

文章编号:1001-5078(2008)10-0984-03

· 激光技术与应用 ·

显微共焦拉曼技术对有机-无机充填红宝石的表征

刘学良, 范建良, 毛 荐, 郭守国
(华东理工大学材料学院, 上海 200237)

摘 要:基于显微共焦拉曼光谱仪(785nm)、XRF和红外光谱仪对有机-无机充填红宝石进行了测试,分析得出 1353cm^{-1} 附近FWHM达 500cm^{-1} 的拉曼位移是由红宝石裂纹中的无机充填物质-铅玻璃所引起;而充填有机物的红宝石可能会在高频区出现 2331cm^{-1} , 2874cm^{-1} 和 3285cm^{-1} 拉曼位移,同时产生 2927cm^{-1} 和 2856cm^{-1} 红外吸收带等与有机相关的吸收谱带。

关键词:红宝石;有机-无机充填;拉曼光谱

中图分类号: O657.3; TS933.21 **文献标识码:** A

Characterization of Treated Ruby Impregnated with Organic-inorganic Substance Performed by Micro-Confocal Raman Technology

LIU Xue-liang, FAN Jian-liang, MAO Jian, GUO Shou-guo
(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this paper, measurements of rubies impregnated with organic-inorganic substance were carried out by micro-confocal Raman spectrometer (785nm), XRF and infrared spectrometer. Based on analyses afterwards, it was shown that Raman shifts near at 1353cm^{-1} with 500cm^{-1} FWHM is attributed to lead glass, which was employed to cover interior cracks of ruby; While Raman shifts near at 2331 , 2874 and 3285cm^{-1} and infrared absorption bands near at 2927 and 2856cm^{-1} , which are attributed to organic substance, might be being in Raman and IR spectra of rubies impregnated with organic substance.

Key words: ruby; organic-inorganic impregnation; Raman spectroscopy

1 前 言

红宝石为五大名贵宝石之一,其消费总额约占全球珠宝消费总额的5%~10%,深受广大消费者的青睐。近年来,随着优质天然红宝石资源的开发殆尽,市场需求量的增大,使得红宝石的价格迅猛上涨。然而,天然红宝石往往受颜色、透明度、裂纹、杂质、包裹体等因素影响,使得优质、大颗粒者极为罕见,因此,绝大多数天然红宝石需经优化处理后才能进入市场。

红宝石的优化处理包括热处理、浸有色油、染色、充填和扩散处理等,其中经简单热处理的红宝石被认为是天然的,被广大消费者和业界所接受,而其他方法处理的红宝石则视为处理的,交易时必须注明。充填红宝石由来已久,但最近市场上出现了有机-无机充填处理的红宝石常规检测难以鉴别,具有很大的欺骗性,本文主要以拉曼光谱技术为手段

对这类充填红宝石进行测试和分析,希望得出的相关数据能对红宝石鉴定有一定的参考价值。

拉曼(Raman)光谱技术是基于光的非弹性散射,通过激光与物质的相互作用产生拉曼位移来提供了分子振动的相关信息,可对测试样品的组成成分和晶体结构进行表征,而不同的矿物或宝石具有不同的拉曼光谱特征^[1-2]。显微共焦拉曼光谱技术能对天然宝石中的矿物包裹体^[3]及处理宝石中的充填物^[4-5]进行表征等,且测试具无损、快速、准确等优点,使其成为了宝石检测和研究中的重要分析手段。

作者简介:刘学良(1971-),男,讲师,博士生,主要从事宝石研究和检测及无机材料教学等方面的工作。E-mail: lyshan@ecust.edu.cn

收稿日期:2008-03-07; **修订日期:**2008-05-07

2 样品与测试

最近在泰国购置了几颗貌似高档却低价的红宝石,并在检测过程中也发现了大量类似的红宝石。这些红宝石颜色以红色-玫瑰红色为主,裂纹较发育,并在裂纹处可见气泡、流动痕迹及异物等。本文对该类红宝石进行了测试和分析,并以红宝石 R_1 的测试结果进行分析。

