

一种琥珀塑料混合体的鉴别

范桂珍¹, 于方¹, 翁诗甫², 孙淼¹

(1. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871; 2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 目前, 在检测琥珀样品的过程中, 我们发现了一种琥珀与塑料混合在一起的样品, 与波罗的海琥珀尤其是蜜蜡非常相像。送检的琥珀塑料混合体样品主要为抛光或者亚光的圆珠散珠或圆珠手串, 颜色为黄色或黄白交加, 透明至不透明, 树脂光泽。本文采用常规宝石学测试手段、红外光谱、拉曼光谱等方法对其进行了研究。结果表明, 该样品为琥珀与塑料的混合体, 其中黄色部分为波罗的海琥珀, 白色部分为醇酸树脂。该琥珀塑料混合体的鉴别特征如下: 黄色、白色部分有些界限截然, 有些界限不明; 黄色部分常见特征的回旋纹, 高倍镜下观察常见密集的微小气泡群, 折射率为 1.54, 紫外灯下具有黄绿色的荧光, 红外光谱具有 2 927、1 737、1 451、1 380、1 257、1 159、983 cm^{-1} 吸收峰, 拉曼光谱具有 1 655、1 453 cm^{-1} 拉曼峰; 白色塑料部分生硬呆板, 放大观察常见大个气泡散布, 折射率为 1.60, 紫外灯下具有蓝色的荧光, 红外光谱具有 3 061、1 728、1 600、1 580、1 493、1 453、1 282、1 123、1 067、745、701 cm^{-1} 吸收峰, 拉曼光谱具有 1 735、1 607、1 460、1 048、1 011 cm^{-1} 拉曼峰。

关键词: 琥珀; 塑料; 红外光谱; 拉曼光谱; 鉴别

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0140-07

The identification of a kind of amber-plastic mixture

FAN Gui-zhen¹, YU Fang¹, WENG Shi-fu² and SUN Miao¹

(1. Gems Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A kind of mixture of amber and plastic resembling Baltic amber or “Mila” was recently detected by the authors in the course of testing amber samples. The samples of amber-plastic mixture are yellow or yellow-white in color, vary from transparent to opaque and occur as polished or inferior smooth round beads or hand strings with resinous luster. The samples were studied by using such means as gemological methods, infrared spectrum and Roman spectrum. The results show that these samples belong to the community of amber and plastic, with the yellow part being Baltic amber and the white part being artificial alkyl resins. The characteristics for identifying amber-plastic mixture are as follows: there are obvious boundaries between the yellow part and the white part in some samples, but without obvious boundaries in some other samples. The yellow part is characterized by convoluted lines, dense tiny bubbles group under high-power microscope, refractive index of 1.54, yellow green fluorescence under ultraviolet light, diagnostic infrared absorption spectra such as 2 927, 1 737, 1 451, 1 380, 1 257, 1 159 and 983 cm^{-1} , and Roman spectra such as 1655 and 1 453 cm^{-1} ; the white part is characterized by dull appearance, blue fluorescence under ultraviolet light, the refractive index of 1.60, blue fluorescence under ultraviolet, diagnostic infrared absorption spectra such as 3 061, 1 728, 1 600, 1 580, 1 493, 1 453, 1 282, 1 123, 1 067, 745 and 701 cm^{-1} , and Roman spectra such as 735, 1 607, 1 460, 1 048 and 1 011 cm^{-1} .

Key words: amber; plastic; infrared spectra; Roman spectra; identification

收稿日期: 2014-08-27; 修订日期: 2014-09-10

作者简介: 范桂珍(1981-), 女, 宝石学硕士, CGC, 主要从事珠宝玉石鉴定与研究, E-mail: gracestar@126.com。

近日,我们在送检的几个批次的琥珀样品中,发现一种新型的琥珀造假方法,即塑料和琥珀的混合体,仿真效果极佳。据客户称,这几个批次的琥珀样品的购买渠道均为俄罗斯,购买的价格为琥珀的正常价格。笔者对该种琥珀塑料混合体进行了详细的研究,旨在揭示该种琥珀造假的秘密。

1 基本宝石学特征

1.1 外观特征

送检的样品主要为圆形珠手串或者散珠(图 1a、1b),颜色为黄色或黄白交加,透明至不透明。样品有些为抛光珠(图 1c),有些为亚光珠(图 1d),抛光珠表面光滑圆润,树脂光泽,与蜜蜡非常相像;亚光珠表面划痕纵横交错(图 1e),有塑料质感。该类样品主要是为了仿制蜜蜡尤其是白色蜜蜡(简称“白

