

拉曼光谱(785 nm)在翡翠检测中的应用

范建良, 郭守国, 刘学良

华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237

摘要 翡翠是一种名贵玉石, 被誉为“玉石之冠”。随着翡翠处理技术的不断提高和处理翡翠的流入市场, 给翡翠的检测带来了极大的困难。作者研究工作使用的拉曼光谱仪(785 nm)秉承了以往测试所用拉曼光谱仪(514 nm)无损、快速、准确的特点, 还具有荧光弱的优点。通过大量翡翠样品的测定, 证实拉曼光谱仪(785 nm)是一种有效检测翡翠是否是天然产的仪器, 通过测试结果分析得出: 天然绿色翡翠荧光极强, 其取决于翡翠晶格中 Cr^{3+} 的含量, 其他颜色翡翠显示硬玉的特征拉曼移位 1 045, 698, 373 cm^{-1} 。染色翡翠绿色部位拉曼信号弱, 所需积分时间长, 拉曼位移高频区产生多个拉曼峰, 有时可见有机拉曼峰; 荧光现象明显及拉曼峰的湮没, 说明翡翠经有机物充填和酸处理致表层晶体结构破坏。

关键词 拉曼光谱法; 翡翠; 处理

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)10-2057-04

引言

翡翠以其颜色艳丽, 质地细腻, 晶莹剔透, 被誉为“玉石之冠”, 以翡翠为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。但是, 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。目前处理翡翠技术非常先进, 肉眼及传统的检测方法已经不能识别, 因此, 无损、快速、准确地鉴定是否天然翡翠意义重大, 而拉曼光谱可以实现这样的目的。但国内现有的拉曼光谱仪大多都是研究级的, 体积相对比较大, 而且价格昂贵, 在宝玉石检测领域很难达到普及。最近, 美国 B&W TEK, INC 公司开发的便携式拉曼光谱仪(785 nm), 体积小、质量轻, 可以无损、快速、准确地鉴定宝玉石种类和质量, 因此, 可作为鉴定翡翠的有效辅助手段之一。

1 拉曼光谱分析原理及性能指标

一定波长的单色光与作为散射中心的样品相互作用时, 会发生如图 1 所示的斯托克斯散射、反斯托克斯散射和瑞利散射, 从而携带出许多关于样品微观层次的丰富信息, 其中由于光子与样品中元激发(准粒子)间发生非弹性碰撞而形成的散射就是拉曼散射。当光子与元激发碰撞时, 光子损失能

量, 而激发出元激发, 散射光的频率低于入射光的频率, 称之为斯托克斯散射; 另一种非弹性碰撞则是碰撞过程中, 元激发放出了能量, 光子能量增高, 散射光的频率高于入射光的频率, 称之为反斯托克斯散射。拉曼位移 $\Delta\nu$ 反映了物质分子和晶体的振动谱, 对特定的物质而言, 它有一系列特定的独有的振动谱, 由此可以从分子水平研究样品的结构及分析鉴定物质^[1]。

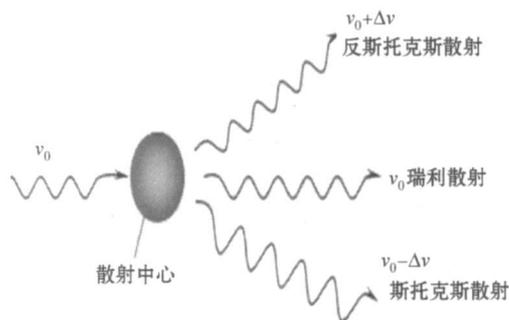


Fig 1 Interaction of photon and scattering center

此次翡翠检测研究使用 MiniRam 便携式拉曼光谱仪(见图 2), 性能指标如下: 激发光源为 785 nm, TE 致冷控温 2048 元 CCD 检测器, 光谱检测范围为 200~2 500 cm^{-1} , 分辨率为 10 cm^{-1} , 积分时间 9 ms~960 s, 输出功率 > 300 mW, 暗噪声 < 80 RMS (积分时间 9 ms, 1 次扫描), FWHM 带宽为 0.2 nm(常规), 0.3 nm(最大), 重量约 2.6 kg。

