文献保护分析检测技术介绍：拉曼光谱

□ 张铭 国家图书馆古籍馆

一、拉曼光谱介绍

拉曼光谱是通过研究物质结构与拉曼光谱之间的关系，进而达到对物质分子进行测试的现代仪器分析方法。拉曼光谱作为无损检测分析技术，是研究材料结构的重要手段之一，被广泛应用在化学、材料、环境等研究领域。

（一）拉曼光谱的原理

当一束高强度的单色光照射到样品上时，光子会与样品分子发生碰撞。这些碰撞绝大部分为弹性碰撞（即瑞利散射），除此之外约有千万分之一的光子会与样品分子发生非弹性碰撞，这种非弹性碰撞是 1928 年由印度物理学家拉曼(C. V. Raman)发现的，因此被称为拉曼散射。以拉曼散射为基础发展起来的光谱学称为拉曼光谱。拉曼光谱研究的指标为拉曼位移，是指入射光子与散射光子之间的频率差。它与入射光的波长无关，只由样品分子特定的振动或转动能级差决定，因此可以作为辨识物质化学结构的特征指纹。[①②③]

（二）拉曼光谱的种类

早期进行拉曼光谱研究时多以汞灯作为激发光源，由此产生的散射光强度很低，导致拉曼光谱的信号非常微弱。直到 20 世纪 60 年代激光技术兴起后，以激光作为光源，才得以使散射信号强度大幅提高，拉曼光谱技术才得以迅速发展。随着各种辅助技术的成熟以及不同领域研究需求的促进，拉曼光谱已经成为具有多种测量形式的分析技术，各种拉曼光谱技术有着各自的特点，以下做简要介绍。[④]

共聚焦显微拉曼光谱（Confocal Microscopy Raman Spectroscopy）是将共聚焦技术、拉曼光谱技术、显微技术三者相融合，能够在微米级尺度的空间中对样品进行拉曼光谱成像，实现对样品的化学组成以及空间分布的同步分析。利用激光作为光源，通过显微镜系统将激光聚焦到样品的微小区域，从而获取该区域的拉曼散射信号。显微拉曼光谱不仅可以提供样品的分子信息，还能提高空间分辨率，适用于复杂样品的局部分析。共焦显微镜比普通显微镜多一个共焦孔，能够减小聚焦深度，提高拉曼光谱激发光线的利用效率，减少信号收集时产生的噪音干扰，能够对含有强散射或强荧光的透明介质的微小样品获得干扰较少的拉曼光谱。这种体系还能够将由样品小区域发出的光和与之同步的光源光斑区分开来，并能有效消除焦点区域外各种噪音的影响。

---

① 阎春生、黄晨、韩松涛等：《古代纸质文物科学检测技术综述》，《中国光学》2020 年第 5 期，第 936-964 页。

② 李涛：《中国古代纸质文物的无损化学分析》，博士学位论文，中国科学院大学，2010 年。

③ 孙鹏飞：《基于拉曼光谱的混合矿物颜料检测分析》，硕士学位论文，长春理工大学，2017。

④ 常晶晶：《古代壁画中颜料及染料的拉曼光谱研究》，博士学位论文，吉林大学，2010。

共振拉曼光谱（Resonance Raman Spectroscopy）是将激发光的能量调整到样品分子电子跃迁能量附近，选择性地激发样品中的特定分子吸收振动，从而增强拉曼散射信号。这种技术的关键在于激光光源的波长与样品的电子跃迁相匹配，也就是能量相近原则，对于含生色团或者助色团的待测物质具有显著效果。但是共振激发波长一般位于紫外—可见光区域，因此共振拉曼光谱的荧光背景也会更加显著，这种方法容易受到荧光的干扰。

表面增强拉曼光谱（Surface-enhanced Raman Spectroscopy）其基本原理是通过在银、金或铜等粗糙金属表面上吸附样品分子，利用金属表面的局部电场增强效应，增强样品分子的拉曼信号，解决自发拉曼光谱检测灵敏度低的问题，从而识别常规拉曼光谱不能辨识的信号峰。

传统的色散型拉曼光谱仪以可见光波段的激光作为激发光源，会激发出强烈的荧光，从而导致拉曼光谱完全湮没在巨大的荧光背景下。因此，对于会产生大量荧光的样品，传统的色散型拉曼光谱仪往往无能为力，而傅里叶变换拉曼光谱（Fourier Transform Raman Spectroscopy）是将近红外激发拉曼技术与傅里叶变换技术相结合，通常以 1064nm 激光作为激发光源，可以极大地降低样品中发色团荧光信号的干扰，提升拉曼光谱的信号强度和信噪比。

