

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180305807

表面增强拉曼光谱对纺织品文物中茜素和茜紫素的快速检测

陈磊¹, 裴克梅¹, 康晓静², 李文瑛², 赵丰³, 刘剑³

(1. 浙江理工大学 化学系, 浙江 杭州 310018; 2. 新疆文物考古研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011;
3. 中国丝绸博物馆, 浙江 杭州 310002)

摘要 为快速检测古代纺织品文物中的天然色素并达到无损分析的目的, 采用表面增强拉曼光谱技术(SERS)对纺织品文物中天然染料茜素和茜紫素进行鉴定。以纳米银溶胶为 SERS 基底检测茜素和茜紫素的标准品, 利用密度泛函理论计算结果对茜素和茜紫素分子的 SERS 光谱进行确认, 分析得到茜素和茜紫素的 SERS 光谱在 3 种激发波长下的差异, 并找出判断茜素和茜紫素存在的特征峰。在此基础上, 从纺织品文物中提取 1 根长度约为 2 mm 的纤维, 采用原位非萃取水解方法对其进行预处理, 并进行 SERS 检测。结果表明, 出土于新疆营盘的纺织品文物中红色染料成分是茜素和茜紫素。

关键词 表面增强拉曼光谱; 茜素; 茜紫素; 纺织品文物; 密度泛函理论

中图分类号: O 652.1 文献标志码: A

Rapidly detection of alizarin and purpurin in textile relics by surface-enhanced Raman spectroscopy

CHEN Lei¹, PEI Kemei¹, KANG Xiaojing², LI Wenyong², ZHAO Feng³, LIU Jian³

(1. Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;
2. Xinjiang Institute of Relics and Archaeology, Urumqi, Xinjiang 830011, China;
3. China National Silk Museum, Hangzhou, Zhejiang 310002, China)

Abstract In order to quickly detect natural pigments in ancient relics and achieve non-destructive analysis, surface-enhanced Raman spectroscopy(SERS) was adopted to rapidly identify natural dyes of alizarin and purpurin in textile relic samples. Silver colloid was adopted a substrate to detect alizarin and purpurin standard. The SERS spectra of alizarin and purpurin were identified detailed by the density functional theory. The difference of SERS spectra of alizarin and purpurin at three excitation wavelengths was analyzed, and the characteristic peaks for judging the presence of alizarin and purpurin were found. Based on the SERS of alizarin and purpurin standard, extracting a fiber about 2 mm long in the textile relics. After pretreatment of cultural fiber by in situ non-extraction hydrolysis method, SERS technology was used for the detection. The results shows that the red dye components in the textile relics which are unearthed in Xinjiang's Yingpan plate are alizarin and purpurin.

Keywords surface-enhanced Raman spectroscopy; alizarin; purpurin; textile relic; density function theory

表面增强拉曼光谱技术(SERS)广泛应用于生物、医学、化工、环境检测等诸多领域^[1-3], 因其对样品的非接触性、非破坏性、检测灵敏度高、检测时间短以及所需样品量少等优点成为文物考古中一种理

收稿日期: 2018-03-23 修回日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21673208); 浙江省文物保护科技项目(2017002); 浙江省自然科学基金资助项目(LY16B070009)

第一作者: 陈磊(1992—)男, 硕士生。主要研究方向为用表面增强拉曼光谱技术检测分析古代纺织品染料。

通信作者: 刘剑(1981—)男, 硕士。主要研究方向为古代染料科学认知和传统印染工艺复原。E-mail: koyojohnson@126.com。

想的检测分析方法。近十年以来,科技考古工作者已经尝试利用表面增强拉曼光谱技术检测分析文物和艺术品种着色剂的成分组成^[4]。

当前对文物和艺术品种染料的分析手段主要有高效液相色谱法(HPLC)、紫外-可见光谱法(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)、近红外光谱法(NIR)和拉曼光谱法等^[5]。高效液相色谱法可以灵敏地分辨出染料的成分组成,但是其需要较多样品量(质量为0.2~1 mg),且需进行破坏性萃取才可进行,使其不适合用来研究一些珍贵的文物艺术品^[6]。紫外-可见光谱法因缺乏特异性且易受基质干扰进而限制其在文物艺术品中的应用^[7]。红外光谱和常规拉曼光谱易因基质带来干扰,难以对一些微量染料进行鉴定^[8-9]。表面增强拉曼光谱通过在有一定粗糙度的金属(如金、银、铜等)表面吸附染料分子,产生SERS效应使样品的拉曼信号增强 $10^4 \sim 10^7$ 倍,并且能够淬灭染料分子的荧光背景^[10],因此,SERS与其他分析技术相比,具有明显优势。

