

紫外—可见光纤光谱仪在无色宝石检测中的应用

艾苏洁¹, 王小清², 曹敏³, 汪紫烟¹, 王子豪¹

1. 湖北省地质实验测试中心, 武汉 430034

2. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所, 深圳 518020

3. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳培训部, 深圳 518020

摘要: 物质对不同波长的光会选择吸收, 紫外—可见光纤光谱仪利用这一特征来对物质进行定性分析, 通过紫外可见吸收光谱帮助判断物质的结构及化学组成。紫外可见吸收光谱作为需要检测的项目也列入现行国家标准 GB/T 16553-2017《珠宝玉石鉴定》, 成为实验室目前常见的检测手段之一。许多无色宝石品种外观差异较小, 肉眼很难区分, 但因成分、结构等差异, 呈现出不同的紫外可见吸收光谱特征。因此, 紫外—可见光纤光谱仪是检测鉴定工作不可或缺的设备之一, 具有无损、准确的特点。本文通过查阅文献, 以及对多种无色宝石样品测试, 综合论述了紫外可见吸收光谱在天然无色宝石检测中的应用, 如钻石、锆石、托帕石、水晶; 紫外可见吸收光谱在鉴别合成宝石、处理宝石方面的应用, 如合成钻石; 以及紫外可见吸收光谱在宝石研究方面的应用, 如钻石结构类型判断、结构特征分析等。同时本文得到了多种无色宝石的紫外吸收光谱特征, 丰富了光谱数据, 为检测鉴定提供参考。

关键词: 紫外—可见光纤光谱仪; 无色宝石; 检测鉴定

中图分类号: P575.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-1442(2021)03-0031-07

Application of UV-Vis Spectrometer in the Detection of Colorless Gemstones

AI Sujie¹, WANG Xiaoqing², CAO Min³, WANG Ziyan¹, WANG Zihao¹

1. Hubei Geological Research Laboratory, Wuhan 430034

2. Gem & Jewelry Institute of Shenzhen, National Gems & Jewelry Technology Administrative Center,
Ministry of Land and Resources, Shenzhen 518020

3. Gem & Jewelry Education, National Gems & Jewelry Technology Administrative Center,
Ministry of Land and Resources, Shenzhen 518020

收稿日期: 2020-12-17, 接受日期: 2020-04-19

作者简介: 艾苏洁 (1991-), 女, 硕士研究生, 宝石学专业, 主要从事珠宝玉石及贵金属相关研究工作, Email: 541503361@qq.com。

ABSTRACT: Different substances selectively absorb different wavelengths of light. UV-Vis spectrometer makes use of this feature to conduct qualitative analysis of substances, helping to analyze the structural and chemical compositions of substances. UV-Vis spectrum, which becomes one of the most common methods of detecting colorless gemstones in laboratory, was listed in National Standard GB/T 16553-2017 Identification of Jewelry and Jade. Some colorless gems with small differences in appearance are difficult to distinguish with naked eyes, especially in the detection of natural and synthetic diamonds. Different colorless gemstones show different factors of absorption in UV-Vis spectrum because of the varieties in compositions and structures. Therefore, UV-Vis spectrometer has become one of the indispensable equipments for detection and identification with nondestructive and accurate features. There are three main parts are comprehensively discussed by referring to literature and testing a variety of colorless gemstone samples. First of all, the application of UV-Vis absorption spectroscopy in the detection of natural colorless gemstones, such as diamond, zircon, topaz and crystal. Secondly, UV-Vis absorption spectrum provides information for identifying synthetic gems and treating gems, like synthetic diamond. Last but not least, the application of UV-Vis absorption spectroscopy in the study of gemstones, such as the determination of diamond structure type and analysis of structural characteristics. At the same time, UV-Vis spectrum of different colorless gemstones were obtained in this paper, which enriched spectral data and provided reference for detection and identification.

