

太赫兹光谱测定不同地区和田玉及仿真和田玉

吕新明¹ 张庆建^{2*} 周安丽^{1,3} 党佳琛² 徐新忠¹ 管嵩² 刘曙⁴

(1. 阿拉山口海关技术中心, 新疆 阿拉山口 833418;

2. 青岛海关技术中心, 山东 青岛 266500;

3. 石河子大学化学化工学院, 新疆 石河子 832003;

4. 上海海关工业品与原材料检测中心, 上海 200135)

摘 要 选取了新疆、韩国和青海三个不同产地的和田玉样品, 同时选取了三种仿真和田玉样品, 在 0.1~2.5 THz 频段进行太赫兹光谱数据采集。不同地区和田玉在太赫兹频段具有不同的特征吸收峰, 并且每个样品在相对高频和低频的吸收量不同, 随频率的增加, 样品在相对低频处的折射率呈增加趋势, 在高频处呈缓慢下降趋势, 不同样品的变化趋势不同。仿真样品与和田玉在 0.1~2.5 THz 波段的吸收系数、折射率、相对介电常数相差很大。实验结果初步表明, 用太赫兹波段的吸收系数和折射率来鉴别和田玉及仿真品是可行的, 能够区分不同地区和田玉及仿真样品, 方法快速、便捷, 能为市场监管提供有力技术支撑。

关键词 太赫兹时域光谱; 和田玉; 仿真品

中图分类号: O657.3 TH744.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)06-0056-04

Analysis of Hetian Jade from Different Area and the Simulation Products by Terahertz Spectrum

LYU Xinming¹, ZHANG Qingjian^{2*}, ZHOU Anli^{1,3}, DANG Jiachen²,

XU Xinzhong¹, GUAN Song², LIU Shu⁴

(1. Technical Centre for Alashankou Customs, Alashankou, Xinjiang 833418, China;

2. Technical Center for Qingdao Customs, Qingdao, Shandong 266500, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering for Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003, China;

4. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

Abstract Three samples of Hetian jade from Xinjiang, South Korea and Qinghai were selected and three kinds of simulated Hetian jade samples were simultaneously selected. Terahertz spectrum data were collected from 0.1 to 2.5 THz frequency band. The Hetian jade from different areas have different characteristic absorption peaks in terahertz band, and the absorption amount of each sample is different in the relative high frequency and low frequency. The refractive index of the sample increases in the relative low frequency, and decreases slowly in the high frequency with the increase of frequency. The change trend of different samples is different. The absorption coefficient, refractive index and relative permittivity of the simulated sample and

收稿日期: 2021-03-24 **修回日期**: 2021-08-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215400); 海关总署科研计划项目(2020HK248)

作者简介: 吕新明, 男, 高级工程师, 主要从事矿产品检验鉴定工作。E-mail: ciqlxm@126.com

* **通信作者**: 张庆建, 男, 研究员, 主要从事固体废物检验鉴别及资源化工作。E-mail: ciqlxm@126.com

引用格式: 吕新明, 张庆建, 周安丽, 等. 太赫兹光谱测定不同地区和田玉及仿真和田玉[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 56-59.

LYU Xinming, ZHANG Qingjian, ZHOU Anli, et al. Analysis of Hetian Jade from Different Area and the Simulation Products by Terahertz Spectrum[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 56-59.

Hotan jade are highly different from 0.1 to 2.5 THz band. The experimental results preliminarily show that it is feasible to identify Hetian jade and its simulations by using the absorption coefficient and refractive index of terahertz band, which can distinguish Hetian jade and its imitations from different regions. This method is fast and convenient, and can provide strong technical support for market supervision

Keywords Terahertz time-domain spectrum; Hetian jade; simulation products

前言

和田玉是一种高价值的玉石,被广泛应用于配饰、雕刻等,并被大众广泛收藏。目前,和田玉资源在逐渐减少,许多和田玉并不是产于新疆和田,有的甚至通过染色冒充和田玉籽料,而且随着科技提升,各种伪造仿制的和田玉越来越多地出现在市场上,肉眼很难辨别真伪,这种欺诈现象给消费者带来了巨大的经济损失,扰乱了正常玉石交易秩序。这不仅使得玉石收藏爱好者在对和田玉买进收藏时容易误判而造成自身经济损失,还严重影响了和田玉的销量和市场,如何鉴别不同地区和田玉及其仿真品显得尤为重要。目前,很多现代科技手段被用于矿物质的鉴别,例如红外光谱技术^[1],但是该技术需要已知的样品光谱参数,并且光谱分析工作难度较大;拉曼光谱技术^[2]中荧光现象会造成很大的背景干扰。史磊等^[3]通过对宝石显微镜下和田玉籽料的毛孔、皮色和裂隙三个特征进行分析,结合多年工作经验总结出了鉴别和田玉籽料的特征。王芬^[4]以颜色、双折率、硬度等物理参数作为关键特征鉴别高值宝石。涂彩等^[5]以拉曼光谱鉴别优化处理的宝石,相比红外光谱法,能够分析镶嵌、渗透的非矿物质。

