

秦俑底层的自然科学研究

摘要

秦俑彩绘尤其是彩绘底层对湿度变化非常敏感,在出土后的失水过程中,残存于陶俑表面的彩绘层会受到严重危害而脱落。为了找到恰当的方法以妥善地保护秦俑彩绘,对陶俑的发掘进度已于几年前减缓,并且在陕西省文物局与巴伐利亚州文物保护局合作研究项目中,将秦俑彩绘保护及与其相关的底层,颜料以及陶质的结构和成份列为重点研究课题。

可溶性试验表明,底色层对溶剂保持高度的稳定,因此,我们首先排除了需要溶解样品的分析方法,重点考虑并选定了下列一些最有可能解决问题的方法:傅立叶变换红外光谱法 (FT-IR), 固态核磁共振波谱 (^{13}C CP/MAS), 热解气相色谱法 (pyrolysis-gas chromatography) 等等。就红外光谱来讲,我们试用了不同的技术,对用下列几项技术测得的三种图谱进行了相互对比研究。其一为常规的溴化钾-压片技术;另外一项是在 FT-IR 显微镜下,分别通过氯化钠-视窗及微型金刚石砧槽这两种手段而实现的薄膜透射技术。气相色谱-质谱联用分析法 (GC/MS), 一般需要将试样转化为易挥发物,为了确定底层中可能使用过的作为粘合材料的添加物,我们用这种方法进行了初步实验。利用扫描电镜 (SEM) 的一些方法,圆满地完成了底层表面的观察及水蒸汽吸收等温线的测量。

前期研究

从项目的一开始,秦俑的底层结构成份就被列为研究的重点。在中国的发掘报告中,根据 FT-IR 光谱,认定底层为“金合欢胶”,即一种阿拉伯树胶。¹ 主要的吸收峰位于 1570 , 1400 以及 1010cm^{-1} 处,这的确与树胶类物质的光谱相似。有人在文献中²指出,长期以来,或许由于误译,用于描述底层成份的术语是不明确的,不能准确地区分“胶”,“树脂”以及“树胶”等词的含义。最初的 FT-IR 光谱与日本漆的参照光谱非常相似。³ 在确定东亚漆的结构和成分方面,湿化学分析法证明是无效的。⁴ 因此也得出最终的结论。此外,底层中是否还可能



General der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang

General from the terracotta army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang

秦始皇帝兵马俑军阵中的将军俑

1 Qin Shihuangling 1988.

2 THIEME 1993.

3 CHRISTOPH HERM, *Analyse der Malmaterialien*, in diesem Arbeitsheft. Vgl. auch HERM u. a. 1995.

*

1 Qin Shihuangling 1988.

2 THIEME 1993.

3 CHRISTOPH HERM, *Analysis of Painting Materials*, in this publication. See also HERM ET AL. 1995.

4 RING 1995.

*

1 秦始皇陵兵马俑坑一号坑发掘报告 1974~1984, 1988 年。

2 THIEME 1993。

3 赫尔姆, 彩绘材料分析, 本报告集; 另请参见 HERM ET AL. 1995。

4 RING 1995。

Naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Grundierung der Tonfigurenarmee

Scientific Investigations of the Ground Layer of the Terracotta Figures

Einleitung

Die Farbfassung und insbesondere die Grundierung der Tonfiguren aus dem Grab des Ersten Kaisers Qin Shihuang sind extrem empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeitsschwankungen. Die Austrocknung unmittelbar nach dem Ausgraben gefährdet die Reste der Farbfassung. Damit geeignete Konservierungsmethoden entwickelt werden können, wurden die Ausgrabungsarbeiten vor einigen Jahren verlangsamt. Die Aufklärung von Struktur und Zusammensetzung der Grundierung und der Malsschichten, aber auch des Terracottaträgers bildet einen Schwerpunkt im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprogramms des Ministeriums für Kulturgüter der Provinz Shaanxi und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege.

Löslichkeitstests wiesen die hohe Beständigkeit der Grundierungsschicht gegen Lösungsmittel nach und schlossen Analysemethoden aus, die das Auflösen der Probe erfordern. Daraufhin wurden Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -CP/MAS) und Pyrolyse-Gaschromatographie eingesetzt. Im Bereich der Infrarotspektroskopie wurden verschiedene Verfahren erprobt. Spektren, welche mit der traditionellen Präparation als Kaliumbromid-Preßtablette gewonnen wurden, konnten mit Transmissionsspektren von Filmen unter dem FT-IR-Mikroskop, zwischen Natriumchlorid-Fenstern oder in der Miniatur-Diamantzelle, verglichen werden. Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), die eine Umsetzung der Probe in flüchtige Produkte voraussetzt, wurde als Vortest auf eventuelle Bindemittelzusätze zur Grundierung eingesetzt. Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Messungen der Wasserdampfadsorptionsisothermen ergänzten die Untersuchungen.

Erste Untersuchungen

Die Zusammensetzung der Grundierungsschichten auf den Terracottafiguren stand von Beginn des Projekts an im Mittelpunkt des Interesses. Im chinesischen Grabungsbericht wurden IR-Spektren der Grundierung als „Acacia Senegal“, d. h. Gummi Arabicum, interpretiert.¹ Breite Absorptionsbanden bei 1570, 1400 und 1010 cm^{-1} ähneln tatsächlich Spektren von Pflanzengummen. Literaturstudien² ergaben dann, daß möglicherweise durch Übersetzungsfehler die Bezeichnungen der Bestandteile der Grundierung lange Zeit unklar blieben. Begriffe wie Leim, Harz und Gummen konnten nicht sicher gegeneinander abgegrenzt werden. Die ersten FT-IR-Spektren zeigten deutliche Ähnlichkeit zu Vergleichsspektren von Japanlack.³ Naßchemische Analysen erwiesen sich für die Bestimmung der Struktur und Zusammensetzung von asiatischem Lack als nicht erfolgreich.⁴ Somit konnte kein abschließendes Ergebnis gefunden werden. Weiterhin war unklar, ob möglicherweise weitere Bin-

Introduction

The polychromy and especially the primer of the terracotta army figures of the First Emperor Qin Shihuang are extremely sensitive to humidity changes. The excavation leads to the drying out of the figures. The remnants of the paint layers are then extremely endangered and detach easily. In order to develop suitable methods of conservation, the excavation work on the figures was slowed down several years ago. Consequently, within the framework of the joint research programme between the Ministry of Cultural Properties of Shaanxi Province and the Bavarian State Conservation Office, the structure and the composition of the primer and painted layers as well as of the underlying terracotta were focus of interest.

Solubility tests showed the high resistance of the primer towards solvents and ruled out further analytical methods which require dissolution of the sample. It was decided to focus on Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C CP/MAS), and pyrolysis-gas chromatography (PyGC) as the most promising methods. In the field of infrared spectroscopy different measuring techniques were tested. Results obtained by the traditional KBr-pellet-technique were compared to spectra obtained by transmission of films in the FT-IR microscope, between sodium chloride-windows as well as in the miniature diamond anvil cell. Gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS), which requires the transformation of the substrate to volatile compounds, was used in a preliminary test to determine eventual additives in the binding medium of the ground layer. The investigations were completed by observations in the scanning electron microscope (SEM) and measurements of water vapour adsorption isotherms.

Previous Investigations

The structural composition of the ground layer covering the terracotta figures has been in the focus of interest from the very start of the project. In the Chinese excavation report FT-IR spectra of the primer have been interpreted as 'Acacia Senegal', which means Arabic gum.¹ The absorption peaks at 1570, 1400 and 1010 cm^{-1} in fact are similar to those shown by vegetable gums. Literature studies² revealed that probably due to translation difficulties the terminology for the ground layer components was unclear for a long time: The use of the terms glue, resin and gum cannot be differentiated reliably. FT-IR-spectra recorded at the beginning of the investigations at the Bavarian State Conservation Office showed a similarity in comparison to the spectra of Japanese lacquer.³ Trials with liquid chemical methods failed in the determination of the lacquer structure and compounds.⁴

存在其它的粘合剂添加物,也不清楚。利用红外光谱法,甚至从未能将人工漆中的添加物测定出来,尽管这些漆样完全是按照传统的规程制作的。⁴

东亚漆的成份

东亚漆是由一种遍布于远东地区的漆树的浆液制成的,漆树原汁一般要经过下述预处理,在良好地接触空气及 30-45° C 条件下搅拌数小时。在中国,将其用作生活用具及艺术品的装饰、保护涂层已有七千多年的历史。⁵ 这类漆是通过氧化引起的聚合作用而固化的。漆树汁为(淡土黄色)乳液,其中含有水份(20-25%),漆酚(65-70%),树胶质、含氮物(3-8%)以及含铜漆酶(不超过 1%)。⁶ 漆酚主要由下列四种 3-十五烷基邻苯二酚的混合物构成(见图 2)。⁷ 干燥初期,在漆酶的作用下漆酚被氧化成相应的醌类。接着形成的醌经过非酶交联反应生成二聚体,该反应也许是受到水的催化。在一个醌分子与芳环或与一个漆酚分子的不饱和侧键之间,进行了 C-C 或 C-O 的偶联。⁸ 反应机理摘自熊野溪从⁶,如图 1 所示。或许由于漆计的低 pH 值的原因,主导着这种综合单体反应的 C-O 键在天然生漆中似乎受到了抑制。⁴ 漆的树胶质组分中的碳水化合物结构可能充担了这些聚合链的交联构架,从而增强了漆固化后的优良耐久性。⁹

漆胶的制备

这些组分在不同的溶剂中溶解度各异,因而可以从生漆中分离出来。“树胶质”则可分为 80% 水溶性物质和 20% 的水不溶物。⁶ 为了得到其中的水溶性组分,以试验其加固秦俑底层的可能性,我们做了从生漆计中萃取树胶质的实验。生漆中这种水溶性组分(多糖类)在下文中统一称之为“漆胶”。

实验

采用了下述两种不同的方法从生漆汁中提取漆胶。全部过程应在通风橱内进行,以免发生过敏。

丙酮和水的分离根据文献规程⁶

1. 脱水: 将盛有生漆的蒸发皿在沙浴上加热脱水,温度应不超过 105° C,直至失重约 20%。此时生漆开始氧化而变为深棕色。

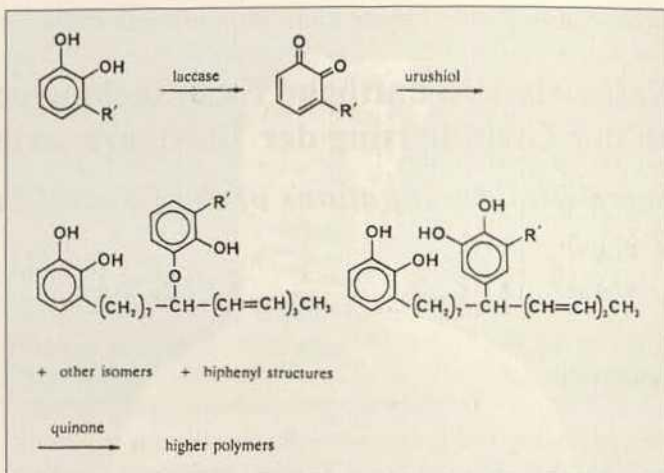


Abb. 1. Polymerisationsreaktionen von Urushiol in asiatischem Lack (nach LAMBERT U. A. 1991)

Fig. 1. Polymerisation reactions of urushiol in East Asian lacquer (according to LAMBERT ET AL. 1991)

图 1. 东亚漆中漆酚的聚合反应(根据 LAMBERT ET AL. 1991)

4 RING 1995.

5 Vgl. LIN CHUNMEI, *Geschichte der Lackverwendung in China*, in diesem Arbeitsheft.

6 KUMANOTANI U. A. 1978.

7 SUNTHANKAR/DAWSON 1954.

8 TAKADA U. A. 1988.

9 LAMBERT U. A. 1991.

*

5 See LIN CHUNMEI, *The History of the Use of Lacquer in China*, in this publication.

6 KUMANOTANI ET AL. 1978.

7 SUNTHANKAR/DAWSON 1954.

8 TAKADA ET AL. 1988.

9 LAMBERT ET AL. 1991.

*

5 参见林春美, 中国古代的漆与漆彩陶, 本报告集。

6 KUMANOTANI ET AL. 1978.

7 SUNTHANKAR/DAWSON 1954.

8 TAKADA ET AL. 1988.

9 LAMBERT ET AL. 1991.

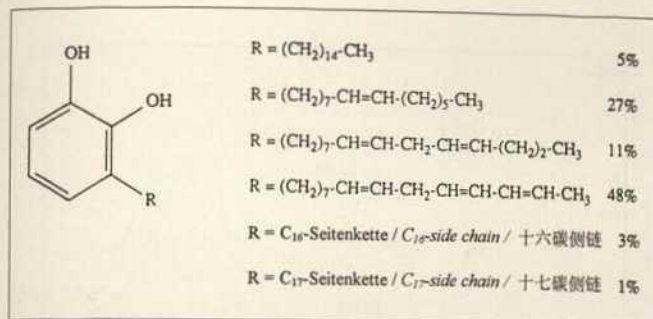


Abb. 2. Strukturformel von Urushiol (nach RING 1995)

Fig. 2. Structure formula of urushiol (according to RING 1995)

图 2. 漆酚结构(根据 RING 1995)

demittelzusätze in der Grundierungsschicht vorlagen. Es gelang jedoch nicht einmal, mit Hilfe der IR-Spektroskopie Zusätze in künstlichen Lackgemischen wiederzufinden, die nach traditionellen Vorschriften hergestellt worden waren.⁴

Zusammensetzung des asiatischen Lackes

Asiatischer Lack wird aus dem Milchsaft des in Ostasien verbreiteten Lackbaumes (*Rhus vernicifera* D.C. oder *Toxicodendron verniciflua*) durch Erwärmen auf 30-45° C und mehrstündiges Rühren an der Luft hergestellt. Seit mehr als 7 000 Jahren wird Lack in China als schützende und dekorative Beschichtung für Gebrauchs- und Schmuckgegenstände verwendet.⁵ Die Härtung der Lackschicht geschieht durch oxidativ gestartete Polymerisation. Der Milchsaft des Lackbaumes ist eine Emulsion aus 20-25 % Wasser, 65-70 % Brenzkatechinderivaten (Urushiol), 3-8 % Polysacchariden (Gummen) und Stickstoffverbindungen, darunter das kupferhaltige Enzym Laccase (unter 1 %).⁶ Urushiol stellt hauptsächlich eine Mischung der in Abbildung 2 wiedergegebenen 3-Pentadecyl-Brenzkatechine dar.⁷

Im Frühstadium der Lufttrocknung wird Urushiol in Gegenwart von Laccase zu den korrespondierenden ortho-Chinonen oxidiert. Daran schließen sich nichtenzymatische Kopplungsreaktionen der Chinone an, die vielleicht durch Wasser katalysiert werden. Es werden C-C- und C-O-Bindungen zwischen einem Chinonmolekül und dem aromatischen Ring oder der ungesättigten Seitenkette eines Urushiolmoleküls geknüpft.⁸ Zum Reaktionsmechanismus nach Kumanotani⁶ siehe die Abbildung 1. Die in der Reaktion synthetischer Monomere dominierende CO-Kopplung ist im natürlichen Lack unterdrückt, vermutlich wegen des niedrigen pH-Werts im Lacksaft.⁴ Kohlenhydrate aus den gummenartigen Bestandteilen des Lacksafts können als Verzweigungskomponenten im polymeren Gerüst fungieren und damit die vorzügliche Beständigkeit des ausgehärteten Lackfilms erhöhen.⁹

Gewinnung von Lackgummen

Die Bestandteile des rohen Lacksafts unterscheiden sich in der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und können daher aus dem Lacksaft abgetrennt werden. Die gummenartigen Stoffe teilen sich ihrerseits in 80 % wasserlösliche und 20 % unlösliche Anteile auf.⁶ Es wurde versucht, die gummenartigen Substanzen aus dem Lacksaft zu isolieren, um ein wasserlösliches Mittel zur

However, until then no final evidence for this assumption could be obtained.

Besides this, further attention was paid to the eventual presence of additives in the primer. However, even in reference samples prepared by using traditional recipes² it was not possible to relocate the different additives by means of infrared spectroscopy.⁴

The Composition of East Asian Lacquer

East Asian lacquer is made from the sap of trees (*Rhus vernicifera* D.C. or *Toxicodendron verniciflua*) growing throughout the Far East. The lacquer is produced by heating the sap to 30-45° C and stirring for several hours. It has been used in China for more than 7 000 years as a decorative and protective coating for both normal commodities and jewellery.⁵ The hardening of oriental lacquer occurs by oxidation-induced polymerisation. The sap of the lacquer tree is a latex containing 20-25 % water, 65-70 % catechols (Urushiol), 3-8 % polysaccharides (gummy substances), and nitrogenous substances like the copper containing enzyme laccase (less than 1 %).⁶ Urushiol consists mainly of a mixture of four different 3-pentadecylcatechols as presented in Figure 2.⁷

In an early stage of drying in the air, urushiol is oxidised to the corresponding chinones in the presence of laccase. A quinone which is then formed subsequently undergoes the non-enzymic coupling reaction that might be promoted in the presence of water, leading to dimers. The reaction mechanism according to Kumanotani⁶ is presented in Figure 1. Two modes of coupling are shown, either by C-O or by C-C bond formation between a quinone molecule and another aromatic ring or an unsaturated urushiol side chain.⁸ C-O bond formation, dominating the synthetic reaction, seems to be suppressed in natural raw lacquer, probably due to the low pH-value of lacquer sap.⁴ Carbohydrates from the gum component of lacquer sap can serve as building blocks for cross linking of these polymeric chains and enhance the famous durability of the hardened lacquer.⁹

The Preparation of Lacquer Gum

The components of raw lacquer sap vary in solubility in different solvents and thus can be separated. The polysaccharides can be distinguished in 80 % water soluble and 20 % water insoluble matter.⁶ In order to gain a water soluble agent that might consolidate the ground layers on the terracotta fragments, experiments were made to extract the water soluble gummy substances from raw lacquer sap. This water soluble fraction of the lacquer sap (polysaccharides) is called lacquer gum in the following.

Experimental Procedures

Two different procedures were tried to gain the lacquer gum from raw lacquer sap. It is recommended that all processes are carried out in a ventilated hood to avoid allergic reactions.

