

有机和无机国画颜料漫反射光谱和吸收光谱特征研究

许照锦, 李栋梁, 沈 礼*

天津理工大学理学院, 天津 300384

摘 要 国画颜料解混一直是古画颜料研究的重要内容, 其中光纤反射光谱(FORS)是无损化探测颜料类别的常用手段。通过 CCD 光纤光谱系统, 从光谱线型对国画颜料进行了分类, 分别探测了两种有机植物颜料藤黄和胭脂在不同比例混合下的漫反射光谱与吸收光谱, 并获取了不同色系无机矿物质颜料混合后的漫反射光谱。分析了单一颜料和混合颜料的光谱特征峰值, 运用多元线性回归(MLR)以及一阶导数光谱法(FDS), 通过全波段线性解混获得了各组分颜料的比列。经过实验与理论分析, 藤黄与胭脂的漫反射光谱为 S 型, 混合颜料一阶导数光谱中两特征峰的位置分别为 536 和 649 nm, 在漫反射光谱中多元线性回归基本适用于该混合颜料的解混并显示出一定的线性规律, 但无法精确地解混。而混合颜料的吸收光谱与单色光谱之间存在较好的线性关系, 解混误差在 5% 左右。无机矿物质颜料中的漫反射光谱有 S 型(石黄和赭石)和钟型(石青和石绿)两种。首先, 对于 S 型(石黄)与 S 型(赭石)混合颜料漫反射光谱, 赭石的一阶导数光谱出现明显的“三峰”现象, 并且混合颜料一阶导数光谱在 534 nm 处出现新的特征峰。多元线性回归理论虽适用于该混合颜料的解混, 但由于不同颜料解混的权重因子不同, 无法形成较为精准的线性模型。其次, 对于 S 型(赭石)与钟型(石绿)混合颜料的反射光谱需要多元线性回归与导数光谱法共同判断混合比例的基本趋势, 该光谱在 400~800 nm 范围内仅有一个交叉点。最后, 利用钟型(石青)与钟型(石绿)混合颜料反射光谱的特征峰位置, 即可判断出颜料混合比例的特征, 随着混合比例的变化, 反射光谱特征峰在 457~524 nm 出现了明显的横向移动, 并且混合颜料光谱的峰值强度有明显的减弱。

关键词 漫反射光谱; 国画颜料; 光谱特征; 线性解混

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3915-07

引 言

国画颜料的成分检测与分析一直是研究中国传统绘画的关键环节, 常用的方法有 X 射线衍射(XRD)^[1]、X 射线荧光法(XRF)^[2]、拉曼光谱^[3]、光纤反射光谱法(FORS)^[4]和高光谱成像^[5-6]等。特别是近年来 FORS 迅速发展, 已成为无损检测国画颜料成分的重要方法之一, 广泛应用于中国古代绘画作品的矿物质颜料成分的鉴定与分析, 尤其已经总结出了不同颜料色系漫反射光谱的线型, 如 S 型、钟型和直线型三种典型反射光谱线型^[7]。其中黄色系与红色系颜料的反射光谱为 S 型, 蓝绿色系颜料反射光谱为钟型, 白色系颜料为直线型。所以通过光谱线型特征和单色光谱特征峰的移动可以判断颜料的色系。但对于颜料混合后的光谱与解混分析研究相对较少, 主要原因是颜料颗粒度大小会影响漫反射光

谱的强度, 并且当可见光照射在颜料表面时, 颗粒会产生较强的晶格振动与电子跃迁^[8], 作用机理较为复杂, 进一步增加了解混分析的难度。

混合颜料解混模型的搭建一直是国画颜料研究的重点, 国内赵恒谦课题组利用高光谱成像技术成功地研究了颜料混合光谱与解混模型的搭建^[9-10], 利用比值导数法获得了强线型波段, 总结出了不同颜料线型的线性解混方法, 但没有对颜料类型进行详细的分类, 在全波段的解混分析还不够完善, 没有结合光谱的线型来分析。对于 FORS 而言, 既可以从物质作用机理上进行分析, 又可以在线型拟合与线型模型的精确搭建; 实验数据可通过 Kubelka-Munk 原理^[11]进行解释。该方法已成功运用于国外油画种类的鉴定、油画颜料的混合与解混以及线型模型的搭建, 并进行了深入地研究^[12-14]。这些为国画颜料种类的鉴别与混合比例提供了重要参考, 对于中国画而言, 成分主要以无机颜料为主, 有机颜

收稿日期: 2020-11-01, 修订日期: 2021-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(11004151), 天津市研究生科研创新项目(2019YJSS061)资助