蜡”,图 2a)中的白色部分(图 2b),以达到以假乱真的效果。蜜蜡(“白蜡”)中的白色部分往往形态不规则,与黄色部分浑然一体,构成自然的回旋流纹(图 2c)。该类仿制品中的黄色部分与常见的琥珀或蜜蜡无异,而白色部分则为塑料。塑料部分生硬呆板,有的大块塑料如若贴在琥珀上一一般,可看出明显的平坦界限(图 3a、3b),有的小块则嵌入琥珀内部(图 3c、3d),在表面有所出露,有些部位又和琥珀成为一体,界限不明(图 3e)。在琥珀塑料混合体的内部,常见大小不一的圆形或长圆形气泡散布,尤其是琥珀与塑料的接合面处气泡尤多,有些气泡较大,肉眼即可看到(图 3f~3i)。

1.2 镜下观察

高倍显微镜下观察,蜜蜡中的白色部分往往可见密集的微小气泡群(图 4a),而塑料则看到的是麻麻匝匝的糙面。另外,在样品中常见大个气泡零散

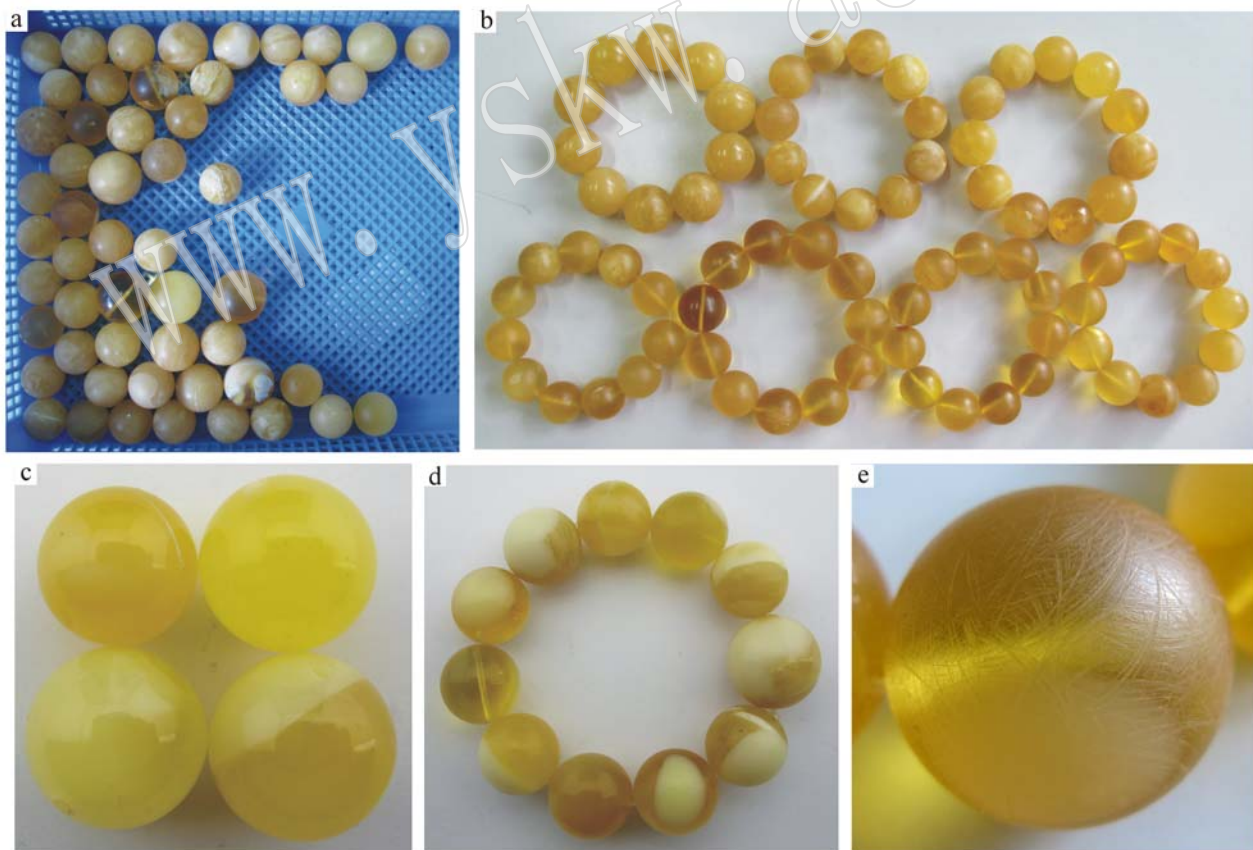


图 1 琥珀塑料混合体样品

Fig. 1 A new type of amber-plastic mixture

a—散珠样品; b—手串样品; c—抛光珠; d—亚光手串; e—表面划痕纵横交错的亚光珠

a—round beads samples; b—hand strings samples; c—polished beads; d—inferior smooth hand string; e—inferior smooth beads with crisscross scratches at the surface

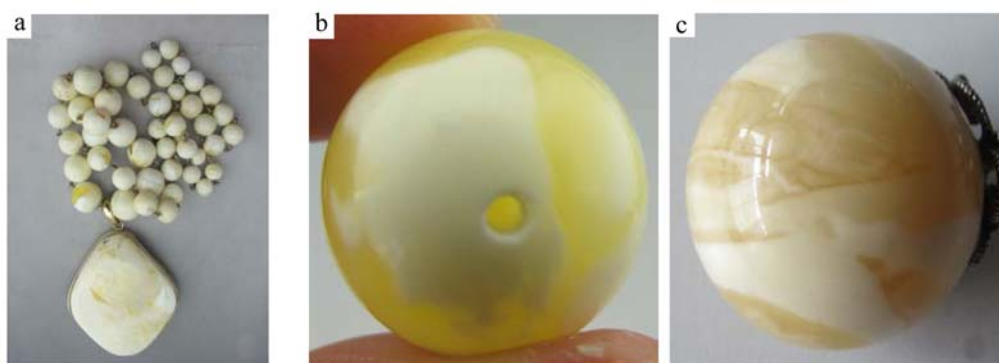


图2 天然蜜蜡样品

Fig. 2 Natural "Mila" samples

a—"白蜡"样品; b—蜜蜡中的白色部分; c—蜜蜡中的回旋流纹
a—"Baiba" sample; b—white part of "Mila"; c—convoluted lines in "Mila"

