

岛津红外拉曼一体式显微镜深度 Mapping 扫描鉴别翡翠种类

RAMAN-017

摘要：岛津红外拉曼一体式显微镜是一款在红外显微镜内部加入拉曼组件的全新显微镜。拉曼组件可以对样品进行横向平面扫描 Mapping 及沿着线轴方向进行深度方向扫描，得到样品深度方向的 Mapping 谱图，本文使用红外拉曼一体式显微镜对翡翠样品进行拉曼深度测试，得到深度 Mapping 谱图，对翡翠种类鉴别提供有力证据。

关键词：红外拉曼一体式显微镜 拉曼 线轴 深度 Mapping 翡翠

技术特点：

- ❖ 显微拉曼技术可以依序对样品进行线轴方向及深度方向测试。
- ❖ 不同深度三维拉曼光谱，直观反应出样品不同位置及深度的信息差异。

玉石珠宝作为大众喜爱的饰品，具有很高的经济价值，特别是被誉为“玉石之冠”的翡翠更是以其质地细腻、温润翠绿得到人们的青睐。但是人为优化的手段多样，如漂洗、覆膜、充填染色等均可改善翡翠的颜色和质地，这些处理后的翡翠（B货，C货）冒充天然翡翠（A货）出售，骗取消费者。

一般来说，不同化合物具有不同的拉曼光谱，拉曼位移的大小、强度及峰形可以确定物质的化学键和基团。经过人为处理的宝石，一般会混有有机物质，

产生拉曼信号。拉曼光谱，在快速测试的同时对样品无接触、无损伤并且无需特殊制样，在宝石鉴别中，具有很高的应用价值。对翡翠进行原位拉曼光谱测试，可以从分子级别对翡翠样品进行鉴定。

本文使用红外拉曼一体式显微镜对翡翠样品进行拉曼线轴及深度方向测试，得到翡翠特征峰位的强度分布图，直观反应出翡翠进行优化处理的位置及分布，深度三维拉曼光谱可为鉴别不同类别翡翠提供更全面的依据。

■ 实验部分

1.1 测试仪器

红外拉曼一体式显微镜 AIRsight



图1 红外拉曼一体式显微镜 AIRsight

1.2 测试条件

表 1 测试条件

拉曼测试条件			
测试范围	3500~200 cm^{-1}	激光波长	785 nm
扫描次数	20	曝光时间	1 sec
光漂白时间	10 sec	物镜	50 倍
ND 过滤器	12%	检测器	CCD
深度宽 (线轴)	50 μm	深度间隔 (深度)	25 μm

1.3 测试样品 (普通市售样品)



图 2 B+C 翡翠样品 1



图 3 B+C 翡翠样品 2

■ 结果与讨论

2.1 天然翡翠的拉曼光谱及激光波长的选择

2.1.1 天然翡翠的拉曼光谱

翡翠的主要成分是 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, 属矿物硬玉, 晶体结构属于单斜晶系, 其拉曼前四强特征峰有: 1040 cm^{-1} , 989 cm^{-1} 为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 基团的 Si-O 对称振动, 699 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的对称弯曲振动, 374 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的不对称振动。可以通过样品的拉曼光谱有无同时出现此 4 峰来判断材质是否为翡翠, 通过 $1200 \text{ cm}^{-1} \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 区域有无明显的峰值出现, 来判断样品中是否有经过环氧树脂或有机染料等处理, 若该波段无拉曼峰, 属于天然宝石。