KEY WORDS: UV-Vis spectrometer; colorless gemstones; identification

前言

紫外—可见光纤光谱仪检测原理是利用物质对不同波长光的选择吸收特征来进行分析,判断物质的结构及化学组成。通过测量珠宝玉石对紫外可见波段范围单色辐射的吸收或反射波长、波长范围及强度,对样品进行定性或结构分析^[1]。

随着科学技术的发展,珠宝玉石品种逐渐丰富,处理合成手段不断更新,常规检测方法已经不能满足珠宝玉石检测的复杂要求。在 GB/T 16553-2017《珠宝玉石鉴定》中^[1],紫外可见吸收光谱被列为需要检测的项目之一,以确保检测结果的准确性和唯一性。紫外—可见光纤光谱仪也日渐成为珠宝检测机构必不可少的仪器设备,对于紫外—可见光纤光谱仪的操作使用也是每个检测人员必备的能力之一。我国的珠宝检测机构已进入现代测试技术时代。

1 紫外—可见光纤光谱仪在无色宝石检测中的意义

紫外—可见光纤光谱仪能够快速无损检测珠宝品种,是实验室目前常用的检测手段之一。紫外—可见光纤光谱仪具有简单便捷的特点:①对样品无损;②无需提前制样,可直接检测;③高效快速,通常40s左右可得到谱图结果。因无色宝石外观接近、

肉眼难以分辨,紫外—可见光纤光谱仪所提供的紫外可见吸收光谱,在无色宝石检测方面发挥了极大的优势。

2 紫外—可见光纤光谱仪在无色宝石检测中的应用

紫外—可见光纤光谱仪通过采集紫外可见吸收光谱,可用于检测天然无色宝石品种,还可提供鉴别合成宝石、处理宝石的信息,以及用于宝石研究方面等。

本文图谱信息采集均使用南京宝光生产的UV5000紫外—可见光纤光谱仪对样品进行测试。测试条件:波段范围210~1060nm,测试时间为120ms,平均次数30次,实验室标准温湿度条件,采用反射法测试。

2.1 辅助鉴定天然宝石

天然无色宝石在紫外—可见光区选择性吸收,因结构和成分差异导致吸收峰特征存在区别,这些吸收特征帮助鉴定样品种类。本文综合论述了相关研究结论,以无色钻石、锆石、水晶、托帕石四种天然宝石品种的紫外可见光谱为例,对比样品在紫外—可见光范围的吸收差异,分析所反映的结构和成分信息,获取鉴别特征,说明紫外—可见光纤光谱仪在辅助鉴定天然宝石方面的应用。

2.1.1 检测无色天然钻石

根据钻石中杂质元素氮和硼的含量及存在形式的差异,钻石分为 Ia、Ib、IIa、IIb 型,对应的紫外可见吸收光谱差异较大。自然界中大多无色钻石属于 Ia 型,因含有聚合氮,往往可见 N2、N3 色心导致的 395nm、415nm、478nm、403nm 处的吸收峰,经常伴随出现片晶氮导致的 300nm 左右的紫外区宽吸收带;Ib 型钻石的紫外可见吸收光谱从 550nm 至 400nm 吸收逐渐增强,无明显特征峰;IIa 型钻石的紫外可见吸收光谱仅可见 225nm 吸收;IIb 型钻石除可见 225nm 吸收外,从紫外到红外吸收逐渐增强^[2-6]。

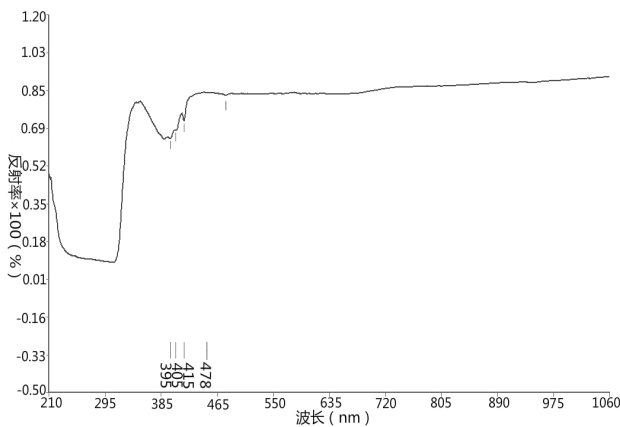


图1 天然无色钻石样品在 415nm 处出现特征吸收峰
Fig.1 The characteristic absorption peak of natural colorless diamond appears at 415nm
(测试单位:湖北省地质实验测试中心)

