

翡翠 B 货的拉曼光谱鉴别

祖恩东, 陈大鹏, 张鹏翔

昆明理工大学材料学院, 云南 昆明 650051

摘要 与传统宝石鉴定相比,拉曼光谱在漂白或注胶翡翠(B货翡翠)的鉴别中是一种快速、无损、微区分析方法,特别对于宝石中的包体和填充物尤其有效^[1]。翡翠中经常充填各种油、蜡、胶(如石蜡、石蜡油、AB胶、环氧树脂等)来增强其透明度^[2],由于它们化学成分、化学结构的不同,在拉曼光谱中显示不同的峰位特征。环氧树脂的特征峰主要属于苯环的:1 609 和 1 116 cm^{-1} 两个 C—C 伸缩振动,3 069 cm^{-1} C—H 的伸缩振动以及 1 189 cm^{-1} C—H 的面内弯曲振动,而用于翡翠抛光处理的石蜡不具有苯环的特征峰,据此可作为鉴别 B 货翡翠的依据。

关键词 翡翠;有机高分子;填充物;拉曼光谱;特征峰

中图分类号:O657. **文献标识码**:A **文章编号**:1000-0593(2003)01-0064-03

引言

世界翡翠最重要的矿产地,也几乎是饰用和商用翡翠的唯一产地,在靠近云南边境的缅甸北部地区,主要有龙肯场区,帕敢场区,香洞矿区,会卡场区,达木尔场区^[3]。改革开放 20 多年来,由于地缘、区位和人缘的关系,云南已成为缅甸翡翠最重要的集散地、加工中心及销售中心。

翡翠饰品受到人们的广泛喜爱,但天然优质翡翠的产出数量却远不能满足市场的需要,不少商家便设法去除中、低档翡翠表面的杂质或改变翡翠的颜色与透明度,来冒充优质翡翠,刺激消费者的购买欲望。因此,翡翠 A、B 货的鉴别,就成了一个迫切的研究课题。现在传统的鉴别方法对翡翠 B 货已基本无能为力,红外光谱要求样品表面尽可能的平整^[1],而微微共焦拉曼光谱适用于任意形状的样品,可作无损、快速、准确的微区原位分析,对宝石中的包体^[4](原生、注入物质)成分测定尤为有效。

文中对翡翠抛光、处理中几种常用的石蜡、石蜡油、AB 型胶、环氧树脂等进行了详细的拉曼光谱研究,从而为鉴别翡翠 A、B 货奠定了良好的基础。

1 实验方法

实验仪器采用英国 Renishaw 公司 MKI 1000 型的显微共焦拉曼光谱仪,入射光为 514.5 nm 波长的 Ar^+ 激光。

实验条件:应用显微镜测量系统,测定功率 25 mW,扫描 3~5 次,测量时间为 120 s,狭峰为 25 μm ,物镜为 20 倍。样品

无需特殊处理,直接放于载物台上,物镜聚焦于待测部位后,进行测量。

2 结果与讨论

2.1 翡翠 A、B 货的定义

根据国家珠宝玉石检测标准^[5]:

翡翠 A 货是指天然翡翠原石或成品,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。

B 货翡翠是指有较好颜色(绿色)的中、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,去除杂质物质,增加透明度,使颜色显得更加纯正,然后用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。

2.2 纯的充填物的拉曼光谱

在拉曼光谱中,由于石蜡、石蜡油、AB 胶、环氧树脂的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(见图 1)。

AB 胶、环氧树脂属芳烃类,是含苯的碳氢化合物,环氧树脂的四条强谱带都与苯基有关,1 609 和 1 116 cm^{-1} 属苯基中具共价键的碳碳伸缩振动,3 069 cm^{-1} 属苯环的碳氢伸缩振动,1 189 cm^{-1} 属苯环的碳氢面内弯曲振动,2 905 和 2 869 cm^{-1} 属 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动。

石蜡、石蜡油亦同属碳氢化合物,但不含苯基;它们都含有甲基(CH_3)和亚甲基(CH_2)。石蜡的最强拉曼谱带只有两条,2 882 和 3 848 cm^{-1} ,且与较弱的 2 890 cm^{-1} 一起共同连

成一个宽谱带,此为 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动,此外一些属 CH_3 和 CH_2 的弯曲振动和 C—O 伸缩振动的较弱谱带。