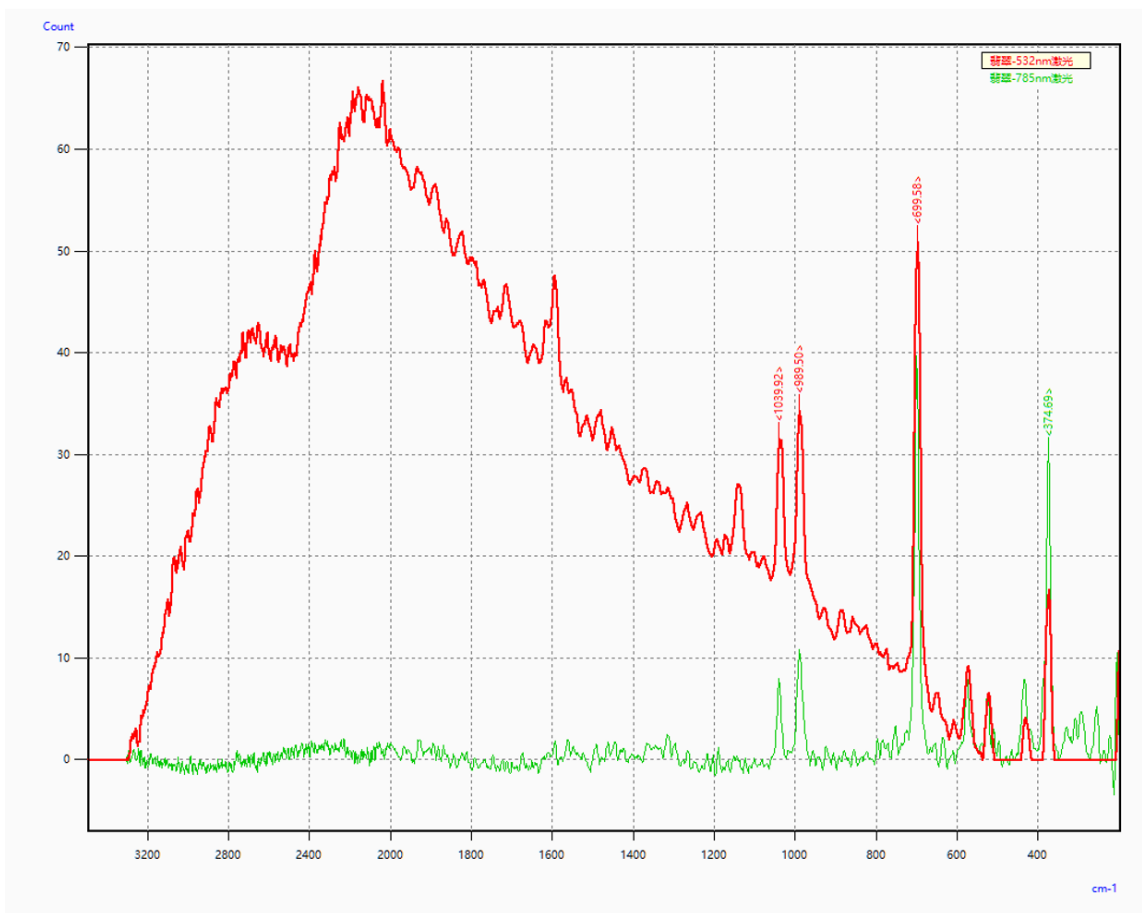


图 4 不同激发光源（红色 532 nm、绿色 785 nm）测试天然翡翠的拉曼光谱

拉曼峰位置与分子结构有关，不同的激光光源波长会引起拉曼信号强度及信噪比差异，甚至带来较大的荧光干扰，激光光源引起的荧光干扰一般有宽且强的谱峰，可能会掩盖样品的拉曼信号。图 2 中使用不同波长激光光源测试同一样品位置，532 nm 光源所得的谱图在高波数处有明显的荧光干扰，故后续实验中均使用 785 nm 激光波长。

2.2 B+C 翡翠线轴方向的拉曼光谱

2.2.1 优化处理的翡翠

翡翠优化包括：过蜡、漂白、注胶和染色。根据翡翠的处理程度和手段将翡翠区分为不同等级。A 货翡翠，指除了切割打磨抛光外，未经过任何人工改善处理的天然翡翠；B 货翡翠，指经过酸溶液浸泡除杂质和充填处理，以提高翡翠净度透明度和绿色艳度的翡翠，即颜色为真，透明度为假；C 货翡翠，指强酸清洗后染色的翡翠，即颜色为假。B+C 货翡翠，指用酸浸泡后，先染色再充填环氧树脂或在环氧树脂中加颜色后再充填的天然翡翠，是目前以假乱真较多的翡翠类型。

