

手持式红外光谱仪在绿松石饰品无损检测分析中的应用

应用简报

材料检测与研究

作者

张晓丹, 宋娟娥

安捷伦科技(中国)有限公司



摘要

绿松石是一类优质玉材，在宝石交易市场上广受青睐。与此同时，优质绿松石供不应求，市场上改质品和仿品泛滥，对绿松石产品进行真伪鉴别和优劣检测的需求不断增长。本文采用配备衰减全反射 (ATR) 探头附件的 Agilent Cary 4300 手持式红外光谱仪成功实现对绿松石样品的现场无损检测，实验证明该系统简便、快速、无损样品且结果直观可靠，非常适合对绿松石等珠宝玉石类样品进行真伪鉴别和定性分析。



Agilent Technologies

前言

绿松石 (Turquoise) 是一种含水的铜铝磷酸盐矿物，一般由水流沉淀生成。其颜色从蓝、绿色到浅绿、浅黄色，硬度则因成矿条件不同而存在较大差异。绿松石是一类优质玉材，自古以来即被世界各地的人们视作宝石。近年来，随着人们对绿松石喜爱程度的增加，绿松石在宝石交易市场上变得非常紧俏，优质绿松石更是一石难求。在此背景下，市场上出现了大量的绿松石优化处理产品，甚至是仿品，令普通消费者难辨真假优劣。

目前，市场上绿松石仿品主要有两种：改质绿松石和合成绿松石。其中，改质绿松石是为了美化一些品质较差的天然绿松石的外表和色泽，通过注蜡、注塑或者柴可利 (Zachery) 法来提高绿松石的质地和色泽；而合成绿松石完全是由人工合成的，其化学成分与天然绿松石截然不同，仅外观与绿松石相近而已，是不折不扣的“冒牌货”。合成绿松石通常包括吉尔森法合成绿松石、染色的羟硅硼钙石、玻璃以及矿物粉末混合物等，其中矿物粉末混合物是把特定的矿物粉末混合、染色并用塑料或环氧树脂粘结成型为所谓的“绿松石”。

鉴定绿松石的真假及品质的方法有很多，大致分为经验判断法和仪器分析法两类。仪器分析法包括 X 射线荧光法 (XRF)、X 射线衍射法 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 等，其相比于经验判断法无疑更加准确可靠。但是诸如 XRF、XRD 和传统 FTIR 等方法难以做到无损分析，这对于可能很宝贵的绿松石样品而言往往是不可接受的，因此这些方法在绿松石鉴定领域的应用受到较大限制。

在过去十年里，安捷伦科技公司一直致力于发展和应用 FTIR，并将其作为一种先进技术应用于材料检测与研究领域。现在，安捷伦已经研发出了新一代红外光谱仪 — Agilent Cary 4300 手持式 FTIR，使用户无需将样品带到实验室，即可随时随地完成对样品的快速原位无损分析。与传统红外光谱仪相比，Cary 4300 手持式 FTIR 操作简单、分析速度快（仅需数秒即可完成谱图采集）且能够真正实现对珍贵样品的无损检测，在珠宝玉石等珍贵材料的鉴定方面具有广阔的应用前景。

本文采用配备衰减全反射 (ATR) 探头附件的 Cary 4300 手持式 FTIR 对市售绿松石样品进行了分析，将采集到的样品 ATR 谱图与绿松石标准谱图进行比对以鉴别绿松石样品的真伪，并通过谱图解析对仿造绿松石样品的成分进行鉴定。

实验部分

仪器

Cary 4300 手持式 FTIR 光谱仪采用人体工程学设计（如图 1 所示），由电池供电，重量为 2.2 kg。该系统采用安捷伦专利的干涉仪设计以及经特殊处理的电子元件，能够满足苛刻的户外应用要求，环境温度和湿度的变化均不会影响系统的光路。系统可根据用户原位无损分析的需求，灵活配置可更换的采样探头附件，包括 ATR 探头、漫反射探头、镜面反射探头以及掠角反射探头，如图 2 所示。



图 1. 采用人体工程学设计的 Cary 4300 手持式 FTIR



图 2. Cary 4300 手持式 FTIR 可灵活更换的采样探头

其中，ATR 探头可用于测试液体、固体以及粉末类的样品，本文即采用该采样探头对绿松石样品进行测试分析。镜面反射和掠角反射探头适用于测试表面光滑的样品，二者的区别在于镜面反射的入射光角度为 45° ，而掠角反射的入射光角度为 82° 。入射角度增大使得测试样品时的入射深度增大，因此掠角反射探头更适合测试一些表面光滑的超薄镀层样品。漫反射探头适用范围最广，尤其可用于测试凹凸不平的表面。四种采样探头内的光路示意图如图 3 所示。