对一粒 0.50ct (颜色 H, 净度 VS1) 的天然无色钻石样品进行测试,样品在蓝紫区出现宽吸收带(图1),并在 415nm 处出现明显的特征吸收峰,同时出现 478nm、403nm、395nm 处的吸收峰,系由 N2、N3 色心导致,是天然无色钻石的典型紫外可见吸收光谱^[6];还伴随出现了紫外区的宽吸收带,反映出样品中片晶氮的存在^[7]。由此推断,该天然钻石样品为 Ia 型,同时存在多种由氮元素导致的色心。这与前人研究结论一致。

2.1.2 检测其他无色天然宝石

在天然无色宝石中,可见光波段基本能全部透过,无明显吸收,而在紫外区的吸收峰特征则不同。选取无色锆石、托帕石、水晶三种常见无色宝石来进行说明(图2)。

无色锆石在 270nm 中心附近有较强吸收带,330nm 处伴随有吸收峰,653nm、690nm 处有较强吸收峰,是锆石的诊断峰,是晶体结构对光进行选择吸收的结果^[8]。这与锆石呈现的“风琴状”吸收光谱特征一致,与锆石内部含有稀土元素有关。无色水晶在蓝紫区 220~400nm 有宽吸收带,480nm 附近有吸收带。无色托帕石在 250nm 中心附近有较强吸收带,484nm 处存在弱吸收峰。

紫外区的吸收特征体现了样品成分及结构的差异。锆石在紫外区的“风琴状”诊断峰是其指示特征。无色水晶和托帕石在可见光区吸收特征类似,但无色水晶在蓝紫区 220~400nm 存在宽吸收带,无色托帕石 250nm 中心附近有窄吸收带。根据紫外可见吸收光谱特征,综合无色宝石的宝石学特征及其他信息,综合判断区分。

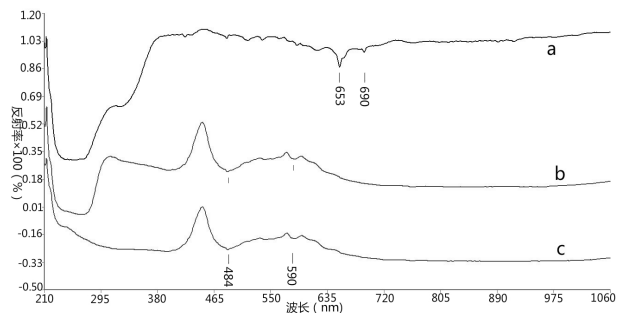


图2 锆石、托帕石、水晶样品的紫外可见光谱特征
Fig.2 UV-VIS spectrum of colorless natural gems-Zircon、Topaz、Crystal
a-锆石; b-托帕石; c-水晶
(测试单位:湖北省地质实验测试中心)

2.2 辅助鉴别人工宝石

人工宝石通常具有与天然宝石相同的外观和宝石学特征,需要借助仪器来进行鉴别,特别是在检测合成钻石方面。本文选取了两家厂商生产的 CVD

合成钻石进行检测, 试图分析不同厂家生产的 CVD 合成钻石的紫外可见吸收光谱是否存在差异, 对检测结论有无影响。同时, 对人造钷铝榴石、合成立方氧化锆、合成蓝宝石、合成碳硅石、玻璃这 5 种人工宝石也进行了紫外可见吸收光谱特征分析。