使用红外显微拉曼光谱仪测试了 B+C 翡翠样品 1 的线轴方向（同一平面）不同位置，拉曼光谱可以看到，在着色较绿的部分，翡翠样品的特征峰有明显的展宽，表明翡翠中 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 晶体，结晶程度遭到一定的破坏； $1200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 基线明显的抬高，是样品荧光所致， 1600 cm^{-1} 处的拉曼峰，说明填充有机物。

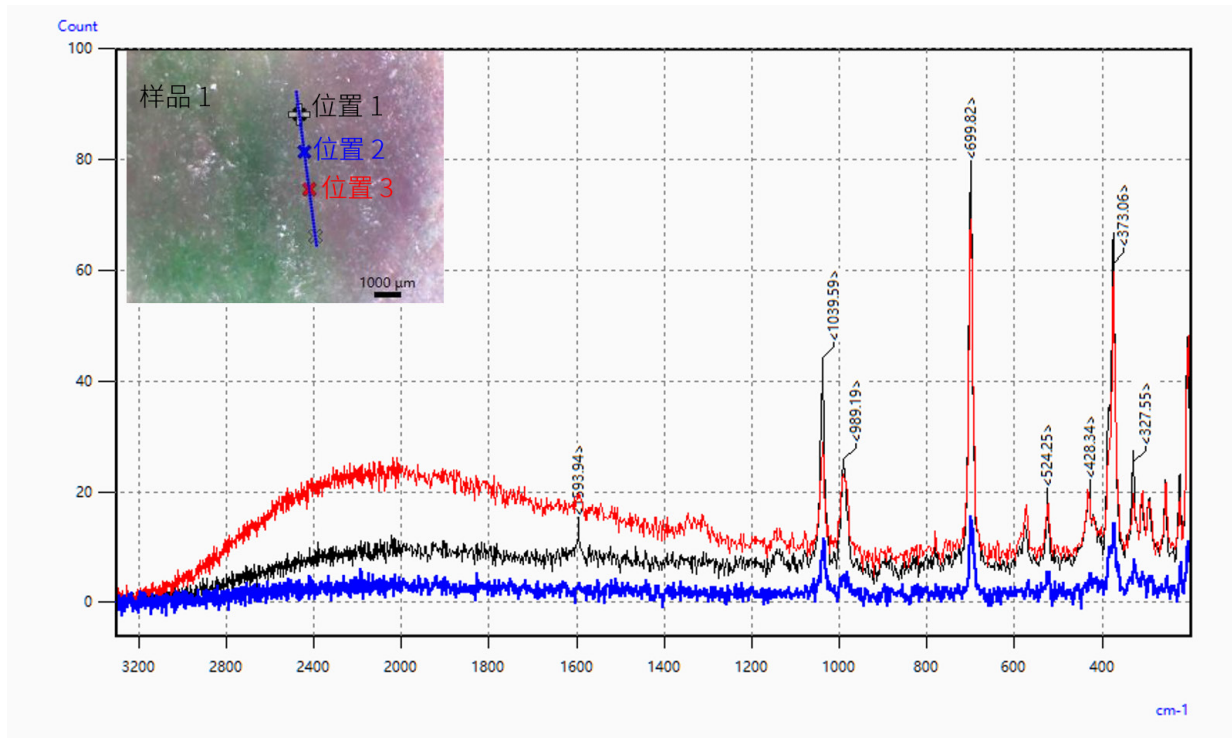


