

R-3000 便携式拉曼光谱仪在翡翠鉴定中的应用

王昆林^① 刘仁明

(楚雄师范学院物理与电子科学系 楚雄师范学院光谱应用技术研究所 云南省楚雄市鹿城南路 426 号 675000)

摘 要 使用 R-3000 便携式拉曼光谱仪,对缅甸原料、腾冲工艺的 3 个翡翠饰件和一个昆明古玩城所购翡翠挂件进行了无损鉴定。通过对检测样品拉曼光谱的比较研究,得出了有 2 个样品是由天然翡翠原料所制成;有一个样品含石蜡填充物;而有一个样品与天然翡翠无关,而是由石英岩(SiO_2)为主要材料制成的,是假翡翠的结论。说明了 R-3000 便携式拉曼光谱仪,在玉石翡翠检测鉴定中是十分方便、快捷、准确的。

关键词 R-3000 便携式拉曼光谱仪;翡翠;鉴定

中图分类号:O657.37

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)02-0832-04

1 引言

拉曼光谱作为一种无损检测鉴定方法和手段,越来越受到科技界的重视和普及,但实验室大型拉曼光谱仪体积庞大,价格昂贵,需专人使用和维护,无法走出实验室进行实时检测,这使得拉曼光谱检测鉴定的普及受到影响,但随着便携式拉曼光谱仪的问世,这种情况得到较大的改进。便携式拉曼光谱仪具有大型拉曼光谱仪的无损、快速、准确的主要特点,还具有体积小、重量轻、可携带到检测现场的优点,可以应用在多种场合,包括药物学监测与质量控制,化学与石油,化学过程与质量控制,毒品与炸药检测和水质分析等。在宝石、玉石翡翠的检测鉴定中显得十分方便快捷。翡翠是玉石中的一种,称之为硬玉。带有绿色的硬玉称为翠,带有红、紫、黄等色的称为翡,统称翡翠。翡翠以其颜色艳丽,质地细腻,晶莹剔透,受到人们的喜爱。特别是以满绿翡翠材料制作的饰品或雕件,不仅被用来作为装饰品,甚至被用来作为保值、增值的经济投资对象。

翡翠主要矿产地在靠近云南边境的缅甸北部地区北纬 24° — 28° ,东经 96° 左右。东起和平,西至红木林,北起拉班,南至温朵。乌鲁江横贯整个玉石场区,因而有玉石产地在乌鲁江之说。

随着社会经济的发展,人民生活水平的提高,翡翠饰品、翡翠雕件受到人们的喜爱和市场的追捧,但天然优质翡翠的产出数量却远不能满足市场的需要,不少商家便设法采取除去中、低档翡翠表面的杂质或改变翡翠的颜色与透明度的方法,来冒充优质翡翠,获取利益,欺骗消费者。所以有很多处理翡翠也随之进入珠宝首饰市场中,以假乱真,严重侵害了消费者的利益。目前翡翠处理技术非常先进,肉眼及传统的鉴定方法已经很难识别真假,因此,无损、快速、准确地检测鉴定是否天然翡翠意义重大。本文使用美国海洋光学公司生产的 R-3000 型便携式拉曼光谱仪对不同来源的翡翠进行了检测鉴定,效果较好。

^① 联系人,手机:(0)13099834941;E-mail:wkl101@cxtc.edu.cn

作者简介:王昆林(1957—),男,云南省楚雄市人,教授,主要从事物理教学及相关科研工作。

收稿日期:2010-07-31;接受日期:2010-08-26

2 实验部分

2.1 实验仪器

R-3000 便携式拉曼光谱仪(美国海洋光学公司)。由 785nm 半导体固态激光器,光纤光谱仪,带有聚焦和校准探头帽的光纤探头,样品室等组成。波长范围 $200\text{--}2700\text{cm}^{-1}$,分辨率 10cm^{-1} ,波长稳定性优于 1cm^{-1} ,输出稳定性为 4%,功率 $90\text{--}290\text{mW}$,32 位 Windows 操作系统 R-3000 Base 专用软件包。质量 1.5kg,见图 1。785nm 拉曼光谱仪荧光较弱,对检测翡翠极为有利^[1]。

