

文章编号: 1672-8785(2018)07-0042-07

塑料仿宝石材料的红外反射光谱分析

余炼钢

(德宏师范高等专科学校, 云南 德宏 678400)

摘 要: 采用红外反射光谱技术对珠宝市场上的六种塑料仿宝石饰品进行了测试研究, 并将其与相应被仿宝石(粉珊瑚、象牙、红纹石、绿玉髓、水晶和合成黑欧泊)进行了对比分析。结果表明, 由于物质成分及分子结构的不同, 塑料仿制品与真实宝石的红外图谱差异显著。该项技术不仅能够依据红外谱峰的数量、峰位、形态、强度以及谱带分裂状态等特征对塑料进行鉴别及归类, 而且还是一种快速、准确、无损的塑料仿制品检测手段。尤其是针对外观及基本物性特征与真实宝石相差无几的塑料高仿制品(如仿合成黑欧泊), 常规技术手段无法鉴别, 但红外反射光谱技术则可发挥无可替代的作用。

关键词: 塑料仿宝石; 红外反射光谱; 分子结构; 鉴别

中图分类号: O63 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.07.008

Analysis of Infrared Reflectance Spectra of Plastic Imitation Materials for Gems

YU Lian-gang

(The Dehong Teachers Technical College, Dehong 678400, China)

Abstract: Infrared reflectance spectroscopy was used to test six kinds of plastic imitation materials for gems in jewelry market. Those materials were compared with the corresponding six real gem materials including pink coral, ivory, rhodochrosite, green chalcedony, rock crystal and synthetic black opal. The results showed that the infrared spectra of plastic imitations were significantly different from those of real gemstones due to the differences in material composition and molecular structure. Infrared spectroscopy not only could identify and classify plastics according to the number, position, morphology, strength and spectral division of infrared spectral peaks, but also was a quick, accurate and non-destructive means for testing plastic imitations. In particular, for the identification of those high imitation products with appearance and basic physical characteristics quite similar to their corresponding real stones (such as imitations for synthetic black opal), conventional identification means were not effective, but infrared reflectance spectroscopy could play an irreplaceable role.

Key words: plastic imitation for gems; infrared reflectance spectroscopy; molecular structure; identification

收稿日期: 2018-04-27

作者简介: 余炼钢(1980-), 男, 湖北黄梅人, 讲师, 硕士, 主要从事珠宝鉴定教学、宝石学研究、产业发展调研等工作。E-mail: ylg2004260@163.com

0 引言

塑料是仿制宝石的三大人工材料(塑料、玻璃、陶瓷)之一^[1]。近年来,随着人工宝石技术的日渐成熟及推广,品类繁多的塑料饰品陆续走进大众视野。它们通常用于模拟天然宝石的颜色、外观以及特殊光学效应等,且因款式新奇、造型精致而受到许多消费者的喜爱,常见于中低端珠宝市场、旅游目的地和花鸟古玩市场等^[1]。

塑料属于人造有机材料,通常由合成树脂加上增塑剂、防老剂、润滑剂和色料等添加剂组成,因添加剂不同可呈现任何颜色及透明度的效果。它们常用来模仿有机宝石,如象牙、琥珀、珍珠、珊瑚等,也有用来模仿无机宝石的,如水晶、钻石、欧泊、红宝石等^[2]。如今,由于珠宝科技的发展和进步,塑料仿制品越来越接近天然宝石,这对消费者的辨别能力和消费权益构成了极大的挑战和威胁,甚至扰乱了市场秩序。因此,当务之急就是要探索一套可准确鉴别塑料仿制品的实用技术方法。

作为近年来在珠宝领域广泛应用的一种现代测试技术,红外光谱技术在鉴定宝石时具有快速、准确、无损等突出优点。其基本原理^[3]是,当红外光照射样品时,样品中的分子会吸收特定波长的红外光,引起分子振动或者转动能级跃迁;不同化学键或官能团的吸收频率不同,每个分子只吸收与其分子振动、转动频率相一致的红外光,所得到的吸收光谱即为红外光谱(又称振动-转动光谱)。依据红外谱带的数目、谱形、谱带强度和谱带分裂状态等,可对样品的红外光谱进行定性表征,从而获取重要的鉴定信息。红外光谱技术可分为透射法和反射法两种。其中,红外透射光谱法主要用于获得宝石中的水分子和有机物特征等信息;红外反射光谱法则用于获取宝石矿物的骨架结构、官能团及晶格振动等信息,该方法对于鉴定宝石种属及人工仿宝石材料具有显著效果。