作者简介: 许照锦, 1978 年生, 天津理工大学理学院副教授 e-mail: xuzhaojin1234@126.com

* 通讯作者 e-mail: shenli@tjut.edu.cn

料为辅,这与有机油画颜料有很大的区别。王丽琴等已经通过 XRF 与 FORS 的对比,证明了光纤反射光谱检测矿物质颜料种类的可行性^[15]。因此,本文将采用光纤反射光谱对有机和无机混合国画颜料进行深入研究,尤其是相关混合颜料反射光谱线型与特征峰的确定以及解混模型的搭建是研究的重点。

基于以上原因,按照传统国画颜料基本分类,选取典型的有机植物颜料与无机矿物质颜料,根据不同色系的漫反射光谱线型特征,对颜料进行不同质量比例的混合,通过最小二乘法为基础的多元线性回归方法与一阶导数光谱法,共同判断颜料的种类与混合比例。总结各个色系与不同漫反射光谱线型颜料的光谱混合特征。除此之外,由于有机颜料可溶于水,也获得了部分有机植物颜料的吸收光谱并进行了谱线特征分析。

1 基本理论

1.1 多元线性回归理论

对于吸收光谱与反射光谱而言,在一定的波段范围内,一般由两种颜料按照一定比例混合后样品的光谱与两组分的单色光谱存在线性关系,可应用最小二乘法对混合颜料光谱进行多元线性回归,反演得到混合颜料的组分比重,线性回归公式如式(1)所示

$$Y(\lambda_i) = AX_1(\lambda_i) + BX_2(\lambda_i) + C \quad (1)$$

式(1)中, $Y(\lambda_i)$ 为全波段范围内的混合颜料漫反射系数, λ_i 为某一波长,此处取值范围为 400~1 000 nm, $X_1(\lambda_i)$ 与 $X_2(\lambda_i)$ 分别为两种单色颜料漫反射系数, A 和 B 为质量混合比例分数。 C 为常数。通过对混合颜料漫反射光谱进行多元线性回归,可分析两种单色颜料漫反射光谱间的线性关系,反演质量比例分数与实际质量比例分数间的关系。

1.2 一阶导数光谱法

导数光谱法是应用于 S 型漫反射光谱解析的一种典型方法,S 型漫反射光谱由于特征峰不明显且具有较宽的吸收带,因此常用导数光谱法计算出漫反射系数的导数值,从导数谱线整体趋势,拐点等分析漫反射光谱的特征,同时也可获得颜料导数光谱的特征峰值,作为颜料种类判别的重要依据。

2 实验部分

2.1 装置

研究有机与无机颜料漫反射光谱的实验装置如图 1 所示,主要由钨灯光源、透镜、反射镜、暗室、CCD 光纤光谱仪(荷兰 Avantes AvaSpec-ULS2048XL-USB2)、FC-IR600-1 型光纤等组成。其中钨灯光源的波长范围为 300~2 500 nm,光谱仪参数包括 VA 光栅($300 \text{ line} \cdot \text{mm}^{-1}$)、波长范围 300~1 160 nm、分辨率 2.5 nm,光纤束芯径为 600 μm 。反射率通常用 %R 来表示

$$\%R = (I_s/I_B) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, I_s 和 I_B 分别为实际样品与参考样品的漫反射光强

度。参考样品采用反射率较高的 MgO 粉末。有机植物颜料吸收光谱的采集则较为简单,将装有样品的比色皿直接放置于样品台上,钨灯光源发射出的光束经透镜准直后垂直入射到比色皿中,出射光束经过光纤后被 CCD 光谱仪采集。

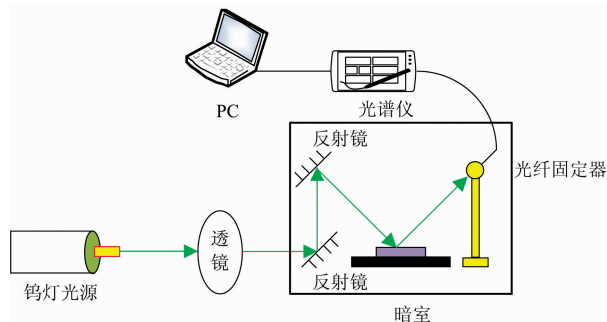


图 1 光谱实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of spectral experiment

2.2 样本制备

按照无机矿物质颜料与有机植物颜料进行分类,共采集了四种无机矿物质颜料石黄、赭石、石青、石绿的漫反射光谱,并按照各个色系光谱的线型特征,获得了石黄(S型)与赭石(S型)、石青(钟型)与石绿(钟型)、赭石(S型)与石绿(钟型)三种按照不同质量比例混合后的漫反射光谱。对于有机植物颜料藤黄和胭脂而言,除了获得这两种混合颜料的漫反射光谱,另外,由于有机植物颜料可溶于水,我们也获得了它们的吸收光谱。

