

# 傅里叶变换红外光谱和近红外傅里叶变换拉曼光谱法 无损鉴定中国字画

那娜<sup>1</sup>, 欧阳启名<sup>2</sup>, 乔玉青<sup>1</sup>, 欧阳津<sup>1\*</sup>, 王雅辉<sup>1</sup>

1. 北京师范大学化学系, 北京 100875

2. 首都师范大学艺术系, 北京 100037

**摘要** 利用傅里叶变换红外(FTIR)和近红外傅里叶变换拉曼(NIR FT-Raman)光谱法鉴定了中国字画, 结果表明: 与荧光光谱法相比, 根据谱峰的强度和位置可更容易地将真伪字画区别开来。拉曼光谱和红外光谱相互印证, 互相补充, 在鉴定中具有快速、准确、操作简单、重复性好、不需对样品进行预处理的优点, 适于珍贵字画的无损鉴定。

**关键词** 傅里叶变换红外光谱法; 近红外傅里叶变换拉曼光谱法; 无损鉴定; 中国字画

**中图分类号:** O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2004)11-1327-04

字画真伪鉴定是字画收藏和研究中的一个重要课题, 民间字画真伪鉴定由于其人为性和经验性而具有一定的局限性; 公安部门普遍采用的文字检验技术, 只是从宏观方面(如掩盖、擦刮、仿刻痕迹)进行鉴定<sup>[1]</sup>, 缺乏微观说服力。随着科技的发展, 许多现代物理测试方法和化学分析手段都已应用于文物分析或文物的鉴定中, 成为考古和文物研究中获得更多深层次信息的新途径, 称为理化分析<sup>[2, 3]</sup>。在这些分析法中, 紫外-可见分析法分辨能力差, 不适合字画的无损鉴定<sup>[2, 4, 5]</sup>。顺磁共振法(ESR)<sup>[4, 6]</sup>和碳十四法(C<sup>14</sup>)<sup>[4, 6, 7]</sup>对年代太短的有机物质(如书画中使用的纸张、丝绸和绫)无法进行测定。中子活化分析(NAA)<sup>[2, 4]</sup>主要用于无机颜料的整体分析, 不适合中国水墨字画的分析。扫描电子显微镜法(SEM)<sup>[2, 4]</sup>对天然纤维这种不良的导体会产生多余的电荷而充电, 损伤文物表面。X射线荧光法(XRF)<sup>[7]</sup>和X射线衍射分析法(XRD)<sup>[8]</sup>均不能确定元素是以何种化合形态存在。因此, 寻找更有效可靠的无损分析方法成为字画鉴定领域的一个重要课题<sup>[8-10]</sup>。

中国字画与西方油画相比具有自己的特点<sup>[5, 11, 12]</sup>, 为此, 我们根据近红外傅里叶变换拉曼光谱法和傅里叶变换红外光谱法的鉴定功能<sup>[13-15]</sup>, 尝试用该方法对中国字画进行真伪鉴定, 并与荧光光谱进行了比较。结果表明: 印泥、宣纸和墨字由于所含化学成分不同或各成分间相对含量的差别而具有各自的特征图谱, 根据谱峰的位置和相对强度可方便地进行真伪鉴别。此方法鉴定字画快速、准确、操作简便, 且对字画无损伤, 可以成为鉴定中国字画的有效手段。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备及检测条件

拉曼光谱为美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum 2000 NIR FT-Raman 光谱仪, 测量范围 4 000 ~ 100 cm<sup>-1</sup>, InGaAs 检测器, 扫描次数 1 次, 光谱分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 测定功率 50 mW。

红外光谱为美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum One 傅里叶红外光谱仪和通用衰减全反射附件(Universal ATR sampling accessory), 硅碳棒光源, DTGS 检测器, 参数设置: 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 32 次扫描累加。

### 1.2 样品

著名书法家欧阳中石先生的真迹: 真迹 1(20 世纪 80 年代)、真迹 2(20 世纪 90 年代); 赝品 1(1999 年夏购于济南)、赝品 2(1999 年夏购于北京)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对印章的鉴定

图 1(a)和图 1(b)是欧阳中石先生书法的印章照片, 图 1(c)和图 1(d)是两幅赝品的印章照片, 从其表观颜色看, 两者之间没有明显的不同。

#### 2.1.1 荧光分析

以 514 nm 的激光光源辐照样品, 得到 3 种印章的荧光

光谱图 2a~c。欧阳中石先生印章的印泥图 2a 和赝品 1 印章的印泥图 2b 所产生的最大发射波长均为 640 nm 左右, 而赝品 2 印章的印泥图 2c 所产生的最大发射波长为 625 nm, 且峰形与图 2a, 2b 也有所不同。而赝品 1 的印章的印泥与真迹印章印泥光谱图相近, 可能是由于两种印泥的化学成分相同, 或化学成分不同, 但荧光光谱的半峰宽太宽, 掩蔽了其差异。