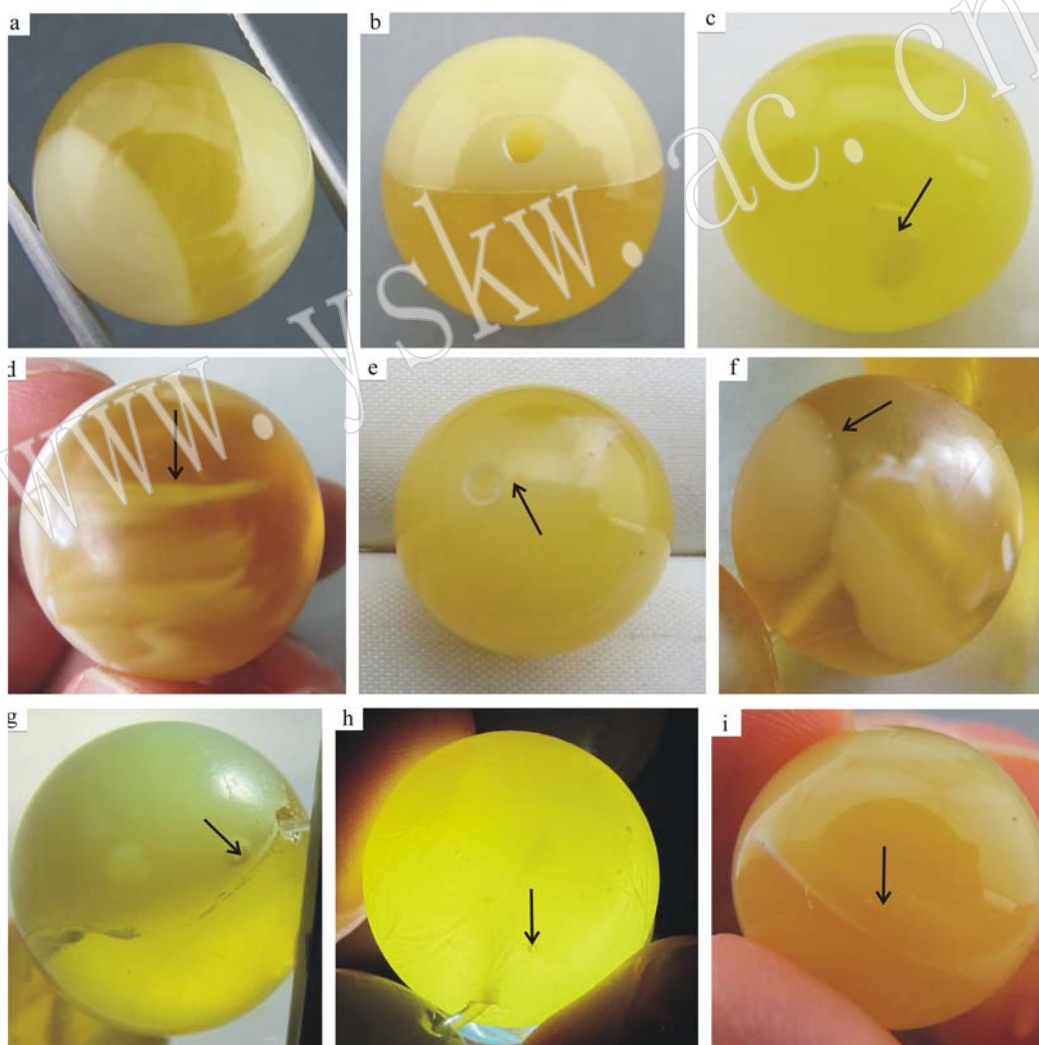


图3 琥珀塑料混合体的外观及内部特征

Fig. 3 Appearance and inner features of amber-plastic mixture

a—白色塑料具有平坦的界限; b—白色塑料具有平坦的界限; c—嵌入琥珀内部的塑料; d—嵌入琥珀内部的塑料; e—难以辨清界限的塑料; f—样品接合面处的气泡; g—样品接合面处的气泡; h—样品内部的气泡; i—样品内部的气泡

a—flat boundary in white plastic part; b—flat boundary in white plastic part; c—plastic embedded in inner amber; e—plastic with indistinct boundary; f—bubbles at the composition surface of the sample; g—bubbles at the composition