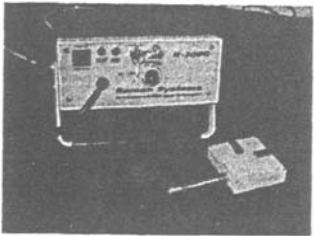


图 1 便携式拉曼光谱仪图

2.2 检测鉴定材料

缅甸翡翠料,腾冲工艺的翡翠饰件,编号为:FC-1;FC-2;FC-3。昆明古玩城所购翡翠挂件,编号:FC-4,见图 2。

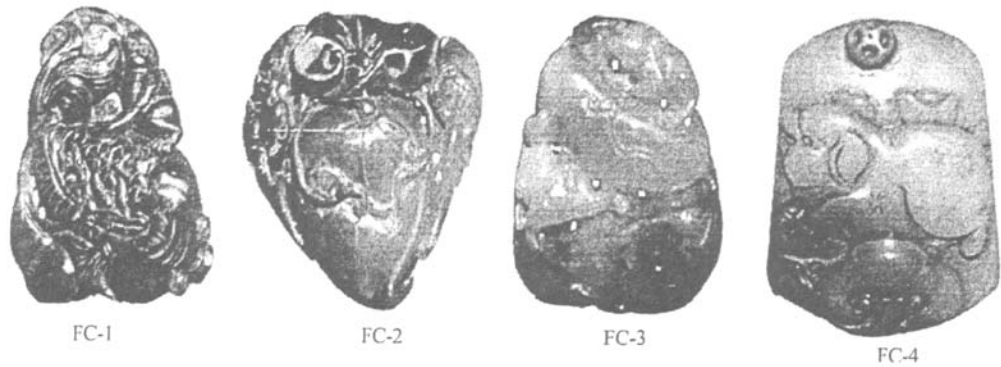


图 2 待鉴定翡翠饰件样品图

2.3 检测鉴定方法

用 R-3000 型便携式拉曼光谱仪,入射光为 785nm 波长的半导体激光,测试功率 200mW,1 次扫描。在经过对相关数量的相关玉石材质检测后,对一块经过有相关资质单位鉴定为天然翡翠饰品 A 货进行测试,得到其拉曼光谱图,见图 3。