有机与无机国画颜料选自于同一品牌(姜思序堂牌)并且精细度基本相同的粉末。首先用千分位精密电子天平称取颜料,然后按照给定的质量分数比例将两种颜料混合。共设置五组颜料粉末样本,包括两组单色颜料样本与三组混合颜料样本。制备完成的样本均匀涂抹到黑色纸片上,实际制作的颜料样本如图 2 所示。最后将制备好的样本放在暗室样品台上,用 CCD 光纤光谱仪分别测试五组颜料样本的光谱。

有机植物颜料吸收光谱的样品制备则是将两种颜料用纯净水配制成溶液,溶液浓度为 $0.0625 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,按照溶液体积比例进行混合,共制作两组单色颜料样本和九组混合颜料样本。样本混合参数如表 1 所示。

为保证实验结果的可靠性,我们制备了多份同种样品,并且对同一样品我们也进行了多次采集,对多次采样取平均,确保实验的可重复性,也提高了光谱的信噪比。

3 结果与讨论

3.1 无机矿物质颜料反射光谱

3.1.1 S 型与 S 型光谱的混合特征与解混分析

S 型漫反射光谱的代表色系为黄色系和红色系,如石黄和赭石的漫反射光谱在 400~1 000 nm 范围内均呈 S 型,线型基本一致。由于石黄和赭石漫反射光谱不存在明显的特征峰,在 460~860 nm 波段范围形成较宽的吸收带,如图 3(a)所示。可以看到,混合颜料反射光谱均位于两种单色颜料反射光谱之间。

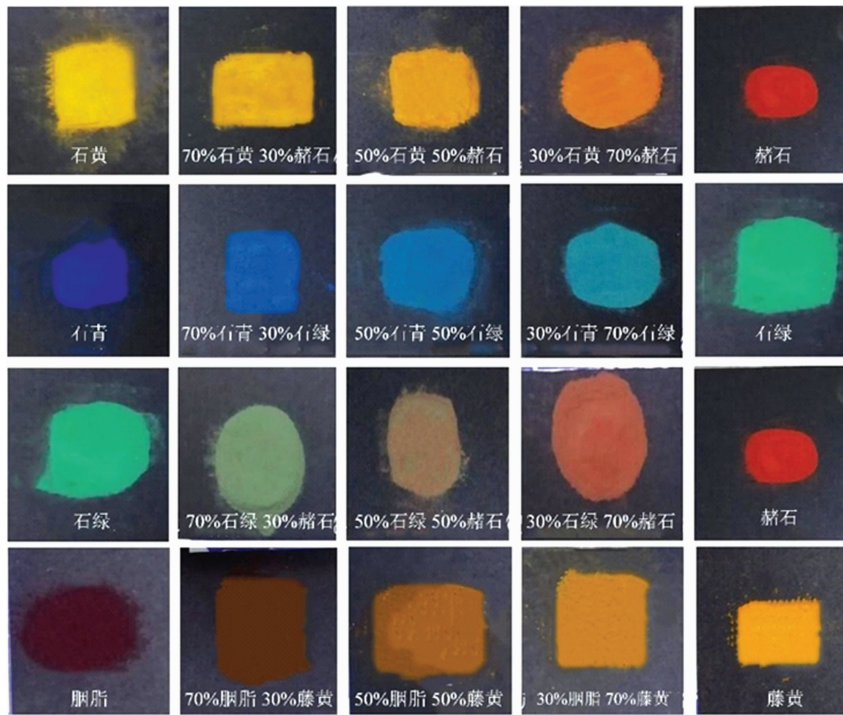


图 2 颜料样本(漫反射光谱)

Fig. 2 Pigment samples (diffuse spectra)

表 1 颜料样本中藤黄和胭脂的溶液体积比

Table 1 Volume ratio of garcinia and rouge in pigment samples

参数	样本										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
藤黄溶液体积比/%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
胭脂溶液体积比/%	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