拉曼光谱的测试采用 Renishaw Invia Reflex 显微共焦拉曼光谱仪,其光学分辨率为 1cm^{-1} 。测试在室温及暗室条件下进行,其他条件如下:激发光源 785nm ,入射光源垂直于红宝石晶体的 c 轴;功率 300mW ;积分时间 10s ;光栅 1200 ;物镜 50 倍;聚焦光斑直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$;采用单晶硅进行校准;光谱范围 $4000\sim 200\text{cm}^{-1}$ 。

红宝石的定量分析采用 XRF-1800 型 X-射线荧光光谱仪(XRF),测试条件为高压 40kV ,电流 95mA ,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,并采用 Rh 靶,元素分析范围 $^8\text{O}\sim ^{92}\text{U}$ 。红外光谱测试采用 Magna-IR 550 傅里叶红外光谱仪,波长范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,仪器准确度为波数 $\leq 0.1\text{cm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

通过显微共焦拉曼光谱的测试,获得了充填处理红宝石 R_1 在 $4000\sim 200\text{cm}^{-1}$ 波段内的拉曼光谱,如图 1 所示,其中 a 和 b 分别由激发光源聚焦于红宝石 R_1 的裂纹和无明显裂纹处所得的拉曼光谱图。

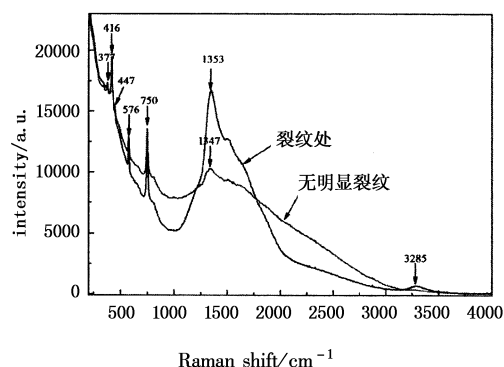


图1 充填处理红宝石 R_1 的拉曼光谱

从图 1 中 a 和 b 可知,在短波 $350\sim 750\text{cm}^{-1}$ 范围内都存在一组窄拉曼位移,峰值分别位于 $377, 416, 447, 576$ 和 750cm^{-1} ,它们应与红宝石本体的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的振动有关。根据刚玉晶体的模振动形式,其中 $2A_{1g} + 5E_g$ 是拉曼活性的,因此,红宝石应具有 7 个拉曼位移^[6]。然而,本文只测得了垂直于晶体 c 轴的拉曼光谱,以及未对弱拉曼位移进行标定,使得图 1 中只出现 5 个拉曼位移。根据 Kadlečková 和 Sarikhani Frad 对刚玉宝石拉曼位移的指派^[6-7],红宝石 R_1 的拉曼位移及其振动模如表

1 所示。可见,拉曼位移 $377\text{cm}^{-1}, 416\text{cm}^{-1}$ 和 447cm^{-1} 与 $[\text{AlO}_6]$ 基团的弯曲振动有关,其中 416cm^{-1} 为对称弯曲振动($\text{O}-\text{Al}-\text{O}_{\text{bend}}$)引起,并显示较强的光谱特征;而拉曼位移 576cm^{-1} 和 750cm^{-1} 与 $[\text{AlO}_6]$ 基团的伸缩振动有关,这些短波范围内的拉曼位移对红宝石的品种鉴定具有重要的意义。

表 1 红宝石的拉曼位移及振动模指派

[AlO ₆]基团	弯曲振动		伸缩振动	
	A _{1g}	E _g	A _{1g}	E _g
文献[6-7]	418	378 432 451	645	578 751
本研究	416	377 - 447	-	576 750