surface of the sample; h—inner bubbles of sample; i—inner bubbles of the sample

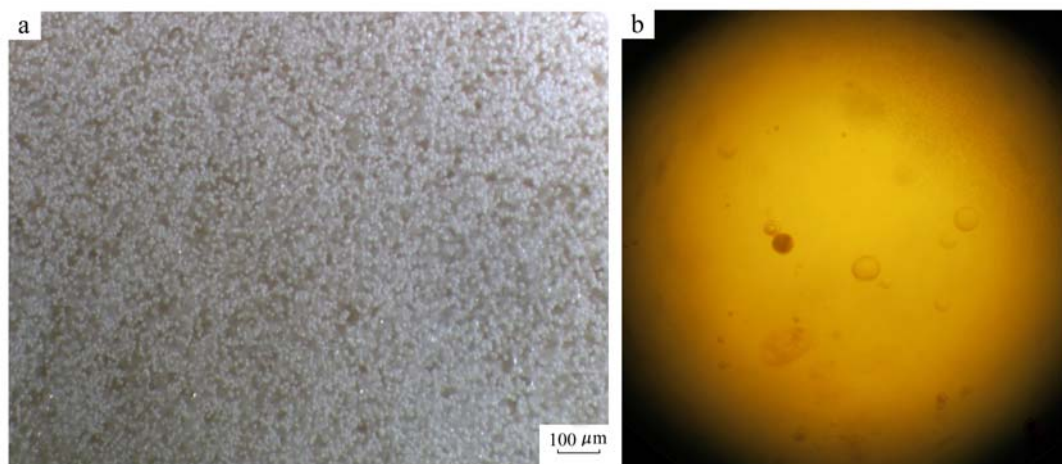


图 4 蜜蜡及琥珀塑料混合体的内部气泡特征

Fig. 4 Inner bubble features of "Mila" and amber-plastic mixture

a—蜜蜡中的气泡; b—琥珀塑料混合体中的气泡

a—bubbles in "Mila"; b—bubbles in amber-plastic mixture

分布(图 4b),尤其在接合面附近更为明显。

1.3 密度

一般情况下,琥珀在饱和食盐水(密度 1.12 g/cm^{-1})中漂浮,而塑料在饱和食盐水中下沉。而该类样品在饱和食盐水中的实验显示,绝大部分的样品都是漂浮的,仅有一粒散珠是下沉的。绝大部分的样品用静水称重法测得的密度范围为 $1.07 \sim 1.08 \text{ g/cm}^{-1}$ 。