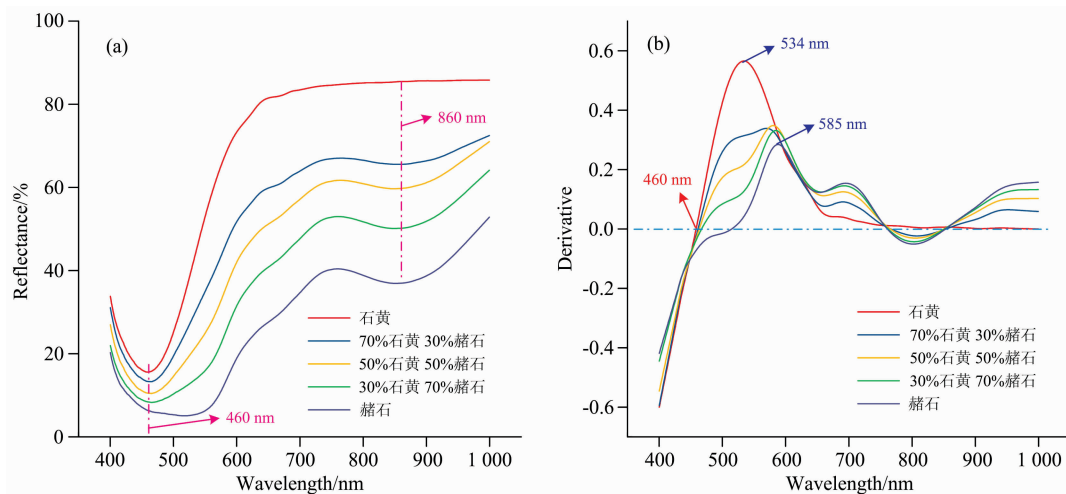


图 3 石黄与赭石混合颜料光谱图

(a): 漫反射光谱; (b): 一阶导数光谱

Fig. 3 Spectra of mineral yellow and ochre pigments

(a): Diffuse spectra; (b): First derivative spectra

如表 2 所示为混合颜料反射光谱的多元线性回归结果, 根据线性回归式(1), 不同混合比例下解混出的系数 A, B,

C 与实际值有一定的差距, 尤其是截距 C, 取值范围大约在 6~8 左右。由此可见, 混合颜料反射光谱与单色颜料反射光

谱之间并非完全是线性关系，只能反映比例的基本变化趋势。同时从回归系数与颜料实际配比比例分析，线性回归解混出的质量比例系数应该含有特殊的权重因子，而权重因子将会受到颜料种类以及颜料粉末精细程度的影响，当光照射到颜料粉末表面时，由于粉末的精细程度存在一定的差异，受晶格振动以及电子跃迁的影响，颜料的漫反射强度有很大的变化，所以导致权重因子的确定难度增加。

表 2 石黄与赭石混合颜料漫反射光谱多元线性回归结果

Table 2 Multiple linear regression results of mixed diffuse reflectance spectra of mineral yellow and ochre pigments

颜料样本	反演系数	
	石黄	赭石
混合比例		
30%石黄+70%赭石	0.238	0.803
50%石黄+50%赭石	0.297	0.752
70%石黄+30%赭石	0.528	0.443

由于 S 型谱线不存在明显的特征峰，通常用一阶导数光谱中特征峰的位置来区分不同颜料的特征。如图 3(b) 所示。由一阶导数光谱可知，混合颜料导数光谱往往受质量分数占比较大的单色颜料导数光谱的影响较大，特征峰位置基本不变，但是强度随混合比例变化较大。三个混合颜料导数光谱与两种单色颜料混合光谱存在着交叉点。混合颜料导数光谱在 534 和 585 nm 处存在特征峰(分别为两种单色颜料导数光谱特征峰所在位置)，尤其是混合颜料导数光谱在 585 nm 处的强度与赭石颜料导数光谱在该位置处的强度基本一致，而混合颜料导数光谱在 534 nm 处的强度是判断石黄与赭石颜料混合比例的重要依据，该强度随着石黄颜料占比增大而不

断增大。

3.1.2 S 型与钟型光谱的混合特征与解混分析

如图 4(a) 所示，石绿的反射光谱为钟型，与 S 型的赭石颜料按一定比例混合后，反射系数都有明显的减弱，同时出现特征峰移动。当石绿和赭石等比例混合时特征峰值基本与两种单色颜料反射光谱曲线的交点重合，并且混合颜料反射光谱仍具有两种单色颜料反射光谱的基本特征。不同比例的混合颜料以及两种单色颜料的反射光谱在 410 和 595 nm 处交叉，形成较为明显的分界点。在 410~595 nm 波段范围内，石绿占比较大的混合颜料漫反射光谱表现出了较强的石绿反射光谱的性质，仍具有一定的“钟型”谱线特征，存在特征峰，同时在 595~1 000 nm 波段范围内，赭石占比较大的混合颜料漫反射光谱则为“S”型，与赭石反射光谱在该波段范围内特征基本一致，从而确立了混合颜料漫反射光谱的基本特征。