二、在文献保护中的应用

在纸质文献保护研究方面，拉曼光谱能够进行原位无损分析，覆盖波数范围广，对羰基和亚胺双键等非极性基团更敏感，具有广阔的应用前景。本文从文献用纸和字迹材料两个方面对其应用情况进行介绍。[⑤]

（一）在纸张方面的应用

在造纸植物纤维原料区分方面，可以应用拉曼光谱对纤维素、木质素进行定性定量分析。宣纸等手工纸享有“纸寿千年”的美誉，一个重要的原因就是其纤维素含量高，而木质素含量低，有人测量了手工纸的拉曼光谱图，其中 3450~3900cm^{-1} 之间是纤维素的 β -D-葡萄糖环的拉曼峰，1100cm^{-1} 是纤维素的糖苷键 C-O-C 的拉曼峰，1280~1411cm^{-1} 之间是 CH_2 弯曲和扭曲拉曼振动峰，但找不到 1600cm^{-1} 木质素的芳香族骨架拉曼振动峰，这说明在手工纸的生产过程中大部分木质素被去除了。[⑥]还可以将拉曼光谱应用于中国传统手工纸的种类鉴别上，有研究把拉曼光谱按纤维素和木质素的波数及振动归属划分为不同亚带，再用归一化等方法进行数据处理，并结合机器学习建立模型对 18 种传统手工纸进行区分。[⑦]有人对元明时期的大藏经用纸进行分析，通过拉曼光谱发现其使用的原料为亚麻、苎麻、构皮、棉花

---

⑤ 张宏斌、高自港、赵海波等：《古籍保护视野下的墨科学检测研究与探索》，《复旦学报（自然科学版）》，2021 年第 5 期：第 695-702 页。

⑥ 阎春生、黄晨、韩松涛等：《古代纸质文物科学检测技术综述》，《中国光学》2020 年第 5 期：第 936-964 页。

⑦ Yan C , Cheng Z , Cao L ,et al. Enhanced 3-D asynchronous correlation data preprocessing method for Raman spectroscopy of Chinese handmade paper. *Spectrochimica acta, Part A. Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2024: 310.

等植物原料纤维，而不是传统藏纸常用的特征原料。[⑧]有人以绘画画布和衬里的纤维素纤维为研究对象，建立了纤维素的拉曼光谱数据库，并与历史样品的光谱进行了比较研究。[⑨]

在纸张老化研究方面，国外有人研究了中世纪和现代纸张样品的拉曼光谱图，发现中世纪纸张在 900cm^{-1} 附近的糖苷键 C-O-C 拉曼峰消失了，而且 1378cm^{-1} 和 1466cm^{-1} 附近的 CH_2 拉曼振动峰更加宽泛，这表面纤维素的结晶度由于老化发生了下降。[⑩]有人对比了纯木浆纸、纯棉纸和磨木浆纸进行人工湿热老化处理前后的变化，发现不同原料纸张的纤维素和木质素的特征峰在老化前后变化程度并不相同，有可能以此判断纸张的老旧程度。[⑪]还有国外研究以 7 世纪的图书为样本，着眼于古纸中纤维素的降解过程，对比 1100cm^{-1} 以及 1376cm^{-1} 处葡萄糖链断裂为主的拉曼振动峰变化，然后对老化时间进行估算。[⑫]有人通过拉曼光谱对纸张降解过程进行长期监测，得到了纸张在不同老化阶段的拉曼光谱数据，这些研究为明晰纸张老化机理、进而预测纸张寿命提供了支持。[⑬]

（二）在字迹方面的应用

文献字迹材料的色素按照其化学组成，可以分为炭黑、颜料和染料三种。拉曼光谱在书画颜料和印章墨迹分析中有很重要的应用，比如拉曼光谱可以很好地区分不同物质制作的炭黑颜料，区分不同黑色签字笔、碳素笔以及圆珠笔墨迹等。[⑭]有人利用显微拉曼光谱对 17 份不同年代的古埃及手稿中碳黑颜料进行检测，发现不同年代的炭黑颜料具有不同的老化状态，其光谱特征随着书写年代的不同而变化，为利用拉曼光谱判断书写材料的年代提供了可能。[⑮]

---

⑧ 王欢欢，程爱民，王治涛等：《甘肃武威博物馆馆藏大藏经用纸的相关工艺研究》，《中国造纸学报》2014 年第 2 期，第 33-37 页.