Separation with acetone and water (in general following the literature⁶)

1. Dewatering: Raw lacquer sap is concentrated by heating in an evaporation dish on a sand bath until the weight loss is about 20 %. The temperature of the sap may not exceed 105° C. Al-

2. 分离: 将脱水的生漆溶于丙酮(5倍生漆的量), 用吸滤器抽滤, 再用丙酮反复清洗滤渣, 直至其颜色变为灰白为止(LGD组分); 滤液为深棕色(LGA组分)。将滤渣在水中加热溶解并抽滤; 再将滤渣用水清洗4-5次, 得到浅黄色滤液。
3. 干燥: 将滤液在烧杯中加热至105°C蒸发, 最后用蒸发皿在沙浴上加热(105°C)蒸发, 直至变为固体并恒重。得到的浅棕黄色固体即所谓漆胶(LGW组分); 产率: 3.9%。

一步分离法

虽然这种漆胶分离方法只是作为备用, 但为了简化文献中的方法, 我们用水和非极性溶剂同步法进行了试验。

1. 用水和与水不混溶的有机溶剂(如乙醚), 各以10倍于生漆的量与生漆一起在分液漏斗中混合。震荡后分成三相: 有机相, 乳液, 水相。
2. 将乳液用水洗两遍。从乳液中分出清亮的水相, 并将此水相与从1中得到的水相并在一起。然后再将乳液与半量的丙酮相混, 分出上层的棕色液, 并将其与由1得到的有机相合在一起。

蒸发三个相后得到下列产物:

合并在一起的有机相: 棕色、粘液状(54%), 可能为漆酚(LSE)。

合并的水相: 浅棕色固体(6%), 漆胶(LG);

从2而得的分散相: 深棕色固体(15%), 可能为混合物(LSD)。

总得率为75%, 符合漆汁的含固量(75-80%)。用这种方法可以直接从漆汁中分离出约6%的水溶性成份(LG)。根据FT-IR光谱不难断定, 水溶性物质主要由漆汁中的碳水化合物组成, 有机相则提供了漆酚。

红外光谱法

为了测定由上述方法分离出的生漆的各种组分, 我们对每个组分都作了FT-IR光谱分析(用KBr压片技术)。将溶液状态的组分滴在KBr(溴化钾)上, 蒸发后制成薄片试样; 固体状态的(LGD和LG)直接作成KBr-压片。为了观察、对比方便, 所有试样的光谱合印在一起(参看图3)。单个光谱复制在附录中。它们可分为下述两种谱图类型:

1. 有相对尖锐谱带的不连续谱图, 烃链含量高(高强度吸收: $\nu_{\text{CH}}=2925/2852\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}}=1455\text{ cm}^{-1}$), 以及1710-1600 cm^{-1} 区间的附加吸收带: 组份LGD, LGA。

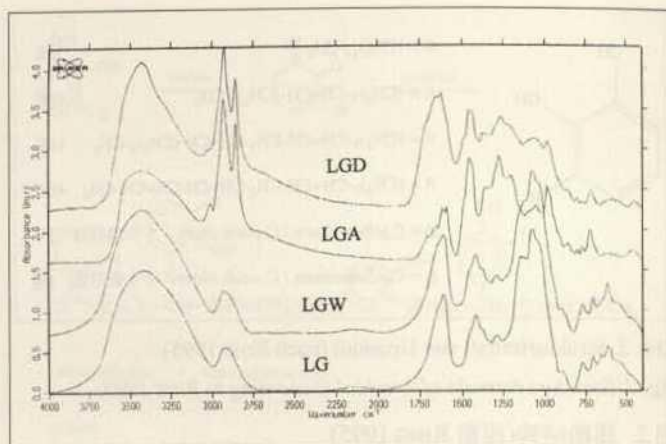


Abb. 3. FT-IR-Spektren der abgetrennten Lackbestandteile (LG = Lackgummen aus der einstufigen Trennung; LGW = Lackgummen aus der Literaturvorschrift mit Aceton/Wasser; LGD = wasserunlösliche Fraktion aus der Literaturvorschrift; LGA = Aceton-lösliche Fraktion aus der Literaturvorschrift)

Fig. 3. FT-IR-spectra of the separation products from lacquer sap (LG = lacquer gum from the one-step-separation; LGW = lacquer gum from acetone/water separation according to the literature; LGD = water-dissoluble fraction from acetone/water separation; LGA = acetone-soluble fraction from acetone/water separation)

图3. 生漆汁的分离产物的FT-IR光谱(LG:一级分离的漆胶; LGW:水溶性组分, 靠丙酮/水的分离途径得到的漆胶; LGD:由丙酮/水分离法得到的非水溶性组份; LGA:源于丙酮/水分离法的酮溶性组份。)

möglichen Festigung der Grundierungsschichten auf den Terracottafiguren zu erhalten. Diese wasserlöslichen Anteile des Lacksaftes (Polysaccharide) werden im folgenden Lackgummen genannt.

Experimentelles

Zur Gewinnung der Lackgummen aus rohem Lacksaft wurden zwei verschiedene Vorschriften erprobt. Alle Verrichtungen sollten wegen der allergenen Wirkung des Lacksaftes unter dem Abzug durchgeführt werden.

Trennung mit Aceton und Wasser in Anlehnung an die Literaturvorschrift⁶

1. Entwässerung: Der Lacksaft wird durch Erhitzen in einer Abdampfschale auf dem Sandbad entwässert, bis ein Gewichtsverlust von 20 % eingetreten ist. Die Temperatur des Lacksaftes darf dabei 105°C nicht überschreiten. Bereits hier beginnt der Lacksaft zu oxidieren; seine Farbe ändert sich nach tiefbraun.
2. Abtrennung: Der entwässerte Lacksaft wird in der fünffachen Menge Aceton digeriert. Die Lösung wird durch eine Nutsche filtriert und der Rückstand mit Aceton gewaschen, bis er hellgrau wird. Das Filtrat ist dunkelbraun (Fraktion LGA). Der Rückstand wird in Wasser unter Erwärmen gelöst und filtriert. Der Rückstand wird vier- bis fünfmal mit Wasser gewaschen (Fraktion LGD). Man erhält ein hellgelbes Filtrat.
3. Trocknung: Das Filtrat wird in einer Abdampfschale eingengt und zuletzt auf dem Sandbad bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene braune Feststoff besteht aus Lackgummen (Fraktion LGW); Ausbeute: 3,9 %.

Einstufige Trennung

Da die Lackgummen nur für präparative Zwecke gewonnen werden sollten, wurde versucht, die Literaturvorschrift durch die Trennung mittels Wasser und eines unpolaren Lösungsmittels in einem Ansatz zu vereinfachen. Als vereinfachte Vorschrift sei im folgenden vorgeschlagen:

1. Der Lacksaft wird in einem Scheidetrichter mit jeweils der zehnfachen Menge an Wasser und einem nicht mischbaren organischen Lösungsmittel (z. B. Diethylether) gemischt. Nach der Auftrennung können drei Phasen abgetrennt werden: organische Phase, Emulsion und wäßrige Phase.
2. Die Emulsion wird zweimal mit Wasser gewaschen. Die abgetrennten klaren, wäßrigen Phasen werden mit der wäßrigen Phase aus 1. vereinigt. Danach wird die Emulsion noch mit etwa der halben Menge Aceton ausgeschüttelt und abgetrennt. Die überstehende klare, braune Lösung wird mit der organischen Phase aus 1. vereinigt.

Nach dem Eindampfen der drei Phasen erhält man folgende Produkte:

- Kombinierte organische Phasen: braune, zähe Flüssigkeit (Ausbeute: 54 %), vermutlich Urushiol (Fraktion LSE);
kombinierte wäßrige Phasen: hellbrauner Feststoff (Ausbeute: 6 %), Lackgummen (Fraktion LG);
Dispersion aus 2: dunkelbrauner Feststoff (Ausbeute: 15 %), vermutlich ein Gemisch (Fraktion LSD).

Die totale Ausbeute (75 %) stimmt mit den Angaben über den Feststoffgehalt im Lacksaft (75-80 %) überein. Mit der beschriebenen Methode können also ca. 6 % wasserlöslicher Be-

ready at that point raw lacquer starts to oxidise and becomes brown in colour.

2. Separation: The dewatered raw lacquer is dissolved in acetone (five times the quantity of raw lacquer). The solution is filtered; the residue is washed with acetone until its colour becomes light greyish-white. The filtrate is dark brown in colour (fraction LGA). The filter residue is heated with water to dissolve. Then this solution is filtered and the residue is washed with water four or five times (fraction LGD). A light yellow filtrate is obtained.
3. Drying: The filtrate is heated to 105°C in a crystallisation dish to evaporate and dried at the end of the procedure on a sand bath at 105°C until it becomes solid at constant weight. The brown-yellow solid obtained is called lacquer gum (fraction LGW); yield: 3.9 %.

One-Step-Separation

As the separation of lacquer gum was for preparative use only, it was attempted to simplify the literature procedure by using water and a non-polar liquid in one step:

1. The lacquer sap is mixed in a separating funnel with water and an immiscible organic solvent (e.g. diethyl ether), each ten times the quantity of raw lacquer. After shaking three phases can be separated: organic phase, emulsion, water phase.
2. The emulsion is washed twice with water. The clear aqueous phases are separated from the emulsion and combined with the aqueous phase from 1. Then the emulsion is mixed with half the quantity of acetone. The supernatant brown solution is separated and combined with the organic phase from 1.

Evaporation of the three phases yields the following products: Combined organic phases: brown, viscous liquid (yield: 54 %), probably urushiol (fraction LSE);

Combined water phases: light brown solid (yield: 6 %), lacquer gum (fraction LG);

Dispersion from 2: dark brown solid (yield: 15 %), probably mixture (fraction LSD).

The total yield (75 %) fits with the solid content (75-80 %) in lacquer sap. By the described method c. 6 % of water soluble component (LG) can be separated directly from lacquer sap. It can be seen from the FT-IR spectra that this substance mainly consists of the carbohydrates in the lacquer sap, whereas urushiol is gained from the organic phases.

FT-IR-Spectroscopy

In order to identify the different fractions of the lacquer sap prepared by one of the methods described above, FT-IR-spectra (KBr-technique) of each component were made. The solutions were dropped on KBr and, after evaporation, prepared as pellets; the solids (LGD and LG) were prepared directly as KBr-pellets. A combined print of all spectra can be seen in Figure 3. Two types of spectra can be distinguished:

1. Clear spectra with relatively sharp bands, high content of hydrocarbon chains (high intensity of $\nu_{\text{CH}} = 2925/2852 \text{ cm}^{-1}$, $\delta = 1455 \text{ cm}^{-1}$), and additional bands in the region of $1710-1600 \text{ cm}^{-1}$: fractions LGD, LGA.
2. Relatively broad bands, lower content of hydrocarbon chains, higher content of C-O single bonds $\nu_{\text{C-OH}} = 1150/1078 \text{ cm}^{-1}$: fractions LGW, LG.

The spectra suggest the composition of the fractions: The group 1 spectra fall together with the fractions that are soluble in orga-

2. 吸收带较宽, 烃链含量低, C-O 单键含量较高 ($\nu_{C-OH} = 1150/1078 \text{ cm}^{-1}$): 组份 LGW, LG。

光谱还提示了这些组份的化学成份: 第 1 组光谱属于有机溶剂(丙酮, 乙醚)中的可溶组份及不溶性组分。它们应主要是生漆中漆酚的成份及其衍生物(氧化物醌)。芳香族和烯烃的 C-H 键引发的吸收带位于 $\nu_{C-H} = 3013 \text{ cm}^{-1}$ 处。1750 和 1600 cm^{-1} 的区间显示了好几个偶合吸收带, 它们一方面可归于芳香环 ($\nu_{arC-C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$), 另一方面可归于羰基化合物 ($\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ 处的二酮, $\nu_{C=O} = 1652 \text{ cm}^{-1}$ 处的醌)以及烯烃 ($\nu_{C=C} = 1690-1635 \text{ cm}^{-1}$)。亚甲基吸收带 (δ_{C-H}) 大致位于 1455 cm^{-1} 处。LGA 的谱图中, 位于 $\nu_{arC-O} = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 处的一个强大的吸收带提示了酚式羟基键的存在。由于 LGA 和 LSE 的光谱(未附图)非常相似, 所以用一级的乙醚萃取来分离漆酚的方法当为可行。不溶性组分(LGD)的主要成分则可能是聚合了的漆酚。第 2 组光谱在 1620 cm^{-1} 处显示出一个又宽又强的吸收带, 它可以归于水 (δ_{O-H})。 δ_{C-H} 的吸收带大约位于 1421 cm^{-1} 处。另外还有强吸收带在 C-O-键区 ($\nu_{C-O} = 1150/1078 \text{ cm}^{-1}$, 特别是芳香族-脂肪族的乙醚结构), 这就证实了那些水溶性试样(LGW, LG)含有生漆汁中的碳水化合物组份。大约在 3300 cm^{-1} 处出现了一个弱的肩峰, 如果将其解释为酰胺的吸收带 (ν_{NH}), 该吸收就可能源于生漆中的含氮组份。

试样(描述)

下文所涉及的试样汇集于表 1。试样 CL1-CL14 是修复师克里斯蒂娜·蒂美(Thieme)大约在三年半前制备的。² 用于粉末试样的秦俑底层(16)是标本 Q-013/95 和 Q-014/95 的一部分。这两个标本均于 1995 年 4 月 20 日出土于秦俑 2 号坑 T17 方。试样分别为该方 1 号和 3 号陶俑袍部底层的一系列残片。用于 FT-IR 光谱的微型金刚石钻槽技术分析的秦俑底层碎片, 取自标本 003/93。该标本在 1993 年 5 月 15 日出土于一号坑 11 方 6 过洞 (Pit No. 1/T11/G6), 属于该方暂编 43 号俑的袍部底层碎片。汉漆标本(15, 17)为一副汉代漆棺上的涂层残片, 1995 年 4 月出土于江苏省徐州市的一座汉代墓葬, 这些涂层残片均由多层漆和夹苎构成。

红外光谱法 (FT-IR)

对秦俑底层试样(18)和汉漆试样(17)用 KBr-压片技术进行了 FT-IR 分析。首先对只用机械法精心

Nr. no. 编号	Probe sample 标本号
CL1	Rohlack, gereinigt raw lacquer purified 纯生漆
CL2a	50 % Rohlack + 50 % Reisstärke (8 %) 50 % raw lacquer + 50 % rice starch (8 %) 50 % 生漆 + 50 % 米浆 (8 %)
CL3	50 % Rohlack + 50 % Kirschgummi (10 %) 50 % raw lacquer + 50 % cherry gum (10 %) 50 % 生漆 + 50 % 樱桃树胶溶液 (10 %)
CL4	50 % Rohlack + 50 % Gummi Arabicum (30 %) 50 % raw lacquer + 50 % Arabic gum (30 %) 50 % 生漆 + 50 % 阿拉伯树胶溶液 (30 %)
CL7	90 % Rohlack + 10 % Weizenmehl (50 %) 90 % raw lacquer + 10 % wheat flour (50 %) 90 % 生漆 + 10 % 麦面糊 (50 %)
CL9	85 % Rohlack + 15 % Tung l 85 % raw lacquer + 15 % tung oil 85 % 生漆 + 15 % 桐油
CL10	90 % Rohlack + 10 % Hasenleim (10 %) 90 % raw lacquer + 10 % rabbit glue (10 %) 90 % 生漆 + 10 % 兔胶 (10 %)
CL11	90 % Rohlack + 10 % Schweineblut 90 % raw lacquer + 10 % pig blood 90 % 生漆 + 10 % 猪血
CL13	85 % Rohlack + 15 % Kampfer 85 % raw lacquer + 15 % camphor 85 % 生漆 + 15 % 樟脑
CL14	Rohlack, gereinigt, erhitzt raw lacquer purified (boiled) 纯生漆 (煮沸过的)
15	Han-zeitlicher Lack, gewaschen, gemahlen Han-lacquer layer, cleaned 汉代漆层
16	Qin-Grundierung (Lintong), gewaschen, gemahlen Qin-lacquer layer (ground layer) cleaned 清洗过的 秦俑漆层(底层)
17	Han-zeitlicher Lack, mechanisch gereinigt Han-lacquer layer (cleaned mechanically) 汉漆层 (机械方法清洗)
18	Qin-Grundierung (Lintong), mechanisch gereinigt Qin-lacquer layer (cleaned mechanically) 秦漆层(机械方法清理)

Tab. 1. Untersuchte künstliche und originale Lackproben

Tab. 1. Investigated samples of artificial and original lacquer

表 1. 试验过的人工和原始漆样

standteile (Fraktion LG) direkt vom Lacksaft abgetrennt werden. Aus dem FT-IR-Spektren kann geschlossen werden, daß diese hauptsächlich aus den Kohlenhydraten des Lacksaftes bestehen, während aus den organischen Phasen Urushiol gewonnen wird.

FT-IR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung aller oben beschriebenen Produkte aus Lacksaft wurden FT-IR-Spektren in KBr-Technik aufgenommen. Dazu wurden die Lösungen auf KBr getropft, eingedampft und zur Herstellung der Preßtableten verwendet. Die Feststoffe (LGD und LG) wurden direkt mit KBr präpariert. Eine Zusammenstellung aller Spektren ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Es können zwei Typen von Spektren unterschieden werden:

1. Diskrete Spektren mit scharfen Banden; hoher Anteil an Alkylketten (hohe Intensität von $\nu_{\text{CH}} = 2925/2852 \text{ cm}^{-1}$, $\delta = 1455 \text{ cm}^{-1}$), und zusätzliche Banden in der Region $1710\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$: Fraktionen LGD, LGA.
2. Ziemlich breite Banden, geringere Intensität von Alkylschwingungen, höherer Anteil an C-O-Einfachbindungen ($\nu_{\text{C-OH}} = 1150/1078 \text{ cm}^{-1}$): Fraktionen LGW, LG.

Die Spektren deuten auf die Zusammensetzung der Fraktionen hin: Die Spektren der Gruppe 1 gehören zu den in organischen Lösungsmitteln (Aceton, Diethylether) löslichen bzw. unlöslichen Fraktionen. Diese bestehen wahrscheinlich hauptsächlich aus Urushiol und seinen Derivaten (z. B. das o-Chinon) aus dem Lacksaft. Aromatische und olefinische C-H-Bindungen erzeugen eine Bande bei $\nu_{\text{C-H}} = 3013 \text{ cm}^{-1}$. Die Region zwischen 1750 und 1600 cm^{-1} weist mehrere Banden auf, die einerseits dem aromatischen Ring ($\nu_{\text{arC-C}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden können, andererseits Carbonylverbindungen ($\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$, Diketon und $\nu_{\text{C=O}} = 1652 \text{ cm}^{-1}$, Chinon) sowie Alkene ($\nu_{\text{C=C}} = 1690\text{--}1635 \text{ cm}^{-1}$). Die Methylenbanden erscheinen bei $\delta_{\text{C-H}} = \text{ca. } 1455 \text{ cm}^{-1}$. Eine sehr starke Bande bei $\nu_{\text{arC-O}} = 1280 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum von LGA deutet auf phenolische Hydroxylgruppen hin. Aus der großen Ähnlichkeit des nicht abgebildeten Spektrums von LSE mit dem von LGA kann man schließen, daß die Urushiolkomponente auch mit der einstufigen Etherextraktion abgetrennt werden konnte. Auch die unlösliche Fraktion (LGD) besteht hauptsächlich aus – vermutlich polymerisiertem – Urushiol.

Die Spektren der Gruppe 2 weisen zunächst eine breite, starke Bande bei 1620 cm^{-1} auf, der hier Wasser zugeordnet werden kann (δ_{OH}). Die $\delta_{\text{C-H}}$ -Bande erscheint bei ca. 1421 cm^{-1} . Starke Banden in der C-O-Region ($\nu_{\text{C-O}} = 1150/1078 \text{ cm}^{-1}$ neben weiteren aromatisch-aliphatischen Esterstrukturen) weisen nach, daß die wasserlöslichen Proben (LGW, LG) die Kohlenhydratanteile des Lacksaftes enthalten. Eine schwache Schulter bei ca. 3300 cm^{-1} könnte den stickstoffhaltigen Bestandteilen zugeordnet werden, wenn man sie als Amidbande (ν_{NH}) interpretiert.

Probenbeschreibung

Die Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der untersuchten Proben. Die Proben Nr. CL1-CL14 wurden etwa dreieinhalb Jahre zuvor von Dipl.-Rest. Cristina Thieme hergestellt.² Die als Pulver präparierte Qin-Grundierung (Nr. 16) stammte von den Fragmenten Q-013/95 und Q-014/95, ausgegraben am 20. April 1995 aus Grube 2/Korridor T17. Das Probenmaterial setzte sich aus einer Vielzahl von Schollen von den Gewändern der Figuren Nr. 1 und 3 zusammen. Die mit FT-IR in der Miniatur-Diamant-

nic solvents (acetone, ether) or insoluble fractions. These are supposed to be mainly the urushiol component and its derivatives (e. g. o-chinone) of the lacquer sap. Aromatic and olefinic C-H-bonds lead to a $\nu_{\text{C-H}}$ -band at 3013 cm^{-1} . The region between 1750 and 1600 cm^{-1} shows a couple of bands, which can be attributed not only to the aromatic ring ($\nu_{\text{arC-C}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$) but also to carbonyl compounds ($\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$, diketone and $\nu_{\text{C=O}} = 1652 \text{ cm}^{-1}$, chinone) and alkenes ($\nu_{\text{C=C}} = 1690\text{--}1635 \text{ cm}^{-1}$). The methylene-bands ($\delta_{\text{C-H}}$) appear at c. 1455 cm^{-1} . Very strong bands in the spectrum of LGA at 1280 cm^{-1} $\nu_{\text{arC-O}}$ suggest phenolic hydroxyl bonds. As the spectrum (not shown) of the one-step ether extract from raw lacquer sap (LSE) is very similar to that of the fraction LGA, it can be concluded that the urushiol components also can be separated by extraction. The insoluble fraction (LGD) consists mainly of – perhaps polymerised – urushiol as well.