茜草(Madder)类植物作为红色染料自古以来就被广泛应用于纺织品染色,是文物类样品尤其是纺织品文物中常用的一类染料。本文利用原位非萃取水解法和SERS技术对新疆营盘出土的纺织品文物中茜草类植物染料茜素和茜紫素进行鉴定,对于纺织品文物染料分析研究具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Cary50型紫外分光光度计,美国Varian(瓦里安)公司;共焦显微拉曼光谱仪,法国Horiba Jobin-Yvon公司;Sigma300场发射扫描电子显微镜,德国ZEISS(蔡司)公司。

试剂:硝酸银(纯度为99.80%)、柠檬酸钠二水合物(纯度为99.99%)、盐酸(纯度为36%)、硝酸(纯度为65%)、氢氟酸(纯度为37%);茜素(标准品)、茜紫素(标准品),Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司;文物样品间色毛裙(YP0158,出土于新疆营盘,魏晋时期)由新疆文物考古研究所提供。

1.2 银溶胶的制备

实验前,所有的玻璃仪器均用王水(浓硝酸与浓盐酸的体积比为3:1)浸泡清洗处理。按照Lee-Meisel法^[11],采用柠檬酸钠还原硝酸银法制备银溶胶。具体操作:称取90 mg硝酸银并加入500 mL二次去离子水,在剧烈搅拌下,油浴加热至沸腾,缓慢滴加10 mL质量分数为1%的柠檬酸钠水溶液,继

续反应1 h,然后待其自然冷却后离心浓缩得到纳米银溶胶。

1.3 银溶胶的测试方法

取2 μ L纳米银溶胶,自然干燥后使用场发射扫描电子显微镜在放大10万倍,电压为10 kV条件下观察纳米银胶粒的形貌和粒径。

取2 μ L纳米银溶胶溶于3 mL二次去离子水中,使用紫外分光光度计检测纳米银溶液的最大吸收波长。

1.4 表面增强拉曼光谱测试

分别取0.1 μ g茜素和茜紫素标准品放在洗净的载玻片上,用移液枪分别移取2 μ L银溶胶滴加在茜素和茜紫素上,待其混匀后使用共聚焦显微拉曼光谱仪检测茜素和茜紫素。

采用原位非萃取水解法对文物样品进行预处理^[12]。具体方法:向由聚乙烯材料制成的管中滴加2 μ L氢氟酸(HF),在文物样品(YP0158)中取1根长约2 mm的纤维放入离心管中,密闭离心管,约15 min后取出纤维并放在载玻片上,取2 μ L银溶胶涂敷在纤维上,待其干燥,使用共聚焦显微拉曼光谱仪检测3种不同激发波长(532、633、785 nm)下的SERS光谱。

1.5 计算方法

密度泛函理论(DFT)是获得分子稳定结构、振动光谱的常用量子化学方法,因此,本文采用密度泛函理论方法B3LYP和基组6-311G(d,p)计算了茜素和茜紫素的稳定结构和振动光谱。计算所得的优化结构均无虚频,表明它们对应势能面上的极小点。所有计算在程序包Gaussian09中完成^[13]。

2 结果与讨论

2.1 银胶的表征

表面增强拉曼光谱技术具有极高的检测灵敏度,主要是因为其纳米基底有很强的局域表面等离子激元共振效应(LSPR)。等离子激元共振效应被认为是SERS电磁场增强的主要机制,与金属纳米材料的性质有关,如金属本身的性质,金属纳米粒子的大小和形状、聚集状态等^[14]。为改善SERS的信号强度和重现性问题,研究者们开发出许多不同类型纳米结构的金属基底,如粗糙的电极基底、胶体基底、金属薄膜基底等。到目前为止,使用最广泛的贵金属基底是由柠檬酸盐还原硝酸银制得。这是因为银纳米粒子不仅具有优越的信号增强效果,而且制备简单、使用方便^[15]。

图 1 示出银溶胶的场发射扫描电子显微镜(FESEM) 照片。可以看出: 制得的银纳米银溶胶粒径不均, 形状不规整; 银纳米粒子的粒径分布在 20~80 nm 范围内, 有球形结构、柱形结构、杆状结构等。