⑨ Kavkler K, Demsar A. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 78(2): 740-746.

⑩ Chiriu D, Ricci P C, Cappellini G, et al. Ancient and modern paper: Study on ageing and degradation process by means of portable NIR μ-Raman spectroscopy. *Microchemical Journal: Devoted to the Application of Microtechniques in all Branches of Science*, 2018.

⑪ Leonard M Proniewicz a b, Czesawa Paluszkiewicz a c, Aleksandra Weseucha-Birczyńska a, et al. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degradated cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 596(1-3): 163-169.

⑫ Chiriu D, Ricci P C, Cappellini G C C M. Ageing of ancient paper: A kinetic model of cellulose degradation from Raman spectra. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in All Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and Also Brillouin- and Rayleigh Scattering*, 2018, 49(11): 1802-1811.

⑬ Fazio E , Corsaro C , Mallamace D. Paper aging and degradation monitoring by the non-destructive two-dimensional micro-Raman mapping. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2020, 228: 117660.

⑭ 阎春生，黄晨，韩松涛等：《古代纸质文物科学检测技术综述》，《中国光学》2020 年第 5 期，第 936-964 页.

⑮ Goler, Sarah, Hagadorn, et al. Characterizing the age of ancient Egyptian manuscripts through micro-Raman

在传统矿物颜料研究中，通过解析拉曼光谱谱图可以判断颜料的种类，然后再基于颜料出现的时间对纸质文物的年代上限进行判断。有人采用显微共焦激光拉曼光谱技术对一幅清代画像进行分析，辨别出了多种颜料的成分，再结合这些合成颜料的入华时间，推断该画像绘制于清代中晚期以后。[16]与此相类似的，还有研究利用显微共聚焦拉曼光谱对道教人物画像的颜料进行了分析，发现该画像蓝色颜料为合成群青（1828 年由人工合成，清代晚期引入我国），从而证明了该画像是在清代晚期以后绘制的。[17]还有研究对 16 世纪欧洲铁胆墨水手稿进行研究，发现铁胆墨水化学组成及其降解程度可以通过拉曼光谱进行定量分析。[18]

在有机染料鉴定方面，拉曼光谱也有较成熟的应用。有人利用共振拉曼光谱技术鉴别了公元 9 世纪《金刚般若波罗蜜经》的黄色染料，发现主要含盐酸小檗碱和黄藤素。[19]有人利用显微共聚焦拉曼光谱对文物样品表面的有机物进行了研究，得到了蛋白、多糖、蜡、树脂类化合物的特征振动峰。[20]还有国外研究从纸张上的染料成分入手，利用拉曼光谱，辅以扫描电子显微镜（SEM）、能量色散 X 射线分析（EDX）和偏振光显微镜（PLM），对纸张样品（声称为公元前古埃及纸）进行真伪鉴别，结果显示该样品含有酞菁蓝、酞菁绿、汉莎黄以及两种 β -萘酚红等合成染料，从而认为该样品为现代仿造品。[21]

（三）局限性

拉曼光谱作为一种无损分析检测技术，在纸质文献保护领域应用广泛。同时在实际检测工作中，也面临着荧光背景干扰、弱拉曼活性组分检测困难、样品成分混杂等技术挑战。这种情况下，可以联合使用多种分析检测技术，扬长避短，从不同角度获取样品信息，有望实现较理想的检测效果和科学严谨的检测结论。

三、采购情况调研

根据原理、尺寸和用途的不同，市面上的拉曼光谱仪可分为不同类别。价格不仅受到产地、品牌、型号等因素影响，其性能参数（如激光光源、光谱性能、检测灵敏度及采样方式等指标）以及配套设备也对价格有较大影响。

---

spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in All Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and Also Brillouin- and Rayleigh Scattering*, 2016.

[16] 张婵：《清代通草水彩画颜料的原位无损分析》，《光散射学报》2019 年第 1 期，第 6 页。

[17] 李涛，施继龙，方晓阳等：《拉曼光谱、植硅体和淀粉粒分析在纸质文物研究中的应用》，《北京印刷学院学报》 2009 第 6 期，第 5 页。

[18] Duh J, Krsti D, Desnica V, et al. Non-destructive study of iron gall inks in manuscripts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2018, 417: 96-99.

[19] Bell S E J, Bourguignon E S O, Dennis A C, et al. Identification of dyes on ancient Chinese paper samples using the subtracted shifted Raman spectroscopy method. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(1): 234-9.

[20] 黄建华，杨璐，夏寅等：《古代文物表面常见天然有机物的显微共聚焦拉曼光谱研究》，《文物保护与考古科学》2014 年第 3 期，第 6 页.