太赫兹光谱分析技术是一项新的技术,相比红外光谱技术,它能获取分子间弱振动信息;相比X射线衍射技术,由于能量比较低,因对生物分子是无伤害的^[6]。与传统检测技术相比,太赫兹无损检测技术凭借其安全、有效、非接触及抗干扰等特性更具优势。太赫兹时域光谱系统通过测量样品的光谱进而提取这些物质太赫兹波段的折射率、吸收系数和介电常数等光学参数,对这些参数进行物质识别。根据太赫兹脉冲探测样品的方式,可以大致将THz-TDS分为透射式、反射式和衰减全反射式三种^[7]。透射式THz-TDS在实验调节上比较方便,但是对样品的要求较高,较适用于吸收不太强的固体薄样品^[8]。本文的实验研究也是在透射式系统中完成的。

殷明等^[9]利用太赫兹技术研究了黄酮类物质在太赫兹波段的生物分子特性,并结合化学计量学方法为黄酮类物质提供了一种快速、有效、无损的定性

鉴别和定量分析方法;齐亮等^[10]利用太赫兹时域光谱仪研究了不同猪肉组织的太赫兹光谱特性差异及猪肉无损检测方法。杨少壮等^[11]利用太赫兹光谱研究了不同储存年限陈皮的特性差异。武国芳等^[12]利用太赫兹光谱研究了不同品种芝麻油的识别技术。

本文采用太赫兹时域光谱技术,测量了不同地区的和田玉样品和三种仿真品,结合和田玉的结晶度、晶粒尺寸的变化和晶格振动等因素,分析了它们在0.1~2.5 THz波段的吸收系数、折射率和介电常数。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

本实验采用的实验装置是由德国BATOP公司生产的TDS-1008系统,可实现透射、反射测量。TDS-1008系统光谱测量范围在0.05~2.5 THz,峰值信噪比 ≥ 65 dB,太赫兹光斑尺寸22 mm(准直)/1~3 mm(聚焦)。(激光器波长780~980 nm,输出功率大于1.5 W,脉冲宽度小于100 fs)太赫兹光源由Mai Tai飞秒激光器(中心波长为780~980 nm,脉宽为80 fs)经光电导天线产生太赫兹波,经过时间延迟系统后,照射到样品之上。另外,为了保持每次实验的统一性,实验在恒温、恒湿的环境条件下进行。

1.2 样品

和田玉是选自新疆、青海、韩国三个地区的样品,仿品为玻璃、大理石和石包玉,每种样品处理成薄片状。

2 结果与讨论

利用太赫兹透射式时域光谱系统测得三种仿品(玻璃、大理石、石包玉)以及新疆、青海、韩国三个地区玉石样品的时域光谱,分别对其进行傅里叶变换,得到对应的频域谱。图1是新疆、青海和韩国三个地区的玉石样品与三种仿品的时域和频域信号对比图,从图中可以看出,由于样品对太赫兹波有一定的吸收,样品的时域信号与参考信号相比会出现一定的时延,样品的频域信号振幅有所降低,可以看出三种仿品和三种玉石样品的频谱明显不同,玉石样品的频谱幅值远大于仿品的频谱幅值。