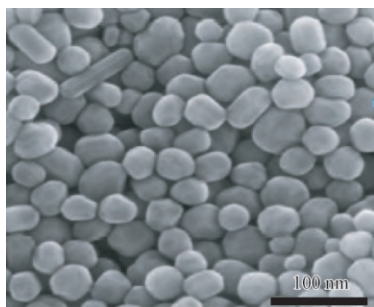


图 1 银溶胶的场发射扫描电镜照片
Fig.1 FESEM image of silver colloids

图 2 示出银溶胶紫外-可见吸收光谱图。可以看出银溶胶的最大吸收波长在 425 nm 处, 符合纳米银溶液的紫外吸收波长范围, 表明银溶胶制备成功。

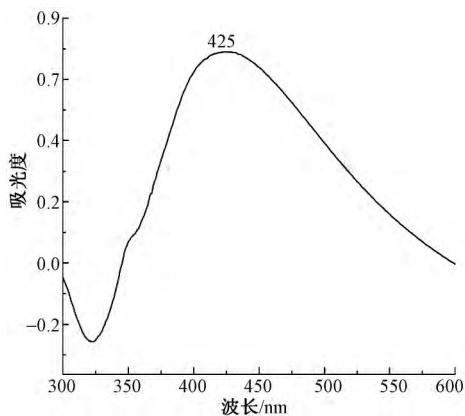


图 2 银溶胶紫外-可见吸收光谱图
Fig.2 UV-Vis spectrum of silver colloids

2.2 茜素和茜紫素 SERS 光谱

本文研究用的茜素和茜紫素是提取于西茜草(*Rubia tinctorium* L.) 植物中的一类天然染料^[16], 属于蒽醌类染料, 由于其强烈的荧光背景, 宽的背景峰, 无法从普通拉曼光谱中采集到茜素和茜紫素的分子光谱。

茜素和茜紫素分子结构相似, 分子中含有的羰基、羟基和醌环上 3 个碳原子所构成的络合基团, 能生成较为稳定的五元螯合环配位络合物。当文物或艺术品中既含有茜素又含有茜紫素时, 会对鉴别茜草的品种产生干扰。本文使用表面增强拉曼光谱技术, 以纳米银溶胶为 SERS 基底, 直接检测茜素和茜紫素的标准品, 找出在适合激发波长下茜素和茜紫素的特征峰及其差异, 为纺织品文物中染料的准确判断提供依据。

取 2 μ L 银溶胶滴加在茜素和茜紫素标准品上, 采集到清晰的拉曼光谱, 如图 3、4 所示, 表明银溶胶可以有效淬灭茜素和茜紫素的荧光。本文研究了 2 种天然染料茜素和茜紫素在 3 种不同激发波长下的 SERS 光谱。从图 3 可以看出, 不同激发波长(532、633、785 nm) 下的茜素光谱并无太大差异, 且拉曼峰强度都很强。从图 4 可以看出, 532、785 nm 波长下的 SERS 光谱中拉曼峰的强度比 633 nm 弱了很多。

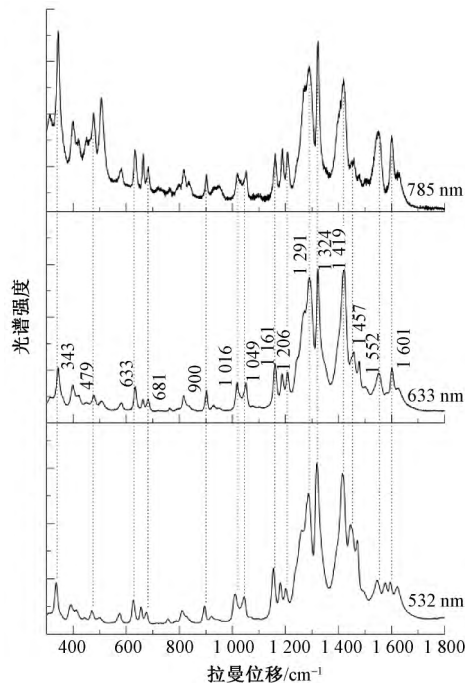


图 3 茜素标准品在 3 种激发波长下的 SERS 光谱
Fig.3 SERS spectra of alizarin standard at three wavelengths