针对市场上的各类塑料仿宝石饰品,本文选用红外反射光谱法将其与相应天然品进行了

对比分析。研究结果表明,红外反射光谱技术不仅能对塑料进行鉴别和归类,而且还能有效区分塑料仿制品和真实宝石,因而在人工宝石鉴定方面具有较高的应用价值。

1 实验部分

1.1 实验样品

本文用于测试的 6 种塑料样品(见图 1)均来自于德宏州芒市、瑞丽珠宝市场。从外观特征上初步判断,它们分别模仿粉珊瑚、象牙、红纹石(菱锰矿)、绿玉髓、无色水晶和黑欧泊。为了使该项研究更客观且具针对性,本文同时搜集了这些仿制品所对应的 6 种天然宝玉石(合成黑欧泊除外)来进行对比分析。

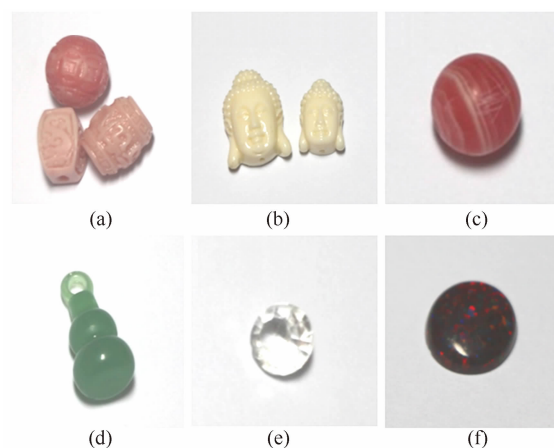


图 1 六种塑料仿宝石样品(a~f 分别为仿粉珊瑚、仿象牙、仿红纹石、仿绿玉髓、仿水晶、仿欧泊)

1.2 常规宝石学测试

对这六种塑料仿制品进行了常规测试,掌握了它们的基本性质及识别特征,为后续的红外光谱对比分析提供了必要信息。表 1 列出了测试结果。

1.3 红外反射光谱测试及讨论

采用 Nicolet IS10 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行红外反射光谱测试,并对测试图谱进行 K-K 转换。测试条件如下:光谱范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率优于 4 cm^{-1} ,波数精度优于 0.01 cm^{-1} ,样品扫描次数为 16 次。

从测试结果(见图 2)中可以看出,这六种塑料仿制品的谱图形态可以分为以下三类:(1)仿珊

表 1 塑料仿宝石制品的基本宝石学特征

仿制品类型	形状	颜色、透明度	折射率	光性特征	放大观察	紫外荧光反应	其它特征
仿珊瑚	雕花珠子	粉红-深红色、微透明	RI: 1.52 (点测)	因透明度低, 光性无法检测	结构致密, 组分单一, 缺失珊瑚纵、横截面的特征纹理	Lw: 强-蓝白色荧光 Sw: 中等-粉红色荧光	小刀切刮起卷片, 硬度低, 韧性较好
仿象牙	佛头	乳白色、微透明	RI: 1.57 (点测)	因透明度低, 光性无法检测	质地均匀, 组分单一, 表面可见凹坑、麻点, 缺失象牙特征的勒兹纹理线	Lw: 强-蓝白色荧光 Sw: 中等-蓝白色荧光	小刀切刮起卷片, 硬度低, 韧性较好
仿红纹石 (菱锰矿)	圆珠	红-白色、微透明	RI: 1.56 (点测)	因透明度低, 光性无法检测	红、白色部分呈流纹状相间分布, 颜色及纹理特征类似红纹石	Lw: 强-粉红色荧光 Sw: 中等-粉白色荧光	小刀切刮起卷片, 硬度低, 韧性较好
仿绿玉髓	葫芦	绿色、半透明	RI: 1.51 (点测)	斑纹状异常消光, 钻孔处见干涉色, 各向同性	内部有流动线构造, 细小气泡群, 整体具浑浊感	Lw、Sw 下均为荧光惰性	小刀切刮起卷片, 硬度低, 韧性较好
仿水晶	圆钻形	无色、透明	RI: 1.495	局部出现斑纹状异常消光, 各向同性	表面有划痕、凹坑、麻点, 刻面棱线磨损严重, 内部洁净, 未见任何包体	Lw: 弱-蓝白色荧光 Sw: 荧光惰性	小刀切刮起卷片, 硬度低, 韧性较好
仿合成黑欧泊	蛋面形	红褐色、半透明	RI: 1.43 (点测)	每块细小色斑呈明暗变化, 整体类似集合消光特征	变彩明亮, 三维柱状色斑、立体感强, 色斑边界清晰, 呈锯齿镶嵌状, 色斑呈蜥蜴皮状或蜂窝状结构	Lw: 中等-橙红色荧光 Sw: 强-橙红色荧光	表面有较多细小划痕, 小刀可轻易切刮产生崩口和白色粉末, 脆性大