The group 2 spectra exhibit a broad, strong band at 1620 cm^{-1} , which in this case can be attributed to water (δ_{OH}). The $\delta_{\text{C-H}}$ -bands lie at c. 1421 cm^{-1} . Strong bands in the C-O-region ($\nu_{\text{C-O}} = 1150/1078 \text{ cm}^{-1}$, among others aromatic-aliphatic ester structures) prove that the water soluble samples (LGW, LG) contain the carbohydrate fraction of the lacquer sap. A weak shoulder at c. 3300 cm^{-1} may come from a content of the nitrogenous fraction, when interpreted as amide band (ν_{NH}).

Sample Description

A compilation of the samples under investigation in 1995 is given in Table 1. The samples no. CL 1-14 were prepared around three and a half years earlier by Cristina Thieme.² The Qin ground layer for the powder sample (no. 16) originates from the specimens Q-013/95 and Q-014/95 unearthed from pit 2/sector T17 on April 20, 1995. These specimens were composed of many ground layer pieces and belong to the robe parts of figures no. 1 and no. 3, respectively. The piece of Qin ground layer for FT-IR-spectroscopy with the diamond anvil cell was taken from specimen no. 003/93 unearthed from pit 1/sector T11/corridor G6 on May 15, 1993. It is the ground layer of a robe part of Figure no. 43. The Han-lacquer samples (no. 15 and 17) consisted of some pieces of the painted layer on a lacquer coffin unearthed from a Han Dynasty tomb in Xuzhou city, Jangsu Province, in April 1995. The specimen was composed of multiple layers of painted lacquer and cloth.

Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Samples of Qin ground layer (no. 18) and Han lacquer (no. 17) were subjected to FT-IR analysis in KBr-pellet technique. For this purpose, the samples were cleaned carefully, first only mechanically. The obtained spectra are presented in Figure 4 and Figure 5. They are almost identical, differing only in the content of quartz (1080 cm^{-1} , decisive double band at 798 and 780 cm^{-1} , 460 cm^{-1}). The main absorptions were recorded at 1625 , 1407 and 1033 cm^{-1} (for Qin lacquer). Both spectra have in common that the carbonyl band at 1720 cm^{-1} , typical for polymerised Japanese lacquer,¹⁰ is not present. It has been shown that hardened films of e. g. Taiwanese lacquer do not show this carbonyl peak either.¹¹ Depending on the conditions during and after drying the development of the carbonyl band can be different. Under conditions of low humidity, the growth of the carbonyl bond is reduced and retarded. In lacquer samples of late Jomon times

清理过的试样进行了测试，测出的光谱见图 4 和图 5。两者的光谱几乎完全一致，差异仅在于石英含量不同 (1080 cm^{-1} , 798 和 780 cm^{-1} 处明显的双吸收带, 460 cm^{-1})。最重要的吸收位于 1625 , 1470 以及 1033 cm^{-1} 处(秦底层)。作为聚合了的亚洲漆的一个特征吸收, 位于 1720 cm^{-1} 处的羰基伸缩振动吸收带, 在秦底层和汉漆的光谱中均未出现。¹⁰ 曾有人报导: 有些硬化的漆膜光谱如福摩萨漆, 也没有羰基的吸收峰。¹¹ 羰基伸缩振动的吸收带会随着漆膜干燥期间及其后的条件变化而不同。在低湿度条件下, 羰基伸缩振动的吸收减弱并滞后(移向低波数一端)。在取自日本 Jomon 时代晚期(约公元前 1500 年)出土物的漆样中, 约在 1700 cm^{-1} 处, 发现了一个弱的羰基伸缩振动吸收带, 它与图 4, 图 5 中光谱的肩峰相符。¹² 在秦试样和汉漆试样中, 几乎找不到酚类 C-O 在 1280 及 1215 cm^{-1} 处的特征吸收带。在 1407 cm^{-1} 处出现的 CH_2 伸缩振动的低波数吸收带, 其形状与树胶光谱明显相似, 但吸收强度却较小。树胶类物质都属于单糖的长链聚合物(聚糖), 其中连接于碳链上的 OH 基比率较高。测试多糖类化合物, 会得到很有特点的谱图, 图中具有两个强度相当的吸收带: 一个是由 C-O-H 引起的 1080 cm^{-1} 处的吸收, 另一个是由 ν_{OH} 引起的 3300 cm^{-1} 处的吸收带。尤为典型的是这两个吸收的强度也大致相等。与此相反, C-H 伸缩振动的吸收却微弱得很难找到。¹³ 所有多糖类化合物的光谱在 1620 cm^{-1} 处还有一个中等强度的吸收带, 这个吸收带的形成既与分子内的结合水有关, 也与羰基的存在有关。

另外几个秦底层和汉漆试样的光谱也被测出。这几个试样的预处理与前述试样稍有不同, 即经机械方法清理后, 再用水洗至在体视显微镜下观察不到沙子和颜料为止。漆底层的光谱比较请见图 6。水洗试样的光谱与文献中的光谱有着本质差异: 1625 cm^{-1} 处的吸收带向低波数一端推移, 并在 1580 cm^{-1} (秦底层) 和 1590 cm^{-1} (汉漆) 两处出现。与仅用机械方法清理的同类试样的光谱相比, $2920\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ 之间的 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动的吸收强度似乎有所增加。其它吸收带的位置和强度均未变化。位于 $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带是酯类或羧酸盐的特征吸收。事实上, 仅使用机械法清理的试样也含有这个吸收峰, 只是水洗后其强度大大增高了。老化过程中的氧化作用会引起亚洲漆的红外光谱发生变化。⁶ 因此, 羧基便会在漆膜中产生。这一推论与 CP/MAS-NMR 光谱分析测试结果¹³ 也相吻合, 测试结果表明: 原始漆样中碳骨架上的含氧量

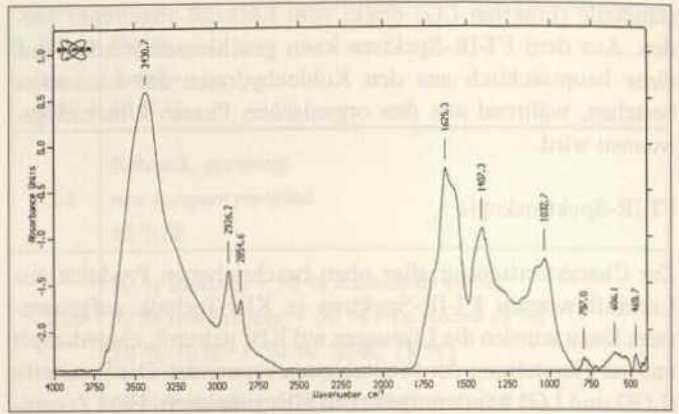


Abb. 4 FT-IR-Spektrum der Qin-Grundierung, mechanisch gereinigt (Probe Nr. 18)

Fig. 4. FT-IR-spectrum of Qin ground layer, cleaned mechanically (sample no. 18)

图 4. 秦底层 FT-IR 光谱, 试样 (18) 用机械法清理

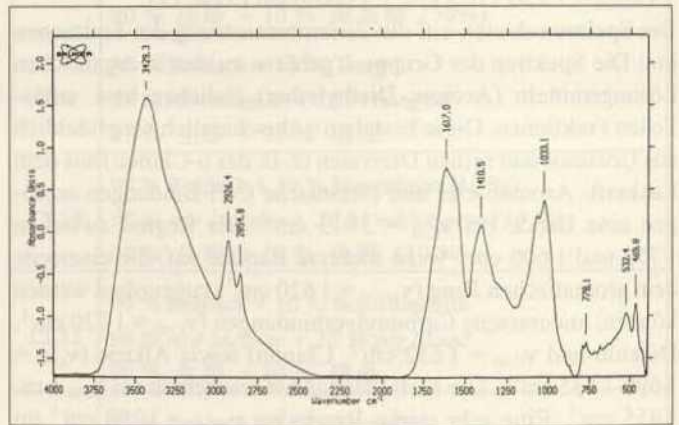


Abb. 5. FT-IR-Spektrum der Han Lackprobe, mechanisch gereinigt (Probe Nr. 17)

Fig. 5. FT-IR-spectrum of Han lacquer, cleaned mechanically (sample no. 17)

图 5. 汉漆样 FT-IR 光谱, 试样 (17) 用机械法清理

10 HUMMEL/SCHOLL 1978, Spektren Nr. 2584, 2585.

11 KENJO 1976.

12 KENJO 1979.

13 DERRICK U. A. 1991.

*

10 HUMMEL/SCHOLL 1978, spectra no. 2584, 2585.

11 KENJO 1976.

12 KENJO 1979.

13 DERRICK ET AL. 1991.

*

10 HUMMEL/SCHOLL 1978, 光谱第 2584, 2585 号.

11 KENJO 1976.

12 KENJO 1979.

13 DERRICK ET AL. 1991.

zelle untersuchte Qin-Grundierungsscholle stammt von Probe 003/93, ausgegraben am 15. Mai 1993 aus Grube 1/Korridor T11/Sektor G6 (Mantel Figur Nr. 43). Die Han-Lackproben (Nr. 15 und 17) entstammen dem Lacküberzug eines Sarges aus der Han-Dynastie (206 v. Chr.-9 n. Chr.), Ausgrabungen in Xuzhou, Provinz Jangsu, im April 1995. Dieser Überzug ist vielschichtig aus Lack und Gewebe aufgebaut.

Infrarotspektroskopie

Proben der originalen Grundierungsschicht aus dem Qin-Grab (Nr. 18) sowie eine Lackprobe aus einem Han-zeitlichen Grab (Nr. 17) wurden mit der FT-IR-Spektroskopie in KBr-Technik untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Schichten sorgfältig gereinigt, zuerst nur mechanisch. Die danach erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 4 und 5 wiedergegeben. Sie sind fast identisch, unterschiedlich nur im Quarzgehalt (1080 cm^{-1} , charakteristische Doppelbande bei $798/780\text{ cm}^{-1}$, 460 cm^{-1}). Die Hauptabsorptionen liegen bei $1625/1407/1033\text{ cm}^{-1}$ (für asiatischen Lack). Beiden Spektren ist gemeinsam, daß die für polymerisierten asiatischen Lack typische Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} fehlt.¹⁰ Für manche ausgehärtete Lackfilme (z. B. Lack aus Taiwan) wurde jedoch auch das Fehlen dieser Carbonylbande beschrieben.¹¹ Je nach den Bedingungen während und nach der Trocknung ist die Ausbildung der Carbonylbande unterschiedlich. Bei niedriger Luftfeuchte ist das Anwachsen dieser Bande unterdrückt und verlangsamt. In Lackproben von japanischen Ausgrabungen der späten Jomon-Zeit (ca. 1500 v. Chr.) wurde eine schwache Carbonylbande bei ca. 1700 cm^{-1} gefunden, die den Schultern in den Spektren der Abbildungen 4 und 5 entspricht.¹² Phenolische C-O-Banden bei 1280 und 1215 cm^{-1} fehlen fast vollständig in den Spektren der originalen Qin- und Han-Lacke. Die niedrige Wellenzahl der CH_2 -Streckschwingung bei 1407 cm^{-1} ist den Spektren von Gummen ähnlich; jedoch stimmen die Intensitäten nicht überein. Gummen besitzen als langkettige Polysaccharide einen hohen Anteil an C-Atome gebundene Hydroxyl-(OH)-Gruppen. Diese bewirken ein für Polysaccharide sehr charakteristisches Muster aus zwei starken Banden etwa gleicher Intensität: C-O-H-Gruppen bei 1080 cm^{-1} und ν_{OH} bei 3300 cm^{-1} . Andererseits sind die C-H-Valenzbanden schwach und schlecht aufgelöst.¹³ Alle Polysaccharide zeigen darüber hinaus eine mittelstarke Bande bei 1620 cm^{-1} , die zum einen von intramolekular gebundenem Wasser und zum anderen von Carboxylgruppen stammt.

Zusätzlich wurden Spektren von Qin- und Han-Lackproben aufgenommen, die nach der mechanischen Reinigung mit Wasser gewaschen wurden, bis unter dem Mikroskop keine Sandkörner mehr zu erkennen waren. Eine ausschnittsweise Gegenüberstellung der Spektren der Qin-Grundierung ist in der Abbildung 6 zu sehen. Die Spektren der gewaschenen Proben unterscheiden sich wesentlich von den Spektren in der Literatur: Die Bande bei 1625 cm^{-1} ist zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und erscheint bei Werten zwischen 1580 (Qin) und 1590 (Han) cm^{-1} . Im Vergleich zu den gleichen, nur mechanisch gereinigten Lackproben scheint sich auch die Intensität der $\nu_{\text{C-H}}$ -Banden bei $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ verstärkt zu haben. Die Lage und Intensitäten der anderen Banden blieben unverändert. Die Absorption bei $1580\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ ist für Carboxylate (Salze der Carbonsäuren) charakteristisch. Diese Bande zeigen zwar auch die nur mechanisch gereinigten Proben, doch ist ihre Intensität nach der wäßrigen Behandlung viel höher. Oxidationsprozesse

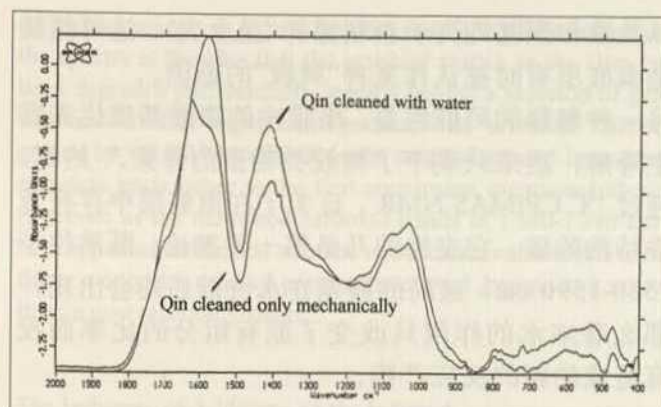


Abb. 6. FT-IR-Spektren der Qin-Grundierung, mechanisch gereinigt und gewaschen im Vergleich (Probe Nr. 18 bzw. 16)

Fig. 6. FT-IR-spectra of Qin ground layer, comparison of mechanical cleaning and cleaning with water (sample no. 18 and 16, resp.)

图 6. 机械清理+水洗试样的秦底层 FT-IR 光谱比较 (试样 18 尤其是试样 16)

(c. 1500 BC) from excavations in Japan a carbonyl band at approx. 1700 cm^{-1} , similar to the shoulders in Figure 4 and Figure 5 and of low intensity, could be recorded.¹² Phenolic C-O-bonds at 1280 and 1215 cm^{-1} are almost not-existent. The low wave number of the CH_2 -stretch vibration at 1407 cm^{-1} is obviously similar to gum spectra, but the intensities do not match. Gums, long-chain polysaccharides, have a high proportion of OH-groups bound to carbons. This produces a very characteristic IR-pattern for the polysaccharides, which has two strong broad bands: one at 1080 cm^{-1} due to C-O-H and the other at 3300 cm^{-1} due to the OH groups. These bands are typically about equal in intensity. On the other hand, the C-H stretches are weak and poorly resolved.¹³ All polysaccharides also contain a moderate band at 1620 cm^{-1} that is partially associated with intramolecularly bound water and partially due to the presence of a carboxyl group.

Additional spectra were recorded for Qin and Han painted samples which were mechanically cleaned and also washed with water until no more sand or pigments could be observed under the microscope. A detailed comparison of the spectra of the Qin-ground layer is given in Figure 6. The spectra of the washed samples differ significantly from those published in literature: The band at 1625 cm^{-1} was shifted to lower wave numbers and appeared between 1580 (Qin) and 1590 (Han) cm^{-1} . Compared to the similar samples cleaned only mechanically, also the intensity of the C-H stretching vibrations between 2920 and 2850 cm^{-1} seemed increased. The other absorptions remained unchanged in position and intensity. The absorption at $1580\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ is characteristic for carboxylates, i. e. salts of carboxylic acids. In fact, this IR-band is contained already in the spectrum of the comparison sample, which has been cleaned only mechanically, but its intensity after washing is much higher. Oxidation processes during ageing can change the infrared spectrum of East Asian lacquer.⁶ In this manner, carboxylic groups are introduced to the lacquer films. This corresponds to the results obtained by ^{13}C CP/MAS NMR, which have shown a higher content of oxygen bearing carbons and also of ester and keto groups in the original sample as compared to the reference sample (see below). This seems to be the reason why the Qin lacquer was de-

以及酯和酮基均高于新制漆样(见上文)。这可能就是秦底层有时被认作某种“树胶”的原因。

另一种解释的可能性是,漆膜中的漆酚基质优先发生降解,后来只剩下了树胶类物质的骨架。⁶然而,通过 ^{13}C CP/MAS NMR,证实了在原底层中存在芳香结构的碳,它支持的乃是第一种推论。既然位于 $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 区间的羰基在水洗前后均会出现,那么看来水的作用只改变了原有组分的比率而没有造成的新的反应产物。

添加剂对红外吸收光谱的影响

只有在理想的情况下,而且也只有几种添加剂可通过红外光谱分析的手段来确认。新制的参照漆样 CL1, 2a, 4, 7, 9, 13 以及 14 (请参照表 1) 的光谱表明,在几乎所有吸收频率区它们的特征都非常相似。其极少的差异之一便是 CL4 (添加物为阿拉伯树胶) 光谱中的一个小吸收峰: 树胶的亚甲基 δ_{CH} 弯曲振动的吸收,与纯漆试样的光谱比较,其吸收位置的波数较低,出现在 1415 cm^{-1} 处。在这些加入漆中的添加物中,桐油(试样 CL9)和樟脑(试样 CL13)产生的影响最大。与其它的试样相比,这两个试样中的 1725 cm^{-1} 处的羰基吸收带(最初被认作二酮的吸收)的强度更大。

最近,在中国有一项谓之“裂解”的新技术被用于东亚漆及其中的添加物的分析,有希望得到更好的结果。用这种方法使试样受热分解,然后再由 FT-IR 光谱法分析分解后的漆结构的碎片。¹⁴

固态核磁共振光谱法 (^{13}C CP/MAS)

实验

几乎在所有的溶剂中,东亚漆的溶解度都非常低,除非用破坏方法 - 用强酸处理,因此,那些需要液体试样的分析方法大多不能利用。一种有用的澄清不溶性固体有机物成份结构的方法是附加了自旋幻角和交叉偏振的固态核磁共振光谱分析技术 (^{13}C CP/MAS)。这种技术已用于亚洲漆的测试⁹。该测试原理在这里是以碳的同位素 ^{13}C 的核磁特性为根据的。由于 ^{13}C 同位素的天然丰度约仅为 1%,因而试样需用量就要相对地多一些。在这个实验中,100 mg 左右的实际用量便已足够。出于同一原因,共振波谱记录也需要较长的信号捕获期(大约 24 小时)。通常,核磁共振 (NMR) 谱提供的信息只能用以化合物的定性,而不能用来定量。由于 ^1H