石绿和赭石混合颜料的一阶导数光谱如图 4(b) 所示，由于是两种不同类型谱线颜料的混合，需要结合两者的漫反射光谱与导数光谱共同分析颜料基本特征。在混合颜料导数光谱的对比中，赭石导数光谱出现“三峰”现象，即主峰位于 588 nm 处，但在两侧 475 和 696 nm 附近还存在两个峰值较弱的特征峰，这可以作为判断赭石颜料的重要依据。而混合颜料导数光谱均出现了两种单色颜料导数光谱的特征。对石绿质量分数占比较大的混合颜料而言，导数光谱主峰位置基本与单色颜料导数光谱一致，但强度有所减弱，石绿和赭石等比例混合颜料的导数光谱也表现出了两种单色颜料导数光谱的共性，但赭石占比较大的混合颜料导数光谱特征峰与赭石导数光谱特征峰位置相差较大。

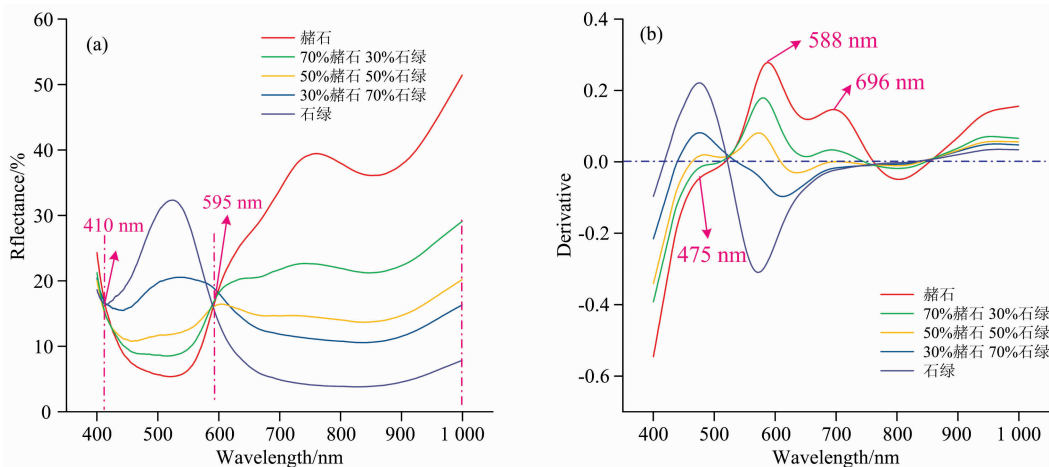


图 4 石绿与赭石混合颜料光谱图

(a): 漫反射光谱; (b): 一阶导数光谱

Fig. 4 Spectra of ochre and malachite pigment

(a): Diffuse spectra; (b): First derivative spectra

3.1.3 钟型与钟型光谱的混合特征与解混分析

石青与石绿的漫反射光谱均为钟型，如图 5 所示，在可见光全波段范围内有明显的特征峰。经过一定质量比例混合后，混合颜料反射光谱介于两种单色颜料反射光谱之间，并

且特征峰发生了明显的移动，即特征峰向质量分数占比较大的单色颜料光谱特征峰移动，石青与石绿反射光谱的特征峰可作为判断颜料种类以及混合比例的重要依据。混合颜料反射光谱和两种单色颜料反射光谱的特征峰相对较为明显，可