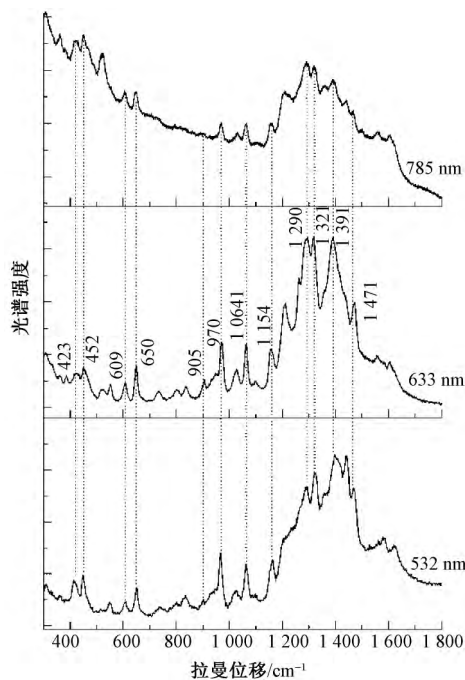


图 4 茜紫素标准品在 3 种激发波长下的 SERS 光谱
Fig.4 SERS spectra of purpurin standard at three wavelength

为进一步对茜素和茜紫素分子的 SERS 光谱进行深入分析,借助密度泛函理论(DFT) B3LYP 方法和 6-311G(d,p) 基组经过多次优化直至分子的振动模式没有虚频,最后得到茜素和茜紫素的稳定构型,

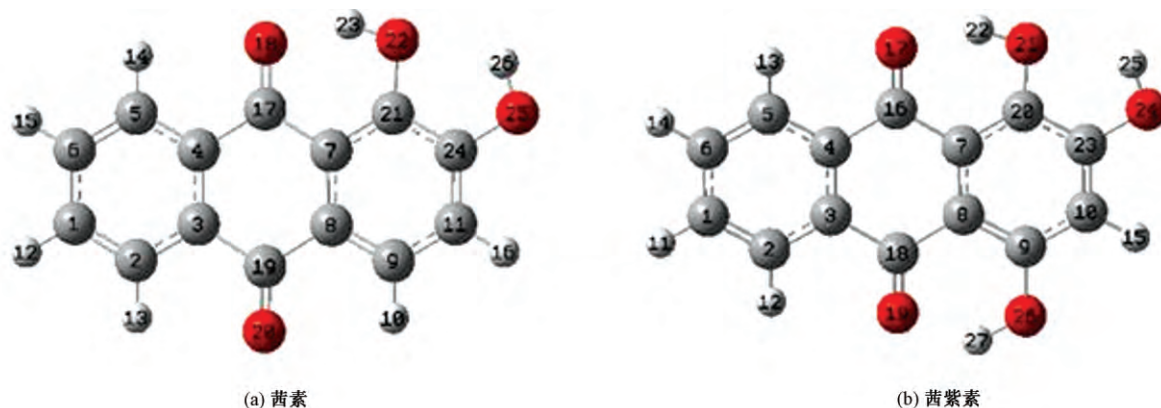


图5 由DFT计算的茜素和茜紫素最稳定几何结构

Fig.5 Optimized structure of alizarin (a) and purpurin (b) by density functional theory