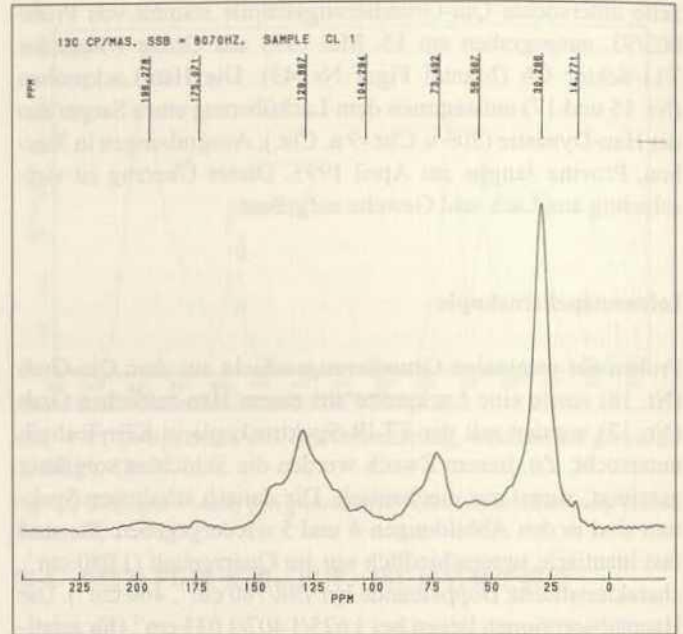


Abb. 7. ^{13}C CP/MAS NMR-Spektrum der Probe CL1 (Rohlack, gereinigt)

Fig. 7. ^{13}C CP/MAS NMR-spectrum of sample CL1 (raw lacquer, purified)

图 7. 试样 CL1 的 ^{13}C CP/MAS 核磁共振谱(生漆, 清理过)

14 He KELIANG U. A. 1993.

*

14 He KELIANG ET AL. 1993.

*

14 He KELIANG ET AL. 1993.

verändern das Infrarotspektrum von asiatischem Lack während der Alterung.⁶ Dadurch können Carboxylgruppen im Lackfilm entstehen. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der ¹³C CP/MAS-NMR-Spektroskopie, wonach die originalen Proben einen höheren Anteil an Sauerstoff gebundener C-Atome sowie Ether- und Ketogruppen aufweisen als die neue Lack-Referenzprobe (siehe unten). Dies könnte der Grund dafür sein, daß der Qin-Lack manchmal als „Gummen“ beschrieben wurde.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit ist, daß das Urushiol-Netzwerk im Lackfilm bevorzugt abgebaut wird und ein Gerüst aus gummenartigen Substanzen zurückbleibt.⁶ Die mittels ¹³C CP/MAS-NMR nachgewiesenen aromatischen Kohlenstoffatome in den originalen Grundierungsschichten unterstützen jedoch eher die erstere Schlußfolgerung. Da jedoch die beschriebene Carboxylbande bei 1 580-1 590 cm⁻¹ sowohl vor als auch nach Wasserbehandlung auftaucht, scheinen sich durch die Einwirkung von Wasser nur die Mengenverhältnisse der vorhandenen funktionellen Gruppen zu ändern, nicht jedoch neue Reaktionsprodukte gebildet zu werden.

Einfluß von Zusätzen auf die Infrarotspektren

Nur unter idealen Bedingungen und nur für einige Zusätze ist eine Identifizierung mittels der IR-Spektroskopie möglich. Die Spektren der künstlichen Mischungen CL1, 2 a, 4, 7, 9, 10, 11, 13 und 14 (vgl. Tab. 1) weisen äußerst ähnliche Spektren über den gesamten Frequenzbereich auf. Eine der wenigen Abweichungen ist eine kleine Bande im Spektrum der Probe CL4 (Zusatz von Gummi Arabicum): die Methylen-Deformationsschwingung δ_{CH} der Gummen erscheint mit 1 415 cm⁻¹ bei niedrigeren Wellenzahlen als im reinen Lack. Die deutlichsten Änderungen in den Spektren bewirken Zusätze von Tungöl (Probe CL9) und Kampfer (Probe CL13). Bei diesen beiden Proben hat die Carbonylgruppe mit 1 725 cm⁻¹, die auch dem gebildeten Diketone zugewiesen wurde, eine höhere Intensität als bei den anderen Proben.

Die neue Technik der „splitting decomposition“, wie sie kürzlich in China zur Analyse von ostasiatischem Lack und Zusätzen angewendet wurde, läßt vielleicht bessere Ergebnisse erwarten. Hierbei werden die Bruchstücke der thermisch zersetzten Proben mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen.¹⁴

Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (¹³C CP/MAS)

Experimentelles

Da asiatischer Lack in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich ist außer – unter Zersetzung – in starken Säuren, sind analytische Methoden in Lösung weitgehend ausgeschlossen. Eine nützliche Methode zur Aufklärung der Struktur von unlöslichen organischen Feststoffen ist die Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR) mit „magic angle spinning“ und Kreuzpolarisation (¹³C CP/MAS). Diese Technik wurde bereits auf asiatischen Lack angewendet.⁹ Das Meßprinzip beruht auf den magnetischen Eigenschaften der Atomkerne, hier des Kohlenstoffisotops ¹³C. Die natürliche Häufigkeit dieses Isotops von nur ca. 1 % bedingt einen vergleichsweise hohen Probenbedarf. In dieser Untersuchung erwies sich eine Menge von ca. 100 mg als ausreichend. Aus demselben Grund ist eine lange Meßdauer (ca. 24 h) erforderlich. Im allgemeinen liefert ein solches NMR-Spektrum qualitative Informationen über die Zusammensetzung

scribed sometimes as a gum. Another possibility for interpreting the spectra is the idea that the urushiol matrix in the film has been degraded preferentially, leaving behind a skeleton of gum substances.⁶ The significant presence of aromatic carbon, proved by ¹³C CP/MAS NMR in the original ground layer, nevertheless leads rather to the first conclusion mentioned above. However, as the described carboxyl bands at 1 580-1 590 cm⁻¹ both appeared before and after the water treatment it seems to influence only the ratio of present functional groups and not to form a new reaction product.

The Influence of Additives on the Infrared Absorption Spectra

Concerning the question of eventual additives it could be proved that a determination by IR-spectroscopy is possible only under ideal circumstances and for selected additives. The spectra of the artificial mixtures CL 1, 2 a, 4, 7, 9, 10, 11, 13 and 14 (see Table 1) exhibit very similar features over most of the frequency range. One of the few differences is a small peak in the spectrum of CL4 (addition of Arabic gum): The methylen deformation vibrations δ_{CH} of the mixture are situated at lower wave numbers than that of the pure lacquer and appear at 1 415 cm⁻¹. The most significant influence on the spectrum is caused by the addition of tung oil (CL9) and camphor (CL13) to the lacquer. Here the carbonyl function 1 725 cm⁻¹ (also attributed to the formed diketone) is of greater intensity than in the other samples.

A new technique called splitting decomposition, used recently in China for the analysis of East Asian lacquer and its additives, promises better results. By this method the sample is decomposed thermally and the fractionated pieces are analysed by FT-IR spectrometry.¹⁴

Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹³C CP/MAS)

Experimental Procedures

Since oriental lacquer has a very low solubility in almost all solvents except – in a destructive way – in strong acids, analytical procedures in solutions are largely made impossible. A very useful instrumental method to improve the clarification of the structural composition of insoluble organic solids is solid state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with magic angle spinning and cross polarisation (¹³C CP/MAS). This technique already has been applied on oriental lacquers.⁹ The measurement is based on the magnetic properties of the atomic nucleus, in this case of the carbon isotope ¹³C. As the natural occurrence of this isotope is only c. 1 %, a relatively high sample amount is necessary. In this experiment an amount of 100 mg proved to be sufficient. For the same reason, a longer recording period was required (approx. 24 h). Generally, it has to be considered that this special type of NMR spectra delivers qualitative but not quantitative information about the chemical composition of the sample. Due to the ¹H high-power-decoupling – where ¹H-magnetisation is transferred to ¹³C at different degrees of efficiency for different chemical types of carbon – only rough estimates can result. Since the intensities of the peaks depend on technical parameters, only identical peaks in different spectra recorded under the same measurement conditions can be compared to each other.

的高裂分能力, ^1H 的磁矩会向 ^{13}C 转移, 对于不同化学类型的碳原子来讲, 这种位移也会不同, 因此, 对试样组成成分的判断只能是粗略的判断。因为吸收峰的强度将随测试条件而定, 那么只有当两个谱图在相同条件下测出时, 这两个谱图中的相同顶峰才能相互比较。

就测量方法而言, 样品振子是由锆瓷制成的、直径为 4 mm 的小管。测量时必须用磨得均匀的粉末试样将其填满, 否则, 试样振子在由铷/锡合金磁芯产生的磁场中就可能达不到所需的很高的振荡频率(约为 8 kHz)。用 200 兆赫仪器, 试样的振荡频率选 8 千赫, 即可达到阻止振荡边带的目的, 而这一振荡边带本来是有可能与真正的 ^{13}C 共振谱发生重叠的。相反, 文献 9 所报导的测量则因振荡频率的不足而受到影响。⁹ 另外, 还必须注意顺磁性杂质如含铁化合物也会干扰波谱, 对其周围的欲检物质产生掩蔽效应。

自 80 年代初以来, 除了这种带 ^1H 的裂分能力、附加了自旋幻角和交叉偏振的固态核磁共振光谱分析技术之外, 又括展了偶极位移的方法 (^{13}C dipolar dephasing CP/MAS)。这种过滤是这样起作用的: 只有甲基- (CH_3 -) 的和四价的 C-原子(如没有直接结合的 H-原子 - CH_3 除外)的 ^{13}C 共振才在光谱中显现。典型的共振位置是:¹⁵

- ≈ 15 ppm: CH_3 端链甲基
- ≈ 0-40 ppm: 脂肪族碳、邻接其它脂肪或烯烃碳
- ≈ 50-80 ppm: 脂肪族碳, 与氧邻接的碳如 $-\text{O}-\text{CH}_2$
- ≈ 105 ppm: 异头碳(半缩醛) $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$ (对碳水化合物来说典型)
- ≈ 110-160 ppm: 芳香碳, 140-160 ppm: 为与氧邻接的芳香碳(芳香醚、酚等)
- ≈ 165-185 ppm: 酯、酸或羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 碳
- ≈ 190-210 ppm: 酮类或醛类中的 $\text{C}=\text{O}$ 碳

在拜罗伊特大学巴伐利亚地理研究所, 对两个试样做了固态核磁共振光谱分析: 原始秦底层(16 号)和新制漆样 CL1(请见表 1)。

测试条件: 波谱仪: Bruker MSL 200, 4 mm CP/MAS 试样管(振子), ^{13}C 频率: 50.35 MHz, 转动速率: $v_{\text{rot}} = 8070$ Hz(全部过程), $\pi/2$ -脉冲: $3 \mu\text{s}$, 接触时间: 3 ms, 循环延迟: 3 s, 场位移延迟: $40 \mu\text{s}$ 。

测试结果

总的来讲, 两个试样的核磁共振波谱很相似。但新制漆样 CL1 的信噪比要比秦底层好得多。这并不意外, 因为自然试样, 尤其是那些已在地下埋了多

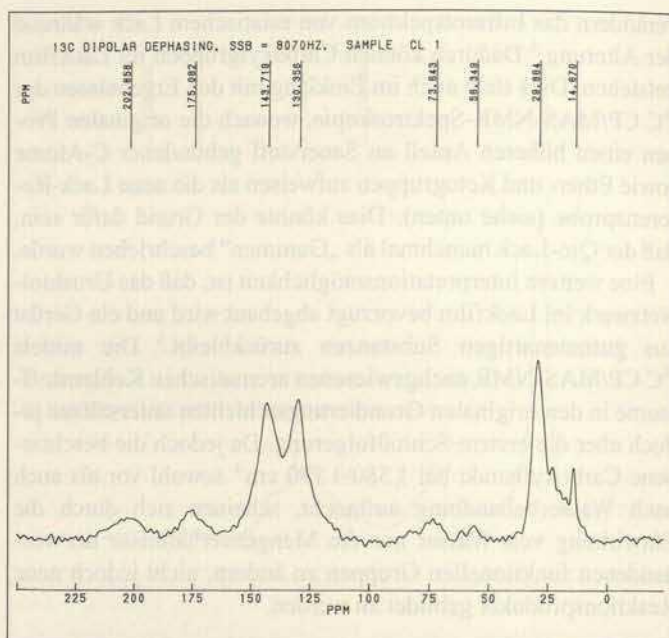


Abb. 8. ^{13}C Dipolar Dephasing CP/MAS NMR-Spektrum der Probe CL1 (Rohlack, gereinigt)

Fig. 8. ^{13}C dipolar dephasing CP/MAS NMR-spectrum of sample CL1 (raw lacquer, purified)

图 8. 试样 CL1 的 ^{13}C 偶极位移 CP/MAS 核磁共振谱(生漆, 清理过)

15 PRETSCH U. A. 1981.

*

15 PRETSCH ET AL. 1981.

*

15 PRETSCH ET AL. 1981.

der Probe, jedoch keine quantitativen Angaben. Wegen der angewendeten ^1H -high-power-Entkopplung, durch die ^1H -Magnetsierung mit unterschiedlichem Wirkungsgrad für unterschiedlich gebundene C-Atome auf ^{13}C übertragen wird, können nur grobe Abschätzungen erfolgen. Da die Peakintensitäten auch von den Meßbedingungen abhängen, können nur identische Peaks zweier Spektren, die unter denselben Bedingungen aufgenommen wurden, verglichen werden.

Für die Messung muß der Probenhalter aus Zirkoniumkeramik mit 4 mm Durchmesser mit einer gleichmäßig vermahlene Probe gefüllt werden. Ansonsten kann die erforderliche hohe Umdrehungszahl des Probenhalters (ca. 8 kHz) im Magnetfeld, das durch eine Nb/Sn-Supraleiterspule erzeugt wird, nicht erreicht werden. Im 200 MHz-Gerät genügt eine Rotationsfrequenz der Probe von ca. 8 kHz, um Rotationsseitenbanden zu unterdrücken, die mit eigentlichen ^{13}C -Banden überlappen könnten – im Gegensatz zur Literatur,⁹ wo die Messungen durch ungenügende Rotationsgeschwindigkeit beeinträchtigt waren. Paramagnetische Verunreinigungen wie z. B. Eisenverbindungen stören das NMR-Spektrum, indem sie ihre direkte chemische Umgebung maskieren.

Neben der ^{13}C CP/MAS NMR-Spektroskopie mit ^1H -Entkopplung erfuhr die Methode seit Anfang der achtziger Jahre eine Erweiterung durch die ^{13}C dipolar dephasing CP/MAS. Diese Art Filterung wirkt folgendermaßen: Nur ^{13}C -Resonanzen von Methyl-(CH_3 -)Gruppen und quartären C-Atomen (z. B. ohne direkt gebundene H-Atome – ausgenommen $-\text{CH}_3$) erscheinen im Spektrum.

Typische ^{13}C -Resonanzen sind:¹⁵

- ≈ 15 ppm: endständige CH_3 -Gruppen
- ≈ 0-40 ppm: aliphatischer Kohlenstoff, benachbart zu weiteren aliphatischen oder Alken-C
- ≈ 50-80 ppm: aliphatischer Kohlenstoff, benachbart zu O, z. B. O- CH_2 -Gruppe
- ≈ 105 ppm: anomerer Kohlenstoff in -O-CH-O (typisch für Kohlenhydrate)
- ≈ 110-160 ppm: aromatischer Kohlenstoff, 140-160 ppm: benachbart zu O (aromatische Ether, Phenole)
- ≈ 165-185 ppm: C=O in Estern, Säure- oder Carboxylatgruppen
- ≈ 190-210 ppm: C=O in Keto- oder Aldehyd-Gruppen

Zwei Proben wurden der ^{13}C -NMR-Spektroskopie im Bayerischen Geo-Institut an der Universität Bayreuth unterzogen: originale Qin-Grundierungsschicht (Nr. 16) und künstliche Lackprobe CL1 (siehe Tab. 1). Meßbedingungen: Spektrometer Bruker MSL 200, CP/MAS Probenhalter 4 mm, ^{13}C -Frequenz 50,325 MHz; $\nu_{\text{rot}} = 8070$ (in allen Fällen), $\pi/2$ -Puls = 3 μs , Kontaktzeit 3 ms, Wiederholungsverzögerung 3 s, dipolar dephasing-Verzögerung 40 μs .

Ergebnisse

Die Form der beiden erhaltenen Spektren ist grundsätzlich gleich. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei der künstlichen Lackprobe CL1 besser. Dies überrascht nicht, da natürliche Proben, insbesondere solche aus langer Bodenlagerung, stets durch paramagnetische und andere Verunreinigungen beeinträchtigt werden. Die Spektren der Lackproben sollen im Hinblick auf die dimere Struktur in Abbildung 1 interpretiert werden, da höhere Polymere vermutlich identische Spektren ergeben. Übereinstimmend mit Literaturangaben⁹ sind die Spektren von einem scharfen Singulett bei 30 ppm geprägt (vgl. Abb. 7-10). Dieser Peak kann aliphatischen Methylen-(CH_2 -)Gruppen, die anderen ali-

For the measurement, the sample container made of zirconia-ceramic with a diameter of 4 mm must be filled with a homogeneously ground sample. Otherwise, the very high rotation velocities of the sample (approx. 8 kHz) in the magnetic field created by a small spool of Nb/Sn alloy would not be reached. On a 200 MHz-instrument a rotation frequency ν_{rot} of 8 kHz is sufficient to warrant the absence of so-called spinning sidebands which could overlap with genuine ^{13}C resonances. In contrast to this the measurements reported in the literature⁹ suffer from insufficient rotational frequency. It has to be added that paramagnetic impurities, e. g. iron compounds, disturb the spectrum as they are able to 'mesh' their direct chemical environment.

Besides ^{13}C CP/MAS-NMR spectroscopy with ^1H high power decoupling additional capacities have been developed since c. 1980 using ^{13}C dipolar dephasing CP/MAS. This type of filtering works as follows: only ^{13}C resonances from methyl groups (CH_3) and from quaternary carbon atoms, i. e. carbon atoms with no protons (H) bonded directly (others than $-\text{CH}_3$) appear in the resulting spectrum. Therefore, the dipolar dephasing spectra only show ^{13}C -resonances for $-\text{CH}_3$ groups and for 'H-free' carbons.

Typical resonance regions are:¹⁵

- ≈ 15 ppm: $-\text{CH}_3$ end groups
- ≈ 0-40 ppm: aliphatic carbons, neighbouring other aliphatic or alkene carbons
- ≈ 50-80 ppm: aliphatic carbons, neighbouring oxygen, e. g. O- CH_2 -group
- ≈ 105 ppm: anomeric carbon O-CH-O (typical for carbohydrates)
- ≈ 110-160 ppm: aromatic carbons, 140-160 ppm are aromatic carbons neighboured to oxygen (aromatic ethers, phenols)
- ≈ 165-185 ppm: C=O carbons in ester or acid/carboxylate groups
- ≈ 190-210 ppm: C=O carbons in keto or aldehyde groups

Two samples, presented in Table 1, were subjected to ^{13}C -NMR-measurement at the Bayerisches Geo-Institut at Bayreuth University: artificial lacquer CL1 and original Qin ground layer (no. 16, cleaned mechanically and with water). The measurement conditions were as follows: Spectrometer Bruker MSL 200; 4 mm CP/MAS sample container; ^{13}C frequency 50.325 MHz; $\nu_{\text{rot}} = 8070$ Hz in all cases; $\pi/2$ -pulse = 3 μs , contact time = 3 ms, recycle delay 3 s, dipolar dephasing delay 40 μs .