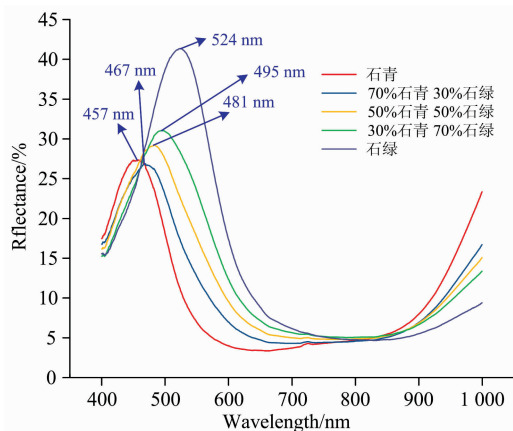


图 5 石青与石绿漫反射光谱图

Fig. 5 Diffuse reflectance spectra of azurite and malachite

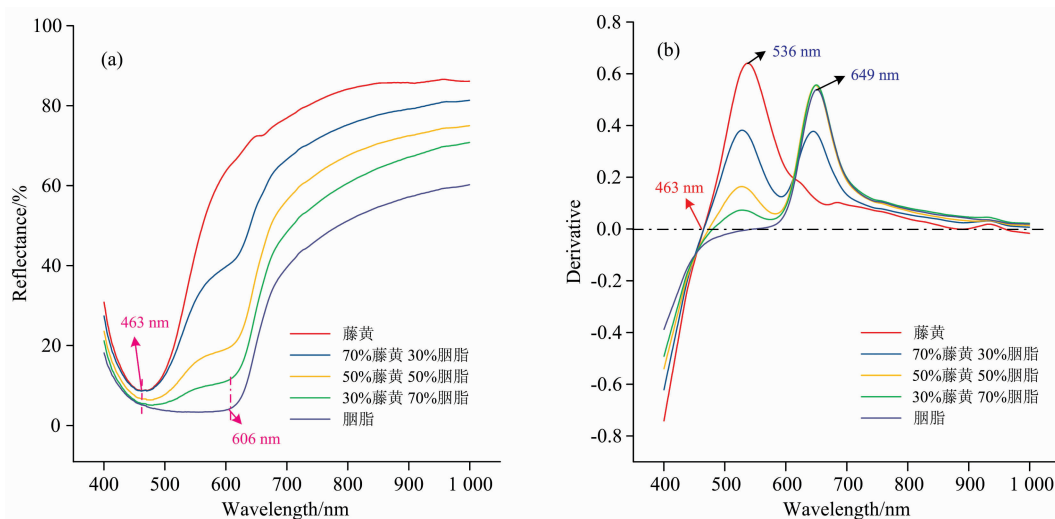


图 6 藤黄与胭脂混合颜料光谱图

(a): 漫反射光谱; (b): 一阶导数光谱

Fig. 6 Spectra of garcinia and rouge pigment

(a): Diffuse spectra; (b): First derivative spectra

对藤黄、胭脂混合颜料的漫反射光谱进行全波段多元线性回归分析,结果如表 3 所示。与无机颜料石黄与赭石的分析基本相同,存在一定的线性趋势,但并不是完全线性关系,胭脂的解混比例过大,藤黄则反之。这主要是由于藤黄与胭脂为相近色系的颜料,同时胭脂的着色较重,对藤黄具有一定的覆盖作用,对实验结果会产生一定的影响。

表 3 藤黄胭脂混合漫反射光谱多元线性回归结果

Table 3 Multiple linear regression results of mixed diffuse reflectance spectra of garcinia and rouge pigment

颜料样本	反演系数	
混合比例	藤黄	胭脂
30% 藤黄 + 70% 胭脂	0.112	0.965
50% 藤黄 + 50% 胭脂	0.271	0.828
70% 藤黄 + 30% 胭脂	0.473	0.582

以通过特征峰的移动来判断混合程度,因此没有对石青和石绿混合颜料的导数光谱进行分析。

3.2 有机植物颜料反射光谱

有机颜料藤黄、胭脂以及混合颜料的漫反射光谱如图 6 (a)所示,藤黄与胭脂均属于 S 型漫反射光谱颜料,所以与无机矿物质颜料石黄和赭石的反射光谱存在相似之处。混合颜料的反射光谱均处于两种单色颜料反射光谱之间,反射系数存在明显的梯度变化。胭脂反射光谱在 463 nm 处强度最弱,后逐渐上升形成 S 带状。同时在导数光谱中也可以进行验证,463 nm 处导数光谱值为 0。而藤黄反射光谱在 463~606 nm 形成较为平缓的宽吸收带,606 nm 后反射光谱强度迅速增大。一阶导数光谱如图 6(b)所示,藤黄与胭脂两种颜料的导数光谱特征峰分别为 536 与 649 nm,形成典型的“双峰”现象。混合颜料导数光谱共性特征明显,且在 536 nm 处,特征峰强度随着胭脂比重的增加而不断增大。

3.3 有机植物颜料吸收光谱

由于有机植物颜料具有溶于水的特性,所以可以对有机植物颜料进行吸收率的测定。如图 7(a)所示,藤黄的吸收光谱具有较宽的吸收带,在 480~530 nm 波段内谱线较为平缓,胭脂则在 589 nm 处有明显的特征峰,并且两种颜料的吸收光谱在 553 nm 处有一个交点,可作为判别两颜料吸收光谱的特征。同时胭脂与藤黄吸收光谱分别在黄光(570 nm)与红光(660 nm)的中心波长之前达到了吸收率的峰值,在两中心波长区域吸收率处于下降趋势。如图 7(b)所示,藤黄与胭脂的导数光谱具有明显的特征峰,在 420, 512 和 563 nm 有三个强度基本一致的特征峰,并且导数光谱与吸收光谱均具有较强的线性规律。单色光谱与各组混合光谱在纵向吸收强度上基本为等间隔,存在非常好的线性关系。