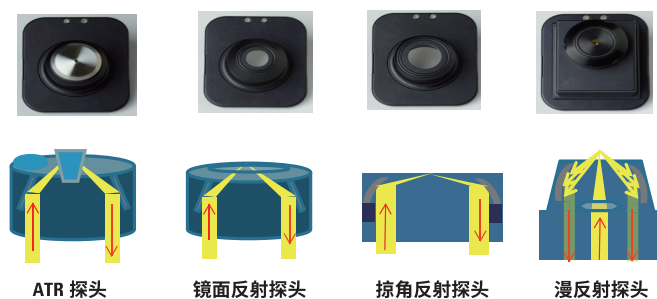


图 3. 四种采样探头的光路示意图

Cary 4300 手持式 FTIR 光谱仪由掌上电脑 (PDA) 控制，也可通过电脑 (PC) 控制，使用的软件为安捷伦开发的用于移动红外系统的可视化 MicroLab 操作软件。MicroLab 软件在操作界面具备向导式功能，可引导用户一步步完成测样过程，如图 4 所示。用户无需进行专业培训、无需具备化学专业背景，也可轻松掌握软件操作。同时，该软件具备定性和定量分析功能，用户仅需在 PC 上建立定性谱库或定量方法，并将其导入 PDA，即可在现场完成对样品的定性或定量分析。

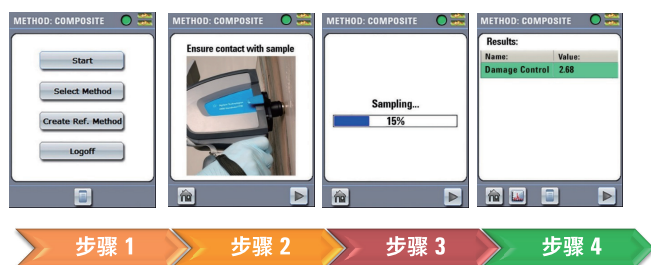


图 4. MicroLab 软件可引导用户完成整个分析过程

样品

本文选取市售绿松石散珠 (样品 1) 和绿松石手链 (样品 2) 作为代表性样品进行分析，样品照片见图 5。



图 5. 绿松石样品 (左图: 样品 1, 右图: 样品 2)

分析方法

样品不经任何前处理，直接采用配备 ATR 探头的 Cary 4300 手持式 FTIR 对样品进行分析。仪器主要操作参数为：波长范围 $4000-650\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率 8 cm^{-1} ，扫描次数 16 次，测试时间 15 s。据此参数在 MicroLab 软件中完成方法设置，并将绿松石标准谱图 (见图 6) 导入定性分析方法中，然后开始采集样品谱图。采样完成后，MicroLab 软件自动对采集到的样品谱图与谱库中的绿松石标准谱图进行比对，分析人员可根据比对结果鉴别绿松石样品的真伪，并通过谱图解析对仿造绿松石样品的成分进行鉴定。

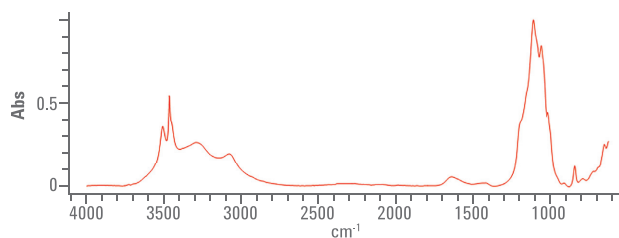


图 6. 绿松石标准红外谱图

结果与讨论

样品 1 绿松石散珠

根据实验部分所述分析方法采集样品 1 绿松石散珠的红外谱图，并与绿松石标准谱图进行对比，比对结果如图 7 所示。由该图可以看出，样品 1 的谱图与绿松石标准谱图存在差异，但主成分基本相同，表明该样品属于绿松石。通过对样品 1 的谱图进一步解析发现， 2800 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处出现甲基/亚甲基的伸缩振动峰，说明样品中包含有机成分； 1450 cm^{-1} 、 1550 cm^{-1} 和 1750 cm^{-1} 附近出现塑料的强吸收峰。因此，可以推断该样品并非天然绿松石，而是经过注塑改质处理。

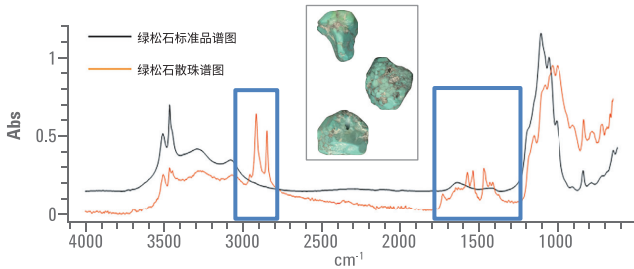


图 7. 绿松石散珠样品与绿松石标准谱图对比结果

样品 2 绿松石手链

分别对样品 2 的蓝色、棕色以及黄绿色部位的串珠（如图 5 所示的样品 2 中红色圆圈所标示）进行谱图采集，结果如图 8 所示。从图中可以看出，蓝色串珠与黄绿色串珠组分相同，它们与棕色串珠的组分不同。因此，分别将蓝色和棕色串珠的谱图与绿松石标准谱图进行比对解析。