Results

The general shapes of the spectra of both samples are quite similar. The signal-to-noise ratio is much better for the artificial lacquer CL1, which is not surprising because natural samples, especially those covered by earth for 2000 years, always suffer from minor paramagnetic and other impurities. The lacquer spectra can be interpreted referring to the dimeric structures presented in Figure 1. Higher polymers should give similar spectra. In accordance with the literature⁹ the spectra are dominated by a sharp singlet at 30 ppm (fig. 7-10). This peak can be attributed to aliphatic methylene (CH_2) groups adjacent to other aliphatic or alkene carbons. The small sharp resonance in both ^{13}C CP/MAS sample spectra (fig. 7, 9) at 15 ppm can be attributed to methyl groups (CH_3), probably end groups of chains. As can be seen in the dipolar dephasing experiments (fig. 8, 10), the new lacquer CL1 seems to have a much higher content of aliphatic carbon groups than the original lacquer, since the 30 ppm resonance is suppressed more effectively in comparison with the methyl resonance at 15 ppm.

年的试样,其波谱必然会受到其中少量的顺磁性杂质及其它混杂物的干扰和影响。由于高聚物也许放出一致的波谱,所以,应考虑图1所示的二聚物结构来解释漆样的波谱。与文献的数据⁹一致,这些波谱30 ppm处有一个尖锐的单峰(参见图7-图10)。此峰可归于脂肪族的亚甲基(-CH₂-),它与其它脂肪碳邻接。在两个试样的¹³C CP/MAS波谱中(图7和图9),都有一个小而尖的共振峰,位于15 ppm处。此峰为甲基(-CH₃)、很可能就是烷基链端的共振。由偶极位移实验结果(参看图8和图10)可以看出:新漆样CL1似乎比秦底层试样含有更多的脂肪碳,因为与15 ppm甲基共振相比,秦漆的30 ppm共振显得更弱。

在未过滤(试样未过滤)的实验中,波谱显示表明,与130 ppm处饱和C-H碳的共振相比,原始试样比新制漆CL1含有更多的与氧相连的、不饱和或芳香碳(145 ppm处的共振)。再参照130 ppm处不饱和C-H键的相似共振,原始试样中羰基-既有酮/醛类(200 ppm),也有酯/羧酸(175 ppm)-的含量似乎也大大高于参照漆样CL1。此外,这两个共振的关系也有差异:与新制漆相比,原始试样中酯和羧酸对酮和醛的比率要高得多。这一测试结果与文献¹⁰所提到的一致,即用XPS和FT-IR-(ATR-)方法测试揭示,漆膜在老化期间其表面含氧率会明显增加。也有人把已老化漆样的红外光谱吸收带的增宽归咎于氧化反应。⁶总体上看,秦俑底层的共振峰均宽于新制漆样CL1的共振峰。其原因除了有有机试样含有顺磁性杂质之外,还有它的有序度太小,即它较强的非晶态所致。

偶极位移实验表明:两个试样只含有少量甲氧基(O-CH₃)。75 ppm处的共振受到颇大的抑制。在110-150 ppm区间,CL1试样与氧直接相连的芳香碳对四级芳香碳的比率约为1:1(图8),而原始试样中直接连有氧的芳香碳的含量又要高一些(图10)。由¹³C CP/MAS实验所掌握的酮/醛类和酯/羧酸的比率,通过过滤实验得到了证实。

特别引人注目的是75 ppm处的共振,这里显示出的结果与以前的文献⁴相反,偶联于侧链上的C-O基或者是不饱和碳键曾发生过一定程度的氧化。产生CH-O共振的另一起因可能是碳水化合物(如漆胶)。最能证明碳水化合物存在的是105 ppm处,源于半缩醛化合物(O-CH-O)的共振峰。此峰在CL1试样(图7)的波谱中很小,在秦俑底层的试样中以一个几乎分辨不出的肩峰出现(图9)。由此可以推断,侧链C-O键发生偶联是极有可能的。也许在老化过程中,这种键的降解导致产生半缩醛结构。

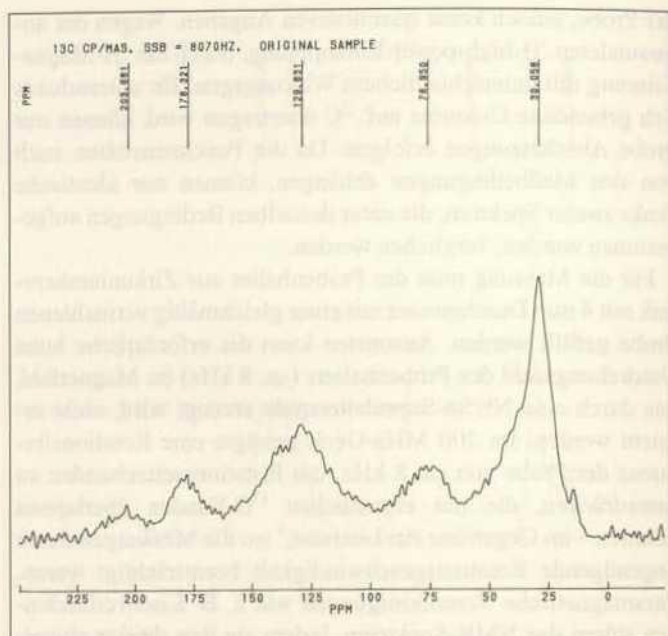


Abb. 9. ¹³C CP/MAS NMR-Spektrum der Qin-Grundierungsprobe (Nr. 16)

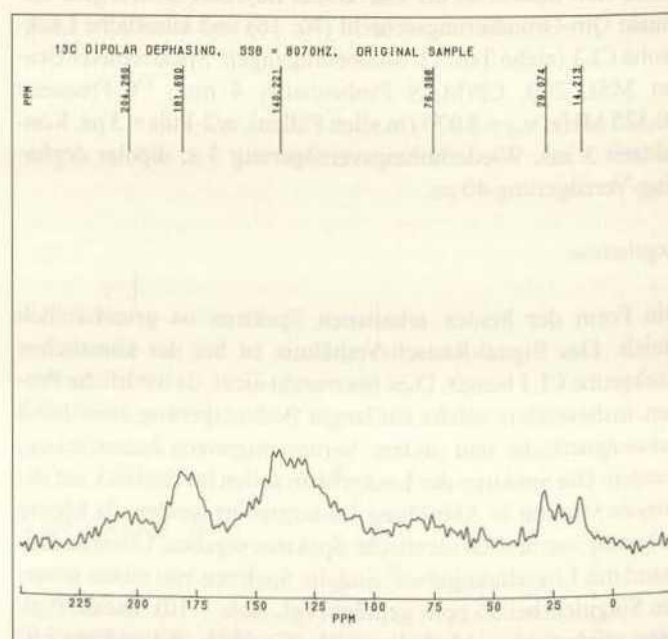
Fig. 9. ¹³C CP/MAS NMR-spectrum of sample Qin ground layer (no. 16)

图9. 秦底层试样(16)的¹³C CP/MAS核磁共振谱

Abb. 10. ¹³C Dipolar Dephasing CP/MAS NMR-Spektrum der Qin-Grundierungsprobe (Nr. 16)

Fig. 10. ¹³C dipolar dephasing CP/MAS NMR-spectrum of sample Qin ground layer (no. 16)

图10. 秦底层试样(16)的¹³C偶极位移CP/MAS核磁共振谱



phatischen Kohlenstoffatomen benachbart sind, zugeordnet werden. Die kleine scharfe Resonanz bei 15 ppm in beiden ^{13}C CP/MAS-Spektren (vgl. Abb. 7, 9) stammt von Methyl-(CH_3 -) Gruppen, möglicherweise Endgruppen von Alkylketten. Wie an den dipolar-dephasing-Versuchen zu erkennen ist (vgl. Abb. 8, 10), scheint der neue Lack CL1 einen höheren Gehalt an aliphatischem Kohlenstoff zu haben als der originale Qin-Lack, da bei letzterem die 30 ppm Resonanz im Vergleich zur 15 ppm-Methyl-Resonanz schwächer ist.

Die Spektren aus den nicht gefilterten Versuchen zeigen für die originale Probe einen höheren Gehalt an Sauerstoff-gebundenem, ungesättigtem oder aromatischem Kohlenstoff (145 ppm) als der neue Lack CL1, gemessen an der 130 ppm-Resonanz des gesättigten C-H-Kohlenstoffs. Auch der Gehalt an Carbonylgruppen – sowohl Keto-/Aldehyd (200 ppm) als auch Ester/Carboxyl (175 ppm) – scheint in der originalen Probe viel höher zu sein als im Vergleichslack CL1. Weiterhin ist das Verhältnis dieser beiden Resonanzen unterschiedlich: Die Originalprobe hat ein höheres Verhältnis Ester/Carboxyl zu Keto/Aldehyd als die neue Lackprobe CL1. Dies stimmt mit der Beobachtung in der Literatur¹⁰ überein, wo mittels XPS und FT-IR-(ATR)-Messungen gezeigt wurde, daß der Sauerstoffgehalt in der Oberfläche während der Alterung von Lackfilmen deutlich zunimmt. Auch die Verbreiterung der Absorptionsbanden in IR-Spektren von gealterten Lackproben wurde auf Oxidationsprozesse zurückgeführt.⁶ Grundsätzlich sind die Resonanzen der originalen Qin-Grundierung breiter als die der Probe CL1. Neben dem Gehalt an paramagnetischen Verunreinigungen kann auch ein geringerer Ordnungsgrad, also ein stärker amorpher Charakter der originalen Probe dafür die Ursache sein.

Aus den dipolar dephasing-Versuchen kann man schließen, daß beide Proben nur geringe Anteile an Methoxy-(O-CH_3) Gruppen enthalten. Die Resonanz bei 75 ppm wird weitgehend unterdrückt. Im dipolar dephasing-Versuch zeigt die Probe CL1 in der Region 110–150 ppm ein Verhältnis von Sauerstoffgebundenen zu quartären aromatischen C-Atomen von etwa 1:1 (Abb. 8), während der Gehalt an Sauerstoffgebundenen aromatischen C-Atomen in der originalen Probe wiederum höher liegt (Abb. 10). Die Beobachtungen zum Verhältnis Keto/Aldehyd zu Ester/Carboxyl-Gruppen aus den ^{13}C CP/MAS-Versuchen werden durch die gefilterten Versuche bestätigt.

Besonders interessant ist die Resonanz bei 75 ppm, die im Gegensatz zu früheren Untersuchungen⁴ darauf hindeutet, daß in den Seitengruppen ein gewisses Maß an C-O-Kopplung oder Oxidation ungesättigter Bindungen stattgefunden hat. Eine weitere Ursache der CH-O-Resonanz können Kohlenhydrate sein (z. B. gummenartige Lackbestandteile – „Lackgummen“). Am deutlichsten weist die Resonanz von anomeren Kohlenstoff (O-CH-O-Gruppe) bei 105 ppm auf das Vorliegen von Kohlenhydraten hin. Dieser Peak ist bei der Probe CL1 (Abb. 7) sehr klein und bei der originalen Probe nur eine kaum unterscheidbare Schulter (Abb. 9). Damit ist das Vorliegen von C-O-Kopplungen der Seitenketten sehr wahrscheinlich. Vielleicht führt der Abbau dieser Bindung während der Alterung zur Bildung von Carboxylgruppen.

Schlußfolgerungen aus den ^{13}C CP/MAS-NMR-Messungen

Die ^{13}C CP/MAS-NMR-Spektren sind für beide Proben, neuer Vergleichslack CL1 und originale Qin-Grundierung, sehr ähnlich. Dies unterstützt die Vermutung, daß die Grundierungsschicht der Terracottafiguren aus asiatischem (Qi-) Lack be-

In the non-filtered experiment, the spectra show that the original Qin-lacquer (fig. 9) contains more oxygen-bearing unsaturated or aromatic carbons (145 ppm) as compared to the similar resonance for unsaturated C-H at 130 ppm than does the new lacquer CL1 (fig. 7). The content of carbonyl groups C=O in the original sample also seems to be much higher than in CL1, both keto/aldehyde (200 ppm) and ester/carboxylate (175 ppm) C=O. Furthermore the relation between both these resonances is different: The original sample has a much higher ester/carboxylate to keto/aldehyde ratio than the new lacquer CL1. This observation is in accordance with the literature,¹⁰ where it is shown by XPS and FT-IR-(ATR)-measurements that the oxygen content in the surface increases considerably during ageing of the lacquer films. Also the broadening of the absorption bands in the infrared spectra of aged lacquer samples were attributed to oxidation processes.⁶ Generally, the resonances in the original sample of Qin ground layer are broader than in CL1. Besides the content of paramagnetic impurities, a more amorphous character of the original sample also can be responsible for this phenomenon.

From the dipolar dephasing experiments it can be concluded that both samples under investigation contain only small amounts of methoxy groups (O-CH_3). The resonance at 75 ppm is suppressed extensively. In the region between 110–150 ppm in the dipolar dephasing experiments, CL1 (fig. 8) shows an approximative 1:1 ratio of oxygen bearing aromatic carbons to quaternary aromatic carbons, while the ratio in the original sample (fig. 10) is higher again. The observations in the normal ^{13}C CP/MAS experiments concerning the keto/aldehyde to ester/carboxylate ratios were confirmed by the filtered experiments (dipolar dephasing). Particularly interesting is the resonance at 75 ppm, which shows in contrast to previous investigations⁴ that C-O-coupling in the side chain or oxidation of unsaturated carbon bonds has taken place to a certain extent. Another source of this C-H-O resonance can be carbohydrates, e. g. the lacquer gum. Most decisive for the presence of carbohydrates is the resonance at 105 ppm from anomeric carbons (O-CH-O). This peak is very small in the CL1 sample (fig. 7) and present in the original sample (fig. 9) only as a hardly distinguishable shoulder. Thus the probability of C-O coupling in the side chain is considered rather high in comparison to the presence of carbohydrates. Perhaps degradation of this bond during ageing leads to the formation of carboxylate groups.

Conclusions from the ^{13}C CP/MAS-NMR Experiments

The ^{13}C CP/MAS measurements of both samples, new lacquer CL1 and the original Qin ground layer, led to almost similar results. This strongly supports the assumption that the ground layer of the Lintong terracotta warriors consists of Qi lacquer. Differences between the samples can be seen especially in the content of oxygen-bearing groups. This is attributed to an oxidative weathering of the original lacquer. For further experiments, lacquer samples of different age and ageing conditions should be submitted to the same method of analysis (e. g. comparison of excavated objects to objects never covered by soil, or recording a spectrum of Han lacquer). As a non-destructive method the ^{13}C CP/MAS measurement technique has strong capacities for the analysis of lacquer samples.

Gas Chromatography

For further proof of origin of the ground layer on the pottery fragments it was appropriate to employ an alternative method.

用 ¹³C CP/MAS 固态核磁共振光谱法对两个试样的测试结果表明: 新制漆样 CL1 和秦俑底层的结构十分相似。这个结果为临潼秦兵马俑底层主要由生漆组成的这一假说提供了有力证据。最明显的差异在于氧的支撑基团的含量不同。这可能是原始漆层氧化风化的结果。在进一步的实验中, 应采用相同的分析方法对经历过不同的时效、不同老化条件的漆样进行测定, 如将发掘出的漆样、与从未埋入土中的漆样或已测定的汉漆波谱进行综合比较。作为一种无损分析方法, ¹³C CP/MAS 固态核磁共振光谱法尤其适用于漆样的分析。

气相色谱分析

气相色谱法 (GC) 已广泛地用于粘合材料的分析研究。通常利用萃取或溶解作用使样品以其衍生物的形式进入固定液 (甲基醚或三甲硅醚等)。起初, 对两个原始试样 (Han, No. 15 和 Qin, No. 16 见表 1) 进行了分析。这项工作是在布鲁塞尔的比利时皇家艺术遗产研究所完成的。(IRPA: Institut Royal du Patrimoine Artistique Brussels Belgium)。通过气相色谱法进行了下列常规衍生物的分析。(1) 油/树脂/腊的鉴定; (2) 树胶/蛋白质的鉴定。两个样品经过这两种反应途径几乎完全不溶, 仅有微量组分进入了溶剂。在汉漆样 (No. 15) 的溶解物中, 只发现了痕量的油脂类化合物和痕量的糖组份, 进一步的鉴别毫无可能。在秦底层试样的溶解物中只测出了痕量的油类物质。对于不溶或无挥发性的有机物如树脂等, 可以采用一种所谓热解气相色谱法 (PyGC) 进行分析。即加热试样使其裂解后, 立即注入气相色谱柱中进行检测。该方法经过进一步的研究和开发, 已成为检测艺术品所含树脂的一种有效手段。通常对于不同的物质可利用色谱的“指纹”图谱来鉴别。应用非极性色谱柱 SE-54 得到的色谱图, 比用极性色谱柱 Carbowax-20M 得到的更易解析。¹⁶ 另据报导, 一项同时利用甲基化作用 [用 (CH₃)₄NOH] 和热解技术的方法, 已成功地用于动物胶、酪蛋白、蛋白 (清) 或蛋黄以及干性油的检测。¹⁷ 后来, 为了鉴定原始试样的主要成分, 我们又采用热解气相色谱法 (PyGC) 对上述两个原始试样 (汉漆样: No. 15; 秦底层试样 No. 16) 及作为参照试样的新制漆样 CL1 进行了分析。为了试验热解气相色谱法 (PyGC) 能否用来检测东亚髹漆常用的添加剂, 还对一些新制模拟漆样进行了测试。

该项实验工作是在柏林的拉特根研究实验室 (Rathgen Forschungslabor) 利用下列仪器完成的: 在居里点热解仪 (Curie-Point-Pyrolyzer, 水平色谱仪 Heathfield, East Sussex, UK) 中, 靠铁磁线的电磁感应产生热能, 而该铁磁线系与试样 (m<1mg) 一起, 安置在一个石英毛细管之中。最终热解湿度限制在 ≤ 610° C 之下; 热解时间为 1.5 s。气相色谱仪: Hewlett-Packard HP 5890 Ser. II; 分离模式: 1:8; 毛细色谱柱 HP 5 (50 m x 0.32 mm x 1.05 μm); 载气: He (0.5), 流速: 1.6 ml/min; 柱前压力: 63 kPa; 传递压力: 85 kPa; 温度程序: 0-1 min: 50° C; 1-32.25 min: 加热比率: 8 °C/min; 32.25-40 min: 300° C; 检测器: FID (300° C)。

由于 GC 没有和其它分析仪器联用 (如质谱仪或红外光谱仪), 因而不能识别所显示的峰系何化合物。保留时间 (保留值) 在 t_r<10 min 之前给出的峰, 对于几乎所有的有机粘合材料都是相似的。t_r=10-30 min 范围的峰对于不同物质显示了不同的特征图谱, 从而成为较好的指纹区。为了使色谱图更直观, 我们在 t_r<10 min 的区段选定了六个最高峰, 而在 t_r=10-40 min 区间只选定了 20 个最高峰, 绘出了这些“简化的色谱图”。¹⁸

16 SHEDRINSKY U. A. 1988.

17 CHIAVARI U. A. 1992.

*

16 SHEDRINSKY ET AL. 1988.

17 CHIAVARI ET AL. 1992.

18 HECK 1996.

*

17 CHIAVARI ET AL. 1992.

18 HECK 1996.

steht. Unterschiede bestehen vor allem im Gehalt an sauerstoffhaltigen Gruppen, was auf oxidativen Abbau der originalen Lackschicht zurückgeführt werden kann. Für weitere Versuche sollten Lackproben verschiedenen Alters oder Alterungsbedingungen ein und derselben Analyseverfahren unterzogen werden; beispielsweise ein Vergleich zwischen ausgegrabenen und nicht verschütteten Objekten oder ein Spektrum der Han-Lackprobe. Die ^{13}C CP/MAS-NMR-Spektroskopie ist als zerstörungsfreie Methode sehr gut zur Untersuchung von Lackproben geeignet.

Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung von Bindemitteln. Üblicherweise wird die Probe als Extrakt oder Lösung mit nachfolgender Derivatisierung (als Methylester oder Trimethylsilylester) eingesetzt. Als erster Schritt wurden zwei originale Lackproben (Han, Nr. 15 und Qin, Nr. 16; vgl. Tab. 1) vom Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) in Brüssel untersucht. Die GC-Analysen wurden nach üblicher Derivatisierung durchgeführt, sowohl zum Nachweis von Öl/Harz/Wachs als auch zum Nachweis für Gummen/Proteine. Beide Proben erwiesen sich als fast unlöslich in beiden Ansätzen. In der Han-Probe (Nr. 15) konnten nur Spuren von fetten Ölen und Spuren von Polysacchariden ohne genauere Identifizierung gefunden werden. In der Qin-Probe (Nr. 16) wurden nur Spuren von fetten Ölen entdeckt. Wenn unlösliche oder nicht flüchtige organische Stoffe wie z. B. Harze vorliegen, kann die Probe unmittelbar vor den Eintritt in die GC-Säule durch Erhitzen (Pyrolyse) aufgeschlossen werden. Die Pyrolyse-Gaschromatographie (PyGC) wurde inzwischen zu einer empfindlichen Methode zur Identifizierung von Harzen weiterentwickelt. Die verschiedenen Stoffe werden üblicherweise anhand von „finger print“-Mustern in ihren Chromatogrammen identifiziert. Der Einsatz einer nicht polaren SE-54-Säule erbrachte beispielsweise besser aufgelöste Chromatogramme als eine polare Carbowax-20M-Säule.¹⁶ Mittels simultaner Methylierung mit Tetramethylammoniumhydroxid $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}]$ und PyGC gelang es, auch Leim, Casein, Eiweiß oder -gelb und trocknende Öle zu identifizieren.¹⁷ In einem zweiten Schritt unserer Untersuchungen wurde die PyGC eingesetzt, um die Hauptbestandteile der originalen Proben (Han-Lack, Nr. 15 und Qin-Lack, Nr. 16) zu identifizieren. Daneben wurde die Lackprobe Nr. CL1 als Referenzmaterial eingesetzt. Um die PyGC auf ihre Möglichkeit zur Auffindung von Zusätzen zum Asiatischen Lack zu testen, wurden darüber hinaus modifizierte Lackproben untersucht.

Experimentelles

Die Versuche wurden am Rathgen Forschungslabor Berlin mit folgender Anlage durchgeführt: Die Wärmeenergie wird im Curie-Point-Pyrolyser (Horizon Instruments) mittels elektromagnetischer Induktion in einem ferromagnetischen Draht erzeugt, der sich zusammen mit der Probe ($m < 1$ mg) in einer Quarzkapillare befindet. Damit wird die Pyrolysetemperatur auf maximal 610°C begrenzt; Pyrolysedauer 1,5 s. Gaschromatograph: Hewlett-Packard HP5890 Ser. II; Split mode 1:8; Kapillarsäule HP 5 (50 m x 0,32 mm x 1,05 μm); Trägergas He (0,5), 1,6 ml/min; Eingangsdruck 63 kPa; Transferdruck 85 kPa;

Gas chromatography (GC) is a widely used method of investigating binding media from objects of art. Usually the sample is prepared as an extract or a solution with subsequent derivatization (to methyl esters or trimethylsilyl esters). In a first step two original lacquer samples (Han, no. 15 and Qin, no. 16, see Table 1) were investigated in the Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) in Brussels. The analyses were carried out by GC after conventional derivatization, both for oil/resin/wax identification and gum/protein identification. Both samples remained almost completely insoluble on both reaction pathways, thus only minor portions went into solution. From the Han sample (no. 15) traces of fatty material and of polysaccharides were found without possibility of further identification. From the Qin sample (no. 16) only traces of fatty material were detected. In the case of insoluble or non-volatile organic structures such as resin the sample can be degraded by heat (pyrolysis) immediately before injection into the GC column. Pyrolysis gas chromatography (Py-GC) has been developed as a sensitive method of identifying resins in objects of art. The different materials usually are distinguished by 'finger print' patterns in the chromatograms. Use of a non-polar SE-54 column gave more resolved chromatograms than use of a polar Carbowax-20M-column.¹⁶ By simultaneous methylation with tetramethylammoniumhydroxide $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}]$ and pyrolysis, followed by GC, success was reported also in identifying glue, casein, egg white or yolk, and drying oils.¹⁷ In a second step of analysing the original samples mentioned above (Han sample no. 15 and Qin sample no. 16) PyGC was applied in order to identify the main component. Lacquer sample no. CL1 was used as reference material. In order to test whether the PyGC method is generally capable of detecting additives in oriental lacquer, modified lacquer samples were investigated, too.

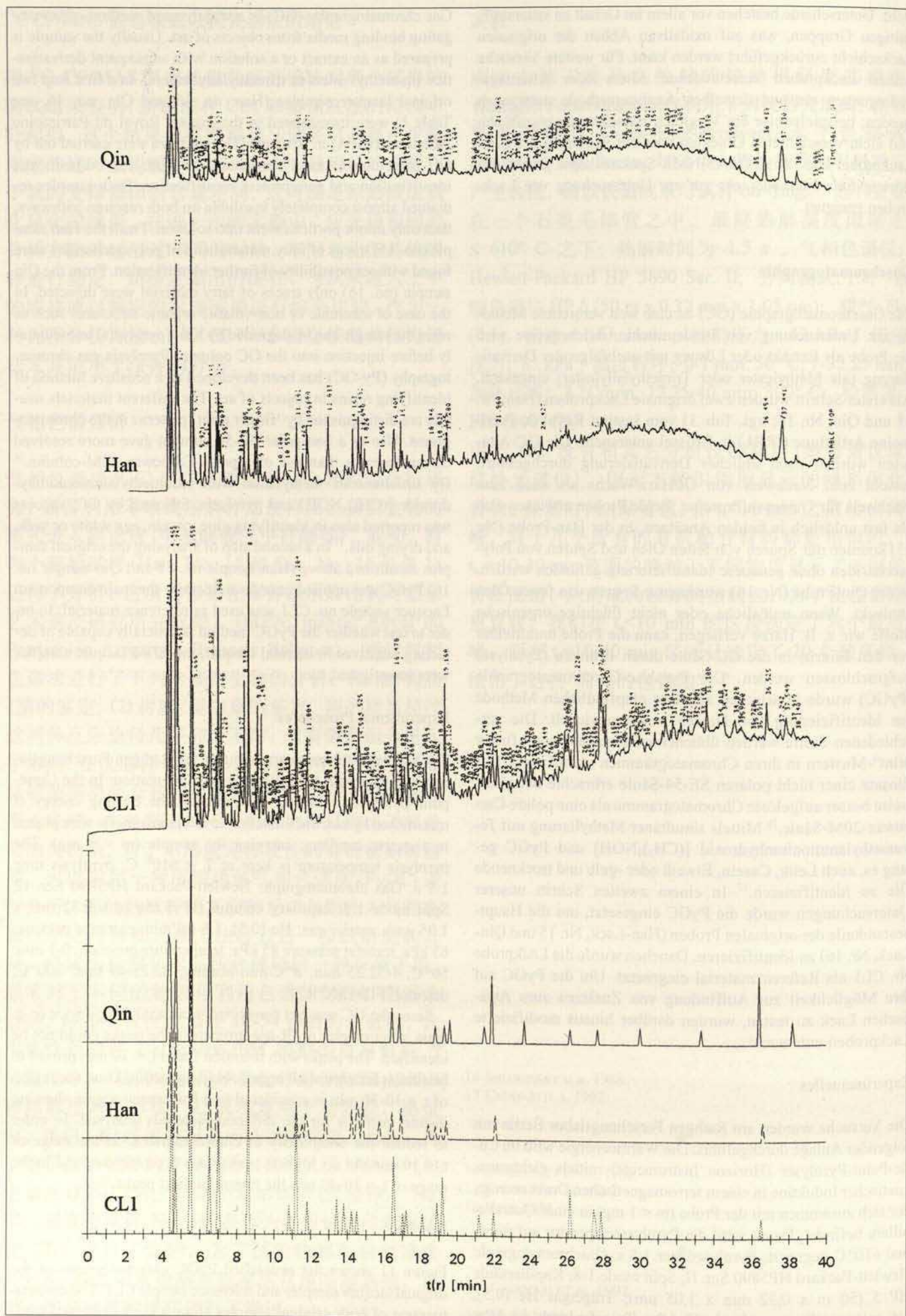
Experimental Procedures

The experiments were carried out at the Rathgen Forschungslabor in Berlin with the following instrumentation: In the Curie-point-pyrolyser (Horizon Instruments) the heating energy is transmitted by electric induction to a ferromagnetic wire placed in a quartz capillary, carrying the sample ($m < 1$ mg). The pyrolysis temperature is kept at $T \leq 610^\circ\text{C}$, pyrolysis time 1.5 s. Gas chromatograph: Hewlett-Packard HP5890 Ser. II; Split mode 1:8; capillary column HP 5 (50 m x 0.32 mm x 1.05 μm); carrier gas: He (0.5), 1.6 ml/min; entrance pressure 63 kPa; transfer pressure 85 kPa; temperature program: 0-1 min: 50°C ; 1-32.25 min: $8^\circ\text{C}/\text{min}$ heating; 32.25-40 min: 300°C ; detector: FID (300°C).

Since the GC was not connected to an analysing device (e. g. mass spectrometer or IR-spectrometer), the peaks could not be identified. The peaks with retention times $t_r < 10$ min proved to be similar for almost all organic binding media. Thus, the region of $t_r = 10$ -30 min is considered as a fingerprint region showing distinct patterns for the different materials analysed. In order to reduce the complexity of chromatograms, in the range of $t_r < 10$ min the six highest peaks have been selected and in the range of $t_r = 10$ -40 min the twenty highest peaks.¹⁸

Results

Figure 11 shows the simplified PyGC chromatograms of the original lacquer samples and reference sample CL1. The chromatograms of both original samples show a high degree of simi-



◁ Abb. 11. Pyrolyse-Gaschromatogramme originaler Qin- und Han-Lackproben sowie der Referenzprobe (CL1)

Fig. 11. Pyrolysis gas chromatograms of original Qin and Han lacquer samples and lacquer reference sample (CL1)

图 11. 原始的秦、汉试样及参照样(CL1)的热解气相色谱

Temperaturprogramm: 0-1 min: 50° C; 1-32,25 min: Heizrate 8° C/min; 32,25-40 min: 300° C; Detektor: FID (300 C).

Da der Gaschromatograph nicht mit einer Analyseapparatur (z. B. Massenspektrometer oder IR-Spektrometer) gekoppelt war, konnten die Peaks nicht identifiziert werden. Die Peaks mit Retentionszeiten $t_r < 10$ min erwiesen sich bei fast allen organischen Bindemitteln als ähnlich. Die Region mit $t_r = 10-30$ min erwies sich als finger-print-Region geeigneter, da hier unterschiedliche Muster von den untersuchten Stoffen erzeugt wurden. Um die Chromatogramme übersichtlicher zu gestalten, wurden im Bereich $t_r < 10$ min die sechs intensivsten und im Bereich $t_r = 10-40$ min nur die zwanzig intensivsten Peaks ausgewählt und als vereinfachte Chromatogramme dargestellt.¹⁸

Ergebnisse

Die Abbildung 11 zeigt die originalen und die vereinfachten PyGC-Chromatogramme der originalen Lackproben und der Referenzprobe CL1. Die Chromatogramme der beiden originalen Proben sind einander sehr ähnlich. Dies beweist, daß diese Proben überwiegend aus demselben Material bestehen. Die Chromatogramme dieser Proben stimmen aber auch mit dem von künstlichem Lack (Probe CL1) überein – ein weiterer Beweis für asiatischen Lack. Die unveränderten Chromatogramme der originalen Proben weisen weniger und schwächere Peaks auf, vor allem im Bereich höherer t_r -Werte. Demnach erzeugt die Pyrolyse aus den originalen Proben weniger Fragmente mit hoher Molekülmasse (mit hohen t_r -Werten) als aus der neuen Lackprobe CL1. Dies kann bedeuten, daß während der Bodenlagerung das Netzwerk des ausgehärteten Lacks abgebaut wurde oder Bestandteile herausgelöst worden sind.

Es wurde erwartet, daß die PyGC auch weitere Aufschlüsse in der Suche nach Zusätzen zum asiatischen Lack bringen könnte. Da jedoch die Chromatogramme der originalen Proben (Qin, Nr. 16 und Han, Nr. 15) schon weniger Peaks aufwiesen als das des reinen Referenzmaterials (CL1), konnten in den originalen Proben keine Zusätze nachgewiesen werden.

Darüber hinaus wurden künstliche Lackproben mit Zusätzen (Nr. CL1, 2a, 4, 9, 10, 13; vgl. Tab. 1) mit PyGC analysiert. Die erhaltenen Chromatogramme wurden untereinander und mit denjenigen von Vergleichsproben (Roggenmehl, Gummi Arabicum, Hasenleim und Kampfer) verglichen. Die modifizierten Lackproben wiesen überwiegend die Chromatogramme des reinen Lacks (CL1) auf. In einigen Fällen konnten die Zusätze anhand von zwei oder drei kleinen zusätzlichen Peaks identifiziert werden, die den Chromatogrammen der reinen Zusatzmittel entsprachen (Proben Nr. CL2a: Reiskleister, CL4: Gummi Arabicum; CL13: Kampfer). In einem Fall (Probe CL4) tauchten auch

Ähnlichkeit zu einander. Dies ist ein Beweis, daß beide Proben hauptsächlich aus demselben Material bestehen. Diese originalen Proben produzieren Chromatogramme, die auch mit demjenigen von künstlichem Lack (Probe CL1) übereinstimmen. Somit kann geschlossen werden, daß die originalen Proben aus orientalischer Lackherstellung stammen. In den vollständigen Chromatogrammen zeigten die originalen Proben weniger Peaks mit niedriger Intensität, insbesondere zu höheren Retentionszeiten t_r . Dies bedeutet, daß weniger Fragmente hoher Molekülmasse (mit hohen t_r) bei der Pyrolyse gebildet werden, verglichen mit der künstlichen Probe (CL1). Dies deutet darauf hin, daß das komplexe Netzwerk des ausgehärteten Lacks während des Alterungsprozesses im Boden abgebaut oder vielleicht einige Komponenten ausgewaschen wurden.

PyGC sollte zur Gewinnung von detaillierteren Informationen bei der Suche nach Additiven in orientalischer Lackproben eingesetzt werden. Allerdings zeigen die Chromatogramme der originalen Proben (Qin und Han) weniger Peaks als das reine Referenzmaterial (no. CL1), keine Additive konnten in diesen Proben identifiziert werden.

Weiterhin wurden künstliche Lackproben mit Additiven (CL 1, 2a, 4, 9, 10, 13, siehe Tab. 1) auf die gleiche Weise wie die originalen Proben analysiert. Die resultierenden Chromatogramme wurden qualitativ miteinander und mit Chromatogrammen von Referenzproben (Weizenmehl, Arabisches Gummi, Kanarienvogelklee, Kampfer) verglichen. Die Lackproben mit Additiven zeigten hauptsächlich das PyGC-Muster des reinen Lacks (no. CL 1). In einigen Fällen konnten Additive in orientalischer Lackproben identifiziert werden, da zwei oder drei zusätzliche kleine Peaks zusammen mit dem PyGC-Muster der reinen Additive (Proben CL2a: Reisstärke; CL4: Arabisches Gummi; CL13: Kampfer) erschienen. In einem Fall (Probe CL4) traten neue Peaks auf, die in den Chromatogrammen der beiden Komponenten nicht vorhanden waren.

Aus den Experimenten kann geschlossen werden, daß die Pyrolyse-Gaschromatographie (Py-GC) eine geeignete Methode zur Identifizierung von orientalischer Lackproben sowie von Additiven im Lack ist, wenn es sich um nicht abgebauten Lack handelt. Die Sensitivität der Detektion von Additiven in orientalischer Lackproben durch PyGC scheint von der Konzentration des Additivs, aber auch von seiner chemischen Natur zu abhängen.

Observations in the Scanning Electron Microscope (SEM)

Um weitere Informationen über die Mikrostruktur der Grundschicht zu erhalten, wurden drei Proben von künstlichem Lack CL1 sowie zwei Proben von Qin- und Han-Lack unter Verwendung des Scanning Electron Microscope (SEM) untersucht. Während die rückgestreute Elektronen (BSE)-Technik die topographischen Merkmale der Oberfläche betont, können manchmal die Sekundärelektronenbilder (SEP) Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe zulassen.