收稿日期: 2006-07-26, 修订日期: 2006-10-10

基金项目: 西部基金项目(045258044)资助

作者简介: 范建良, 1981 年生, 华东理工大学宝石检测中心博士研究生, e-mail: fanjianliang@mail.ecust.edu.cn

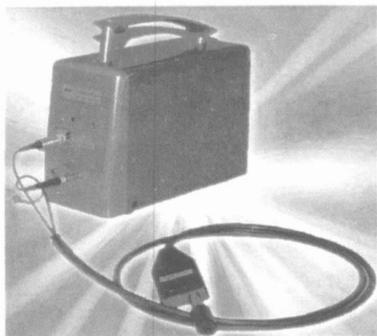


Fig 2 Portable Raman spectrometer

2 翡翠的拉曼光谱检测

翡翠样品: 天然翡翠(俗称 A 货), 即天然未经人工处理的翡翠, 测试样品数量 > 100 件, 颜色分布从无色-深色系(包括绿、红、紫等); 处理翡翠, 包括漂白充填处理翡翠

(俗称 B 货), 测试数量 > 20 件, 染色处理翡翠(俗称 C 货), 测试数量 > 20 件, 主要为染绿色翡翠。所有翡翠样品均通过红外光谱等大型仪器确认。

测试步骤: 将拉曼光谱仪与计算机连接, 启动测试软件, 先进行背景扫描, 再选定合适的积分时间, 将拉曼探头垂直对准样品, 当计算机显示完成时测试结束。积分时间的选定非常关键, 应根据翡翠颜色和结构的变化, 合适地设定积分时间。

3 测试结果与分析

本次研究建立在对大量翡翠样品拉曼光谱测试的基础上, 并按照翡翠的人工处理程度和颜色差异进行归类和分析。以下所列翡翠样品及其拉曼光谱具普遍性和代表性。

3.1 各种颜色天然翡翠的拉曼光谱检测

经过对同一翡翠不同颜色部位及不同颜色翡翠(见图 3)进行拉曼光谱的测定(见图 4), 可得到以下结论。

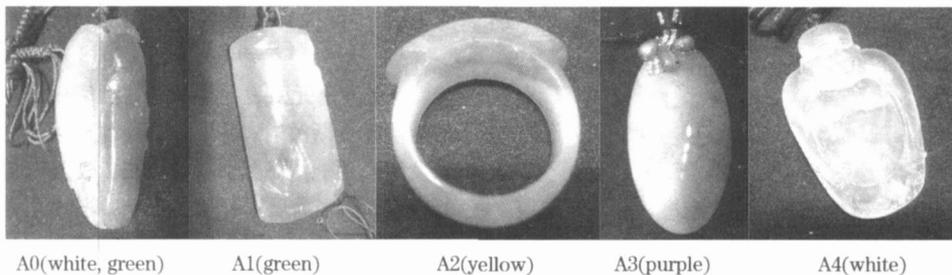


Fig 3 Jadeites (A) with different color

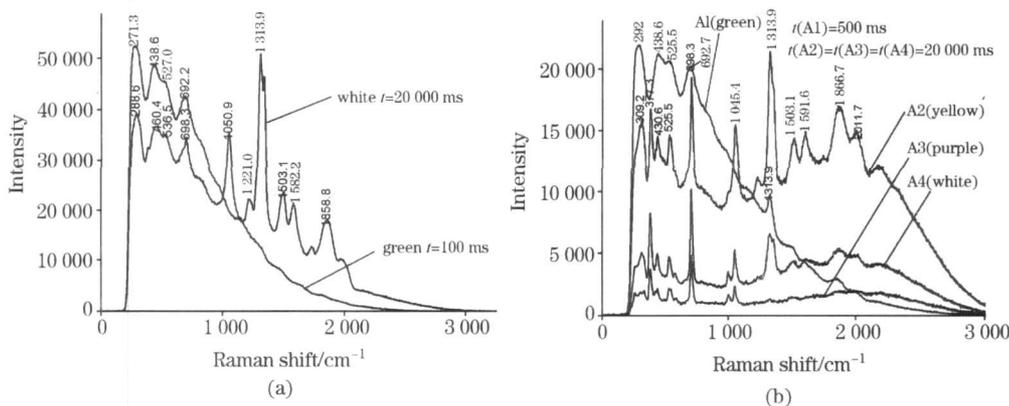


Fig 4 Raman spectra of natural jadeites

(a): Raman spectra of green and white parts of jadeite(A0); (b): Raman spectra of jadeites(A1-A4) with different color

(1) 从图 4(a) 得到, 同一晶体结构的翡翠, 绿色和白色部位产生的拉曼光谱差异较大: 白色区拉曼位移较多, 其中以 1050.9 和 1313.9 cm^{-1} 拉曼位移最为明显, 而绿色区无上述两拉曼位移; 其次, 绿色区积分时间仅用 100 ms 达到接收拉曼光子数 50 000 个(即拉曼信号强度), 而白色区则需 20 000 ms, 拉曼强度差异巨大。翡翠的绿色主要为 Cr^{3+} 致色^[2], 说明翡翠(A0)绿色和白色部位的强度差异为 Cr^{3+} 所致。