另外,聚焦于裂纹处所得的拉曼光谱(如图 1 中 a 所示)具有两个宽拉曼位移,峰值分别位于 1353cm^{-1} 和 3285cm^{-1} ,其中 1353cm^{-1} 的半高宽(FWHM)可达 500cm^{-1} ,这两个拉曼位移与红宝石中 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的振动无关,而与红宝石中外来物质或包裹体的存在有关;而图 1 中 b 所示,在 3285cm^{-1} 附近并未产生明显拉曼位移,同时 1353cm^{-1} 的强度也明显降低,并向短波偏移至 1347cm^{-1} 处。因此,很明显充填物主要集中在红宝石的裂隙中,在拉曼测试过程中尽可能的将入射光源聚焦于裂纹处。

峰值位于 1353cm^{-1} 附近、半高宽达 500cm^{-1} 的拉曼位移是由红宝石中玻璃态物质引起的,该拉曼位移在一些含铅玻璃的拉曼光谱图中出现,图 2 是仿红宝石的红色铅玻璃和红宝石 R_1 在 $800\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 波段内的拉曼光谱图,两者拉曼位移的峰值和半高宽都非常接近;而仿软玉的脱玻化玻璃和仿钻石的高铅玻璃等也具有相同的拉曼位移^[8]。因此,可以推测红宝石 R_1 的裂纹中可能充填了铅玻璃。

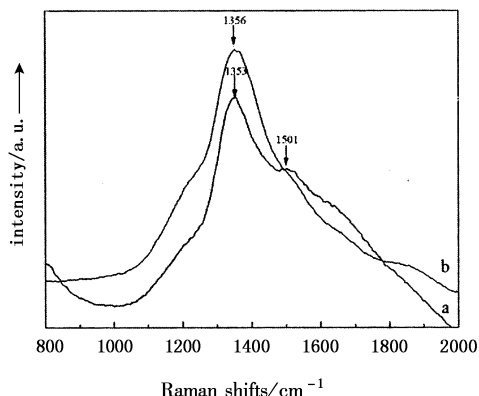


图2 红宝石 R_1 和铅玻璃的拉曼光谱
a - R_1 ; b - 铅玻璃

为了进一步证实红宝石 R_1 充填了含铅玻璃,对其进行了定量分析(XRF),分析结果如表2所示。红宝石 R_1 中存在着大量的 PbO 和 SiO_2 ,其中 PbO 含量高达 1.16%,而天然红宝石中铅的含量一般都低于仪器检测限^[9],因此,可以确定红宝石 R_1 经铅玻璃的充填,而 1353cm^{-1} 附近的拉曼位移则归属于铅玻璃充填物。铅玻璃用于充填红宝石裂纹的报导不少,但都基于常规的测试,其折射率较高,接近红宝石的折射率,用其充填可有效掩盖裂纹的存在,以提高红宝石的透明度。

表2 红宝石 R_1 的定量分析结果(XRF)

Analytes	Al_2O_3	SiO_2	PbO	Fe_2O_3	Cr_2O_3	K_2O
Result/%	93.82	4.40	1.16	0.44	0.16	0.02

测试单位:华东理工大学材料学院

图3是图1中a在 $2300 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 波段内的拉曼光谱的放大,图中除了在 3285cm^{-1} 附近存在一宽拉曼位移外,还存在两个弱而窄的拉曼位移,峰值分别位于 2331cm^{-1} 和 2874cm^{-1} 附近。在刚玉宝石的拉曼光谱中,未曾对类似的三个拉曼位移进行报道和分析,然而,这些拉曼位移在一些有机物充填处理的翡翠、祖母绿中出现^[4]。拉曼位移 3285cm^{-1} 应与羟基的伸缩振动(ν_{O-H})有关, 2874cm^{-1} 应与碳氢键的伸缩振动(ν_{C-H})有关,而 2331cm^{-1} 可能与 $[C \equiv C]$ 基团的伸缩振动有关^[8]。