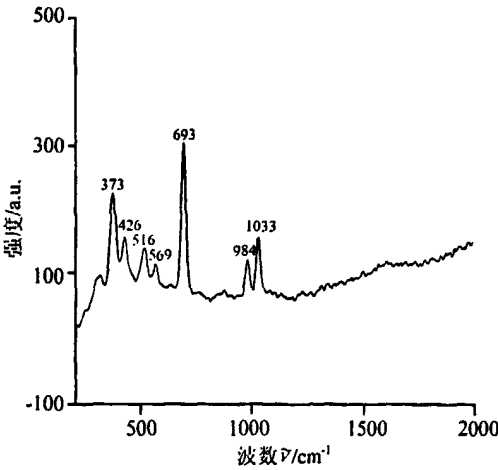


图 3 天然翡翠拉曼光谱图

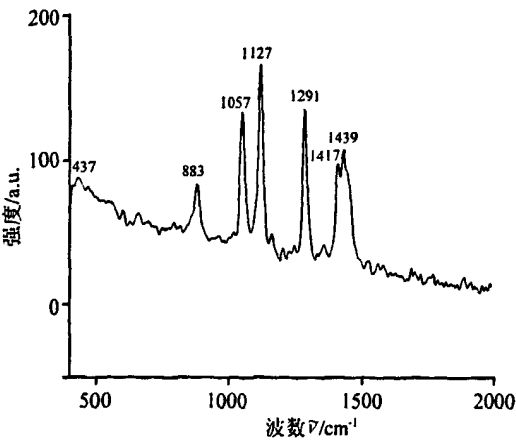


图 4 石蜡拉曼光谱图

天然翡翠即指翡翠原石或成品,只经过琢磨加工,未做任何人工优化、染色处理,未改变原有的成分和结构等物化性质(称为 A 货)^[2]。天然翡翠的矿物成分为硬玉($\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$),在其结构中, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 长链分子与周围阳离子作用相对较弱,把它作为一个孤立单位研究,其对称性为 C_{2v} 。天然翡翠的拉曼光谱,其特征是最强的 4 条谱带,它们分别是 1033cm^{-1} 和 984cm^{-1} 归属于 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 基团的 Si—O 对称伸缩振动; 693cm^{-1} 归属于 Si—O—Si 的对称弯曲振动, 373cm^{-1} 归属于 Si—O—Si 不对称弯曲振动。较弱的拉曼谱带有 $569, 516\text{cm}^{-1}$ 和 426cm^{-1} , 则分别属于离子键性质的 M—O 伸缩振动及其与 Si—O—Si 弯曲振动的耦合振动^[3]。有了天然翡翠拉曼光谱的 4 条最强谱带为特征谱带,其他的翡翠材料就可以比较对照,进行检测鉴定。

在珠宝翡翠市场中,做劣者一般是用低档翡翠原石或成品,由于表面存在黄、灰、黑等杂色斑或微细脉,经硫酸、盐酸等强酸处理后,去除杂质,用石蜡、石蜡油、环氧树脂等有机高分子材料充填被溶蚀后的小坑或细脉,以弥补翡翠受损的结构增加透明度,使颜色显得更加纯正,充当天然翡翠。更有甚者,使用其他石料进行漂白、填充、染色等方法,制成所谓的满绿、满红、漂蓝等高档翡翠。但由于石蜡、石蜡油、环氧树脂化学成分和化学结构不同,从而显示不同的拉曼光谱特征峰,为检测鉴定翡翠是否掺杂或制假提供了理论依据^[4]。为此我们对固体石蜡进行检测,得到石蜡的拉曼光谱见图 4。石蜡、石蜡油亦同属碳氢化合物,它们都含有甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2-$)石蜡在 2000cm^{-1} 波数以内的最强特征拉曼谱带是 1127cm^{-1} 和 1057cm^{-1} , 归属为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动,而 1291cm^{-1} 和一些较弱谱带属 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动以及 C—O 伸缩振动^[5]。

完成上述前期工作后,分别对 FC-1、FC-2、FC-3、FC-4, 4 个翡翠样品进行检测鉴定,在每个样品表面取 a、b、c 3 个不同的点进行测试,分别得到 3 条拉曼光谱线,见图 5—图 8。

