

紫外-可见吸收光谱应用于 宝石检测的进展^①

史训立^② 张琳 肖滢^a

(石家庄经济学院数理学院 石家庄市槐安东路 136 号 050031)

^a(石家庄经济学院宝石与材料工艺学院 石家庄市槐安东路 136 号 050031)

摘要 综述了紫外-可见吸收光谱的产生机理和宝石的电子跃迁类型, 介绍了紫外-可见分光光度计应用于宝石的测量方法和积分球附件的测试原理, 总结了紫外-可见吸收光谱在质量鉴别和呈色机理方面的应用, 比如红、蓝宝石, 紫色翡翠等都可以得到较好解释, 最后讨论了紫外-可见吸收光谱在宝石监测应用的局限和方向。

关键词 吸收光谱; 宝石; 质量鉴别; 呈色机理

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)05-2332-03

1 引言

紫外-可见吸收光谱是在紫外-可见光电磁辐射作用下, 由分子中的电子在能级间跃迁而产生的一种分子光谱。当一束足够能量的光($h\nu$)照射时, 分子的内能发生改变, 3 种能量都发生跃迁, 即: $\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$ 。其中 ΔE_v 和 ΔE_r 产生的吸收光谱分别位于红外区和远红外区, ΔE_e 产生的吸收光谱位于紫外-可见区。由于 ΔE_e 远远大于 ΔE_v 和 ΔE_r , 所以当发生电子能级跃迁时, 则同时伴随有振动能级和转动能级的改变, 因此, 分子的紫外-可见吸收光谱是由许多线光谱聚集在一起的带状光谱。

对于宝石来说, 绝大多数都是无机化合物, 无机物的紫外-可见吸收光谱的电子跃迁形式, 一般分为两大类: 配位场跃迁和电荷迁移跃迁。配位场跃迁包括 $d \rightarrow d$ 跃迁和 $f \rightarrow f$ 跃迁。元素周期表中第四、五周期的过渡金属元素分别含有 $3d$ 和 $4d$ 轨道, 镧系和锕系元素分别含有 $4f$ 和 $5f$ 轨道。在配体的存在下, 过渡元素 5 个能量相等的 d 轨道和镧系元素 7 个能量相等的 f 轨道分别分裂成几组能量不等的 d 轨道和 f 轨道。当它们的离子吸收光能后, 低能态的 d 电子或 f 电子可以分别跃迁至高能态的 d 或 f 轨道, 这两类跃迁分别称为 $d \rightarrow d$ 跃迁和 $f \rightarrow f$ 跃迁。在配合物的中心离子和配位体中, 当一个电子由配体的轨道跃迁到与中心离子相关的轨道上时, 可产生电荷迁移吸收光谱。目前宝石紫外-可见吸收光谱主要可用于宝石真伪鉴别和宝石呈色研究等方面。

2 测试方法

2.1 直接投射法

以空气作空白参比, 让样品光束直接照射到宝石样品上, 光度计自动比较计算两束光的强度,

① 石家庄经济学院 2008 年度科研项目(XN200703)

② 联系人, 手机: (0) 13673162010; 传真: (0311) 87207272; E-mail: 41838843@qq.com

作者简介: 史训立(1979—), 男, 河北省沧州市人, 实验师, 硕士, 主要从事宝石监测分析工作。

收稿日期: 2010-11-26; 接受日期: 2010-12-25

并转换为吸光度作为波长函数记录下来。由于宝石样品大多具有一定的厚度, 透明度较差, 且有些已经镶嵌在不透明物品上, 使得光束不能透过, 从而大大限制了紫外-可见吸收光谱的应用范围。一般多用于宝石磨片后的有损检测, 作为科学研究使用。