1.4 可切性

用小刀在不显眼处切割样品,琥珀部分处刀感脆,容易起粉末、崩口,而塑料部分刀感发粘发腻,容易打卷。

1.5 折射率

采用宝石折射仪,以点测法测定了样品琥珀部分的折射率为 $1.54 \pm$,塑料部分的折射率为 $1.60 \pm$ 。

1.6 紫外荧光

采用紫外荧光仪观察仿制品的荧光,琥珀与塑料部分的界限分明(图 5)。其中,琥珀部分呈现黄绿色荧光,而塑料部分则呈现蓝色荧光,长波下的荧光强于短波。

1.7 热针探测

利用热针探测样品,琥珀处发出松香的味道,塑料处发出辛辣刺鼻的味道。

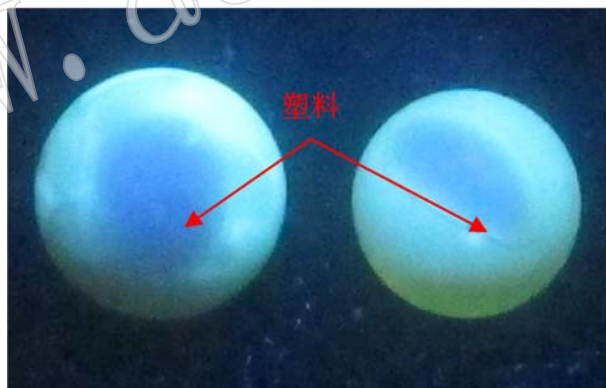


图 5 琥珀塑料混合体的荧光(LW)

Fig. 5 Fluorescence of amber-plastic mixture

2 红外光谱分析

将琥珀塑料混合体的黄色部分和白色部分分别取微量进行显微红外光谱分析。

仪器型号: NICOLET iN10 MX 显微红外光谱仪,生产厂家: Thermo Scientific(美国)。显微红外光谱法测试条件:测试范围 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$,检测器 MCT/A,分束器 KBr/Ge,扫描次数 16 次,分辨率 4 cm^{-1} ,将微量样品放置在金刚石窗片表面上压平后测试。

图6为黄色部分的显微红外光谱,与琥珀的红外光谱基本一致。样品黄色部分的红外吸收谱带中存在2926、2869、1737、1452、1380、1159、983、888 cm^{-1} 特征吸收谱带,与波罗的海琥珀的特征吸收峰一致。其中2926、2869、2849 cm^{-1} 特征峰归属于 $\nu(\text{C-H})$ 饱和键伸缩振动;1452 cm^{-1} 峰归属于 CH_2 弯曲振动与 CH_3 不对称弯曲振动的重叠,1384 cm^{-1} 归属于 CH_3 的对称弯曲振动(彭国祯,2006);1737 cm^{-1} 处的强特征峰归属于酯羰基 $\nu(\text{C=O})$ 伸缩振动;1157 cm^{-1} 处的吸收带归属于 C-O 单键伸缩振动。此外,黄色部分红外光谱也有较弱的3078、1644、888 cm^{-1} 吸收峰的出现,其中3078 cm^{-1} 归

属于不饱和烃的碳氢伸缩振动,1644 cm^{-1} 归属于不饱和烃的碳碳双键伸缩振动,888 cm^{-1} 归属于烯烃 CH_2 的面外摇摆振动(杨一萍等,2010),表明其具有略低的石化特征。

图7为白色部分的显微红外光谱,与人造树脂中醇酸树脂的红外光谱基本一致。其中3533 cm^{-1} 是OH伸缩振动吸收;3061 cm^{-1} 是苯环上 $=\text{C-H}$ 伸缩振动和脂肪酸中不饱和双键上 C-H 伸缩振动吸收的叠加;由苯环伸缩振动引起的红外吸收弱谱带位于3027 cm^{-1} 处(元利剑等,2005,朱莉等,2008)),2983、2937 cm^{-1} 归属于 C-H 的伸缩振动。由 C=O 官能团的伸缩振动致红外吸收强锐谱