表1 茜素振动光谱的实验值和计算值以及振动模式

Tab.1 Calculated and experimental wavenumbers of Alizarin

| 序号 | 拉曼位移实验值/cm ⁻¹ | 振动模式 | 拉曼位移计算值/cm ⁻¹ |
|-----------------|--------------------------|---|--------------------------|
| V ₁ | 343(w) | 面外弯曲振动 C ₁₉ C ₇ C ₉ C ₈ [24%], 面外弯曲振动 O ₂₅ C ₁₁ C ₂₁ C ₂₄ [30%] | 340 |
| V ₂ | 479(w) | 弯曲振动 C ₈ C ₉ C ₁₁ [20%], 弯曲振动 C ₂₄ C ₂₁ C ₇ [23%] | 476 |
| V ₃ | 581(vw) | 弯曲振动 O ₂₂ C ₂₁ C ₂₄ [14%], 弯曲振动 C ₄ C ₅ C ₆ [26%] | 585 |
| V ₄ | 633(vw) | 弯曲振动 C ₉ C ₁₁ C ₂₄ [14%], 弯曲振动 O ₂₅ C ₂₄ C ₁₁ [15%] | 624 |
| V ₅ | 662(vw) | 弯曲振动 C ₄ C ₅ C ₆ [13%], 弯曲振动 C ₁ C ₅ C ₆ [20%] | 674 |
| V ₆ | 681(sh) | 扭绞振动 C ₃ C ₂ C ₁ C ₆ [11%], 面外弯曲振动 O ₁₅ C ₁₁ C ₂₁ C ₂₄ [14%] | 676 |
| V ₇ | 819(w) | 扭绞振动 H ₁₂ C ₁ C ₆ C ₅ [17%], 面外弯曲振动 O ₁₈ C ₄ C ₇ C ₁₇ [17%] | 812 |
| V ₈ | 900(w) | 弯曲振动 C ₁ C ₆ C ₅ [13%], 弯曲振动 O ₂₀ C ₁₉ C ₈ [18%] | 909 |
| V ₉ | 1 016(m) | 扭绞振动 H ₁₅ C ₆ C ₅ C ₄ [23%], 扭绞振动 H ₁₂ C ₁ C ₆ C ₅ [28%] | 1 015 |
| V ₁₀ | 1 049(m) | 伸缩振动 C ₁₉ C ₈ [13%], 伸缩振动 C ₁ C ₆ [15%] | 1 037 |
| V ₁₁ | 1 161(m) | 伸缩振动 C ₉ C ₁₁ [17%], 弯曲振动 H ₁₆ C ₁₁ C ₉ [21%] | 1 179 |
| V ₁₂ | 1 189(w) | 弯曲振动 H ₁₂ C ₁ C ₆ [12%], 弯曲振动 H ₁₃ C ₂ C ₁ [29%] | 1 192 |
| V ₁₃ | 1 206(w) | 伸缩振动 C ₇ C ₁₇ [10%], 弯曲振动 H ₁₀ C ₉ C ₁₁ [15%] | 1 216 |
| V ₁₄ | 1 291(s) | 弯曲振动 H ₁₃ C ₂ C ₁ [11%], 弯曲振动 H ₁₄ C ₅ C ₆ [18%] | 1 298 |
| V ₁₅ | 1 324(s) | 伸缩振动 C ₂ C ₁ [12%], 伸缩振动 C ₁₉ C ₈ [26%] | 1 324 |
| V ₁₆ | 1 419(s) | 伸缩振动 C ₂₁ C ₇ [10%], 弯曲振动 H ₂₃ O ₂₂ C ₂₁ [34%] | 1 399 |
| V ₁₇ | 1 457(w) | 伸缩振动 C ₈ C ₉ [24%], 弯曲振动 H ₂₆ O ₂₅ C ₂₄ [35%] | 1 459 |
| V ₁₈ | 1 552(w) | 伸缩振动 O ₁₈ C ₁₇ [14%], 弯曲振动 H ₁₀ C ₉ C ₁₁ [16%] | 1 530 |
| V ₁₉ | 1 601(w) | 弯曲振动 C ₃ C ₂ C ₁ [15%], 伸缩振动 C ₁ C ₆ [29%] | 1 627 |

注: vw 表示非常弱; w 表示弱; m 表示中等强度; s 表示强; sh 表示肩峰。振动模式中的百分数值表示不同振动模式所占比例。下同。

从本文依据密度泛函理论计算得到的结果可以看出,茜素和茜紫素分子中存在的主要振动模式有伸缩振动、弯曲振动、面外弯曲振动等类型,实验所得 SRES 光谱与计算所得结果基本一致。基于理论和实验光谱信息分析所得茜素和茜紫素振动谱带的差异,将拉曼峰位移在 343, 479, 681, 900, 1 016 cm⁻¹ 处的特征峰作为判断茜素存在的依据,而将拉曼峰位移在 609, 970, 1 064, 1 391 cm⁻¹ 等处的特征峰作为有茜紫素存在的依据。

如图5所示。并通过计算得到茜素和茜紫素的振动光谱,利用计算结果对茜素和茜紫素在激发波长 633 nm 下的 SERS 光谱中指纹区域拉曼峰进行确认,结果如表1、2所示。