图 5 B+C 翡翠样品 1 线轴不同位置（表面）的拉曼光谱

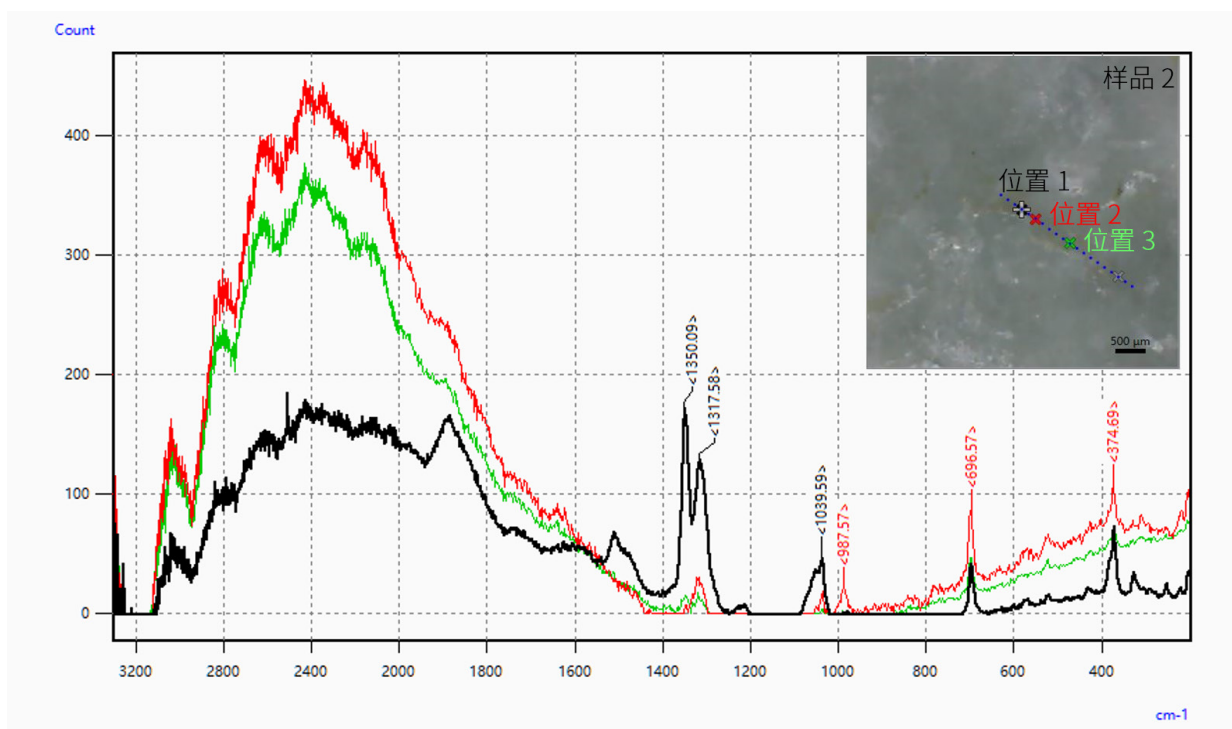


图 6 B+C 翡翠样品 2 线轴不同位置（表面）的拉曼光谱

2.3 B+C 翡翠拉曼深度 Mapping 光谱扫描

在深度方向及线轴方向以等间隔设置测定点，按照指定的路径依序进行测定，获得了样品强度分布的三维光谱数据。

使用 699 cm^{-1} 处对样品 1 做强度分布图，可以得到图 5 强度分布图。图 3 中黑色、蓝色、红色谱图对应于实际样品及分布图（图 5）中的相应颜色标记处的拉曼光谱。强度分布图中，蓝色表示峰强度弱，红色表示峰强度高。