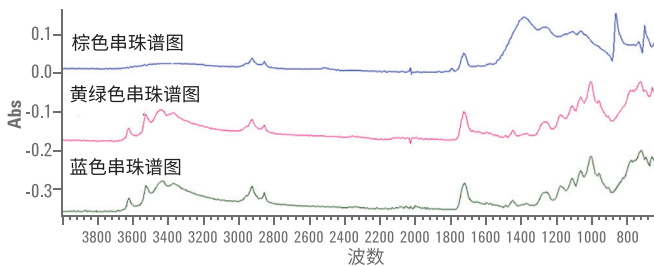


图 8. 样品 2 中不同颜色串珠的红外谱图

图 9 为样品 2 中蓝色串珠的红外谱图与绿松石标准谱图的对比结果，从图中明显看出，两者并不匹配。进一步的谱图解析发现，蓝色串珠的红外谱图与树脂的谱图基本吻合，如图 10 所示。由此表明蓝色串珠与黄绿色串珠的主成分为树脂。

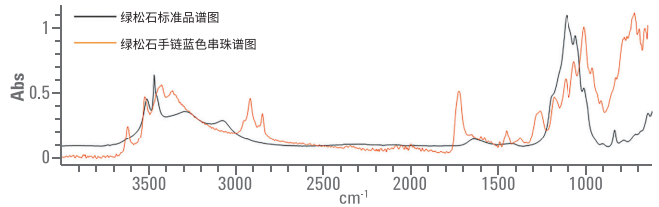


图 9. 样品 2 中蓝色串珠的红外谱图与绿松石标准谱图的对比结果

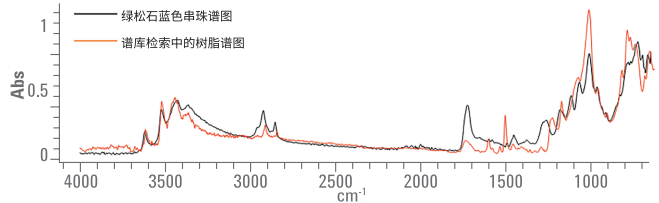


图 10. 样品 2 中蓝色串珠的红外谱图与树脂标准谱图的对比结果

图 11 为样品 2 中棕色串珠的红外谱图与绿松石标准谱图的对比结果，从图中明显看出，两者同样不相符。进一步的谱图解析发现，棕色串珠的红外谱图与密封胶的谱图基本吻合，如图 12 所示。

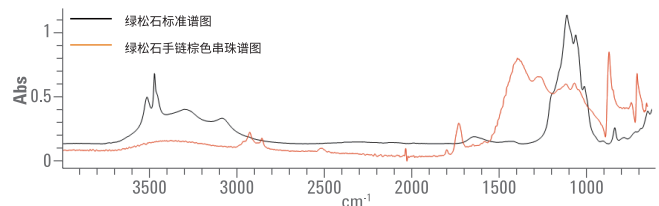


图 11. 样品 2 中棕色串珠的红外谱图与绿松石标准谱图的对比结果

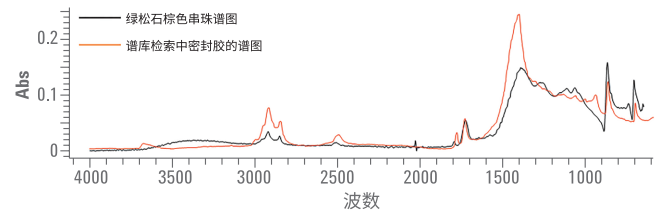


图 12. 样品 2 中棕色串珠的红外谱图与密封胶标准谱图的对比结果

综合上述谱图解析结果，可以推断样品 2 为矿物粉未经混合、染色并用塑料和环氧树脂粘结制得的仿造品，并非真正的绿松石产品。

结论

对绿松石等宝石的真伪鉴别及仿造品检测对于全球珠宝行业具有重要意义。本文采用配备 ATR 采样探头的 Agilent Cary 4300 手持式 FTIR 光谱仪对绿松石样品进行分析，展示了其在材料鉴别方面的强大能力。采用该系统进行分析时，无需对样品进行任何前处理，只需数十秒即可完成原位无损检测，仪器操作简便，结果直观可靠。该 FTIR 系统提供四种方便更换的采样探头，用户可根据样品需求灵活选择最合适的探头，并且配备的 MicroLab 可视化软件可为用户提供建库功能，方便用户进行真伪鉴别。总之，Cary 4300 手持式 FTIR 光谱仪是对珠宝玉石类珍贵样品进行现场无损检测的理想选择。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017

2017年3月15日，中国印刷

5991-7940CHCN



Agilent Technologies