2.3 纺织品文物的处理检测

在纺织类文物中,大多数的染料都是通过与媒染剂形成络合物再印染到载体(蚕丝、毛、麻等)上。传统的水解萃取方法对纺织类文物样品中染料提取的效率不高,并且所需样品量较多,因此对珍贵的文物而言,传统的萃取方法可行性不高。为最大限度地提高分析效率并且最小化地损伤文物样品,本文采用原位非萃取水解方法预处理文物样品,原位即直接在样品上进行操作,非萃取水解是因为目前还

表 2 茜紫素振动光谱的实验值和计算值以及振动模式
Tab.2 Calculated and experimental wave numbers of Purpurin

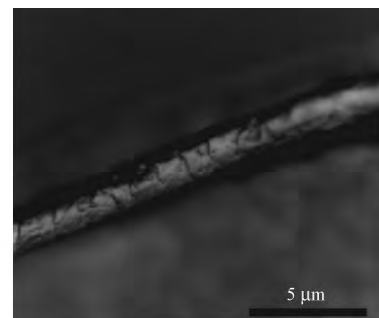
| 序号 | 拉曼位移实验值/cm ⁻¹ | 振动模式 | 拉曼位移计算值/cm ⁻¹ |
|-----------------|--------------------------|---|--------------------------|
| V ₁ | 423(w) | 弯曲振动 C ₇ C ₁₆ C ₄ [12%], 弯曲振动 O ₂₆ C ₉ C ₁₀ [20%] | 423 |
| V ₂ | 452(w) | 弯曲振动 C ₂₃ C ₂₀ C ₇ [24%], 弯曲振动 C ₈ C ₉ C ₁₀ [27%] | 457 |
| V ₃ | 609(m) | 弯曲振动 C ₄ C ₅ C ₆ [13%], 弯曲振动 C ₉ C ₁₀ C ₂₃ [19%] | 607 |
| V ₄ | 650(m) | 扭绞振动 H ₁₅ C ₁₀ C ₂₃ C ₂₀ [10%], 面外弯曲振动 O ₂₆ C ₈ C ₁₀ C ₉ [38%] | 644 |
| V ₅ | 905(w) | 弯曲振动 C ₁₈ C ₈ C ₉ [11%], 弯曲振动 O ₁₉ C ₁₈ C ₈ [17%] | 914 |
| V ₆ | 970(s) | 伸缩振动 C ₁₈ C ₈ [11%], 伸缩振动 C ₈ C ₉ [13%] | 986 |
| V ₇ | 1 064(m) | 伸缩振动 C ₆ C ₅ [16%], 伸缩振动 C ₁ C ₆ [32%] | 1 057 |
| V ₈ | 1 154(m) | 弯曲振动 H ₁₅ C ₅ C ₆ [10%], 伸缩振动 C ₉ C ₁₀ [10%] | 1 177 |
| V ₉ | 1 211(m) | 伸缩振动 O ₂₆ C ₉ [13%], 弯曲振动 H ₁₅ C ₁₀ C ₂₃ [46%] | 1 219 |
| V ₁₀ | 1 290(s) | 伸缩振动 C ₁₆ C ₄ [13%] | 1 291 |
| V ₁₁ | 1 321(s) | 弯曲振动 H ₂₅ O ₂₄ C ₂₃ [13%] | 1 317 |
| V ₁₂ | 1 391(s ,br) | 伸缩振动 C ₁₆ C ₄ [12%], 伸缩振动 C ₇ C ₁₆ [13%] | 1 393 |
| V ₁₃ | 1 471(m) | 弯曲振动 H ₁₁ C ₁ C ₆ [10%], 弯曲振动 H ₁₄ C ₆ C ₅ [11%] | 1 499 |

注: br 代表宽峰。

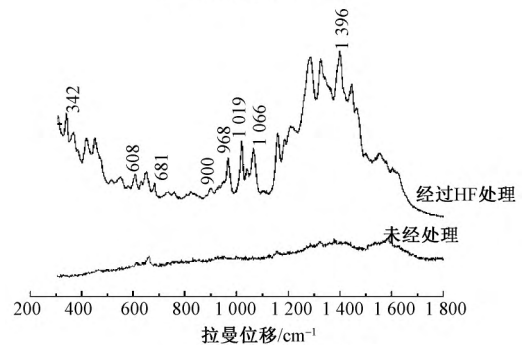
没有既可水解染料和媒染剂又可无损安全的用在文物上的试剂。原位非萃取水解法结合 SERS 技术用于文物和艺术品种染料的分析具有所需样品量少、萃取效率高的优点,基本不会对文物样品造成损伤,因此非常适合珍贵文物的有关检测。本文分析的文物样品是文物间色毛裙(YP0158,由新疆文物考古研究所提供),它出土于新疆营盘,约在东汉末年魏晋时期,距今已有1 800年左右的历史。从间色毛裙文物样品中取1根长约2 mm的纤维,其质量只是高效液相色谱分析所需质量的1/50^[17],已接近于无损分析。