(2) 从图 4(b) 可看出, 与绿色翡翠比较, 其他颜色翡翠的拉曼位移较多且具有较大的峰强与半高宽比值, 非绿色翡翠拉曼光谱最为明显的拉曼位移是 377, 698, 1045 和 1313 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} 属于 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 基团中的 Si-O 对称伸缩振动, 698 cm^{-1} 属 Si-O 的对称弯曲振动, 及 373 cm^{-1} 属 Si-O 不对称弯曲振动^[3-5], 这些拉曼位移能表征了翡翠的主要成分硬玉。

(3) 从图 4 可得, 翡翠(A0 和 A1) 绿色部位的积分时间

分别为 100 和 500 ms, 而其他颜色部位则需 20 000 ms, 经过测试统计得出由 Cr^{3+} 致色的翡翠中, 绿色越深, 所需积分时间越短, 通过估算(以拉曼位移达到最高信号强度为 50 000 个所用的积分时间)得出绿色部位积分时间一般少于 5 000 ms(统计获得), 非绿色部位一般多于 20 000 ms。翡翠的绿色为晶格中 Cr^{3+} 致色, 说明 Cr^{3+} 的存在对拉曼光谱产生很大的影响。 Cr^{3+} 最外层电子组态为 $3d^3$, 由于在翡翠结构中其光谱吸收带展宽较大, 且近红外区吸收普遍较强, 容易吸收拉曼光谱仪产生的光子, 并形成从低能级到高能级间的电子跃迁, 当电子从高能级返回到低能级时产生荧光^[6],

一部分荧光光子直接被拉曼光谱仪接收, 另外一部分荧光光子作用于临近的分子链而发生拉曼散射, 再者, 硬玉成分本身存在拉曼吸收, 共同作用得到图 4(a) 绿色部位拉曼光谱。因此, 由 Cr^{3+} 致色的翡翠在 785 nm 激发光源的作用下将产生极强的荧光, 而其他颜色无明显荧光。

3.2 处理翡翠的检测

针对大量处理翡翠的拉曼测定, 选取图 5 中几个代表性的处理翡翠(B1 和 B2 为漂白加无色胶充填, C1 和 C2 为染色翡翠), 并测得各自拉曼光谱(见图 6)。