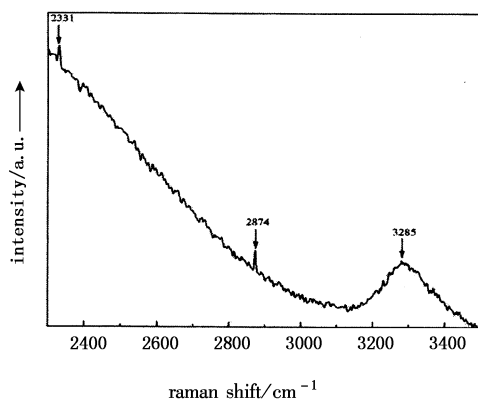


图3 红宝石 R_1 在 $2300 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 波段内的拉曼光谱

另外,对红宝石 R_1 进行了红外光谱的测试,其中 $3500 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 波段内的透射红外光谱如图4所示。红外光谱中存在两个弱吸收带,分别位于 2927cm^{-1} 和 2856cm^{-1} ,它们与有机物中碳氢键的伸缩振动(ν_{C-H})有关。根据红宝石 R_1 拉曼光谱在高频区产生的拉曼位移和红外光谱,可以确定该红宝石进行了有机物的充填,且这些充填物质富集于裂隙中。通过有机物的充填,可进一步掩盖红宝石中的裂隙,提高其透明度。

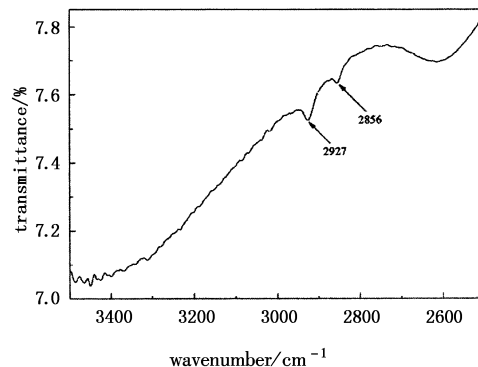


图4 充填处理红宝石 R_1 的红外光谱

4 结论

采用显微共焦拉曼光谱仪(785nm)、XRF 和红外光谱仪对有机-无机充填红宝石进行了测试和分析,确定了 1353cm^{-1} 附近 FWHM 达 500cm^{-1} 的拉曼位移是由红宝石裂隙中的无机充填物质-铅玻璃所引起;而高频区 2331cm^{-1} , 2874cm^{-1} 和 3285cm^{-1} 三个拉曼位移和 2927cm^{-1} 和 2856cm^{-1} 红外吸收带的存在,证实了红宝石裂隙中充填了有机物。红宝石经铅玻璃和有机物的充填,可有效掩盖裂纹的存在,提高红宝石的透明度,具有很高的欺骗性,应引起检测机构和消费者注意。

参考文献:

- [1] B J Bozlee, A K Misra. Remote Raman and fluorescence studies of mineral samples [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61 (10): 2342 - 2348.
- [2] M Mattarelli, S Caponi. Diagnostic techniques for photonic materials based on Raman and Brillouin spectroscopies [J]. Optoelectronics Letters, 2007, 3: 188 - 191.
- [3] 何谋春,朱选民,洪斌. 云南元江红宝石中包裹体的拉曼光谱特征[J]. 宝石与宝石学杂志, 2001, 3 (4): 25 - 27.
- [4] 范建良,郭守国,刘学良,等. 黄色钙铝榴石多晶质集合体的拉曼无损检测[J]. 激光与红外, 2007, 37 (8): 769 - 772.
- [5] 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.
- [6] M Kadlečková, J Breza, M Vesel. Raman spectra of synthetic sapphire [J]. Microelectronics Journal, 2003, 34: 95 - 97.
- [7] A H Sarikhani-frac. Raman spectroscopic study of Ni/ Al_2O_3 catalyst [J]. Spectrochim Acta Part A, 1999, 55 (6): 1421 - 1425.
- [8] P Vandenabeele, L Moens. Introducing students to Raman spectroscopy [J]. Anal. Bioanal Chem., 2006: 385: 209 - 211.
- [9] 范建良,刘学良,毛荐,等. 云南红宝石热处理中铁离子析出研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8 (4): 21 - 24.