2.2.1 检测无色合成钻石

合成钻石的类型包括高温高压法 (HPHT) 合成钻石和化学气相沉积法 (CVD) 合成钻石, 目前市场上大多合成钻石为无色或近无色^[9, 10]。HPHT 合成钻石的类型主要为 I b 型、I aA 型、II a 型、II b 型, CVD 合成钻石类型主要为 II a 型、I b 型, HPHT 合成钻石多具有铁或铁镍合金金属触媒的典型包裹体^[11]。

前人研究发现, HPHT 合成钻石在紫外可见吸收光谱中存在 270nm 的吸收峰, 是区别于天然钻石的显著特征, 色级越低吸收峰越明显^[12], 350nm 处可见弱的吸收宽峰^[13]。CVD 合成钻石的紫外可见吸收光谱无 415nm、452nm 和 478nm 的氮吸收峰^[14], 在 250~1000nm 范围内整体比较平坦, 会产生 270nm 左右的吸收峰, 根据颜色深浅, 从 500nm 到短波区吸收强度不同^[15]。常见以 365nm 为中心的宽吸收峰, 以及 360nm 和 515nm 的吸收台阶, 这三处的吸收台阶是 CVD 合成钻石的特征, 且吸收特征出现微小差异, 说明 CVD 合成钻石的方法趋向多元化^[12, 16]。带褐色调和粉色调的 CVD 合成钻石在 520nm 处有吸收峰^[15]。在液氮条件下, 还可能观察到硅导致的 737nm 吸收峰, 与氮相关的 636nm、595nm 处吸收峰, 与镍相关的 523nm 处吸收峰^[17]。陈晶晶等人^[18]发现一粒天然 II a 型钻石的紫外可见吸收光谱具有 270nm 处的特征吸收, 是天然钻石中极少的特殊情况。在日常检测鉴定时还需要根据其他特征来综合分析。

实验选取了 4 粒无色 CVD 合成钻石 (N1、N2、Z1、Z2), 大小为 0.30ct 左右, 颜色近 F-G 色, 净度近 VS, 来自两个国内生产厂家。N1、N2 为宁波某

工厂生产的 CVD 合成钻石, Z1、Z2 为郑州某工厂生产的 CVD 合成钻石。对样品的紫外可见吸收光谱特征进行了分析。样品的紫外可见吸收光谱中 (图 3), 415nm、478nm 缺失, 存在以 230nm 和 270nm 为中心的窄吸收峰, 是合成钻石孤氮相关的紫外区吸收特征, 一般属于 I b 型, 常见于在梯度温度条件下生长的合成钻石^[10]。样品都存在由 [N-V]⁰ 缺陷引起的 575nm、595nm 附近吸收峰^[16]。同时, 样品均伴随出现了 620nm、651nm、710nm、762nm 左右的吸收峰, 在前人研究中均未见报道, 成因有待进一步研究。在天然钻石中这些吸收峰不可见, 是样品有待鉴别的信号, 继续结合其他仪器的鉴定特征进行综合判断。

同时, 实验结果显示 (图 3), 不同厂家 CVD 合成钻石的紫外可见吸收光谱特征几乎一致。其中, Z-1 样品的光谱特征中出现 737nm 吸收峰, 为 GR1 中心电子振动的晶体缺陷导致^[17], 是与硅元素有关的吸收峰 ([Si-V])^[16], 也是 CVD 合成钻石不同于天然钻石的典型特征。但其他样品中均未出现 737nm 吸收峰, 可能是合成方法的调整让样品中硅含量过低。因此, 紫外可见吸收光谱特征无明显差异, 对检测鉴定没有影响。