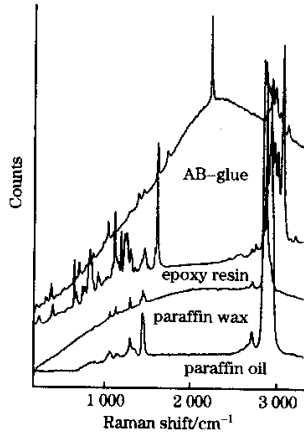


Fig. 1 Raman spectra of paraffin wax, paraffin oil, AB-glue and epoxy resin

从图 1 可以发现,蜡中的 2882 和 2848 cm^{-1} 两条拉曼谱带与环氧树脂的 2095 和 2868 cm^{-1} 两条强度相当,基本对应,都是与 CH_3 和 CH_2 有关的谱带。只有 $1116, 1609, 3069$ 和 1189 cm^{-1} 四条拉曼谱带有别于蜡而为环氧树脂所特有的谱带,尤其是前两个谱带,不仅相对更强,也最为特征。

2.3 翡翠 A, B 货的鉴别

翡翠的矿物成分为硬玉 ($\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), 其空间群 $C_{2/c}$, 在结构中, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 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} 。经测量, 硬玉的拉曼光谱见图 2, 其特征是最强的四条谱带都与具共价键链性质的氧四面体链有关。它们分别是 1037 和 992 cm^{-1} 属 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 基团的 Si—O 对称伸缩振动, 698 cm^{-1} 属 Si—O—Si 的对称弯曲振动, 378 cm^{-1} 属 Si—O—Si 不对称弯曲振动。较弱的拉曼谱带有 $579, 525, 450, 373, 304$ 和 259 cm^{-1} , 则分别属离子键性质的 M—O 伸缩振动及其与 Si—O—Si 弯曲振动的耦合振动。

在一件翡翠制品的拉曼光谱中, 除硬玉或者还有别的其

他共生矿物的特征谱带之外, 有时发现还有其他谱带的存在。图 2 中显示的一种是含石蜡的翡翠制品; 另一种是含环氧树脂的翡翠制品。根据国家珠宝检测标准, 由于抛光的需要, 在翡翠制品中, 石蜡的存在是允许的, 该制品仍为 A 货翡翠; 但如发现环氧树脂等有机高分子聚合物, 即为翡翠 B 货。因此, 只要翡翠饰品的拉曼光谱中存在 $1116, 1609, 3069$ 和 1189 cm^{-1} 四条有别于蜡而为环氧树脂所特有的谱带, 尤其是前两个谱带, 只要发现有这些谱带存在, 该样品即可确定为翡翠 B 货无疑^[5]; 同时样品的荧光较天然翡翠强得多。

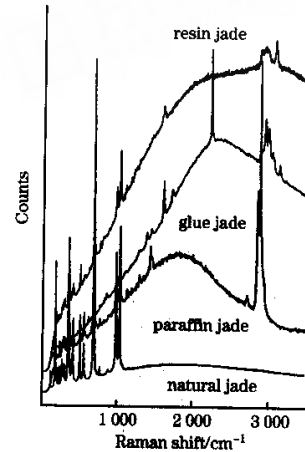


Fig. 2 Raman spectra of natural jade and jades filled with paraffin, glue and resin

3 结 论

(1) 文中测试了在翡翠抛光或充填中常用的几种石蜡、石蜡油、AB 胶、环氧树脂的拉曼光谱, 作为翡翠 A、B 货的鉴别根据。

(2) 如果翡翠制品中出现石蜡、石蜡油的拉曼光谱, 根据国家珠宝检测标准, 其仍为 A 货翡翠。

(3) 只要在翡翠的拉曼光谱图中, 出现 $1116, 1609, 3069$ 和 1189 cm^{-1} 四条环氧树脂所特有的谱带, 尤其是出现前两个谱带, 则该翡翠制品确为翡翠 B 货无疑。

参 考 文 献

- GAO Yan, ZHANG Bei-li. *Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain*, 1998, **25**(5): 302.
- L Kiefert, H A Hünni, J-P Chalaïn, et al. *Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain*, 1999, **26**(8): 501.
- OUYANG Qiu-mei (欧阳秋眉). *China Gems* (中国宝石), 1999, (1): 106.
- ZU En-dong, ZHANG Peng-xiang (祖恩东, 张鹏翔). *Chinese Journal of Light Scattering* (光散射学报), 1999, (3): 243.
- 珠宝玉石鉴定. 中华人民共和国国家标准, 1997, 40.