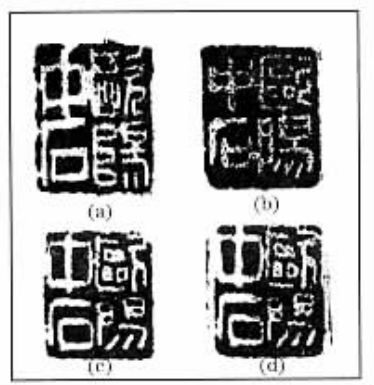


Fig. 1 Pictures of the inkpad

(a), (b), The real calligraphies; (c), (d), The counterfeit calligraphies

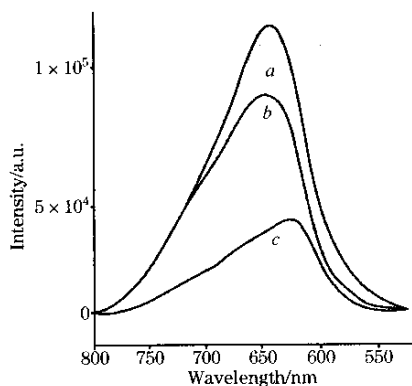


Fig. 2 The fluorescence spectra of the inkpad

a, The real calligraphies; b, The counterfeit calligraphy named sample 1; c, The counterfeit calligraphy named sample 2

### 2.1.2 近红外傅里叶变换拉曼光谱分析

图 3 是欧阳中石先生真迹和两幅赝品印章的拉曼光谱图。真迹的拉曼光谱图 3a 的特征峰分为两组, 第一组由峰值为  $3\,349\text{ cm}^{-1}$  的一个极大峰和  $2\,733\text{ cm}^{-1}$  的一个肩峰组成; 第二组由  $342$ ,  $286$  和  $253\text{ cm}^{-1}$  的 3 个特征峰组成。而赝品 1 印章的拉曼光谱图 3b 与真迹印章的拉曼光谱图 3a 有明显的不同, 表现在以下两方面: (1) 赝品 1 缺少了峰值为  $3\,349\text{ cm}^{-1}$  的一个极大峰和  $2\,733\text{ cm}^{-1}$  的肩峰组成的一组宽特征峰, 代之以  $2\,907\text{ cm}^{-1}$  的一个特征峰; (2) 赝品 1 在  $1\,600\sim 600\text{ cm}^{-1}$  的波数范围内有一组指纹峰, 分别为  $1\,598$ ,  $1\,550$ ,  $1\,485$ ,  $1\,458$ ,  $1\,424$ ,  $1\,376$ ,  $1\,360$ ,  $1\,263$ ,  $1\,240$ ,  $1\,177$ ,  $1\,109$ ,  $987$ ,  $967$ ,  $824$ ,  $741$ ,  $617\text{ cm}^{-1}$ , 而真迹印章的拉曼图在此范围内无任何特征峰。由此可看出, 虽然真迹

印章与赝品 1 的印章颜色接近(见图 1), 荧光光谱亦无显著差异(见图 2), 但拉曼光谱差异却十分显著。

与赝品 1 不同, 赝品 2 的拉曼光谱图 3c 与真迹印章的拉曼光谱图 3a 很相似, 亦存在两组特征峰, 即由峰值为  $3\,352\text{ cm}^{-1}$  的极大峰和  $2\,733\text{ cm}^{-1}$  的肩峰组成的第一组特征峰和由  $342$ ,  $286$  和  $253\text{ cm}^{-1}$  的 3 个特征峰组成的第二组特征峰。但是, 与真迹印章的拉曼谱图不同的是, 赝品 2 在  $1\,600\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$  的波数范围内却存在一组指纹峰, 既由  $1\,587$ ,  $1\,395$ ,  $1\,336$ ,  $1\,123\text{ cm}^{-1}$  的 4 个峰组成, 可以将真伪区别开来。