图6示出间色毛裙(YP0158)单根纤维经氢氟酸蒸汽处理并滴加银溶胶后的电镜照片和纤维在633 nm激发波长下的SERS光谱。如图6(b)所示,未经原位非萃取水解处理的纤维样品直接滴加银溶胶检测,采集的SERS光谱信号很弱,几乎得不出有价值的分子信息。经原位非萃取水解处理后即氢氟酸蒸汽处理,采集的光谱拉曼峰数量多,信号强,可依据光谱判断出样品中存在的染料。经过和未经预处理采集的光谱差异明显,这是因为纺织品文物中的色素是媒染剂染料,它是通过与媒染剂形成络合物染色到纤维上,氢氟酸蒸汽的预处理破坏了染料与媒染剂之间的配位键,使得染料分子恢复为自由体,因此可以采集到染料的SERS光谱。

依据图3、4得到的茜素和茜紫素的拉曼位移以及密度泛函理论计算结果,将1 019, 900, 681, 342 cm⁻¹处的增强信号归属于茜素分子的面振动、苯环振动、扭绞振动模式引起的;将1 396, 1 066,



(a) 扫描电镜照片(×50)



(b) 文物纤维的SERS光谱图

图6 纺织品文物的表征

Fig.6 Characterization of textile relics. (a) SEM image (×50); (b) SERS spectra of fiber sample

968 608 cm⁻¹处的增强信号归属于茜紫素分子的苯环振动,伸缩振动模式引起的。茜素分子和茜紫素分子的结构相似,只是一个—OH的差别,所以部分拉曼谱峰的位置一致,比如1 324、1 287、1 158 cm⁻¹等处拉曼谱峰是2种物质都有的特征峰,无法用来判断拉曼谱峰具体为何种色素分子导致。图6检测结果表明:经过原位非萃取水解法的处理可显著提

高样品的 SERS 光谱质量; 此文物样品中含有茜素和茜紫素 2 种天然染料。

不同的文物样品中, 由于染料的载体(棉、麻、毛、丝等)不同, 染料本身分子结构的差异, 所适合的激发波长也必定不同, 本文所检测文物样品间色毛裙在 3 种不同激发波长(532、633、785 nm) 下的 SERS 光谱如图 7 所示。

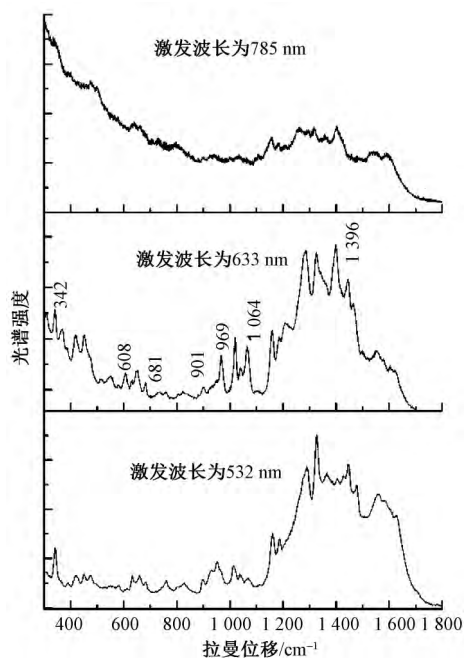


图 7 文物纤维在激发波长下的 SERS 谱图

Fig.7 SERS spectra of single fiber sample at excitation wavelengths

由图 7 可看出, 633 nm 激发波长下间色毛裙(YP0158) 纤维的 SERS 谱图质量远高于 785 nm 激发波长下的 SERS 谱图, 而其信号强度比 532 nm 激发波长下的信号强度高, 也就是说激发波长 633 nm 更适合用来检测此文物纤维样品中存在的染料分子信息。