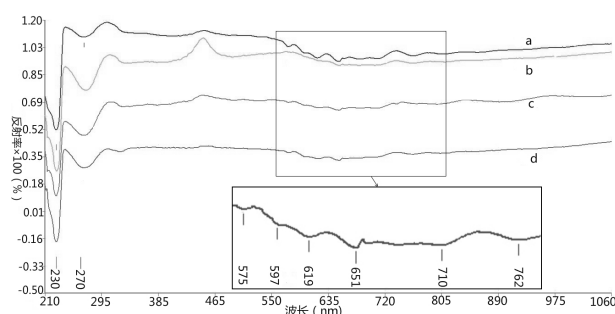


图 3 CVD 合成钻石样品的紫外可见吸收光谱吸收特征
Fig.3 UV-Vis spectrum of colorless CVD synthetic diamond
a-N1; b-N2; c-Z1; d-Z2
(测试单位: 湖北省地质实验测试中心)

2.2.2 检测其他无色人工宝石

除了合成钻石外, 还有多种无色人工宝石材料具有与钻石类似的外观。本文选取了人造钷铝

榴石、合成立方氧化锆、合成蓝宝石、合成碳硅石、玻璃这 5 种人工宝石各一粒,样品均无色,标准圆刻面型,重量在 0.50ct 左右。在紫外可见吸收光谱特征中(图 4),这些人工合成宝石样品在可见光区几乎无明显吸收,因此整体呈无色。在紫外光区,因成分和结构的不同,谱图特征稍有差异。样品在 450nm 中心附近都呈现弱的吸收拐点。人造钇铝榴石在 230nm 中心附近有较强吸收峰,在 340nm 中心附近可见较弱吸收峰;合成无色蓝宝石在 220nm 中心附近有较窄吸收峰,在 340nm 中心附近可见较弱吸收峰;玻璃在 220~300nm 出现宽吸收带;合成碳硅石在蓝紫区 220~380nm 出现宽吸收带,反应了 SiC 结构能量稳定在紫外区范围内,可见光无法被激发^[19],同时材料较为纯净,没有杂质元素产生的吸收峰^[20];合成立方氧化锆在紫外区有宽吸收带,在 569nm、589nm、736nm、748nm、809nm 处均存在弱吸收峰,与材料合成过程中添加的元素有关。

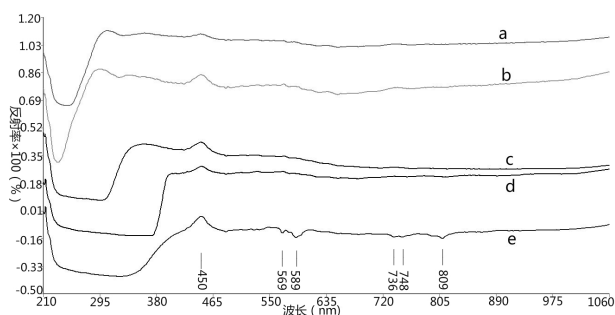


图 4 无色人工宝石样品的紫外可见吸收光谱特征

Fig.4 UV-Vis spectrum of artificial products

a- 人造钇铝榴石; b- 合成无色蓝宝石; c- 玻璃;

d- 合成碳硅石; e- 合成立方氧化锆

(测试单位:湖北省地质实验测试中心)

这些人工宝石的合成技术相对成熟^[19-22],谱图特征也说明其结构稳定、杂质较少。对比研究发现,样品在紫外光波段均存在一个吸收带,但吸收范围及程度稍有差异。紫外可见吸收光谱在 450nm 中心附近都出现吸收拐点,因材料成分和结构不同,在可见

光区出现不同的吸收峰特征。但材料为无色,可见光区吸收峰的吸收强度弱,提供的信息较为有限。

2.3 辅助鉴定经处理的无色宝石

人工处理手段常用于改善宝石的颜色、净度等外观特征及耐久性,作为常规检测手段的补充,紫外可见吸收光谱可以为判断无色宝石是否经过人工处理提供重要依据。下面以无色钻石为例进行说明。