瑚和仿象牙样品的图谱基本一致, 其主要吸收峰位于 2963 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 、 2865 cm^{-1} 、 1607 cm^{-1} 、 1151 cm^{-1} 、 1458 cm^{-1} 、 1295 cm^{-1} 、 1250 cm^{-1} 、 1182 cm^{-1} 、 1108 cm^{-1} 、 1040 cm^{-1} 、 829 cm^{-1} , 应属于同一类有机物。其中, 2930 cm^{-1} 、 2865 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1} 处的吸收带分别为 $V_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 反对称伸缩振动、 $V_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 对称伸缩振动和 $\delta(\text{C-H})$ 面内弯曲振动所致^[4]。(2)仿绿玉髓、仿水晶和仿合成黑欧泊的谱图基本一致, 其主要吸收谱带位于 2991 cm^{-1} 、 2950 cm^{-1} 、 1732 cm^{-1} 、 1435 cm^{-1} 、

1386 cm^{-1} 、 1269 cm^{-1} 、 1241 cm^{-1} 、 1149 cm^{-1} 、 991 cm^{-1} , 应属于另一类有机物。其中 1733 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1} 处的吸收带分别为 $V_{\text{s}}(\text{C=O})$ 对称伸缩振动和 $\delta(\text{C-H})$ 面内弯曲振动所致^[4]。(3)与前两类物质相比, 仿红纹石则在红外谱峰的形态、峰位和强度等方面差异明显, 属于第三种有机材料。它在 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 处的弱吸收峰以及在 1732 cm^{-1} 处的较强吸收峰分别为 $V_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 反对称伸缩振动、 $V_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 对称伸缩振动以及 $V_{\text{s}}(\text{C=O})$ 对称伸缩振动所

