 型傅里叶变换红外光 谱仪配备 OMINIC 水平衰减全反射 ATR 附件。采用 DTGS 检测器,金刚石反射晶体。测量中将纤维样品水平置于金刚 石晶体上。光谱分辨率4 cm⁻¹,扫描次数 32,光谱采集范围 为4 000~550 cm⁻¹。为了消除样品不均匀因素引起光谱测 量干扰,采用多元散射校正 (multiplicative scattering correction, MSC)对光谱数据进行预处理。

2 结果与讨论

2.1 纺织品纤维光谱表征

五种纺织品纤维红外光谱如图1所示,可以看出动物纤维(柞蚕丝、桑蚕丝和羊毛)与植物纤维(棉、麻)拥有不同特征峰。由于动物纤维蛋白质肽链中含大量氮氢键、植物纤维

中纤维素半纤维素等组成含大量氧氢键,使光谱在3300~2800 cm⁻¹ CH,NH,OH振动区间谱峰形状也有比较明显的差别。图1(a)中三种动物纤维主要谱峰归属为:3280 cm⁻¹处中强吸收峰归因于动物纤维中蛋白质分子 N—H 伸缩振动,蚕丝纤维和羊毛角朊蛋白分子肽键中 C—O 伸缩振动峰(酰胺 I 谱带)和由氮氢弯曲振动引起的吸收峰(酰胺 II 谱带)略有差异,分别出现在1620,1515 cm⁻¹和1634,1532 cm⁻¹。在三种动物纤维中由肽键碳氮伸缩振动引起的 酰胺II 谱峰均出现在1231 cm⁻¹ 处^[3,4]。两种蚕丝纤维在1069 cm⁻¹处谱峰归属于肽链中碳碳伸缩振动,羊毛纤维在1076 cm⁻¹ 谱峰归属于胀链中碳碳伸缩振动,羊毛纤维在1076 cm⁻¹ 谱峰归属于胀镜率碳和车光谱形状十分相似,在3334 cm⁻¹处宽峰归属为纤维素羟基伸缩振动,指纹区1161,1054和1030 cm⁻¹ 与纤维素中碳氧反对称伸缩振动相关^[7,8]。



Fig. 1 IR spectra of five textile fibers

2.2 传统纸纤维光谱表征

图 2 为 1.1 所列五种来源于不同天然植物的传统纸纤维 红外光谱,由于其主要化学组成相似(纤维素、半纤维素、木 质素和果胶)导致图 2(a)中光谱形状和谱峰位置十分相似。 如 1 370 和 1 318 cm⁻¹谱峰归属为纤维素和半纤维素碳氢伸 缩振动,1162和1050 cm⁻¹ 谱峰分别归属为氧桥振动和 C— O伸缩振动^[9]。指纹区存在细微差别,比较稻草纤维和麦草 纤维光谱可发现它们在1332,1203和1050 cm⁻¹三个波数 位置吸收较弱,桑皮纤维在998 cm⁻¹附近有肩峰。



Fig. 2 IR spectra of paper fibers

2.3 主成分分析

主成分分析是常用的一种化学计量学方法,它按照方差 最大原则将数据变量(本工作为波长点)进行线性组合,形成 新变量,即主成分^[10]。不同的线性组合产生不同的主成分, 排列在前的主成分包含更多的原始数据的信息。通常只有选择前若干个主成分(本工作选择3个)就可代表原数据的主要信息,通过方差计算可以计算出每个主成分表达的信息量。 主成分分析在不丢失原始数据主要信息的情况下把原数据成 百上千的变量降维到有限个变量,便于数据分析和处理。为 了探索采用主成分分析法对纤维材料的快速鉴别,对光谱数 据进行了多元散射校正(MSC)预处理,采用主成分投影降维 方法对具有相似结构的纤维材料光谱进行主成分分析。 2.3.1 纺织纤维分类

(a)

PC3

-0.316 2

-0.316 2

PC,

分别取不同批次棉和亚麻纤维5件,桑蚕丝和柞蚕丝纤 维20件,按1.2测量条件采集红外光谱。经计算两组纤维前 三个主成分在红外光谱中表达的信息量分别为 94.78%, 1.97%, 0.97%和 81.11%, 7.63%, 5.86%, 图 3 为前三个 主成分得分图。