[21] Burgio L, Clark R J H. Comparative pigment analysis of six modern Egyptian papyri and an authentic one of the 13th century. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31(5).

为了尽量严谨、有代表性，笔者以中国政府采购网（http://www.ccgp.gov.cn/index.shtml）的相关采购公告作为调研采购情况的数据来源。[②]相关检索设置如下：检索时间：2026.8.28；检索关键词：共聚焦拉曼光谱仪；类型：中标公告；类别：所有类别；品目：所有品目；时间：2025-08-28 至 2026-08-28。（图 1）



图 1 中国政府采购网采购公告检索设置

以“共聚焦拉曼光谱仪”为关键词，共检索出 28 条内容，检索出来的产品名称包括：共聚焦拉曼光谱仪、激光共聚焦拉曼光谱仪、便携式显微共聚焦拉曼光谱仪、显微共聚焦拉曼光谱仪、激光显微共聚焦拉曼光谱仪、高分辨显微共聚焦拉曼光谱仪、高分辨原位激光共聚焦拉曼光谱仪等，其性能参数更是各不相同。排除其中重复、无效内容，笔者对其中 20 台共聚焦拉曼光谱仪的品牌产地和价格信息进行了统计，结果如表 1、表 2 所示。

表 1 20 台共聚焦拉曼光谱仪品牌产地和价格信息

序号	名称	品牌	规格型号	价格	产地
1	激光共聚焦拉曼光谱仪	昊量 Aunion	ALT-XperRamam	¥790,000	中国
2	共聚焦拉曼光谱仪	HORIBA	LabRAM Odyssey	¥2,197,300	外国
3	便携式显微共聚焦拉曼光谱仪	Renishaw plc	virsa	¥1,695,000	外国
4	激光共聚焦拉曼光谱仪	Bruker	RAMANwalk	¥2,022,000	外国
5	显微共聚焦拉曼光谱仪	择优乐成	PF-TR200	¥400,000	中国
6	显微共聚焦拉曼光谱仪	北京卓立汉光分析仪器有限公司	Finder930-BGS	¥1,097,000	中国
7	激光显微共聚焦拉曼光谱仪	Renishaw	inVia Qontor	¥1,825,000	外国
8	激光共聚焦拉曼光谱仪	WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie	witec360	¥1,696,530	外国

[②] 中国政府采购网，http://www.ccgp.gov.cn/index.shtml（2026.8.28 检索）。

		GmbH			
9	共聚焦拉曼光谱仪	HORIBA FRA NCE SAS	XploRA Plus	¥2,200,000	外国
10	高分辨显微共聚焦拉曼光谱仪	Horiba	LabRAM Odyssey	¥1,376,300	外国
11	共聚焦拉曼光谱仪	Horiba	MicroS+iHR550	¥798,600	外国
12	共聚焦拉曼光谱仪	卓立汉光	RTS2-SNU	¥875,000	中国
13	显微共聚焦拉曼光谱仪	赛默飞世尔	Nicolet Dxr3	¥950,000	外国
14	高分辨显微共聚焦拉曼光谱仪	Horiba（崛场）	LabRAM Odyssey	¥2,770,000	外国
15	共聚焦拉曼光谱仪	西谱	DeepBlue200	¥399,700	中国
16	高分辨原位激光共聚焦拉曼光谱仪	EDINBURGHINSTRUMENTS	RMS1000	¥1,689,800	外国
17	高分辨共聚焦拉曼光谱仪	Renishaw	InVia Reflex	¥1,870,000	外国
18	显微共聚焦拉曼光谱仪	奥谱天成	ATR8710	¥1,399,600	中国
19	原位电催化激光共聚焦拉曼光谱仪	布鲁克	RAMANtouch	¥1,099,000	外国
20	激光共聚焦拉曼光谱仪	卓立汉光	Finder930-ND	¥2,000,000	中国

表 2 20 台共聚焦拉曼光谱仪品牌产地和价格信息统计

品牌		**价格（万元）**		
国产	进口	最低	最高	平均
7 台	13 台	39.97	277	约 145

四、结论

拉曼光谱作为一种无损分析检测技术，在纸质文献保护领域应用广泛。通过与其他分析检测技术（如红外光谱、X 射线荧光光谱等）相配合，能够更好地对文献纸张和颜料字迹进行研究、鉴别和保护。拉曼光谱仪价格受品牌型号以及性能参数影响，可以根据实际使用需求选取适合的产品。