高温高压处理是用于钻石的常见处理方式之一^[23]。高温高压所处理的天然钻石的类型 99% 为 II a 型,处理后通常为无色或近无色^[24, 25]。前人研究表明,高温高压处理的 II a 型钻石会产生由孤氮导致的 325nm 吸收峰或宽带,还伴随弱的 590~594nm 的吸收峰^[23],可能出现与孤 N 相关的 270nm 处吸收^[26, 27]。CVD 合成钻石也会通过高温高压处理达到改进颜色的目的^[28]。经高温高压处理的 CVD 合成钻石,与孤氮相关的 270nm 吸收峰仍然存在,在 365nm、520nm 处的两个峰消失或减弱^[15, 24, 29]。

3 结论

(1) 紫外—可见光纤光谱仪可用于鉴别钻石等天然无色宝石。大多钻石具有 415nm、478nm、403nm、395nm、300nm 典型吸收峰,少量钻石会出现不同吸收特征,由钻石类型所决定。水晶、托帕石、锆石这些天然无色宝石材料,在可见光范围均透过,在紫外区均有相应特征吸收峰。

(2) HPHT 合成钻石在紫外可见光谱中存在 270nm 的吸收峰,色级越低吸收峰越明显,伴随 350nm 处弱吸收带。CVD 合成钻石在 270nm、230nm 均出现典型吸收特征,伴随出现多处吸收台阶及弱吸收峰。本次实验中,CVD 钻石样品均出现了 620nm、651nm、710nm、762nm 左右的吸收峰,前人研究中未提及,成因有待进一步研究。不同厂家生产的 CVD 合成钻石在紫外可见吸收光谱特征上没有明显差异。

(3) 合成碳硅石、合成立方氧化锆、人造钷铝榴石、合成无色蓝宝石、玻璃这些人工材料在 450nm 中心附近都出现吸收拐点, 在 400~700nm 出现不同的吸收特征, 但吸收强度很弱, 提供的信息有限。

(4) 紫外—可见光纤光谱仪为分析无色宝石是否经过人工处理提供重要补充信息。高温高压处理 II a 型钻石会导致新的系列吸收峰; 经高温高压处理的 CVD 合成钻石, 270nm 处吸收峰仍然存在, 365nm、520nm 处的两个峰消失或减弱。

参考文献 / REFERENCE

- [1] 全国珠宝玉石标准化技术委员会. 珠宝玉石鉴定 GB/T16553-2017[S]. 中国标准出版社, 2017-10-14.
- [2] 张蓓丽, 王曼君. 系统宝石学 [M]. 北京: 地质出版社, 2006: 120-139
- [3] 宋中华, 魏华, 田晶. 钻石辨假 [M]. 北京: 文化发展出版社, 2017: 22-32
- [4] 严俊, 邵惠萍, 黄雪冰, 等. 有无 N3 的无色与近无色天然钻石的荧光与光谱特征研究 [J]. 中国测试, 2017, 43(09): 53-58.
- [5] Wang W Y. Very large irradiated yellow diamond[J]. *Gems & Gemology*, 2014, 50 (4): 295.
- [6] 肖瑞红. 钻石颜色分级的量化研究 [D]. 河北地质大学, 2018.
- [7] 宋光均, 吴剑峰, 蹇华丽, 等. 基于紫外—可见反射光谱的珠宝玉石快速检测技术 [C] // 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心. 2013 中国珠宝首饰学术交流会论文集. 2013: 274-277.
- [8] 刘晋华. 山东昌乐锆石的呈色机理及放射性研究 [D]. 中国地质大学 (北京), 2012.
- [9] Wang W, Moses T, Linares R C, et al. Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition (CVD) method[J]. *Gems & Gemology*, 2003, 39(4): 268-283.
- [10] 吴旭旭, 陆太进, 张健, 等. 宁波晶钻公司 CVD 合成钻石的宝石学特征及其与国外 II a 公司的对比研究 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2019, 21(06): 15-23.
- [11] 刘冬蕊. 合成钻石的现状与鉴定特征 [J]. 中国宝玉石, 2020, 8(02): 18-21.
- [12] 宋中华, 陆太进, 苏隽, 等. 无色—近无色高温高压合成钻石的谱图特征及其鉴别方法 [J]. 岩矿测试, 2016, 35(05): 496-504.
- [13] 宋中华, 陆太进, 柯捷, 等. 国产大颗粒宝石级无色高压高温合成钻石的鉴定特征 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2016, 18(03): 1-8.
- [14] Sally E M. CVD synthetic diamond with unusual Diamond View image[J]. *Gems & Gemology*, 2014, 50 (1): 67-68.
- [15] 宋中华, 沈美冬, 陆太进. 化学气相沉积法 (CVD) 合成钻石光谱特征 [C] // 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心. 2013 中国珠宝首饰学术交流会论文集. 2013: 14-18.
- [16] 范澄兴. CVD 合成钻石的宝石学特征鉴定和应用前景 [D]. 中国地质大学 (北京), 2013.
- [17] 吴旭旭. 国产无色化学气相沉积法 (CVD) 成钻石及再生钻石的宝石学性质研究 [D]. 中国地质大学 (北京), 2019.
- [18] 陈晶晶, 罗跃平. 紫外—可见光谱具 270nm 吸收的天然 II a 型无色钻石的鉴定特征 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2020, 22(05): 44-48.
- [19] 蒋文一. 合成碳硅石的生长工艺和宝石学特征研究 [D]. 中国地质大学 (北京), 2012.
- [20] 沈才卿. 中国人工宝石的发展及现状 [C] // 国土