如表 4 所示,对 9 组混合颜料吸收光谱进行基于最小二乘法的多元线性回归后,反演结果藤黄所占比例偏大,胭脂

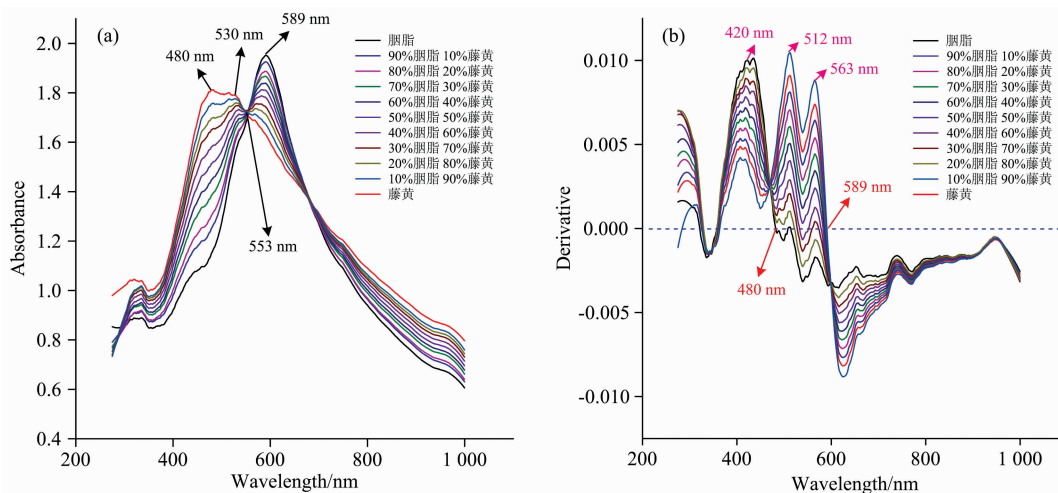


图 7 藤黄与胭脂混合颜料光谱图

(a): 吸收光谱; (b): 一阶导数光谱

Fig. 7 Spectra of garcinia and rouge pigment

(a): Absorption spectra; (b): First derivative spectra

表 4 藤黄胭脂混合吸收光谱多元线性回归结果

Table 4 Multiple linear regression results of absorption spectra of garcinia and rouge pigment mixture

颜料样本 混合比例	反演系数	
	藤黄	胭脂
10% 藤黄+90% 胭脂	0.154	0.867
20% 藤黄+80% 胭脂	0.250	0.771
30% 藤黄+70% 胭脂	0.364	0.668
40% 藤黄+60% 胭脂	0.462	0.577
50% 藤黄+50% 胭脂	0.561	0.481
60% 藤黄+40% 胭脂	0.663	0.383
70% 藤黄+30% 胭脂	0.772	0.275
80% 藤黄+20% 胭脂	0.845	0.198
90% 藤黄+10% 胭脂	0.940	0.103

占比较小,存在一定的系统误差,这可能是在比例配置与溶液稀释的过程中存在一定的偏差。总体上,解混比例误差在5%左右,这表明反演结果与实际配比基本相同,两单色颜料吸收光谱与混合颜料吸收光谱在全波段范围内具有比较好的线性关系。

References

- [1] Tomasini E P, Favier Dubois C M, Little N C, et al. *Microchemical Journal*, 2015, 121: 157.
- [2] Sepúlveda M, Gutierrez S, Carcamo J, et al. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2015, 60(1): 2822.
- [3] YUAN Ya-li, WANG Jiang(员雅丽, 王江). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2020, 32(4): 16.
- [4] Maynez-Rojas M A, Casanova-González E, Ruvalcaba-Sil J L. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 178: 239.
- [5] Zhong Yanfei, Wang Xinyu, Xu Yao, et al. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Magazine*, 2018, 6(4): 46.
- [6] Sun Xuejian, Zhang Lifu, Yang Hang, et al. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 2015, 8(5): 2198.

4 结论

光纤漫反射光谱作为无损化鉴定颜料的重要方法,但很少有相关文献从反射光谱线型、以及不同线型颜料间混合与解混方面进行具体研究,尤其是对有机植物颜料的反射光谱和吸收光谱的详细讨论基本没有涉及到。我们采用有机颜料与无机颜料分类的方法,按照反射光谱的线型进行二次分类,并根据不同线型对混合颜料的反射光谱进行研究,S型与钟型、钟型与钟型光谱颜料的混合主要依靠漫反射光谱峰的具体位置与峰值移动来分析颜料混合比例,详细分析了石青和石绿的反射光谱线型特征以及其不同比例混合后的漫反射光谱特征峰的位置变化,并对石绿和赭石进行了反射光谱线型变化趋势分析。S型与S型光谱颜料混合后的光谱则运用多元线型回归分析与一阶导数光谱法确立混合比例的趋势,并以无机颜料石黄和赭石、有机颜料藤黄和胭脂为样本,分析了其反射光谱以及混合颜料反射光谱的线型特征,并确立了导数光谱特征峰的变化情况。由于漫反射系数受颜料颗粒度影响较大,对不同色系颜料混合后的漫反射光谱解混时虽具有一定的线性趋势,但不同颜料的解混系数是否存在精确的权重因子还有待于进一步研究和确定。