Fig. 3 Spectra of textile fibers and principal component score

比较图1和图3可以看出,棉和亚麻红外光谱十分相似 (如图1),但由于两者在纤维素含量上以及化学组成上存在 差别(棉纤维含纤维素,亚麻纤维含纤维素、半纤维素和木 素等成分),这些细微差别可以通过基于两种纤维红外光谱 全光谱数据的主成分分析得到较为明显区分「如图 3(a)]。桑 蚕丝和柞蚕丝均为由多种氨基酸组成的蛋白质分子,因此在 红外光谱中与蚕丝纤维多肽链中酰胺基相关特征谱峰峰位和 峰形基本相同,但由于两种纤维中氨基酸相对含量不同,桑 蚕丝纤维中氨基酸相对含量依次为甘氨酸>丙氨酸>丝氨 酸,柞蚕丝纤维中氨基酸组成特点为大量丙氨酸,因此通过 全光谱数据主成分分析也可使两种纤维得到明显区分「如图 3(b)].

2.3.2 传统纸纤维分类

取传统纸纤维稻草、麦草、龙须草、龙旗松和桑皮各 4 件,按1.2测量条件采集红外光谱。经计算四种纤维前三个 主成分在红外光谱中表达的信息量为 87.65%, 3.74%, 1.87%

图 4 为前三个主成分得分图,可看出五种不同纸纤维可 被区分为三大类,分别为稻草纤维(样本1-样本4)、麦草和 龙须草(样本5-样本8、样本9-样本12)、龙旗松与桑皮(样本 13-样本16、样本17-样本20)。为了更好区分纸纤维,分别 在不同波数区间 918~550 cm⁻¹ (Area I), 1 280~918 cm^{-1} (Area II), 1700 \sim 1280 cm^{-1} (Area III)和 3800 \sim







Fig. 4 Principal component score plot of paper fibers

从图5可以看出,各种纸纤维因所含纤维素、半纤维素、 木质素以及分子排列方式不同,在不同波数区间分类情况不 同。稻草纤维在任何波数区间均能明显区分于其他纤维,表 明稻草纤维在分子结构和组成上与其他纸纤维有明显差别。 龙旗松纤维和桑皮纤维在 3 800~2 800 cm⁻¹ (Area Ⅳ)区间 具有较好分类,在其他区间因光谱信息重叠而不易分类。麦 草纤维与桑皮纤维在 1 700~1 280 cm⁻¹ (Area Ⅲ)区间有明 显分类。从图 5 也可以看出能够将五种纸纤维较明显有序区 分的光谱区间为3800~2800 cm⁻¹。





Fig. 5 Principal component score plot in different spectra areas

(a) Area I : 918~550 cm⁻¹; (b) Area II : 1 280~918 cm⁻¹; (c) Area III : 1 700~1 280 cm⁻¹; (d) Area IV : 3 800~2 800 cm⁻¹

3 结 论

运用衰减全反射红外光谱分析技术,对常见纤维质文物 材料丝毛棉麻分子结构进行剖析,结果表明:衰减全反射傅 里叶变换红外光谱可通过比较基团 CH₂,NH,OH 振动区 间(3 300~2 800 cm⁻¹)谱峰形状以及指纹区峰位差异区分不 同来源纺织品纤维。传统纸纤维红外光谱分析结果表明:虽 然不同纸纤维红外光谱形状和谱峰十分相似,但受不同纤维 各化学组分含量、结构以及化学环境影响,红外谱峰吸收强 度和峰位略有差别,差别最明显位置出现在与纤维素羟基伸 缩振动和碳氧振动相关波数位置。红外光谱结合主成分分 析,通过选择光谱波数段,可以对具相似光谱的纤维材料进 行明显分类。本研究为分子光谱无损分析技术应用于文物材 料鉴别、科学评估纤维材料保存状况提供基础研究。