2.2 反射法

目前随着固体功能材料的研究越来越热, 不透明样品的吸收光谱的需求更加热烈, 积分球广泛应用于分光光度计, 使得不透明样品的吸光度测试成为可能。积分球是一个具有高反射性内表面的空心球体。当一束光照射在不透明固体样品表面时, 由于样品表面并非镜面, 产生面向四面八方的漫反射, 漫反射的光线, 到达积分球内壁, 积分球内壁均匀涂满高反射性材质(比如 BaSO_4), 由于积分球是一个封闭的中空球体, 反射的光线经过无数次反射后最终几乎全部均匀的进入检测器。因此可以得到样品反射率的信息, 再通过仪器自带的计算软件根据入射光和反射光的信息计算得到吸光度的数值, 并绘制成吸收曲线。应用积分球测试时, 一般要求样品待测面应该略大于积分球开孔, 但是由于宝石体积大小不一, 外形切工复杂, 使得带积分球的分光光度计应用于宝石测量的通用性不强。目前国内外都有一些仪器公司正在着手于宝石专用的紫外-可见分光光度计的开发研制工作。届时, 宝石的紫外-可见吸收光谱将为宝石的研究和鉴定提供更加丰富的信息。

3 研究内容

3.1 天然宝石与优化处理宝石或者合成宝石的鉴别

通过扫描对比天然宝石和人工优化处理宝石或人工合成宝石的紫外-可见吸收光谱, 可以发现由于致色机理和致色元素不同, 吸收光谱都有明显差异, 并可以此作为真伪鉴别的依据。比如天然黄色蓝宝石, 热处理黄色蓝宝石, 辐照处理黄色蓝宝石都有 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 荷移产生的紫外区吸收, 除此之外天然蓝宝石在 375、387nm 和 450nm 处有吸收窄带, 这是由 Fe^{3+} 的 d 电子跃迁产生的; 辐照处理黄色蓝宝石的吸收光谱中 387nm 和 450nm 吸收谷弱, 这是由于辐射处理黄色蓝宝石中 Fe^{3+} 晶体场带弱; 辐照处理黄色蓝宝石还有分别以 405、580nm 为中心的吸收宽带。405nm 吸收宽带可能是属空穴心所致; 580nm 吸收宽带是 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Tl}^{4+}$ 的电荷转移吸收所致。再比如染色红宝石和天然红宝石都有 600—800nm 的吸收带, 此外, 天然红宝石在 550nm 处有 Cr^{3+} 的吸收峰, 而染色红宝石则没有, 因为染色红宝石原本为无色刚玉^[1]。

3.2 宝石呈色机理研究

紫外-可见吸收光谱的许多特征是由各种过渡金属离子的电子构型和配位体结构中的几何要素所决定的。通过宝石矿物的吸收光谱所反映的信息, 可以探索宝石的呈色机理, 评价宝石的颜色质量。红宝石吸收光谱中, 出现的 410nm 和 540nm 处的吸收带和 690nm 处出现的锐峰, 被认为是典型的 Cr^{3+} 的 $d \rightarrow d$ 跃迁, 是红宝石致红色的主要原因。另外, 在其吸收光谱中还发现在 500—600nm 之间有吸收带, 被认为是 Ti^{3+} 的 d 电子吸收光能而产生的 ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 跃迁所致。由于自旋轨道分裂和 Jahn-Teller 分裂, 使电子产生跃迁需要的能量与正八面体场中从 ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 所需的能量有所差异, 在光吸收谱中就表现为吸收带的左右移动^[2]。蓝宝石的紫外-可见吸收光谱可以通过计算机拟合出几个独立的吸收带, 377、388、451(461、471)、510、570nm 和 810nm 处。这些吸收带以下分别用 a_1 , a_2 , a_3 , d , b 和 c 表示。 a_1 , a_2 和 a_3 吸收带存在于各色的蓝宝石中, 它们的特点是吸收带较窄, 强度较大, 且 $a_1 > a_2 > a_3$ 。Lehmann 等^[3]提出, 这些吸收带均为蓝宝石晶格中 Fe^{3+} 的 $d \rightarrow d$ 电子跃迁引起。Krebs 等^[4]认为 $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ 交换耦合离子对对 a_1 和 a_3 带的产生有重要的影响。这种观点得到后人的肯定。 b 带仅见于蓝色和蓝绿色的蓝宝石中, 该吸收带很宽, 峰型呈舒缓状。Moon