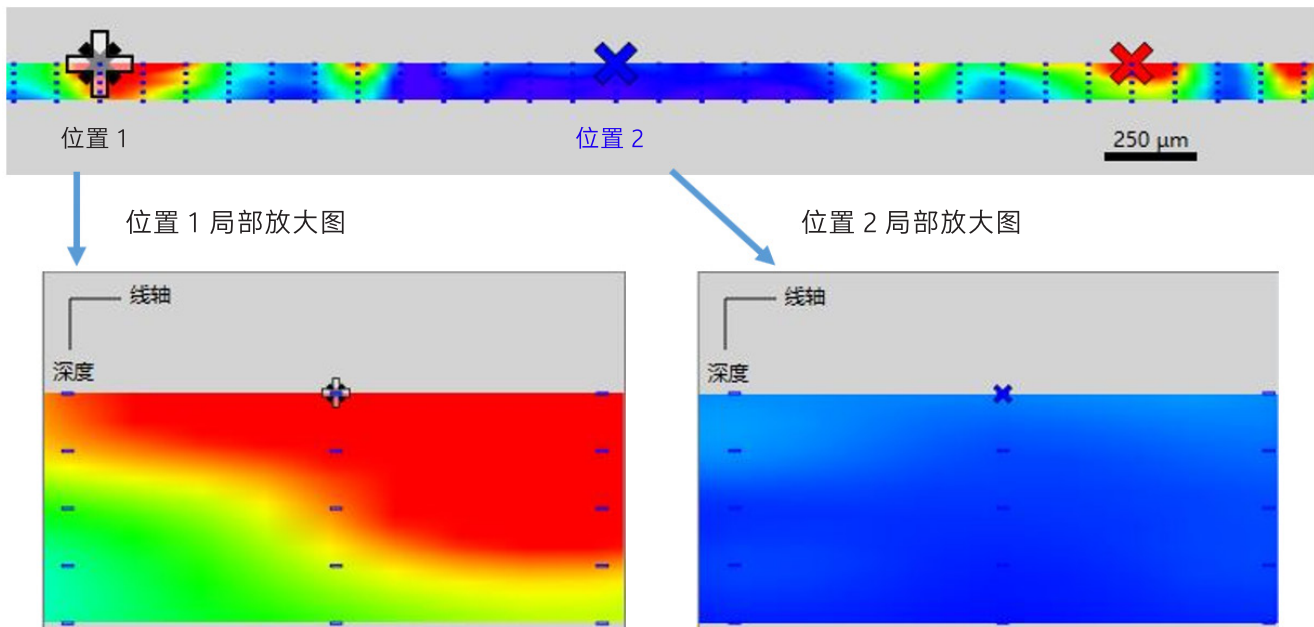


图 7 B+C 翡翠样品 1 拉曼光谱强度分布图 (699 cm^{-1} 处)

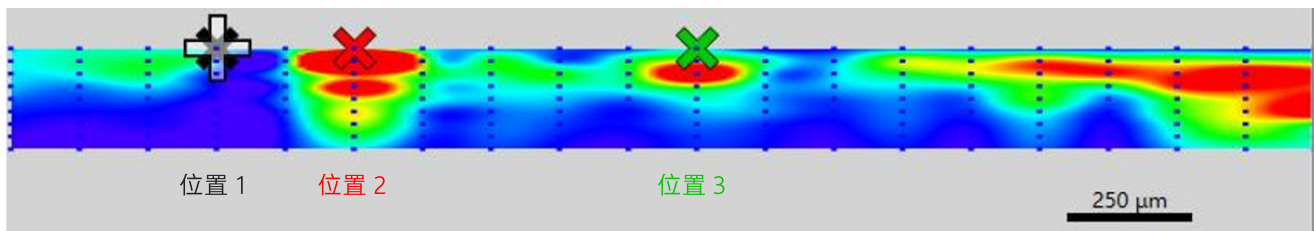


图 8 B+C 翡翠样品 2 拉曼光谱强度分布图 (699 cm^{-1} 处)

图 7 及图 8 中均匀分布的蓝色点（数据点横向间隔 $50\text{ }\mu\text{m}$ ，纵向间隔 $25\text{ }\mu\text{m}$ ）即为不同的样品测试位置，水平方向为线轴方向，垂直方向为深度方向。图 7 为样品 1 的拉曼光谱强度分布图，其中间蓝色区域（位置 2 附近），不同深度信号强度基本一致，说明该区域未进行过优化处理，或此处无裂隙，无法填充处理，而左右两侧线轴方向及深度方向强度区别显著，说明样品裂隙处进行过优化处理，导致特征峰展宽，峰强度变大。

图 8 为样品 2 的拉曼光谱强度分布图，可见样品表层拉曼强度相对弱，强度最大处出现在内部，结合图 4 的拉曼光谱图，可以推断样品 2 在测试位置处经过较大程度的优化处理。

■ 结论

本文使用红外拉曼一体式显微镜对翡翠样品进行了拉曼测试，拉曼光谱的特征峰位、峰强度、宽度及荧光的位置和强弱，可以帮助快速识别天然翡翠及优化处理翡翠。显微拉曼在线轴方向上的深度测试功能，可以得到样品在深度方向的 Mapping 光谱图，明显看出不同位置及深度处的特征峰强度分布，直观反应翡翠优化处理的位置及程度，为翡翠鉴定提供重要参考。

岛津应用云