References

- [1] Herrera L K, Videla H A. Int Biodeterior Biodegrad., 2004, 54(2): 125.
- [2] Frantisek K, Danica K, Michal J, et al. Polym Degrad Stab., 2009, 94: 1509.
- [3] Oberg K A, Ruysschaert J M, Goormaghtigh E. Eur. J. Biochem., 2004, 271: 2937.
- [4] Naumann D. Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials, New York: Marcel Dekker Inc., 2001.323.
- [5] LI Wen-xia, LIAO Qing, LIU Yi(李文霞,廖 青,刘 燚). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2007, 23(5): 519.
- [6] Fuju T, Hongling L, Weidong Y. Basic. Sci. J. Textile Univers., 2007, 20(4): 412.
- [7] TAO Li-zhen, PAN Zhi-juan, JIANG Yao-xing, et al(陶丽珍,潘志娟,蒋耀兴,等). Journal of Textile Research(纺织学报), 2010, 31 (2): 19.
- [8] SHI Hong, TAI Wen-feng, QIU Yue-jin (石 红, 邰文峰, 邱岳进, 等). Shanghai Textile Science & Technology (上海纺织科学), 2007, 35(9): 55.
- [9] Hult E L, Liitia T, Maunu S L, et al. Carbohydr Polym., 2002, 49: 231.
- [10] DU Yi-ping(杜一平). Modern Instrumental Analytical Method(现代仪器分析方法). Shanghai: East China University of Science and Technology Press(上海: 华东理工大学出版社), 2008.

Investigation of Fibrous Cultural Materials by Infrared Spectroscopy

LUO Xi-yun¹, DU Yi-ping², SHEN Mei-hua³, ZHANG Wen-qing², ZHOU Xin-guang¹, FANG Shu-ying², ZHANG Xuan²

- 1. Research Laboratory for Conservation and Archaeological, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China
- 2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China
- 3. Shanghai Wool and Jute Textile Research Institutes, Shanghai 200082, China

Abstract Cultural fibrous material includes both important categories, i.e. textile and paper, consisting of precious cultural materials in museum, such as costume, painting, and manuscript. In recent years more and more connoisseur and conservator's concerns are, through nondestructive method, the authenticity and the ageing identification of these cultural relics especially made from fragile materials. In this research, we used attenuated total reflection infrared spectroscopy to identify five traditional

textile fibers, alongside cotton, linen, wool, mulberry silk and tussah silk, and another five paper fibers alongside straw, wheat straw, long qisong, Chinese alpine rush and mulberry bar, which are commonly used for making Chinese traditional xuan paper. The research result showed that the animal fiber (wool, mulberry silk and tussah silk) and plant fiber (cotton and linen) were easier to be distinguished by comparing the peaks at 3 280 cm⁻¹ belonging to NH stretching vibration and a serious peaks related to amide I to amide II . In the spectrum of wool, the peak at 1 076 cm⁻¹ was assigned to the S—O stretching vibration absorption of cystine in wool structure and can be used to tell wool from silk . The spectrum of mulberry silk and tussah silk seems somewhat difficult to be identified, as well as the spectrum of cotton and linen. Five rural paper fibers all have obvious characteristic peaks at 3 330, 2 900 cm⁻¹ which are related to OH and CH stretching vibration . In the fingerprint wavenumber range of $1.600 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$, the similar peaks also appeared at 1.370, 1.320 cm^{-1} and 1.162, 1.050 cm^{-1} , both group peaks respectively are related to CH and CO vibration in the structure of cellulose and hemicellulose in paper fibers . Although there is more similarity of the infrared spectroscopy of these 5 paper fibers, some tiny difference in absorbance also can be found at 3 300 cm⁻¹ and in the fingerprint range at 1 332, 1 203, and 1 050 cm⁻¹ which are related to C-O-C vibration in cellulose. Moreover, in order to explore direct and simple method to identify different materials with similar spectrum, the principal component analysis (PCA) was applied to separate cotton and linen, mulberry silk and tussah silk, as well as five paper fibers. To eliminate and reduce the spectral scattering caused by sample uneven surface roughness, the multiplicative scatter correction (MSC) has been applied based on total spectral data. The result showed that the score plot using the first two principal components can effectively cate gorize both group textiles of cotton and linen, as well as mulberry silk and tussah silk, and they have similar chemical structure. For five paper fibers, the PCA was applied in different spectral range $(918 \sim 550, 1280 \sim 918, 1700 \sim 1280 \text{ and } 3800 \sim 2800 \text{ cm})$ cm^{-1}), and the best result appeared in the range from 3 800 to 2 800 cm⁻¹, in which the five paper fibers can be well categorized. This research showed that infrared spectroscopy combined with principal component analysis has great potential advantage on identifying fibrous materials with similar structure.

Keywords Textile; Paper fiber; Infrared spectroscopy; Principal component analysis

(Received Oct. 23, 2013; accepted Feb. 5, 2014)