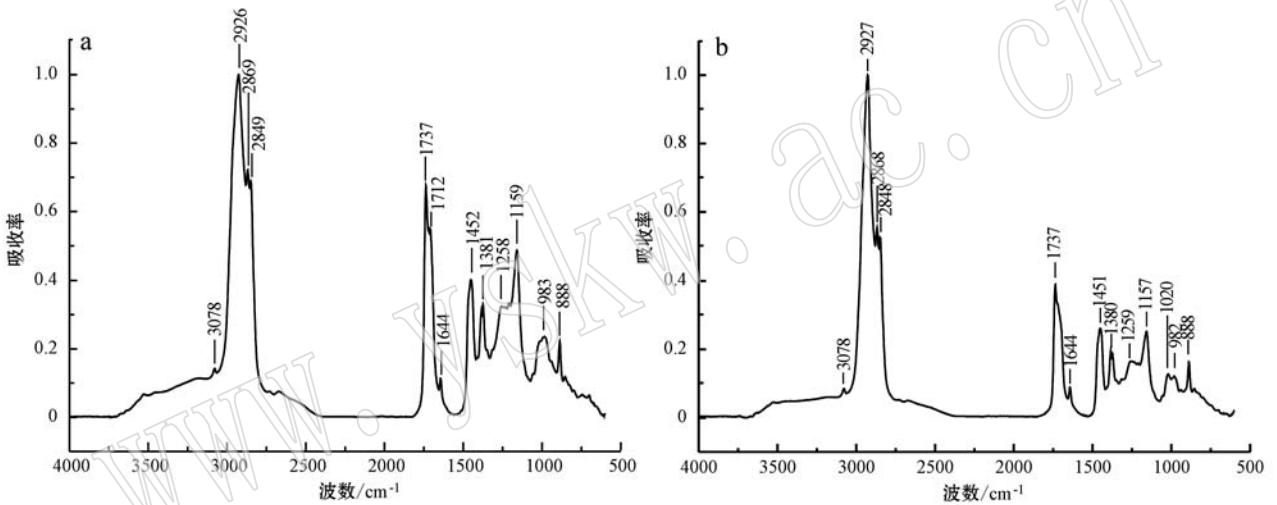


图6 黄色部分的显微红外光谱

Fig. 6 Micro-infrared spectrum of yellow amber part

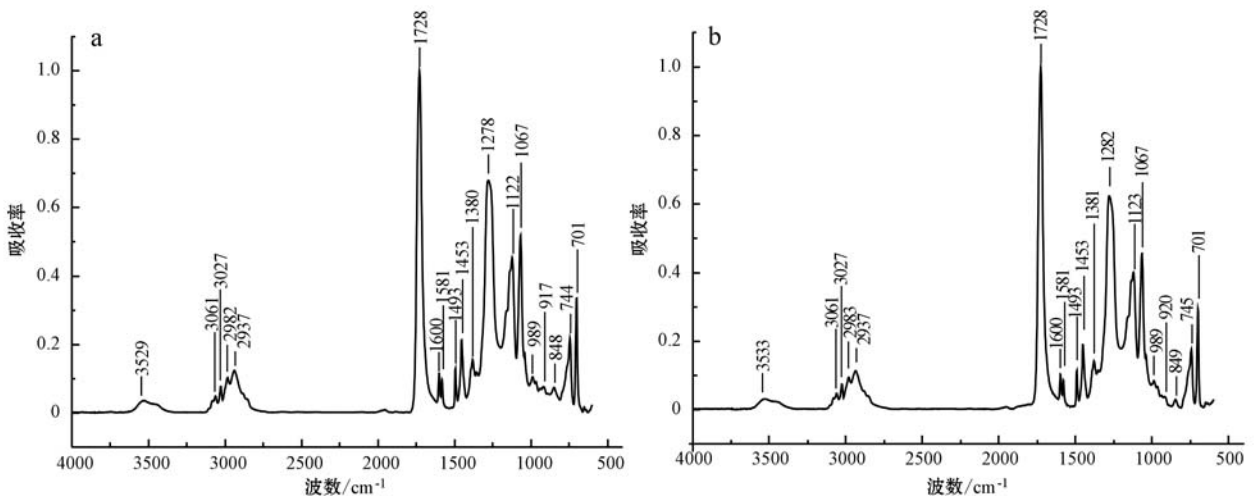


图7 白色塑料部分的显微红外光谱

Fig. 7 Micro-infrared spectrum of white plastic part

带出现在 $1\,728\text{ cm}^{-1}$ 处; $1\,600$ 、 $1\,581$ 、 $1\,493$ 、 $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 归属于芳环的骨架振动, $1\,282$ 、 $1\,123\text{ cm}^{-1}$ 分别是 C—O—C 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动。 $1\,067\text{ cm}^{-1}$ 归属于苯环上碳氢的面内弯曲振动; 745 、 701 cm^{-1} 归属于苯环上碳氢面外弯曲振动。