Die Qin- und Han-Lackproben stammten aus derselben Quelle wie die Proben, die für die FT-IR-Spektroskopie verwendet wurden. Die Proben wurden mechanisch gereinigt und gewaschen, bis kein Sand oder Pigmente mehr unter dem Stereomikroskop zu sehen waren, und wurden an der Luft getrocknet. Die Probe CL1 wurde nicht freiwillig ultravioletter Strahlung ausgesetzt, da sie aus rohem, gereinigtem Lacksaft hergestellt wurde. Es ist in der Literatur bekannt, daß Lackfilme, die UV-Strahlung ausgesetzt waren, durch Zersetzung zu einer heterogenen Schicht sowie zu flüchtigen Produkten abgebaut wurden. Schwarze Flecken, umgeben von helleren Bereichen, traten in den Sekundärelektronenbildern auf.¹⁹

结果

图 11 给出了秦底层试样、汉漆试样以及新制的 (1993.1) 参比试样 (CL1) 的原始和简化热解气相色谱。两个原始试样的色谱显示出高度的相似性。这便是两个试样主要成份为同一物质的又一证据。这两个原始试样的色谱也与新制漆样 (CL1) 的色谱相一致, 由此可知, 原始试样当初都是用东亚漆制作的。特别在高保留值 (t_r -values) 区段, 原始试样没有改变的色谱显示的峰较少, 强度也较弱。这就意味着原始试样在热解时形成的高分子量 (具有高保留值 t_r) 的碎片少于新制漆样 (CL1)。这可能意味着, 在埋在地下的过程中, 硬化的漆所具有的复杂网状结构已被降解, 或者说一些组份业已遗失。

原本希望热解气相色谱法会给寻觅原始漆样中的微量添加剂带来其它的信息。然而, 原始试样 (秦和汉) 的色谱所显示出的峰甚至比纯漆参照样 (CL1) 还少, 所以在这两个原始漆样中, 未能找出任何添加剂的踪迹。

另外, 还用热解气相色谱法分析了掺有添加剂的新制漆样 (CL1, 2a, 4, 9, 10 和 13, 见表 1)。对测得的色谱, 彼此做了比较, 并将它们与一些参照样 (黑麦料、阿拉伯树胶、兔胶及樟脑) 的色谱做了对比。混有添加物的漆样的色谱与纯漆 (CL1) 的主要特征一致。由于有两、三个新增的小峰和相应的纯添加物 (CL2a: 米粉; CL4: 阿拉伯树胶; CL13: 樟脑) 的色谱对在了一起, 所以, 有时加入东亚漆的添加剂也可以检测出来。有时还会出现在两个纯组分的色谱中都不存在的新峰 (试样 CL4)。

此项实验结果表明: 热解气相色谱既适于识别原始东亚漆, 又适于确定尚未老化的东亚漆中的添加物。检测的灵敏度不仅取决于添加物的浓度, 而且还与其化学性质有关。

扫描电子显微镜 (SEM)

为了获得更多的有关底层微观结构的信息, 我们采用了扫描电镜的两项不同的技术, 对新制漆样, 秦俑底层及汉漆等三个试样进行了观察研究。其中反向散射电子技术 (BSE) 重在描绘试样表面的形貌特征, 而二次电子成像 (SEP) 技术则常常用于推断试样的化学组成。

原始的秦、汉底层试样与用于 FT-IR 光谱分析的试样相同。通过机械净化和水洗, 直至用立体显微镜在上面看不见砂砾和颜料为止, 然后将它们风干。CL1 试样自从 1993 年 1 月由净化的生漆制成以来, 从

未刻意地暴露于紫外线中。文献中有报导, 漆膜经紫外线照射后会分解, 部分已聚合的漆酚会被氧化而挥发, 剩下不均匀状态的膜。从而一些黑点就会出现在二次电子成像的照片上, 其周围为较亮区域。¹⁹ 液态生漆在一干燥成固态漆膜之时, 便含有大量的小的球状透明晶粒或颗粒, 其直径最大为 10 μm 。然而漆膜的情况却完全不同: 已老化 17 年的漆, 其表面结构还相当均匀和坚韧。作者断言, 漆膜中的漆酚骨架在老化过程中被优先降解, 剩下了树胶质的骨架。⁶ 这种理论一部分与 FT-IR 光谱分析的结果一致 (见上文)。

另外, 最近的研究结果表明, 在日光下曝露 62 小时后, 漆表面有一些直径约 0.8 μm 的小孔。这些小孔的形成应是水溶性的碳水化合物 (树胶质) 溶入水中所致。漆膜的 10% 是由这类物质组成的, 而这些小孔所覆盖的面积恰好就是漆表面的 10%。此文作者还描述了形貌的变化局限在表层的 2-3 μm 之内。红外分析 (Infrared) 和 X 射线电子光谱法 (XPS) 的研究也表明, 在这一表层中, 氧的比率大幅度增加, 而随着时间的推移, C-H 和酚的 OH 基将日益减少。²⁰ 此结论与我们用 ¹³CP/MAS 固态核磁共振谱法测得的结果一致 (见上文)。

SEM 图像的种类及可观察得到的小孔、黑点及其大小列于表 13。照片 13a (SEP) 显示了制出大约 3 年之久的新制漆样 CL1。由于无法区别漆膜的上、下面, 因而只能说其中一面的黑点不如另一面丰富。这些黑点, 用 SEP 技术看起来就像孔洞, 用 BSE 技术也可以说成是简单的亮度变化区别。这些黑点 (或小孔) 的直径在 4-74 μm 之间不等。有时, 笔触似乎还依稀可见。较大的孔均分布于较浅、也许较厚的部位上, 而较小的孔则集中在颜色较深的条纹上。髹漆工艺对这一现象的影响, 应该得到进一步的研究, 并验证这种情况是否对胶画颜料来说很典型。

19 KENJO 1985.

20 OGAWA U. A. 1993.

*

20 OGAWA ET AL. 1993.

21 Personal communication Per Hoffmann (1995).

*

19 KENJO 1985.

20 OGAWA ET AL. 1993.

neue Peaks auf, die in keinem der Chromatogramme der reinen Komponenten zu finden waren.

Aus den dargestellten Versuchen kann geschlossen werden, daß die Pyrolyse-Gaschromatographie (PyGC) sowohl geeignet ist, originalen asiatischen Lack zu identifizieren als auch Zusätze in nicht gealtertem asiatischem Lack zu bestimmen. Die Empfindlichkeit der Methode im Nachweis von Zusätzen in Lackproben scheint dabei nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Art des Zusatzes abzuhängen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Aufklärung der Mikrostruktur der Grundierungsschichten wurden drei Proben künstlicher Referenzlack CL1 sowie originale Qin- und Han-Grundierungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit zwei verschiedenen Techniken untersucht: Während das Rückstreuelektronenbild (BSE) die Topographie der Oberfläche betont, erlaubt das Sekundärelektronenbild (SEP) manchmal Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe.

Die originalen Qin- und Han-Grundierungsproben waren mit den in den FT-IR-Untersuchungen verwendeten Proben identisch. Sie wurden mechanisch gereinigt und mit Wasser gewaschen, bis kein Sand oder Pigment mehr unter dem Stereomikroskop erkennbar war, und anschließend an der Luft getrocknet. Die Probe CL1 aus gereinigtem Rohlack war seit ihrer Herstellung im Januar 1993 nicht absichtlich einer UV-Strahlung ausgesetzt. In der Literatur wird berichtet, daß sich Lackfilme unter UV-Bestrahlung zersetzen und neben flüchtigen Produkten ein heterogener Film zurückblieb. Schon bald erscheinen im SEP-Bild schwarze Flecken, die von helleren Regionen umgeben sind.¹⁹

Schon der frische Rohlack enthält eine Vielzahl kleiner kugelförmiger Kristalle oder Körner mit höchstens 10 µm Durchmesser, sobald er zu einem Film eintrocknet. In Lackfilmen sind die Verhältnisse jedoch völlig anders: 17 Jahre gealterter Lack wies eine ziemlich homogene und zähe Textur an der Oberfläche auf. Die Autoren behaupteten, daß während der Alterung das Urushiolgerüst im Film bevorzugt abgebaut würde und ein Gerüst aus gummenartigen Stoffen zurückbliebe.⁶ Diese Theorie stimmt teilweise mit den Beobachtungen der FT-IR-Spektroskopie überein (siehe oben).

Andererseits deckten neuere Untersuchungen kleine Löcher mit einem Durchmesser von 0,8 µm in der Lackoberfläche nach 62 Tagen Bestrahlung durch Tageslicht auf. Die Bildung dieser Löcher wurde dem Herauslösen wasserlöslicher Kohlenhydrate (Gummen) zugeschrieben. Der Rohlack besteht zu 10 % aus diesen Stoffen, und die Löcher bedeckten ebenfalls 10 % der Lackoberfläche. Die Autoren beschreiben auch Veränderungen in der Topographie in den ersten 2-3 µm der Oberfläche. IR- und XPS-Untersuchungen wiesen auch einen deutlichen Anstieg des Sauerstoffgehalts in dieser Oberfläche nach, während C-H- und phenolische OH-Gruppen im Lauf der Zeit weniger wurden.²⁰ Dies steht im Einklang mit unseren Ergebnissen der ¹³C CP/MAS Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (siehe oben).

In der Abbildung 13 sind die im folgenden beschriebenen REM-Bilder und die Größe der beobachteten Löcher und Flecken wiedergegeben. Abbildung 13 a (SEP) zeigt den etwa drei Jahre alten künstlichen Lack CL1. Da die Oberseite nicht mehr von der Unterseite zu unterscheiden war, kann nur festgestellt werden, daß eine Seite mehr schwarze Flecken aufweist.

It is known that soon after drying to a solid film, raw lacquer already contains a great number of spherical crystals or grains with a maximum size of 10 µm. However, aged lacquer films (17 years old) showed a rather homogenous and viscous texture at the surface. The authors stated further that during ageing the urushiol matrix in the films seems to be degraded preferentially, leaving a skeleton of gum substances.⁶ This theory is in partial accordance with the results of FT-IR spectroscopy (see above).

On the other hand, more recent studies showed the appearance of pinholes with a diameter of 0.8 µm in the lacquer surface after exposure to daylight for 62 h. The occurrence of these holes was attributed to the dissolving of water soluble carbohydrates. Ten percent of the lacquer film consisted of 10 % of these substances, and the area of pinholes also covered of the surface. The authors also describe the topographic changes to the first 2-3 µm in the surface. Infrared and XPS-investigations showed a considerable increase of the oxygen ratio in this surface layer in contrast to the decrease of C-H and phenolic OH groups during exposure time.²⁰ These findings are in accordance with results obtained by ¹³C-CP/MAS solid state NMR spectroscopy in this investigation.

The SEM pictures together with the dimensions of the observed pinholes and spots are presented in Figure 13. Figure 13 a (SEP) shows the approximately three-year-old artificial lacquer CL1. Since it was impossible to determine the upper and lower surface of the film, it can only be observed that one side has more black spots than the other. The black spots, which appear as holes in the SEP-technique, can be described also as a simple discoloration when observed in the BSE-technique. The diameter of these marks or pinholes ranges from 4 to 74 µm. Sometimes, the lines of the brush seem to be visible. The bigger holes are located in the lighter, probably thicker stripes, the smaller holes are concentrated in the darker stripes. The influence of the painting technique on this phenomenon should be investigated more deeply, as should the question of whether this behaviour is characteristic for painting with tempera.

The Qin lacquer samples show a stronger developed porosity pattern. The surface in contact with the terracotta shows a more heterogeneous structure. Holes ranging from 0.7 to 30 µm cover the surface. Some of the bigger holes are filled with material (e. g. fig. 13 d). The alveolar or honey-comb character of the lacquer surface is more obvious in the case of the Han lacquer sample. Similar to Qin lacquer, the side facing the terracotta has significantly more pinholes than the top surface. In Figures 13 b (where biological contamination is also visible) and 13 c, small holes (diameter 0.4 µm) are located next to bigger holes with a diameter over 10 µm. The bigger holes in the range of 0.5-100 µm are considered not to be responsible for hygroscopic dilatation – i. e. the dilatation phenomena due to a simple change of air humidity – but rather for the weight gain by liquid water saturation. At diameters below 0.5 µm (500 nm), however, capillary condensation has considerable influence. With respect to the hygric dilatation phenomena, the porosity in the mesoporous region (< 100 nm) is considered more important than the macroporosity (> 100 nm), corresponding to experiments with the conservation of waterlogged wood.²¹

Capillary Water Uptake and Water Vapour Adsorption

The movements of the Qin ground layer due to changing humidity are very strong. Lateral shrinking during drying, extending

Diese schwarzen Flecken, die in der SEP-Technik wie Löcher aussehen, können in der BSE-Technik auch als einfache Helligkeitsunterschiede beschrieben werden. Der Durchmesser dieser Flecken (oder Löcher) liegt zwischen 4 und 74 μm . Manchmal scheint es, als ob der Pinselstrich zu erkennen wäre. Die größeren Löcher liegen nun bevorzugt in den helleren, wahrscheinlich dickeren Stellen und die kleineren Löcher in den dunkleren Streifen. Ein Einfluß der Maltechnik auf dieses Phänomen sollte noch näher untersucht werden; unter anderem, ob dieses Verhalten für Temperafarben typisch ist.

Die Qin-Grundierungsprobe weist eine stärker ausgebildete Porenstruktur auf. Die Unterseite (auf der Terrakotta) zeigt eine heterogenere Struktur. Sie ist mit Löchern im Durchmesser von 0,7-30 μm bedeckt. Einige der größeren Löcher sind mit Substanz gefüllt (vgl. Abb. 13 d). Der alveolar-wabenartige Charakter der Lackoberfläche ist bei der Han-Grundierungsprobe noch deutlicher zu sehen. Wie bei der Qin-Grundierung hat die der Terrakotta zugewandte Unterseite mehr Löcher als die Oberseite. In den Abbildungen 13 b (hier auch mikrobiologische Besiedelung) und 13 c liegen kleine (Durchmesser 0,4 μm) neben größeren Löchern mit über 10 μm Durchmesser.

Die größeren Löcher dürften nicht für die hygroskopische Dilatation der Grundierung, d. h. die Längenänderung infolge Schwankungen in der Luftfeuchtigkeit, verantwortlich sein, sondern eher für die Gewichtszunahme bei Wassersättigung. Bei Porendurchmessern unter 0,5 μm (500 nm) spielt dann jedoch die Kapillarkondensation eine Rolle. Im Hinblick auf die hygri-sche Dilatation wird der Mesoporesität (< 100 nm) mehr Bedeutung zugemessen als der Makroporesität (> 100 nm) – in Übereinstimmung mit Konservierungsversuchen an Naßholz.²¹

Kapillare Wasseraufnahme und Wasserdampfadsorption

Die Qin-Grundierung zeigt sehr große Formänderungen, wenn sich die relative Luftfeuchte ändert. Die oberflächenparallele Schrumpfung mit unterschiedlichem Maß an der Ober- und Unterseite bei der Trocknung führt zu den Problemen bei der Fixierung der Malschichten auf den Terrakottafiguren. Die ersten videoholographischen Versuche zeigten, daß nasse Qin-Grundierungsschollen schon schrumpfen, wenn sie einer Luftfeuchte von 98 % rF ausgesetzt werden.²² Solche Vorgänge sind zwangsläufig mit Änderungen im Feuchtegehalt verbunden. Folglich müssen Grundierungsschollen, die einerseits bei ca. 100 % rF gelagert wurden oder andererseits durch Kapillarkräfte Feuchte aufgenommen haben, nicht denselben Feuchtegehalt haben. Die Feuchtespeichereigenschaften und die davon abhängigen Formänderungen stellten daher einen wichtigen Untersuchungsgegenstand dar.

Mittels der videoholographischen Messungen wurden die Bewegungen einer Grundierungsscholle vom Fragment 5-001/95 im Bereich 94-76 % rF aufgezeichnet.²² Die Bewegung einer Blase konnte als Änderung des elliptischen Querschnitts beschrieben werden, da der Rand der Blase auf der Unterlage haftete, während das Innere der Blase unbehandelt war und auf die Feuchteänderung reagieren konnte. Die gemessene Gesamtänderung des Blasenquerschnitts ist in Abbildung 12 dargestellt. Unter Annahme einer elliptischen Form wurde aus den Ellipsenradien und der Höhenänderung die Längenänderung der Grundierungsscholle mittels einer Näherungsgleichung berechnet.²³ Daraus folgt ein hygroskopischer Längenänderungskoeffizient in der Größenordnung von 200 $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot \% \text{rF})$. Einen Ein-

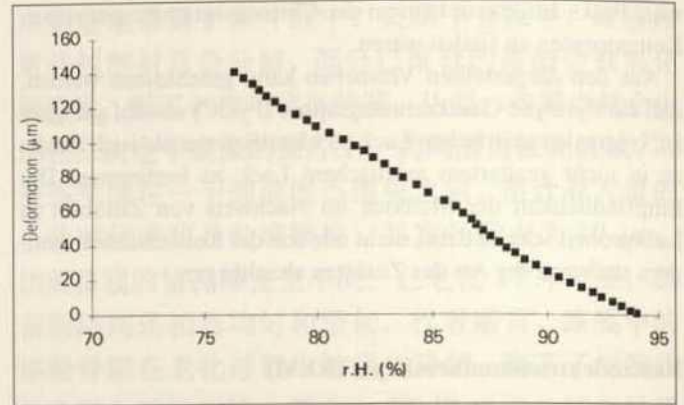


Abb. 12. Videoholografisch bestimmte Änderung des Blasenquerschnitts einer Grundierungsscholle (gefestigt)

Fig. 12. Cumulative deformation of a consolidated piece of ground layer as measured by video-holography

图 12. 全息摄像技术测得的底层碎片的空泡横截面的变化(加固过)

differently on the top and on the bottom of the ground layer, can be considered responsible for the immense problems that the restorers are facing during the conservation of the coloured layers on the terracotta figures. The first video-holographic experiments have shown that previously dampened Qin ground layer particles already shrink when exposed even at 98 % rh.²² It can be stated that such movements are accompanied by a change in water content. Thus samples conditioned at c. 100 % rh and samples dampened previously by capillary force do not necessarily have the same water content. The water transport characteristics and the depending dilatation phenomena represented an important topic of research.

During the video-holographic measurements the movement of the ground layer particles on fragment 5-001/95 were monitored between 94 and 76 % rh. The movement of a blister proceeded in an almost elliptical form, because the treated rim of the flake could not move, but the untreated interior could respond to the changing humidity conditions. The measured cumulative height deformation is presented in Figure 12. Assuming an elliptical form, from the radius and the height deformation the hygroscopic dilatation of the ground layer could be calculated using an approximate equation.²³ By this means a coefficient of dilatation was determined in the range of 200 $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot \% \text{rh})$.

An impression of the difference between the amount of water which can be adsorbed by the primer layer from water on one hand and by vapour absorption on the other hand is given by Fi-

21 Persönliche Mitteilung Per Hoffmann (1995).

22 Vgl. SIMON/ZHANG/ZHOU, *Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.

23 WENDEHORST 1994, S. 95.

*

22 See SIMON/ZHANG/ZHOU, *Conservation 1995 – Test Series and Quality Control*, in this publication.

23 WENDEHORST 1994, p. 95.

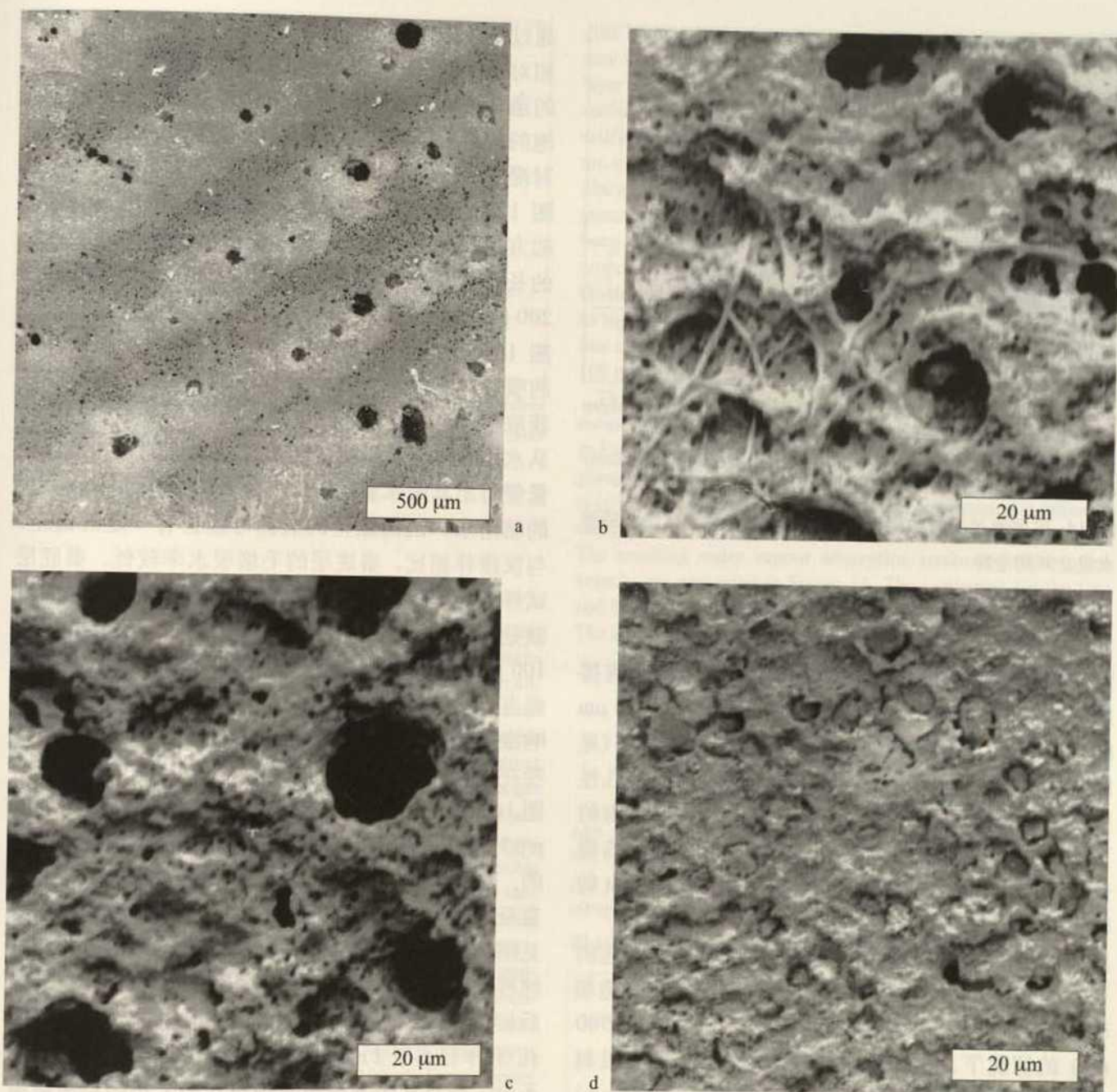


Bild picture 编号	Probe sample 试样	Seite side 表面	Technik mode 技术类型	Bildbreite picture width 照片宽度 [μm]	Durchmesser der Löcher/Flecken diameter of holes/spots 直径(孔/黑斑) [μm]
a	CL1	Seite B side B B面	Sekundärelektronenbild secondary electron picture	2100	4-74
b	15 (Han) 汉漆	unten bottom 底面	Rückstreuelektronenbild back scattered electron picture	69	0.8-10
c	15 (Han) 汉漆	unten bottom 底面	Rückstreuelektronenbild back scattered electron picture	69	0.4-14
d	16 (Qin) 秦底层	oben top 顶面	Rückstreuelektronenbild back scattered electron picture	112	5