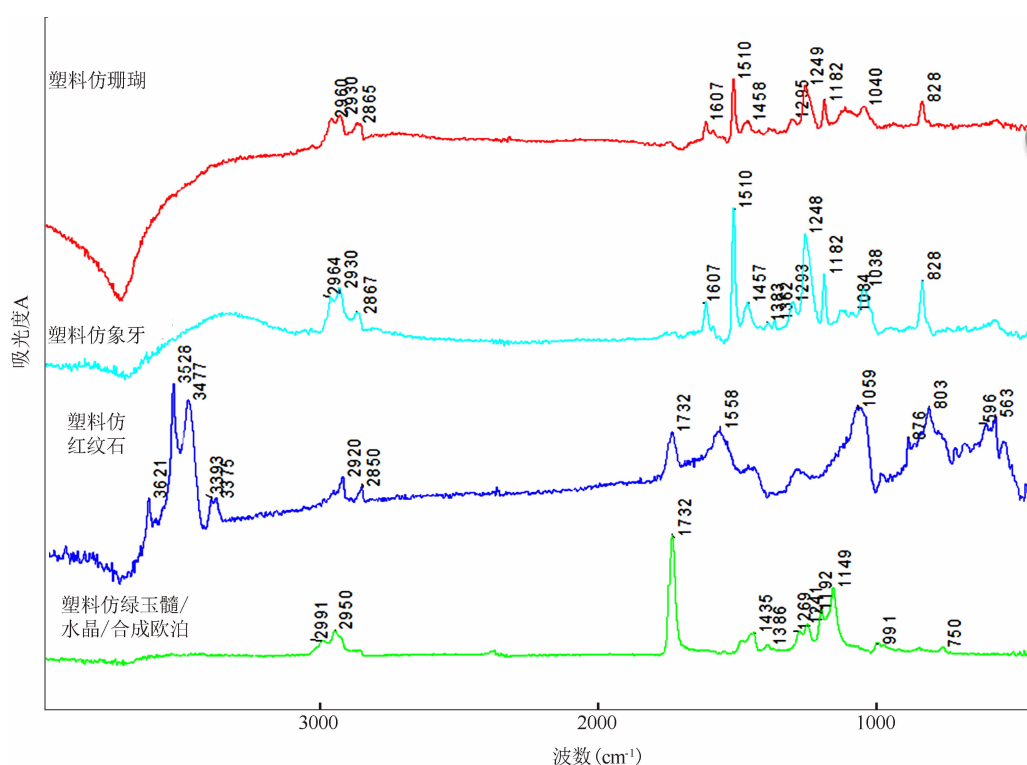


图 2 塑料仿宝石制品的红外谱图

致^[4]。由此可见,通过红外反射光谱测试可以获取各种塑料仿制品的分子结构和官能团等信息,从而对其进行区分与归类。

经分析可知,这些塑料仿制品的红外反射光谱的差异主要归因于两个方面:(1)塑料的物质类型不同,现已发现可用于珠宝领域的塑料种类繁多,如赛璐珞、甲醛树脂、酚醛电木、聚苯乙烯、聚氯乙烯以及聚甲基丙苯酸甲酯中的各种有机玻璃。它们的分子结构和官能团类型差异显著,引起红外振动模式各不相同。不同类型的塑料在分子结构上的微小差异会导致红外谱图上的显著变化,主要表现为指纹区($400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)吸收峰多且变化复杂。(2)由于添加剂的成分不同,同系列塑料在红外特征吸收峰的强度和峰高比等定量指标上会有所区别。

虽然塑料仿制品具有一些共通特征(见表1),比如外观色泽黯淡,放大见气泡、流动构造,表面有凹坑、麻点,折射率范围 RI 为 $1.40 \sim 1.60$,硬度较低(H: $2 \sim 3$),小刀切

刮起卷片,密度小,掂重手感轻等等,但是新兴的塑料仿制品与天然宝石之间的差别越来越小,且在外观和物性参数上具有极高的相似度,这必然会大大增加肉眼鉴别的难度和风险。为了解决塑料仿制品的鉴定问题,红外光谱是当前最为行之有效的一种技术手段,它具有操作便捷、耗时少、高效准确等特点。

下面对 6 种塑料仿制品及其相应真实宝石的红外测试进行分析和说明。红纹石(菱锰矿)与粉红色珊瑚的红外图谱基本一致(见图 3 和图 4),其在 $1522 \sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ 之间强而锐的吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 反对称伸缩振动 $\text{V}_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ 所致,在 $885 \sim 888 \text{ cm}^{-1}$ 处较弱而锐的吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 面外弯曲振动 $\tau(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ 所致^[4],共同指示二者属于碳酸盐类物质。绿玉髓和水晶的红外光谱图基本一致(见图 5),其在 $900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内分裂明显的双峰为硅氧键伸缩振动 $\text{V}_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O})$ 所致^[4],指示二者均为晶质态石英。这些宝石与其塑