3 结 论

本文采用原位非萃取水解法前处理技术和表面增强拉曼光谱技术(SERS) 成功鉴定了新疆营盘出土纺织品间色毛裙(YP0158) 文物中的染料。依据密度泛理论(DFT) 计算出的茜素和茜紫素分子的理论拉曼光谱与实验测得的拉曼光谱基本一致, 并对茜素和茜紫素分子的主要拉曼峰进行确认。结果表明: 间色毛裙(YP0158) 中含有茜素和茜紫素 2 种蒽醌类染料; 原位非萃取水解处理能够显著提高样品的 SERS 检测效果; 激发波长 633 nm 相较于 532 nm 和 785 nm, 更适合用来检测文物纤维样品中的染

料。本文研究为表面增强拉曼光谱技术在文物检测领域的应用提供了一定的参考和支持。 FZXB

参考文献:

- [1] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163-166.
- [2] 叶勇, 胡继明, 曾云鹤. 表面增强拉曼技术及 FT-拉曼的研究及应用[J]. *大学化学*, 1998(1): 8-12.
YE Yong, HU Jiming, ZENG Yun'e. Research and application of surface-enhanced Raman scattering techniques and FT-Raman[J]. *University Chemistry*, 1998(1): 8-12.
- [3] POZZI F, ZALESKI S, CASADIO F, et al. SERS discrimination of closely related molecules: a systematic study of natural red dyes in binary mixtures[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(37): 21017-22102.
- [4] 何秋菊, 王丽琴. 拉曼光谱法鉴定文物及艺术品中染料的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016(2): 401-407.
HE Qiuju, WANG Liqin. Research progress of raman spectroscopy on dyestuff identification of ancient relics and artifacts[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016(2): 401-407.
- [5] BROSSEAU C L, GAMBARELLA A, CASADIO F, et al. Ad-hoc surface-enhanced raman spectroscopy methodologies for the detection of artist dyestuffs: thin layer chromatography-surface enhanced raman spectroscopy and in situ on the fiber analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(8): 3056-3062.
- [6] VAN Bommel M, VANDEN Berghe I, WALLERT A M, et al. High-performance liquid chromatography and non-destructive three-dimensional fluorescence analysis of early synthetic dyes[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1157(1/2): 260-272.
- [7] KARAPANAGIOTIS I, VALIANOU L, DANILIA S, et al. Organic dyes in byzantine and post-byzantine icons from chalkidiki (Greece) [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2007, 8(3): 294-298.
- [8] CENTENO S A, SHAMIR J. Surface enhanced Raman scattering (SERS) and FTIR characterization of the sepia melanin pigment used in works of art[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 873(1-3): 149-159.
- [9] DOHERTY B, GABRIELI F, CLEMENTI C, et al. Surface enhanced raman spectroscopic investigation of orchil dyed wool from roccella tinctoria and lasallia pustulata[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(9): 723-729.
- [10] LOFRUMENTO C, RICCI M, PLATANIA E, et al.

- SERS detection of red organic dyes in Ag-agar gel [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(1) : 47-54.
- [11] LEEP C, MEISEL D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(17) : 3339-3391.
- [12] JURASEKOVA Z, DEL Puerto E, BRUNO G, et al. Extractionless non-hydrolysis surface-enhanced raman spectroscopic detection of historical mordant dyes on textile fibers [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010: 1455-1461.
- [13] FRISCH M J, TRUCKES G W, SCHLEGEL H B. Gaussian 09, Revision A. 02 [M]. Gaussian: Wallingford CT, 2009: 1-20.
- [14] 吴元菲, 李明雪, 张檬, 等. 对巯基吡啶在纳米银上的 SERS 化学增强机理 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016(S1) : 343-344.
WU Yuanfei, LI Mingxue, ZHANG Meng, et al. Theoretical study of SERS chemical enhancement mechanism of p-mercaptopyridine adsorbed on silver [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016(S1) : 343-344.
- [15] POZZI F, LOMBARDI J R, BRUNI S, et al. Sample treatment considerations in the analysis of organic colorants by surface-enhanced raman scattering [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(8) : 3751-3757.
- [16] BRUNI S, GUGLIELMI V, POZZI F. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) on silver colloids for the identification of ancient textile dyes: tyrian purple and madder [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41(2) : 175-180.
- [17] LIU J, JI L, CHEN L, et al. Identification of yellow dyes in two wall coverings from the Palace Museum: evidence for reconstitution of artifacts [J]. *Dyes & Pigments*, 2018, 153: 137-143.