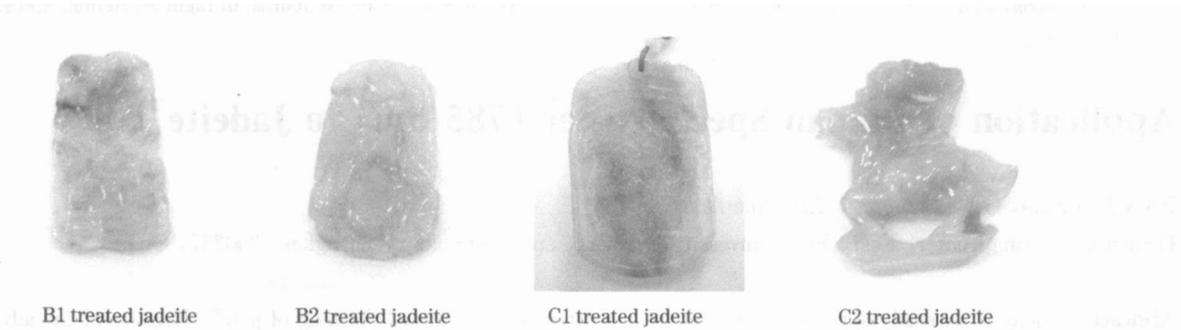


Fig 5 Treated jadeites

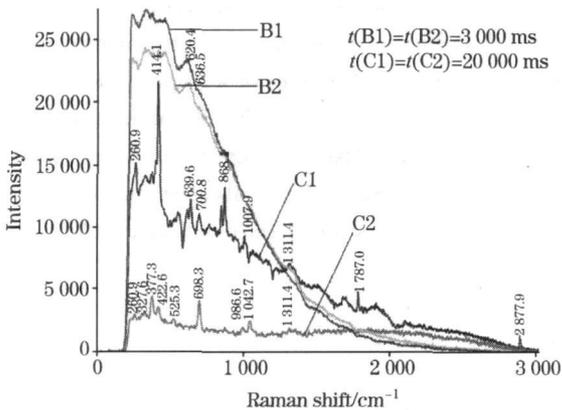


Fig 6 Raman spectra of treated jadeites

(1) 染色翡翠的拉曼光谱测定。由天然翡翠的拉曼光谱测定得出, 绿色的天然翡翠拉曼强度大, 所需积分时间短 ($\leq 5 000$ ms) 等特点, 再结合染色翡翠的拉曼光谱(见图 6 翡翠 C1 和 C2 曲线)是否出现染色剂的拉曼位移, 以此来区分天然和染绿色翡翠。从图 3 拉曼光谱曲线容易得到染绿色翡翠的积分时间明显长很多, 拉曼强度弱, 说明染绿色翡翠晶格中含 Cr^{3+} 量较少或本色浅; 其次, 高频区产生多个明显拉曼位移(如 $1 042, 1 787 \text{ cm}^{-1}$); 再者, $2 877 \text{ cm}^{-1}$ 处产生拉曼位移, 说明染色剂含有有机质^[7]。通过拉曼光谱的测试和分

析, 可有效鉴定绿色翡翠是否经染色处理。

(2) 漂白无色胶充填翡翠拉曼光谱鉴定。此类翡翠测得的拉曼光谱见图 6 中 B1 和 B2 曲线, 其拉曼峰给出的信息完全不同于天然和染色翡翠: 荧光明显导致拉曼光谱峰的湮没, 说明翡翠中充填了容易产生荧光的有机物^[3]; 其次, 拉曼光谱峰展宽增大, 说明翡翠因酸洗导致表层晶体结构受到破坏。

4 结论

(1) 拉曼光谱(785 nm)可以无损、快速、准确的测定是否为天然翡翠;

(2) 通过对同一翡翠不同颜色部分和不同颜色天然翡翠的拉曼光谱测定, 得到晶格中 Cr^{3+} 的存在对拉曼光谱产生很大影响, 天然绿色将产生极强的荧光, 而其他颜色翡翠显示硬玉的特征拉曼位移 $1 045, 698, 373 \text{ cm}^{-1}$ 。

(3) 染色翡翠绿色部位拉曼信号弱, 所需积分时间较长, 拉曼位移高频区产生拉曼峰, 有时可见有机质拉曼峰。

(4) 漂白充填翡翠的拉曼光谱荧光现象明显, 表明翡翠经酸处理后表层晶体结构受破坏和充填了容易产生荧光的胶。

参 考 文 献

- [1] LI Zu-wei(里佐威). Physics Experimentation(物理实验), 2002, 22(1): 3.
- [2] GUO Shou-guo, WANG Yi-qun(郭守国, 王以群). Gemology(宝石学). Beijing: Xuelin Publish House(北京: 学林出版社), 2005.
- [3] ZU En-dong, CHEN Da-peng, ZHANG Peng-xiang(祖恩东, 陈大鹏, 张鹏翔). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 64.
- [4] FAN Jian-liang, GUO Shou-guo, MAO Jian(范建良, 郭守国, 毛荐). Applied Laser(应用激光), 2007, 27(1): 209.
- [5] DONG Hua, TANG Qing-min, MO Yu-jun(董华, 唐庆民, 莫育俊). Jewelry Science and Technology(珠宝科技), 2004, 16(3): 24.
- [6] Physics of Superionic Conduetors Editor M. B. Salamon. Springer, Chapter. 5, 1979.
- [7] ZU En-dong, CHEN Da-peng, ZHANG Peng-xiang(祖恩东, 陈大鹏, 张鹏翔). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2002, 14(2): 63.

Application of Raman Spectrometer (785 nm) to Jadeite Test

FAN Jian-liang, GUO Shou-guo, LIU Xue-liang

Gemstone Testing Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract Jadeite is a greatly appreciated gemstone and often referred to as “the king of jade”. Because of the advances in processing the treated jadeite is becoming more and more difficult for identification. NIR(785 nm) Raman spectrometer exhibits advantage of non-destruction, quickness, accurateness, and weak fluorescence interferences. This work reports such a research conducted using a NIR Raman spectrometer for a large number of jadeite samples. Based on the spectra collected and analysis there after performed, it is evident that the instrumentation and analysis methodology used have provided great information and assessment assistance in the application. It was found that the spectral response in the green area of a natural jadeite is much stronger in intensity than that in the white area. This is attributed to the key factor, the content of Cr^{3+} in the area. In contrast the spectral response in the green area of a treated jadeite is much weaker and additional Raman peaks start to show up on the high Raman shift side. This is the evidence of added fluorescence phenomenon and epoxyresin. It was also discovered that certain Raman features disappear compared to a natural sample. This indicates that the jadeite has been treated with acid and filled with colorless glue, which in turn destroyed the original exterior structure of a jadeite.

Keywords Raman spectrometry; Jadeite; Treatment

(Received Jul. 26, 2006; accepted Oct. 10, 2006)