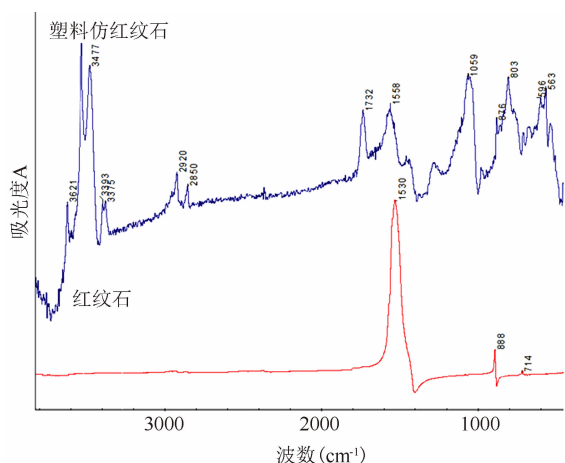


图 3 塑料与红纹石的红外谱图对比

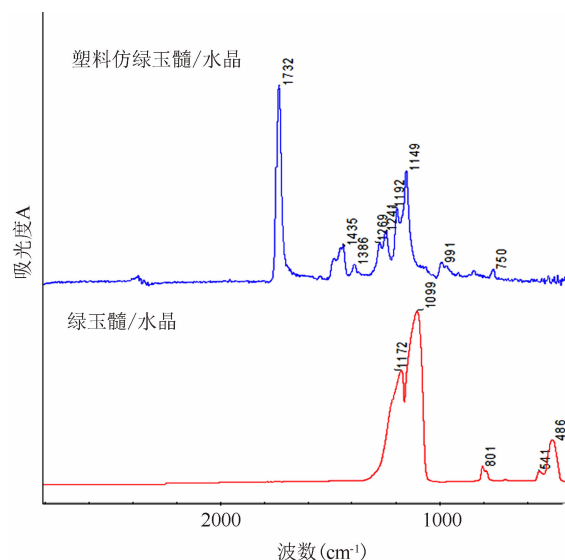


图 5 塑料与绿玉髓/水晶的红外谱图对比

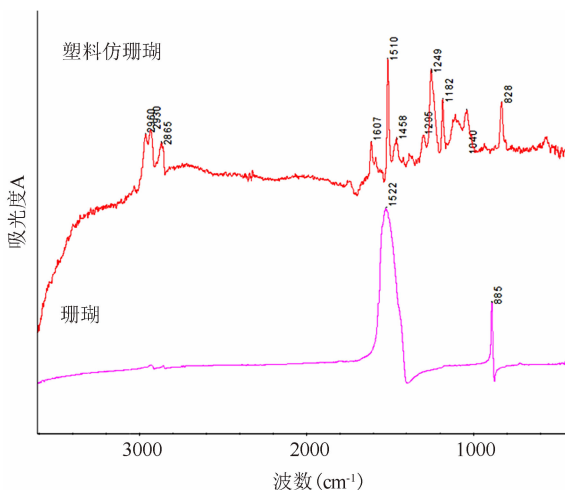


图 4 塑料与珊瑚的红外谱图对比

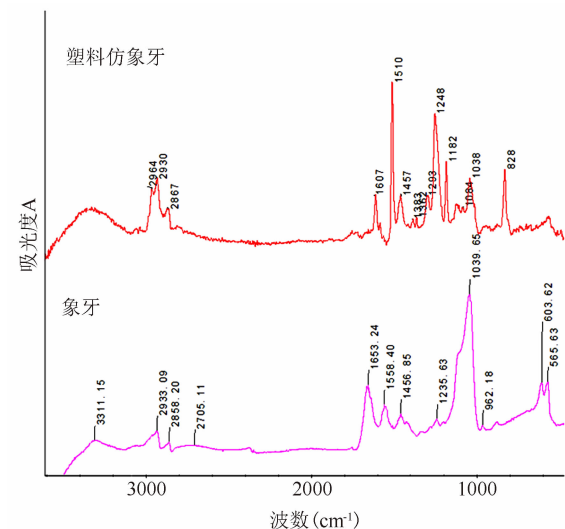


图 6 塑料与象牙的红外谱图对比

料仿制品的红外光谱差异显著, 十分易于鉴别。

象牙与象牙仿制品均为有机材料, 但两者的物质成分完全不同。象牙由胶原蛋白和羟基磷酸钙组成, 其主要吸收峰位于 2933 cm^{-1} 、 1663 cm^{-1} 、 1558 cm^{-1} 、 1456 cm^{-1} 、 1039 cm^{-1} 。胶原蛋白中的酰胺键引起三个特征谱带: 1663 cm^{-1} 为酰胺键 C—O 伸缩振动所致; 1558 cm^{-1} 为酰胺键 C—H 伸缩振动与 N—H 面内弯曲振动所致; 1456 cm^{-1} 为 C—H 弯曲振动致^[5]。此外, 1039 cm^{-1} 为羟基磷酸钙中的 PO_4^{3-} 反对称伸缩振动所致^[6]。因此, 根据象牙的红外光谱特征(见图 6)也不难将其与塑料仿制品区分开来。