资源部珠宝玉石首饰管理中心 . 2011 中国珠宝首饰学术交流会议论文集 . 2011: 157-166.

[21] 沈才卿 . 中国人工宝石近十年最新成果 [C] // 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心 . 2019 中国珠宝首饰学术交流会议论文集 . 2019: 491-495.

[22] 张志祥, 斯琴高娃, 翁根花, 等 . 浅谈人工宝石 [J]. 西部资源 . 2013, 4(05): 179-181.

[23] 苑执中, 彭明生, 蒙宇飞 . 高温高压处理钻石的谱学研究 [J]. 矿物学报, 2002, 22(4): 379-382.

[24] 李桂林, 陈美华, 颜慰萱, 等 . 高温高压处理钻石的谱学特征综述 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2008, 9(01): 12-15.

[25] Thomas M M, James E S, Shane F M, et al. Observations on GE-processed diamonds:a photographic record[J]. Gems & Gemology, 1999, 35(2): 14-22.

[26] Fisher D, Spits R A. Spectroscopic evidence of GE Pol HPHT-treated natural type IIa diamonds[J]. Gems & Gemology, 2000, 36(1): 42-49.

[27] Smith C P, Bosshart G, Ponahlo J, et al. GE POL diamonds: before and after[J]. Gems & Gemology, 2000, 36(3): 192-215.

[28] 宋中华, 兰延, 沈美冬, 等 . NGTC 实验室发现未揭示的 CVD 合成钻石鉴定特征研究 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2012, 14(04): 23-27.

[29] Philip M M, Simon C L, Andy J T, et al. Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition(CVD)[J]. Gems & Gemology, 2004, 40(1): 2-25.



(上接第 17 页)

[9] 杨玉璋, 张居中, 左健, 等 . “钟离君柏”墓出土彩绘陶器颜料的光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(04): 1130-1133.

[10] 张丽倩, 刘养杰 . 朱砂的矿物学鉴定及成分对比 [J]. 中成药, 2021, 43(02): 551-553.

[11] 王轶, 常娜, 刘亚非, 等 . 应用 X 射线衍射—激光拉曼光谱—电子探针等分析测试技术研究旬阳朱砂玉的矿物学特征 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(06): 802-807.

[12] 全国珠宝玉石标准化技术委员会 . 珠宝玉石名称: GB/T 16552-2017[S]. 中国标准出版社, 2017-10-14.