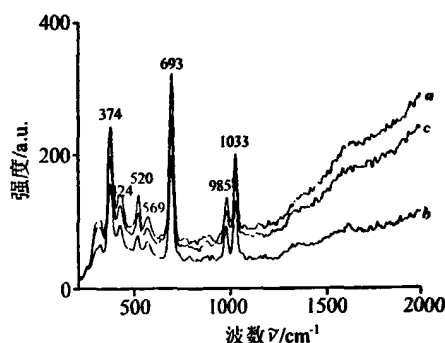


图 5 FC-1 样品拉曼光谱图

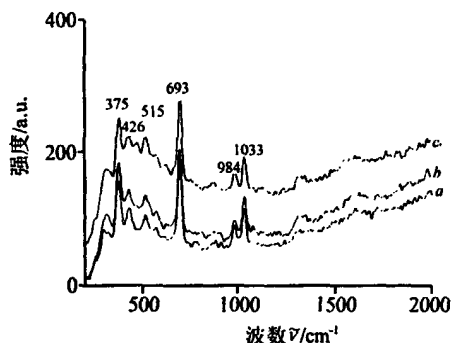


图 6 FC-2 样品拉曼光谱图

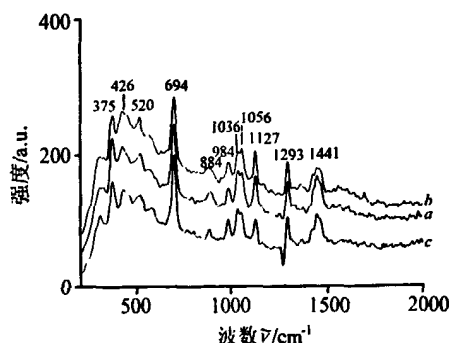


图 7 FC-3 样品拉曼光谱图

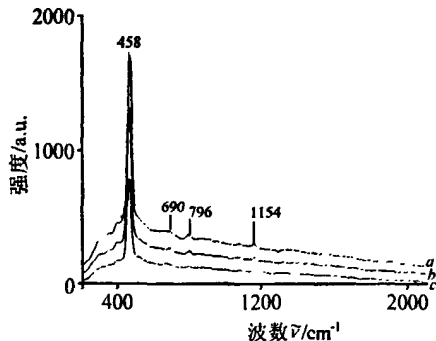


图 8 FC-4 样品拉曼光谱图

3 结果与讨论

将样品 FC-1 和 FC-2 的各自 3 条光谱(图 5、图 6 中的 a, b, c)与天然翡翠的拉曼光谱图 3 相比较,可看出,虽然有较小的位移,但天然翡翠的 4 条最强特征谱带 $1033, 984, 693\text{cm}^{-1}$ 和 373cm^{-1} FC-1 和 FC-2 都存在,而且其他一些较弱的振动谱带也十分相似。说明 FC-1 和 FC-2 样品是天然翡翠。而图 7 中,FC-3 的 3 条拉曼光谱既有天然翡翠的特征谱带又都发现石蜡的特征谱带 1127cm^{-1} 和 1057cm^{-1} ,说明 FC-3 样品中有石蜡充填物存在。在图 8 中,FC-4 样品的 3 条拉曼光谱都只在 458cm^{-1} 处有一强峰, 2000cm^{-1} 波数内光谱与天然翡翠的拉曼光谱相差甚大,说明样品 FC-4 不是天然翡翠,经与有关标准谱相比较^[6] FC-4 样品是由石英岩(SiO_2)为主要材料制成的,是地道的假翡翠。

4 结论

R-3000 便携式拉曼光谱仪,在翡翠的检测鉴定中的确是快速、无损、方便的可作为准确地鉴定宝玉石、翡翠种类和质量的重要测试仪器。

参考文献

- [1] 范建良,郭守国,刘学良.拉曼光谱(785)在翡翠检测中的应用[J].光谱学与光谱分析,2007,27(10):1057--2060.
- [2] 中华人民共和国国家标准.珠宝玉石鉴定[S].GB/T 16553-2003.北京:中国标准出版社,2003.11.
- [3] 祖恩东,陈大鹏,张鹏翔.翡翠 B 货的拉曼光谱鉴别[J].光谱学与光谱分析,2003,23(1):64--66.
- [4] 张燕,张鹏翔,李茂材.显微拉曼光谱在宝玉石鉴定中的应用[J].光散射学报,1999,11(1):7--9.
- [5] 董华,唐庆明,莫育俊.翡翠的拉曼光谱研究[J].珠宝科技,2004,16(5):24--26.
- [6] 焦飞,申南玉,周小芳等.翡翠的拉曼光谱鉴定[J].昆明理工大学学报,2006,31(12):53--58.

Application of R-3000 Portable Raman Spectrometer in Identification of Jade

WANG Kun-Lin LIU Ren-Ming

(Department of Physics and Electronic Science, Chuxiong Normal College, Research Institute of Spectrum Technologies,
Chuxiong, Yunnan 675000, P. R. China)

Abstract No loss identification of four jades that were bought from Burma raw material, Tengchong technology and antique in Kunming of China by R-3000 portable Raman spectrometer were investigated. Compared with Raman spectra of samples, it was obtained that two was made from natural jade material, and one had wax filler, while another was fake which was manufactured by SiO_2 as main material unrelated with natural jade. The results show R-3000 portable Raman spectrometer is much convenient, fast and accurate in detecting and identifying precious stones.

Key words R-3000 Portable Raman Spectrometer; Jade; Identification