Abb. 13. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM)

Fig. 13. Scanning electron microscope (SEM) photographs

图 13. 扫描电镜微区分析照片

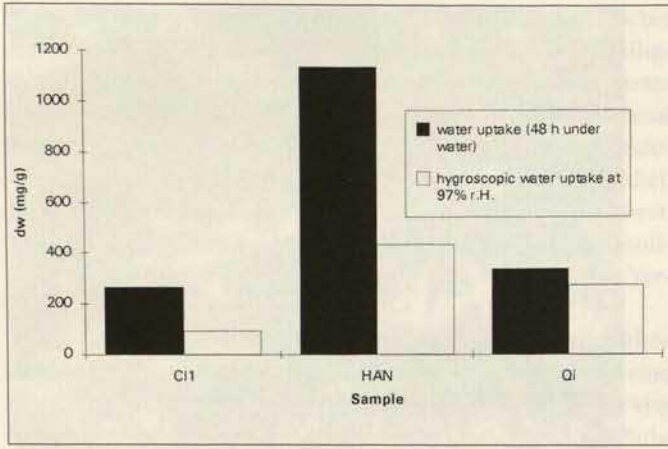


Abb. 14. Unterschiedliche Feuchtigkeitsaufnahme der Grundierungen durch kapillare Wasseraufnahme und Wasserdampfadsorption

Fig. 14. Difference between water uptake of ground layer by capillarity and by water vapour adsorption

图 14. 底层通过毛细作用汲取的水量与通过吸收水蒸气所得水量之间的差异

秦底层试样显现出较为发达的多孔性结构，与陶接触的表面则显出更不均匀的结构。直径为 0.7-30 μm 的孔遍布其上。有些较大的孔被一些物质充填（见照片 13d）。对于汉底层试样来说，漆表面的多孔性或蜂窝状特征更为显著。与秦底层一样，对着陶的下面的孔洞比表面的要多。照片 13b（微生物的菌丝清晰可见）和照片 13c 上，可见直径大于 10 μm 的较大孔洞旁的小孔（直径 0.4 μm ）。

造成底层的吸湿膨胀，即因相对湿度变化所引起的长度变化，并非这些较大的孔洞，但它们在水饱和时会引起重量的增加。在孔直径小于 0.5 μm (500 nm) 的情况下，毛细凝缩才起作用。关于多孔性材料的吸湿气膨胀现象，有人认为中孔区 (<100 nm) 的影响比大孔区 (>100 nm) 更为重要。这与饱水木材的保护实验结果一致。²¹

毛细吸水和水蒸汽的吸收

湿度的变化会引起秦俑底层非常剧烈地运动。在失水过程中，底层上面与底面收缩率的不同导致了所谓的非均向收缩 - 卷曲。这是保护秦俑彩绘的难题。初步的全息摄像实验表明：预先润湿的秦俑底层碎片，即使在相对湿度 98% 的条件下，也会发生卷曲。²² 这种运动势必随着含水量的变化而发生。因而，在相对湿度 100% rh 的条件下，通过毛细作用吸水的试样与预先被润湿的试样，含水量未必相同。所以水的传递特征和依此而定的膨胀（收缩）现象，构成了重要的研究课题。

通过全息摄像测量，记录了 5-001/95 号残片底层在相对湿度为 94-76% rh 之间时的运动情况。²² 气泡的运动可以当作椭圆形横截面的变化，这是因为气泡的边缘与基体附着，而它的内部未经处理，故会对湿度的变化作出反应。气泡横截面的整个变化如图 12 所示。假定变形区为椭圆形，使用一个近似的方程，即可由椭圆半径和高度变化算出底层碎块的长度变化。²³ 用此法求得吸湿长度变化系数为 200 $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot \% \text{rh})$ 。

图 14 直观地显示了底层碎片经润湿和通过水蒸汽的吸收在吸收水分方面的差异。根据 RILEM 标准，获取了 48 小时的毛细吸水的数据。将秦底层碎片从水中取出后，用棉签精心除去表面的水，再行测量便得出其吸水量。由于 CL1 试样有少量不能除去的粘附水，因而测得的数据可能会有一定的偏差。与汉漆样相比，秦底层的毛细吸水率较低。秦底层试样可能曾受过火的影响（俑坑曾遭焚毁），这或许就是秦底层中毛细活动分布区的大孔（孔径在 10-100 μm 之间）含量较低的原因。相反，就吸湿变形而言，汉底层不如秦底层那么敏感。²² 由此可见，影响漆层吸湿膨胀的主要因素不是大孔含量，而是孔径在 100 nm 以下的中孔含量。

图 16 显示了，中孔是如何随着空气湿度的增加（分压 p/p_0 ），按照 Kelvin 方程式，通过毛细凝缩而被水充满的。将底层试样逐级置于不同值的相对湿度条件中，直至恒重。由此得出的水蒸气吸附等温线（解吸分支）见图 15。已测得的秦、汉试样的等温吸附线与国际纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 介绍的 H3-滞后相符，新制漆样 (CL1) 的等温吸附线则更象表征微孔（孔半径小于 2 nm）的 H4-滞后。尽管等温线的数据不全，而且水也不是用来确定孔径大小的理想吸附剂，但按照 Roberts 测算圆形孔的方法，还是求出了中孔区的孔径分布。²⁴ 为了便于比较，图 17 汇集了求得的孔径分布曲线。不难看出，三个试样的孔径分布曲线基本一致，直径为 2 nm (=20 Å) 的孔的分布率最高。原始试样在中孔区毛细孔的拥有量明显高于参照样 (CL1)。

24 GREGG/SING 1982.

*

21 Hoffmann 本人告知 (1995).

22 参见西蒙 张志军 周铁, 1995 年度的保护, 本报告集.

23 WENDEHORST 1994, p. 95.

24 GREGG/SING 1982.

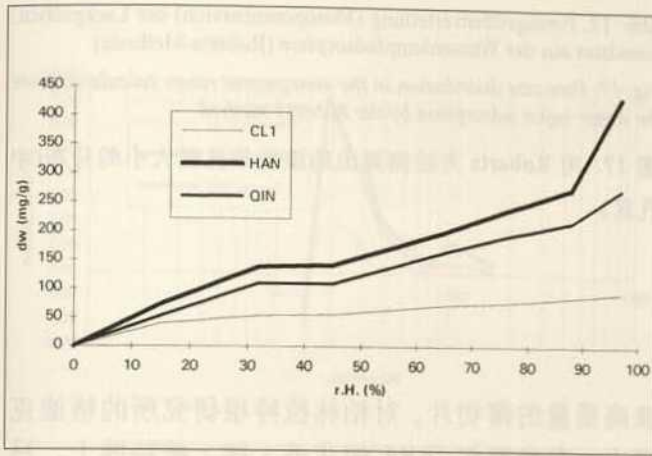


Abb. 15. Wasserdampfadsorption von Lack- bzw. Grundierungsproben
 Fig. 15. Water vapour adsorption isotherms of lacquer and ground layer samples

图 15. 漆样尤其是底层试样的水蒸气吸附

druck des Unterschiedes in der Feuchtigkeitsaufnahme der Grundierungen einerseits durch Befeuchtung und andererseits durch Wasserdampfadsorption vermittelt Abbildung 14. Der 48-Stunden-Wert der kapillaren Wasseraufnahme wurde in Anlehnung an die RILEM-Norm ermittelt. Die auf der Oberfläche der Lackstücke anhaftende Feuchtigkeit wurde vor der Wägung sorgfältig mit Zellstoff entfernt. Bei der Probe CL1 kann ein gewisser Fehler durch nicht zu entfernende Wassertropfchen angenommen werden. Die Qin-Grundierung zeigt eine geringere kapillare Wasseraufnahme als die Han-Probe. Die untersuchte Qin-Grundierung war vermutlich einem Feuer in der Grube ausgesetzt, wodurch sich der geringere Gehalt an Makroporen im kapillaraktiven Bereich des Durchmessers von 10-100 μm erklären ließe. Dagegen ist die durch Luftfeuchte induzierte Formänderung der Han-Grundierung kleiner als die der Qin-Grundierung.²² Daraus kann geschlossen werden, daß für die Formänderung bei Luftfeuchtwechsel nicht die Makroporosität, sondern die Mesoporosität im Bereich unter 100 nm Durchmesser entscheidend ist.

Wie mit steigender Luftfeuchte (Partialdruck p/p_0) die Mesoporen durch Kapillarkondensation entsprechend der Kelvin-Gleichung aufgefüllt werden, zeigt Abbildung 16. Die Grundierungsproben wurden bei unterschiedlichen konstanten Luftfeuchten bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Die erhaltenen Wasserdampfadsorptionsisothermen (Desorptionszweige) sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Kurven der Qin- und Han-Grundierungen entsprechen der H3-Hysterese nach IUPAC, während die Kurve des neuen Lacks (CL1) eher H4-Hysterese zeigt. Letzteres deutet auf Mikroporosität hin (Porenradius unter 2 nm). Obwohl keine vollständigen Isothermen vorlagen und Wasser kein ideales Adsorptiv zur Porengrößenbestimmung ist, wurden die Porengrößenverteilungen im Mesoporenbereich nach der Roberts-Methode für Zylinderporen bestimmt.²⁴ Die erhaltenen Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 17 zu Vergleichszwecken dargestellt. Es liegt wohl für alle Proben eine gleichförmige Porengrößenverteilung vor mit einem Maximum bei Durchmessern von 20 $\text{Å} = 2 \text{ nm}$. Die Porenvolumina der originalen Proben sind im dargestellten Bereich deutlich größer als das der künstlichen Vergleichsprobe CL1.

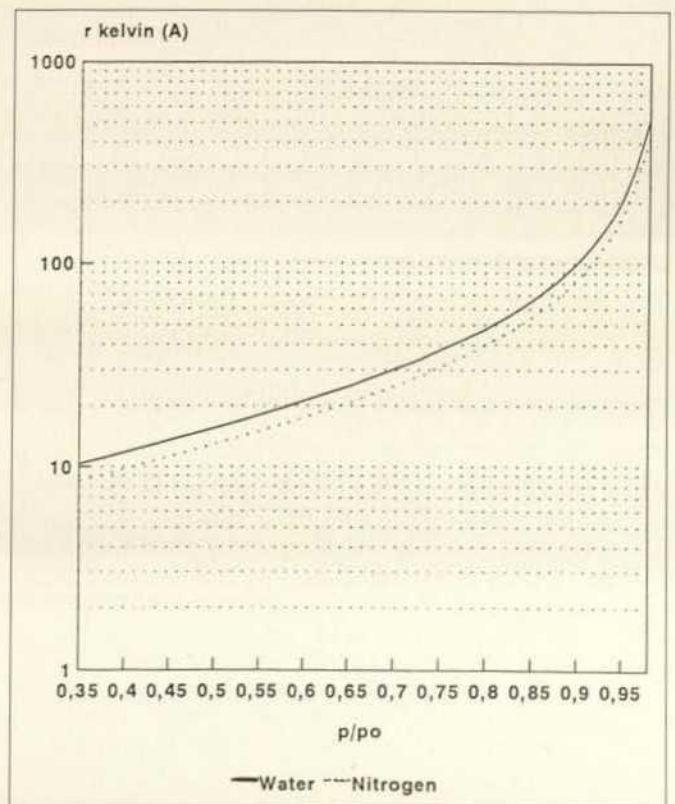
figure 14. The 48 h value of water uptake under atmospheric pressure was determined according to RILEM norms. The ground layer pieces were taken out of the water and cleaned carefully of surface water with a cotton tissue. Due to adherent drops on the artificial lacquer sample CL1, the corresponding value might be too high. The Qin lacquer sample is characterised by a low capillary water uptake as compared to the Han sample. The Qin ground layer sample consisted of pieces which probably had been affected by fire. This could explain the low content of macropores in the capillary active range between 10 and 100 μm . On the other hand, the dilatation sensibility of Han lacquer is not as high as for Qin ground layer.²² This leads to the conclusion that not the content of macropores but the mesoporosity below 100 nm is mainly responsible for the dilatation phenomena.

The proceeding capillary condensation of water vapour in the mesoporous region is governed by the Kelvin equation as shown in Figure 16. The diagram shows the radius of a pore which is going to be filled with liquid water at a certain relative humidity (p/p_0). The ground layer samples were conditioned at different values of relative humidity until weight constancy was achieved. The resulting water vapour adsorption isotherms (desorption branch) are presented in Figure 15. The isotherms for the Qin and Han samples are similar to H3 loops according to IUPAC. The isotherm for the new lacquer (CL1) is more similar to H4

Abb. 16. Kapillarkondensation im Bereich der Mesoporen für Wasser und Stickstoff als Adsorptive

Fig. 16. Capillary condensation in the mesoporous region for water and nitrogen as adsorptive

图 16. 中孔区对作为吸附剂的水和氮的毛细凝缩



致谢

作者尤其想对克里斯蒂娜·蒂美女士和林春美博士的大力帮助表示感谢。也感谢中心实验室的全体工作人员，尤其是克里斯蒂安·格鲁伯先生、付基斯拉夫·杜吉先生、马丁·马赫先生和罗尔夫·史奈特拉格教授先生的大方支持。我们也要感谢在这个课题中我们有幸与之合作的所有专家和科学家们：奥登堡大学应用物理研究所的格尔德·盖而克博士先生进行了视频-全息摄影测量，他将微小底层的特性告知于我们；柏林拉特根研究所的伯赫尔女士和格哈尔德·海克工程师两位专家在红外光谱和热解气质分析中给予了热情友好地支持和帮助；拜罗伊特巴伐利亚州地理研究所的安格利卡·泽巴尔德博士采用 ^{13}C CP/MAS 光谱对底层内部结构的分析使我们眼界大开；布鲁赛尔 IRPA 的马丽娜·凡·薄斯博士勇于接受我们的样品；汉堡木材生物研究所的里希特博士进行了树种鉴定以及慕尼黑地质研究所的苏珊娜·格蕾德女士制备了

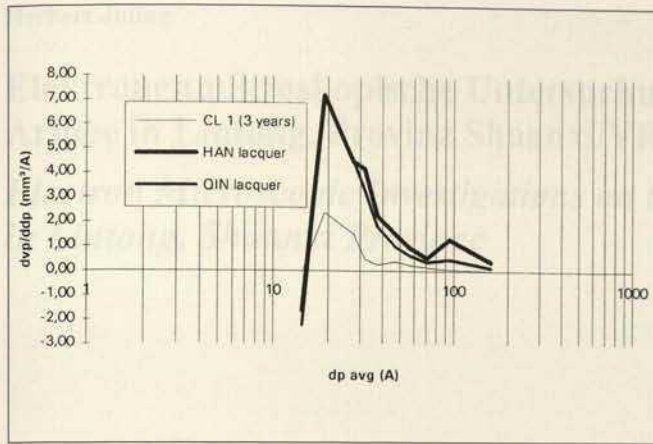
Abb. 17. Porengrößenverteilung (Mesoporenbereich) der Lackproben, berechnet aus der Wasserdampfadsorption (Roberts-Methode) ▷

Fig. 17. Pore size distribution in the mesoporous range calculated from the water vapor adsorption by the Robert's method

图 17. 用 Roberts 方法测算出的漆样的孔径大小的分布(中孔区)

极高质量的薄切片。对柏林拉特根研究所的格迪克博士、布鲁赛尔 IRPA 的艾蒂·德·维特博士、马克·凡·斯特利东克博士和 L. 科凯特先生将他们的时间奉献于我们的问题及展示新前景的富有成效的讨论也表示感谢。我们特别要感谢布来梅港德国航海博物馆的佩尔·霍夫曼博士，他为我们的问题牺牲了不少时间并对我们其它的合作提了许多建议。

(英译中：周铁)



Danksagung

Die Autoren bedanken sich vor allem bei Cristina Thieme und Dr. Lin Chunmei für ihre Hilfsbereitschaft, ferner bei allen Mitgliedern des Zentrallabors, besonders bei Christian Gruber, Vojislav Tucic, Martin Mach und Prof. Dr. Rolf Snethlage. Weiter danken wir all den Wissenschaftlern, mit denen wir Gelegenheit hatten, im Rahmen des Projekts zusammenzuarbeiten: Dr. Gerd Gülker vom ITAP Oldenburg, Frau Bocher und Herrn Gerhard Heck vom Rathgen-Institut Berlin, Dr. Angelika Sebald vom Bayerischen Geo-Institut in Bayreuth, Dr. Marina van Bos vom IRPA Brüssel, Dr. Richter vom Institut für Holzbiologie in Hamburg und Susanne Graedel vom Geologischen Institut der Universität München. Die Autoren bedanken sich auch bei Dr. Christian Goedicke vom Rathgen-Institut Berlin, Dr. Eddy de Witte, Dr. Mark van Strijdonck und Dr. L. Kockaert vom IRPA, Brüssel, sowie ganz besonders bei Dr. Per Hoffmann vom Deutschen Schifffahrtsmuseum in Bremerhaven für die unseren Problemen gewidmete Zeit und unzählige Anregungen für unsere weitere gemeinsame Arbeit.

loops, which is indicative of microporosity. Although the desorption branch was not measured completely and water is no ideal adsorptive for pore size determination, a pore size distribution in the mesoporous range was calculated from the desorption isotherms following the Roberts method for cylindrical pores.²⁴ The resulting pore size distribution is given in Figure 17 for comparative purposes. There seem to be similar pore size distributions for all three samples with a single maximum at a diameter of 2 nm (= 20 Å). The pore volume of the original samples (Qin, Han) is distinctly higher as in comparison to the reference sample (CL1).

Acknowledgements

The authors would like to thank especially: Cristina Thieme and Dr. Lin Chunmei for their helpfulness as well as all the staff members of the Central Laboratory, especially Christian Gruber and Vojislav Tucic, Martin Mach and Prof. Dr. Rolf Snethlage. We also want to thank all those experts and scientists with whom we had the happy occasion to collaborate within the project: Dr. Gerd Gülker of ITAP (Oldenburg), Mrs. Bocher and Gerhard Heck of the Rathgen-Institute (Berlin), Dr. Angelika Sebald at the Bavarian Geo-Institut (Bayreuth), Dr. Marina van Bos of the IRPA (Brussels), Dr. Richter of the Institute for Wood Biology (Hamburg) and Susanne Graedel of the Geological Institute (Munich). We are also thankful to Dr. Goedicke of the Rathgen Institute (Berlin), Dr. Eddy de Witte, Dr. Mark van Strijdonck and Dr. L. Kockaert of the IRPA (Brussels) and especially Dr. Per Hoffmann of the Deutsches Schifffahrtsmuseum (Bremerhaven) for their time devoted to our problems and for fruitful discussions that produced new perspectives.

(Translated from the German by Christoph Herm)

24 GREGG/SING 1982.