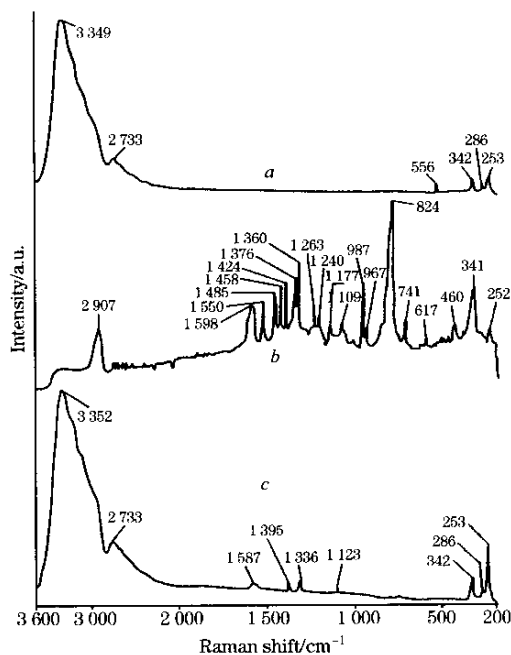


Fig. 3 Raman spectra of the inkpad

a, The real calligraphy; b, The counterfeit calligraphy named sample 1; c, The counterfeit calligraphy named sample 2

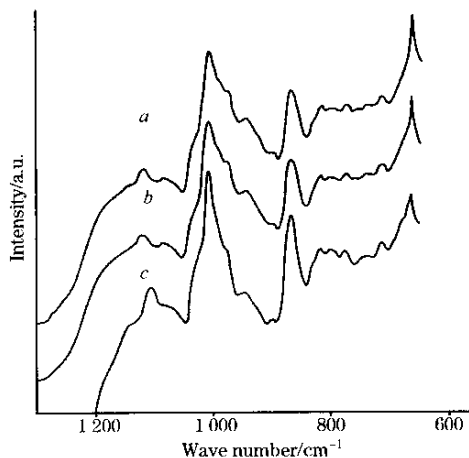


Fig. 4 Infrared spectra of the inkpad

a, The real calligraphy named sample 1; b, The real calligraphy named sample 2; c, The counterfeit calligraphy

2.1.3 傅里叶变换红外光谱分析

将字画的印章对准 ATR 附件的钻石探头处直接进行鉴定(见图 4), 其中 *a*, *b* 为两幅欧阳先生的真迹的印章光谱图, 可看出二者的红外光谱基本一致, 而 *c* 为贋品的印章光谱图, 在 1 150~1 100  $\text{cm}^{-1}$  的波数范围内有一明显的较尖锐的峰, 强度明显高于 *a*, *b* 中相应的峰; 1 050~1 000  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的峰较 *a*, *b* 中相应的峰尖锐突出, 同时, 在 850~700  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的指纹峰也有差异, 从而可以分辨出真伪。

2.2 宣纸的鉴定

近红外傅里叶变换拉曼光谱(见图 5), 为欧阳中石先生

Table 1 The characteristic Raman peaks of the rice paper ( $\text{cm}^{-1}$ )

	真迹	贋品 1	贋品 2
第一组	3 334, 2 897, 2 729	3 351, 2 694, 2 750	3 346, 2 898, 2 733
第二组	1 467, 1 376, 1 340, 1 121, 1 094, 969, 895	1 973, 1 535, 1 360, 1 336, 1 122, 1 095, 1 041, 897	1 473, 1 406, 1 378, 1 335, 1 119, 1 095, 997, 973, 895, 775
第三组	518, 490, 429, 378, 300	504, 437, 377, 303, 231	565, 536, 458, 434, 403, 380, 316, 251

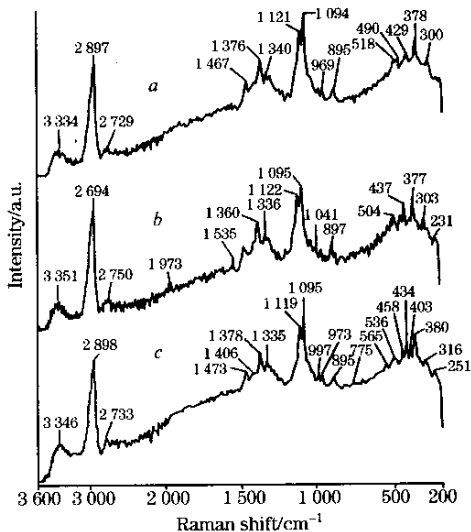


Fig. 5 The Raman spectra of the rice paper

*a*, The real calligraphy; *b*, The counterfeit calligraphy named sample 1; *c*, The counterfeit calligraphy named sample 2