3 拉曼光谱分析

对琥珀塑料混合体的黄色和白色部分分别进行拉曼光谱分析。实验采用美国生产 DeltaNu Inspector 系列便携式拉曼光谱仪, 激光光源为二极管激光器, 120 mW , 波长 785 nm , 分辨率为 8 cm^{-1} , 拉曼位

移的波数范围为 $200\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

图 8a 是样品黄色部分的激光拉曼光谱, 与波罗的海琥珀的拉曼光谱基本一致。其中, $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 强峰归属于 C=C 伸缩振动, $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 强峰由饱和 C—H 键弯曲振动所致(杨一萍等, 2010, 吴文杰等, 2013)。

图 8b 是样品白色部分的激光拉曼光谱, 与醇酸树脂的拉曼光谱基本一致, 其特征的拉曼峰为 $1\,735$ 、 $1\,607$ 、 $1\,460$ 、 $1\,298$ 、 $1\,202$ 、 $1\,169$ 、 $1\,048$ 、 $1\,011$ 、 856 、 658 、 628 cm^{-1} 。其中 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 归属于酯羰基 C=O 的伸缩振动, $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 归属于苯环的骨架碳碳伸缩振动, $1\,048\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,011\text{ cm}^{-1}$ 归属于苯环面内弯曲振动。

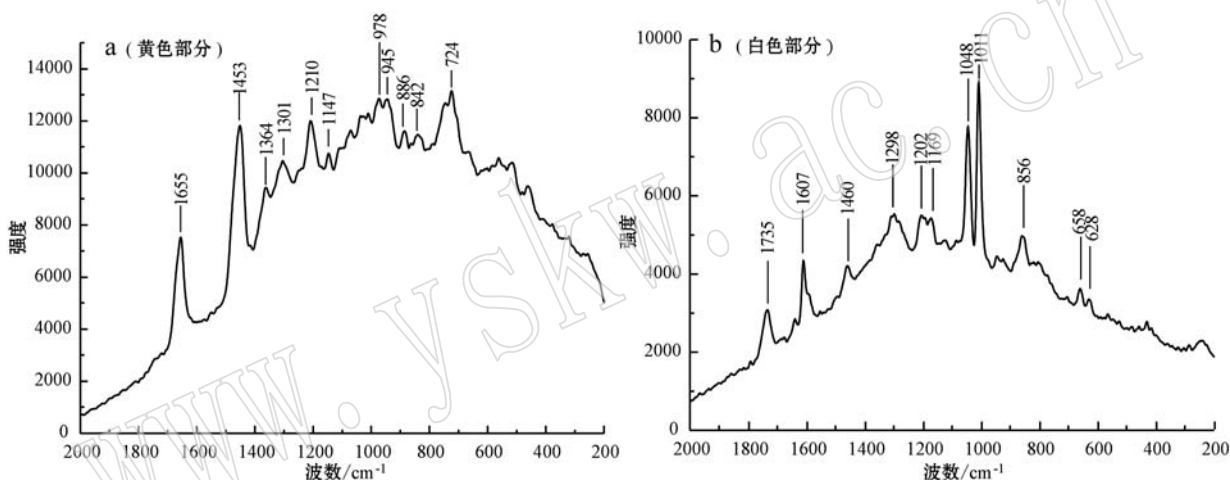


图 8 琥珀塑料混合体中黄色和白色部分的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of yellow and white part of amber-plastic mixture

4 与波罗的海琥珀的区分

该种琥珀塑料混合体用饱和食盐水的方法难以区分, 主要通过外观特征、镜下观察、红外光谱或拉曼光谱进行区分, 其与波罗的海琥珀的主要区别特征如表 1 所示。

5 结论

(1) 琥珀塑料混合体为琥珀与塑料混合在一起的产物, 其中黄色部分为波罗的海琥珀, 白色部分为人工树脂醇酸树脂。

(2) 琥珀塑料混合体用传统的饱和食盐水的方法难以区分。其常规鉴别方法如下: 黄色、白色部分有些界限截然, 有些界限不明; 黄色部分常见特征的回旋纹, 高倍镜下观察常见密集的微小气泡群, 折射率为 1.54 , 紫外灯下具有黄绿色的荧光, 白色部分生硬呆板, 放大观察常见大个气泡散布, 折射率为 1.60 , 紫外灯下具有蓝色的荧光。