- [7] Wang Liqin, Liang Guozheng, Dang Gaochao. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(5): 1021.
- [8] CEN Yi, ZHANG Lin-shan, SUN Xue-jian, et al(岑奕, 张琳珊, 孙雪剑, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(4): 1136.
- [9] ZHAO Heng-qian, ZHAO Xue-sheng, LIU Xiao-min(赵恒谦, 赵学胜, 刘晓敏). *Science Technology and Engineering(科学技术与工程)*, 2018, 18(20): 1671.
- [10] ZHAO Heng-qian, ZHANG Li-fu, WU Tai-xia, et al(赵恒谦, 张立福, 吴太夏, 等). *Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报)*, 2013, 32(6): 85.
- [11] Vidal Barrón, José Torrent. *European Journal of Soil Science*, 1986, 37(4): 499.
- [12] Heylen R, Parente M, Gader P. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 2014, 7(6): 1844.
- [13] Zhou Yuan, Wetherley E B, Gader P D. *Remote Sensing of Environment*, 2020, 246: 111857.
- [14] Lin Honglei, Zhang Xia. *Icarus*, 2017, 288: 160.
- [15] Wang Liqin, Dang Gaochao, Zheng Liping, et al. *Analytical Letters*, 2001, 34(13): 2403.

Study on Diffuse Reflection and Absorption Spectra of Organic and Inorganic Chinese Painting Pigments

XU Zhao-jin, LI Dong-liang, SHEN Li*

School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

Abstract The unmixing of traditional Chinese painting pigments has always been an essential content in the study of ancient painting pigments, and the fiber optics reflectance spectra (FORS) is a standard method for nondestructive detection of pigment category. In this paper, through the CCD (charge-coupled device) optical fiber spectroscopy system, the classification of traditional Chinese painting pigments in terms of spectral lines was discussed. The diffuse reflectance and absorption spectra of two kinds of organic plant pigments gamboge and rouge in different mass ratios were detected, and the diffuse reflectance spectra of inorganic mineral pigments in different color series were obtained. The characteristic spectral peaks of a single pigment and different mixed pigments were analyzed, and the mass ratio of each pigment was obtained by the linear unmixing method of the whole band using multiple linear regression (MLR) and first derivative spectroscopy (FDS). Through experimental and theoretical analysis, the diffuse reflection spectra of gamboge and rouge are all S-type. The first derivative spectra of the mixed pigment have two characteristic peaks at 536 and 649 nm. MLR is suitable for unmixing the mixed pigment diffuse reflectance spectrum and shows a certain linear rule, but it cannot be precisely dis mixed. However, the absorption spectrum of the mixed pigment has a utterly linear relationship with the monochromatic spectrum, and the unmixing error is about 5%. The diffuse reflectance spectra of inorganic mineral pigments are S-type (mineral yellow and ochre) and bell-type (malachite and azurite). Firstly, for the diffuse reflection spectrum of S-type (mineral yellow) and S-type (ochre), the first derivative spectrum of ochre presents an obvious phenomenon of "triple-peak". Meanwhile, the first derivative spectrum of mixed pigments presents a new characteristic peak at 534 nm. However, it cannot form a more accurate linear model due to the different weight factors of unmixing of different pigments. Secondly, for the mixed spectrum of S-type (ochre) and bell-type (malachite), it is necessary to use multiple linear regression and derivative spectroscopy to determine the basic trend of their mixing ratio jointly. Because of different lines, the reflection spectrum of mixed pigments has only one crossing point in the range of 400~800 nm. Finally, through the characteristic the peak positions of bell-type (malachite) and bell-type (azurite) pigment mixing spectra, the characteristics of pigment mixing ratio can be acquired. With the change of the mixing ratio, the characteristic peak position of the reflection spectrum showed a significant lateral movement at 457~524 nm, and the peak intensity of the mixed pigment spectrum decreased significantly.

Keywords Diffuse reflectance spectrum; The traditional Chinese painting pigment; Spectral characteristics; The linear unmixing

(Received Nov. 1, 2020; accepted Feb. 23, 2021)