的作品和两副贋品所用宣纸的拉曼光谱图, 图谱基本相似, 但峰的位置却有差异(如表 1), 因而又将其结合红外光谱进一步分析, 但结果发现没有明显区别, 所以又进行了墨字的鉴定。

2.3 对墨字的鉴定

图 6 中的 *a*, *b* 为真迹墨字的红外光谱图, *c* 为贋品墨字的红外光谱图, 可以看出, *a*, *b* 在 1 700~700  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内有较好的一致性, 而 *c* 只有在 1 250~1 050  $\text{cm}^{-1}$  范围内有一组小峰, 且强度不大, 与 *a*, *b* 区别较大。因而将其结合印章的红外和拉曼光谱(如前所述)进行进一步的分析, 可以达到分辨真伪的目的。

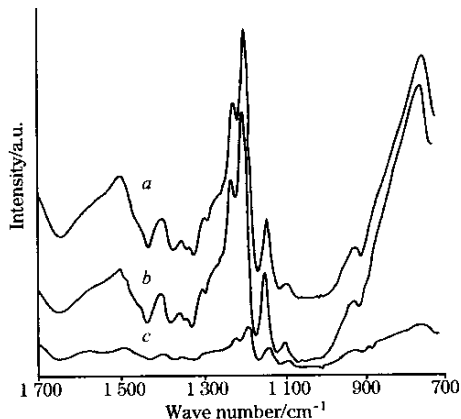


Fig. 6 Infrared spectra of the ink mark

*a*, The real calligraphy named sample 1; *b*, The real calligraphy named sample 2; *c*, The counterfeit calligraphy

3 结 论

通过对真伪字画的印章、宣纸和字的拉曼和红外光谱图进行比较, 可鉴定字画的真伪。由于样本所含化学成分不同或各成分间相对含量的差别, 均可得到不同的特征吸收峰, 即有独特的红外和拉曼光谱图。结果表明真假字画的光谱图在峰形、峰强度、峰频率等方面均存在明显的不同, 而真迹的图谱却具有较好的一致性, 因而可以根据图谱的差别区别真伪。

一般来说, 著名书法家使用的墨、宣纸及印泥都是专门供应的, 所以化学成分有一定的一致性, 将其拉曼与红外光谱互相补充分析, 可以较完整地获得分子能级跃迁的信息<sup>[14]</sup>, 并且该方法是一种无损分析方法, 操作简便, 因而可以成为鉴定珍贵字画的理想手段。

## 参 考 文 献

- [1] LIU Jin(刘 进). Journal of Jiangsu Public Security College(江苏公安专科学校学报), 2001, 15(1): 150.
- [2] ZHANG Jin-ping(张金萍). Southeast Culture(东南文化), 2000, (3): 123.
- [3] HU Qiang, HU Ji-ming(胡 强, 胡继明). Chinese Chemistry Bulletin(化学通报), 1992, (3): 27.
- [4] XIONG Xian-li(熊贤礼). Relics From South(南方文物), 2000, (3): 27.
- [5] ZHOU Chong-yun(周崇云). Archives Science Bulletin(档案学通讯), 2000, (3): 61.
- [6] LU Li(鲁 力). Southeast Culture(东南文化), 1999, (2): 119.
- [7] HE Wen-quan, CHENG Huan-sheng, DING Yan-fang et al(何文权, 承焕生, 丁艳芳等). Nuclear Techniques(核技术), 1999, 22(1): 53.
- [8] WANG Zhi-guo, SUN Su-qin, ZHOU Qun et al(王志国, 孙素琴, 周 群等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 794.
- [9] ZHANG Xuan, SUN Su-qin, WANG Jian(张 宣, 孙素琴, 王 俭). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(2): 242.
- [10] SUN Su-qin, LIU Jun, ZHOU Qun(孙素琴, 刘 军, 周 群). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(2): 140.
- [11] CHENG Huan-sheng, HE Wen-quan, MA Cheng-ying et al(承焕生, 何文权, 马承英等). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 1997, 9(1): 16.
- [12] ZHANG Xue-lian(张雪莲). Science of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 1997, 9(1): 60.
- [13] LI Shu-ling(李淑玲). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1998, 17(4): 312.
- [14] WU Jin-guang(吴瑾光). Techniques and Applications of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House(北京: 科学技术文献出版社), 1994.
- [15] ZHOU Guang-ming, SHENG Rong-sheng, ZENG Yun-e(周光明, 盛蓉生, 曾云鹤). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1996, 24(6): 729.