与前五种仿制品相比, 此类仿欧泊塑料最为逼真, 主要是仿合成黑欧泊(见表 1 和图

7), 在外观上几乎能够以假乱真。两者均表现为: 变彩鲜艳明亮, 显微镜下见三维柱状色斑, 立体感强, 色斑边界线清晰呈锯齿状, 每块色斑呈蜥蜴皮及蜂窝状结构, 未见气泡。此外, 折射率(RI: 1.43)、硬度(H: 2~3)、密度(SG: $2.09 \pm$)和紫外荧光反应等亦十分接近。由此可见, 常规宝石学测试无法实现区分。但通过将红外反射光谱测试结果(见图 8)与红外标准谱图进行对照后可知, 合成黑欧泊样品在 $900 \sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 和 $700 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内具有强、弱两个吸收峰, 分别为硅氧键的反伸缩振动 $\text{Vas}(\text{Si-O})$ 和对称伸缩振动 $\text{Vs}(\text{Si-O})$

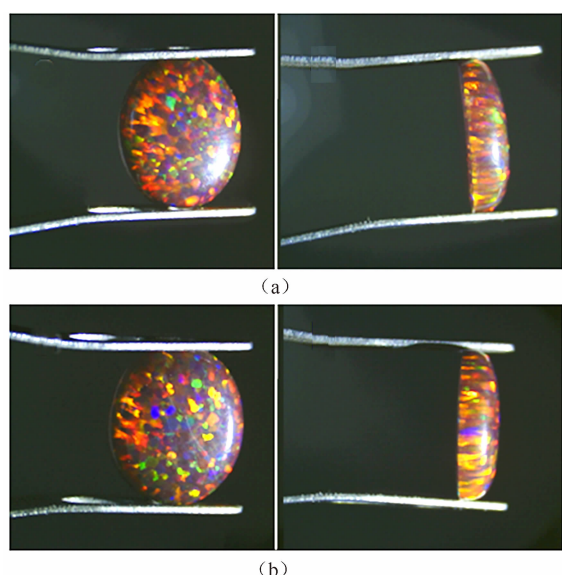


图7 合成黑欧泊(a)与塑料仿制品(b)的特征对比

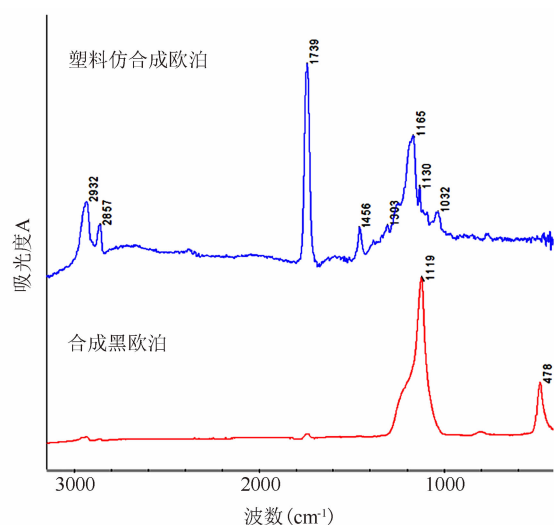


图8 塑料与合成黑欧泊的红外谱图对比

所致^[7]。该结果与非晶质 SiO₂ 的光谱特征基本吻合。由于两者的红外光谱截然不同, 据此可以实现快速鉴别。

2 红外光谱法与其他谱学技术的对比分析

除了红外光谱法之外, 用于研究宝石的现代谱学技术还有紫外-可见光谱法、拉曼光谱法、X 射线荧光光谱法等。其中, 紫外-可见光谱法主要用于测量宝石材料对紫外光及可见光的吸收光谱, 以分析其致色元素、颜色成因和研究电子跃迁、电荷迁移的呈色机理, 藉此

亦可区分某些天然及染色宝石, 比如鉴别天然金珍珠与染色金珍珠, 但无法鉴定宝石的种属。拉曼光谱技术基于入射光子与物质分子发生非弹性碰撞以及碰撞前后光子能量和频率的变化规律来鉴定物质特征的分子结构及官能团。该技术主要用于研究宝石内部包裹体和提供宝石的成因和产地信息, 亦可区分某些天然、合成及优化处理宝石, 但很少用于鉴定宝石材料的种属, 在此项应用上远不如红外光谱技术可靠。X 射线荧光光谱分析法利用原级 X 射线光子激发待测物质中的原子, 使之产生次级的特征 X 射线(X 光荧光), 进而对物质成分及化学元素进行定性或定量分析。该技术亦无法鉴定宝石的种属, 且其元素测试范围为 Na¹¹ ~ U⁹², 因此也不适合组分为 C、H、N、O 等轻元素的有机宝石或塑料的研究。