等^[5]提出在含 H、Fe、Ti 的蓝宝石中 *b* 吸收带是由缺陷团产生的。他认为,在近垂直 *C* 轴(与 *C* 轴交角 70°)的方向上,Fe²⁺ 和 Ti⁴⁺ 分别取代两个共棱[AlO₆]八面体中的 Al³⁺,构成 Fe²⁺-Ti⁴⁺ 离子对。它们的原子轨道相互重叠,形成分子轨道 σ 和 σ^* 。二者之间的电子跃迁产生 *b* 吸收带。*c* 带在大部分样品中均可见到,但强度变化较大。根据 *c* 带的特征以及它与 *d* 带的相关性,汤德平等^[6]将其归属于 Fe²⁺-Fe³⁺ 电荷转移。*d* 带仅见于部分样品中,一般被认为是 Ti³⁺ 的 *d*→*d* 跃迁。紫色翡翠主要吸收带是中心为 505nm 的宽谱带,一般认为由 Ti³⁺ 中 *d*→*d* 电子²T_g(²T_{2g})→²E_g(²E_g)跃迁引起的。此外,在 430nm 处有一条锐谱带,由 Fe³⁺ 离子 *d*→*d* 电子⁶A₁→⁴E 跃迁引起的;在 555nm 处有一条极弱的谱带,被认为由 Mn³⁺ 离子 *d*→*d* 电子⁵B₁→⁵E 跃迁产生的^[7]。

4 讨论与总结

紫外-可见吸收光谱直接反映的是宝石样品对于光的吸收情况,而宝石的颜色主要与对光的吸收有关。因此扫描宝石的紫外-可见吸收光谱对于宝石的呈色机制有重要的意义。目前鉴于仪器本身的限制,对于某些特殊的样品难以给出正确的光谱,这有待于仪器的进一步开发和进步,才能保证光谱的准确性和重现性。另外,由于宝石成分比较复杂,紫外-可见吸收谱线吸收峰往往所含信息比较复杂,要想清楚宝石的呈色机理还需其他测试手段加以配合,目前像典型的红宝石中 Cr³⁺ 和 Ti³⁺ 的呈色已比较清楚,蓝宝石中个别吸收峰还存在争议,如 *b* 带和 *c* 带。对于紫色翡翠的呈色机理也存在争议,是有 Mn 的存在造成还是有其他过渡离子的电荷转移造成也还需进一步证明。

参考文献

- [1] 谢意红. 紫外-可见分光光度计在优化处理宝石鉴定中的应用[J]. 分析仪器, 2003, (2): 31—33.
- [2] 吴瑞华, 白峰. 缅甸 Mong Hsu 红宝石的颜色成因[J]. 现代地质, 1998, 12(1): 143—148.
- [3] Lehmann G, Harder H. Optical Spectra of Di- and Trivalent Iron in Corundum[J]. *Am. Mineral.*, 1970, (55): 98—105.
- [4] Krebs I J, Maisch W G. Exchange Effects in the Optical-Absorption Spectrum of Fe³⁺ in Al₂O₃[J]. *Phys. Rev. B*, 1971, 4(3): 757—769.
- [5] Moon A R, Phillips M R. Defect Clustering and Color in Fe, Ti: α -Al₂O₃[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(2): 356—367.
- [6] 汤德平, 江爱耕, 段建平. 福建明溪蓝宝石的谱学特征及颜色成因[J]. 矿物学报, 1998, 18(4): 533—539.
- [7] 殷小玲. 紫色翡翠呈色机制探讨[J]. 珠宝科技, 2004, 16(55): 40—42.

Progress for Application of UV-Vis Absorption Spectrum in Gem Examination

SHI Xun-Li ZHANG Lin XIAO Ying^a

(College of Mathematics and Science, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, P. R. China)

^a(College of Gemology and Material Technics, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, P. R. China)

Abstract Generating mechanism of UV-Vis absorption Spectrometry and molds of electronic transition for gem were summarized. The application of ultraviolet-visible spectrophotometer in gem measuring and measuring theory of integrating sphere accessory were introduced. Research on quality discrimination and mechanism of colour generation by ultraviolet-visible spectrometry were summarized, such as ruby, sapphire and purple emerald etc. can get good explanation. Restriction and direction of UV-Vis spectrophotometer applying to gem measuring were discussed in the end.

Key words Absorption Spectrometry; Gem; Quality Discrimination; Mechanism of Colour