## Rapid and Non-Destructive Identification of Calligraphies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Fourier Transform Raman Spectroscopy

NA Na<sup>1</sup>, OUYANG Qi-ming<sup>2</sup>, QIAO Yu-qing<sup>1</sup>, OUYANG Jin<sup>1\*</sup>, WANG Ya-hui<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. Department of Arts, Capital Normal University, Beijing 100037, China

**Abstract** A rapid and non-destructive method was used to discriminate between calligraphies by means of Fourier transform infrared (FTIR) and FT-Raman spectroscopy in this paper. In order to discriminate two real calligraphies of Ouyang Zhong-shi from two counterfeit ones, the authors investigated the inkpad and the rice paper of the calligraphies by means of FT-Raman spectroscopy and tested the inkpad and the ink mark of the calligraphies by means of FTIR spectroscopy. It could be seen that the tiny, delicated varied chemical components of the real and the counterfeit calligraphies lead to different characters in vibration frequencies of IR and Raman functional groups and also the real calligraphies have the perfect reiteration. So the authors can discriminate between the real and the counterfeit calligraphies. It is proved that FTIR and FT-Raman are useful in the non-destructive identification of calligraphies and more precise and quicker than traditional approaches.

**Keywords** Fourier transform infrared spectroscopy; Fourier transform Raman spectroscopy; Non-destructive identification; Calligraphies

(Received June 28, 2003; accepted Nov. 5, 2003)

# 傅里叶变换红外光谱和近红外傅里叶变换拉曼光谱法无损鉴定中国字画

作者: 那娜, 欧阳启名, 乔玉青, 欧阳津, 王雅辉  
作者单位: 那娜, 乔玉青, 欧阳津, 王雅辉(北京师范大学化学系, 北京, 100875), 欧阳启名(首都师范大学艺术系, 北京, 100037)  
刊名: 光谱学与光谱分析 ISTIC EI SCI PKU  
英文刊名: SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS  
年, 卷(期): 2004, 24(11)  
被引用次数: 7次

## 参考文献(15条)

1. 周光明; 盛蓉生; 曾云鸮 [查看详情](#) 1996(06)
2. 吴瑾光 [近代傅里叶变换红外光谱技术及应用](#) 1994
3. 李淑玲 [拉曼光谱仪及其应用进展](#)[期刊论文]-[岩矿测试](#) 1998(04)
4. 张雪莲 [查看详情](#) 1997(01)
5. 承焕生; 何文权; 马承英 [查看详情](#) 1997(01)
6. 孙素琴; 刘军; 周群 [傅里叶变换红外光谱和傅里叶变换拉曼光谱法无损鉴别药材的真伪](#)[期刊论文]-[分析化学](#) 2002(02)
7. 张宣; 孙素琴; 王俭 [傅里叶变换红外光谱无损识别蓝色圆珠笔油墨染料组分](#)[期刊论文]-[分析化学](#) 2001(02)
8. 王志国; 孙素琴; 周群 [黑色签字笔墨水的NIR FT-Raman光谱法研究](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#) 2001(06)
9. 何文权; 承焕生; 丁艳芳 [查看详情](#) 1999(01)
10. 鲁力 [查看详情](#) 1999(02)
11. 周崇云 [查看详情](#) 2000(03)
12. 熊贤礼 [查看详情](#) 2000(03)
13. 胡强; 胡继明 [查看详情](#) 1992(03)
14. 张金萍 [查看详情](#) 2000(03)
15. 刘进 [查看详情](#) 2001(01)

## 引证文献(7条)

1. 胡林顺, 曾庆光, 张国雄 [不同年代的纸颜料的拉曼光谱和荧光光谱分析](#)[期刊论文]-[光散射学报](#) 2010(1)
2. 张华 [中国绢本书画科技鉴定方法初论](#)[期刊论文]-[四川文物](#) 2009(5)
3. 曾祥志, 廖昱博, 张生文 [拉曼光谱在考古研究中的应用](#)[期刊论文]-[赣南师范学院学报](#) 2008(6)
4. 黄娟娟, 梅毅, 林岱 [黑色中性笔墨水的傅里叶变换红外光谱分析](#)[期刊论文]-[红外](#) 2008(10)
5. 吴俊富, 郭茂田, 罗荣辉, 李明玉, 许永建 [拉曼光谱在文物分析中的应用](#)[期刊论文]-[光散射学报](#) 2007(2)
6. 鲁永芳, 王广甫 [外束PIXE分析装置及其初步应用](#)[期刊论文]-[现代仪器](#) 2007(1)
7. 费坚 [近红外光谱技术在苹果汁加工领域中的应用研究](#)[学位论文]硕士 2005