(3) 红外光谱或拉曼光谱为琥珀塑料混合体的诊断性依据。琥珀部分的红外光谱具有 $2\,927$ 、 $1\,737$ 、 $1\,451$ 、 $1\,380$ 、 $1\,257$ 、 $1\,159$ 、 983 cm^{-1} 吸收峰, 拉曼光谱具有 $1\,655$ 、 $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰。塑料部分的红外光谱有 $3\,061$ 、 $1\,728$ 、 $1\,600$ 、 $1\,580$ 、 $1\,493$ 、 $1\,453$ 、 $1\,282$ 、 $1\,123$ 、 $1\,067$ 、 745 、 701 cm^{-1} 吸收峰, 拉曼光谱

表1 波罗的海琥珀与琥珀塑料混合体的区分

Table 1 Differences between Baltic amber and amber-plastic mixture

鉴别	波罗的海琥珀	琥珀塑料混合体
外观特征	黄色、白色部分自然分布,界限不明,常见回旋纹	黄色、白色部分界限截然,白色部分生硬呆板
镜下观察	常见密集的气泡群	常见大小不一的圆形或长圆形气泡散布
密度	1.08±,饱和食盐水中漂浮	1.08±,大部分饱和食盐水中漂浮,个别珠饱和食盐水中下沉
折射率	1.54(点测)	1.60(点测)
紫外荧光	呈黄绿色	琥珀部分呈黄绿色荧光,塑料部分呈蓝色荧光
可切性	差,脆,起粉末、崩口	好,粘,腻,打卷
热针	松香味	刺鼻味
红外光谱	2 927、1 737、1 451、1 380、1 257、1 159、983 cm ⁻¹	琥珀部分:同波罗的海琥珀 塑料部分:3 061、1 728、1 600、1 580、1 493、1 453、1 282、1 123、1 067、745、701 cm ⁻¹ 、
拉曼光谱	1 655、1 453 cm ⁻¹ 拉曼峰	1 735、1 607、1 460、1 048、1 011 cm ⁻¹ 拉曼峰

具有1 735、1 607、1 460、1 048、1 011 cm⁻¹拉曼峰。

References

- Peng Guozhen and Zhu Li. 2006. Ambers from Dominican Republic[J]. Journal of Gems and Gemmology, 8(3): 32~35(in Chinese).
- Qi Lijian, Yuan Xinqiang and Cao Shumin. 2005. Representation and application of infrared reflection spectra of gems[J]. Journal of Gems and Gemmology, 7(4): 22~25(in Chinese).
- Wu Wenjie, Dai Chao and Zhang Yunning. 2013. Appliation in amber testing of Laser Raman spectroscopy[J]. Technology Wind, 6: 90~91(in Chinese).
- Yang Yiping and Wang Yamei. 2010. Summary on organic components and relevant spectral characteristics of amber and copal[J]. Journal of Gems and Gemmology, 12(1): 16~21(in Chinese).

- Zhu Li and Xing Yingying. 2008. Infrared absorption spectrum representation of amber and its imitation[J]. Gems and Gemmology, 10(1): 33~36(in Chinese).

参考文献

- 彭国祯, 朱莉. 2006. 多米尼加琥珀[J]. 宝石和宝石学杂志, 8(3): 32~35.
- 齐利剑, 袁心强, 曹姝旻. 2005. 宝石的红外反射光谱表征及其应用[J]. 宝石和宝石学杂志, 7(4): 22~25.
- 吴文杰, 戴超, 张云宁. 2013. 激光拉曼光谱技术在琥珀检测中的应用[J]. 科技风, 6: 90~91.
- 杨一萍, 王雅玫. 2010. 琥珀与柯巴树脂的有机成分及其谱学特征综述[J]. 宝石和宝石学杂志, 12(1): 16~21.
- 朱莉, 邢莹莹. 2008. 琥珀及其常见仿制品的红外吸收光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 10(1): 33~36.