Identification of B Jade by Raman Spectroscopy

ZU En-dong, YANG Da-peng, ZHANG Peng-xiang

Engineering School of Material, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China

Abstract Raman spectroscopy has been found to be a useful tool for identification of bleached and polymer-impregnated jadeites (so-called B jade). The major advantage of this system over classical methods of gem testing is the non-destructive identification of inclusions in gemstones and the determination of organic fracture filling in jade.

Fissures in jadeites have been filled with oils and various resins to enhance their clarity, such as paraffin wax, paraffin oil, AB glue and epoxy resins. They show different peaks depending on their chemical composition. The characteristic spectrum ranges from $1\ 200\text{--}1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ to $2\ 800\text{--}3\ 100\ \text{cm}^{-1}$. The spectra of resins show that they all have four strongest peaks related with phenyl; two C—C stretching modes at $1\ 116$ and $1\ 609\ \text{cm}^{-1}$, respectively, one C—H stretching mode at $3\ 069\ \text{cm}^{-1}$, and an in-plane C—H bending mode at $1\ 189\ \text{cm}^{-1}$. In addition, other two —CH₂, —CH₃ stretching modes at $2\ 906$ and $2\ 869\ \text{cm}^{-1}$, respectively, are very similar to paraffin. Therefore, the peaks at $1\ 116$, $1\ 609$, $1\ 189$ and $3\ 069\ \text{cm}^{-1}$ are important in distinguishing resin from paraffin, and we can identify B jade depending on them.

Keywords Jade; Organic macromolecule; Fillers; Raman spectra; Characteristic peak

(Received Oct. 21, 2001; accepted March 2, 2002)



孙世刚, 1954年7月出生, 厦门大学化学化工学院教授, 固体表面物理化学国家重点实验室研究员, 博士生导师。

他于1982年2月于厦门大学化学系七七级本科毕业, 同年7月赴巴黎居里大学(巴黎第六大学)读博士研究生, 1986年9月获该校授予的法国国家理学博士学位。在法国科学院界面电化学研究所做一年博士后研究, 于1987年底回国工作。历任厦门大学物理化学研究所副所长, 化学系系主任, 厦门大学副校长; 中国化学会理事、中国物理学会表面物理专业委员会委员, 中国晶体学会会员, 国际电化学会(ISE)和美国电化学会(ECS)会员; *J. Electroanal. Chem.*, 《物理化学学报》、《电化学》等学术刊物编委, 现任《光谱学与光谱分析》副主编。

他留学回国后, 先后完成国家自然科学基金, 教育部(原国家教委)优秀青年教师基金和国家自然科学基金“八·五”和“九·五”重点项目子课题等科学基金项目。主持了1995年度国家杰出青年科学基金和2001年度教育部科学技术重点研究基金项目。目前承担国家自然科学基金《纳米科技基础研究》重大计划的重点项目和国家重点基础研究发展规划项目(973计划)的研究课题, 是固体表面物理化学创新研究群体的学术带头人之一。

孙教授的主要研究方向为表面电化学、电化学催化、谱学电化学、有机电化学, 纳米材料和能源电化学, 侧重固/液界面环境中原子分辨层次的结构与性能、分子水平上的电化学反应机理和反应动力学研究。

孙教授在国内开创了原子排列结构层次的金属单晶表面电化学和分子水平上的电化学催化研究。建立金属单晶面电极和样品的制备方法和设备, 发展了固/液界面红外反射光谱、原位微微红外光谱、原位步进扫描时间分辨红外光谱, 以及电化学与超高真空电子能谱联用等科学研究的新方法。系统地研究了铂单晶表面碳—分子的反应机理和动力学, 从原子排列结构层次建立表面反应模型, 开拓研究表面分子过程反应动力学的新途径, 发展了电化学催化中的表面结构效应和分子结构效应等基础理论。从分子水平深入研究有机小分子阳极过程电催化氧化反应机理, 从表面组成、电子结构和化学状态等方面揭示电催化剂表面微观结构与反应性能之间的联系和规律。首先发现铂族金属和合金纳米薄膜的异常红外效应并进行了较系统地深入研究。

孙教授迄今已正式发表科研论文160余篇, 初步统计已被引用一千余次(他引八百余次)。多次应邀在国际和国内学术大会上做报告, 并担任国际学术大会的组委会成员。两次获得教育部(原国家教委)颁发的科技进步二等奖, 以及获得2001年国家教学成果一等奖等十余项奖项。