综上所述, 与其他现代测试手段相比, 红外反射光谱技术在宝石研究中具有以下几个突出优势: (1) 鉴定操作简单便捷且耗时少, 单个样品检测在 1 min 之内即可完成。(2) 无需特别制样, 鉴定不受样品外观限制, 符合宝石无损鉴定的基本原则。(3) 不仅可获取宝石的分子结构、官能团及有机充填物等信息, 而且还可鉴定宝石的种属, 包括有机、无机宝石及塑料等人工材料。(4) 宝石鉴定研究时间早、历史较长, 技术成熟, 至今可供检索的宝石红外反射图谱资料相当丰富且较为完善。因此只需在红外光谱检测软件(如 Opus、Omnice)中导入整套宝石红外反射谱图, 未知鉴定的准确率就可远高于拉曼光谱等其他技术。

3 结束语

与其他现代测试手段相比, 红外光谱技术在鉴定宝石时具有操作便捷、无需制样、准确可靠以及适用于有机、无机和人工宝石等多种类型的特点。特别是红外反射光谱法在宝石学领域的应用前景良好, 且因珠宝科技进步得以不断创新发展, 用于鉴定市场上流行的各类塑料仿宝石饰品的效用显著。根据红外谱峰的数量、峰位、形态、强度以及谱带分裂状态等特征可对塑料进行

区分和归类,并能快速、准确地将塑料仿制品与真实宝石鉴别开来。随着人工宝石仿造技术的日渐发达,利用常规宝石学手段无法鉴定那些外观及物性特征与真实宝石几无差别的塑料高仿制品(如塑料仿合成黑欧泊),因此红外光谱技术将会发挥无可替代的作用。

参考文献

- [1] 王长秋,张丽葵. 珠宝玉石学(第一版) [M]. 北京:地质出版社,2017.
- [2] 张蓓莉. 系统宝石学(第二版) [M]. 北京:地质出版社,2006.
- [3] 吴瑾光,许振华,李琼瑶,等. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京:科学技术文献出版社,1994.
- [4] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [5] 黄兆龙,郭俊明,刘卫,等. 胶原及其生物矿化物的红外光谱特征 [J]. 红河学院学报,2003,1(5): 41-43.
- [6] 吴晓,张钧,鲁先虎,等. 荧光光谱学在象牙与猛犸象牙鉴定上的应用 [J]. 宝石和宝石学杂志,2013,15(3): 51-52.
- [7] 李建军,田亮光,程佑法,等. 红外光谱仪在宝石鉴定中的常规化应用及须注意的问题——与KBr压片法比较 [J]. 红外,2008,29(1): 28-36.
- [7] Swanson G J. Binary Optics Technology: The Theory and Design of Multi-level Diffractive Optical Elements [R]. US: MIT Lincoln Laboratory Technical Report, 1989.
- [8] 杨亮亮,崔庆丰,刘涛,等. 衍射光学元件衍射效率的测量 [J]. 光学学报,2012,32(4): 0412007.
- [9] 王泰升. 修正折/衍混合系统像质分析模型的研究 [D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2011.
- [10] 赵翔,郭岩,张鹏,等. 基于双层衍射元件的红外双波段光学系统设计 [J]. 电光与控制,2017,24(10): 85-89.
- [11] Donald W S, Gary E S. Harmonic Diffractive Lenses [J]. Applied Optics, 1995, 34(14): 2469-2475.
- [12] 杨亮亮. 多层衍射光学元件斜入射衍射效率的测量 [J]. 光学学报,2017,37(2): 0205003.
- [13] Bass M. Handbook of Optics IV [M]. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [14] Xue C X, Cui Q F. Design of Multilayer Diffractive Optical Elements with Polychromatic Integral Diffraction Efficiency [J]. Optics Letters, 2010, 35(7): 986-988.

(上接第 28 页)