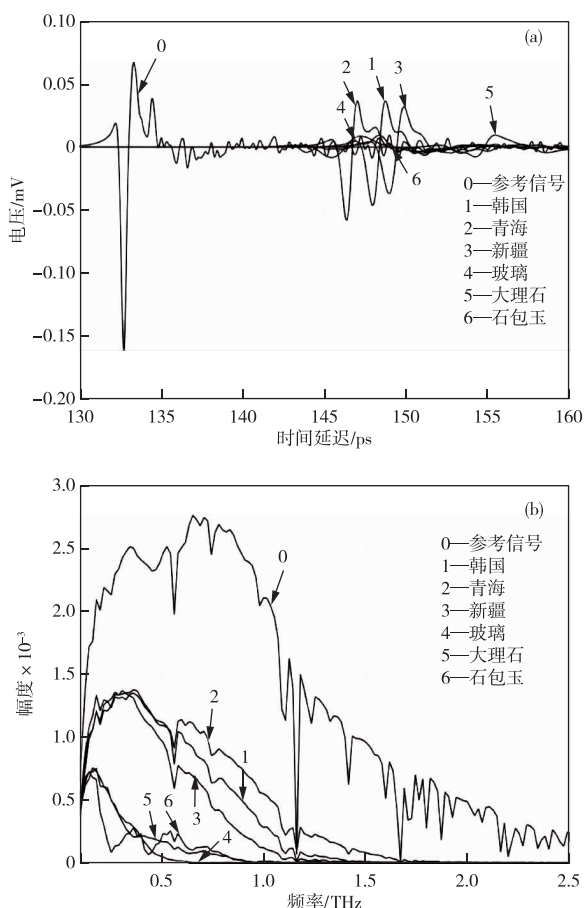


图1 玻璃、大理石、石包玉三种仿品和韩国、青海、新疆三个地区玉石样品的太赫兹谱对比
(a)时域谱,(b)频域谱

Figure 1 Comparison of terahertz spectra of three imitations of glass,marble and stone-covered jade with jade samples from Korea,Qinghai,and Xinjiang.

(a) Time domain spectrum, (b) Frequency domain spectrum.

图2是新疆、青海和韩国三个地区的玉石样品与三种仿品的吸收系数和折射率对比图。从图2(a)可以看出,玉石样品和仿品的吸收系数有着明显的区别。三种玉石样品在0.65 THz左右有一个特征吸收峰,而三种仿品在该频率处却没有此特征。样品吸收系数的差别是由样品的成分不同造成的,因为和田玉中透闪石含量高,晶形完好,所以玉石样品在0.65 THz处的吸收峰,主要是由透闪石引起的。从图2(b)中可以看出,随频率的增加,玉石样品的折射率在相对低频处呈增加趋势,在高频处呈缓慢下降趋势;相比较而言,青海和田玉的变化趋势最为平缓。相应的折射率谱中,新疆和田玉较韩国料、青海料的折射率大,样品之间折射率的差异主要是由样品中组分的含量和种类的不同造成的。而三种仿品的折射率随着频率的增加变化杂乱,与三种和田

玉的变化形成明显对比。实验结果初步说明用0.65 THz波段的吸收系数和折射率来鉴别不同地区的和田玉及仿真品是可行的。

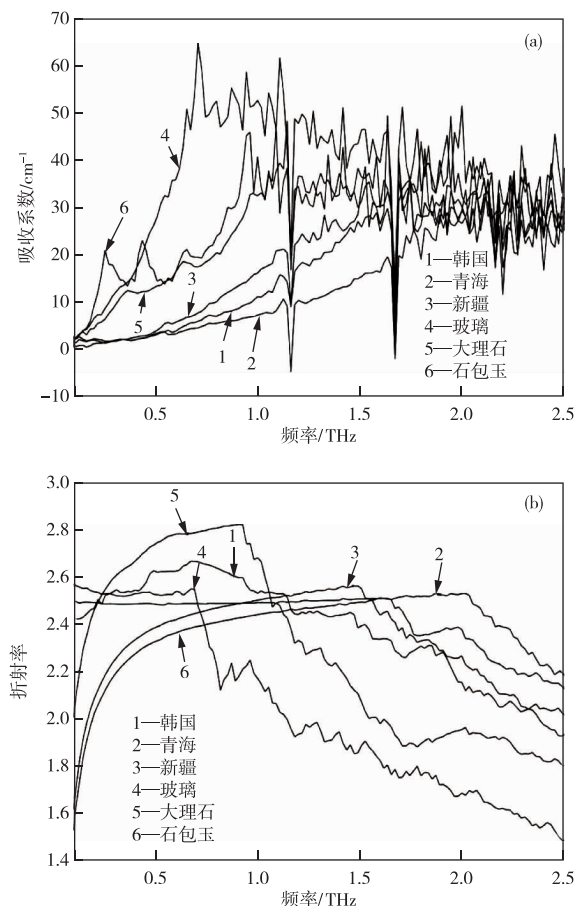


图2 玻璃、大理石、石包玉三种仿品和韩国、青海、新疆三个地区玉石样品的光学参数对比
(a)吸收系数,(b)折射率

Figure 2 Comparison of optical parameters of three imitations of glass,marble and stone-clad jade with jade samples from Korea,Qinghai and Xinjiang.

(a) Absorption coefficient, (b) Refractive index.

图3是新疆、青海和韩国三个地区的和田玉样品与三种仿品的介电常数对比。从介电谱图中可以看出,新疆料的介电常数实部明显大于韩国料和青海料,这与样品中主要组成的颗粒形貌、玉石的结晶程度和粒度的大小是有关联的,新疆料中透闪石的颗粒较小,粒度比较均匀,当颗粒尺寸越小时,界面极化效应就越显著,从而极大地提高了介电性能,介电常数也就越大。同样,样品组成的结晶度不一样,其介电常数也是不同的,结晶度越好,介电常数越大。

通过对比可以看出,三种仿品与和田玉在0.1~2.5 THz波段的吸收系数、折射率、相对介电常数相差很大。

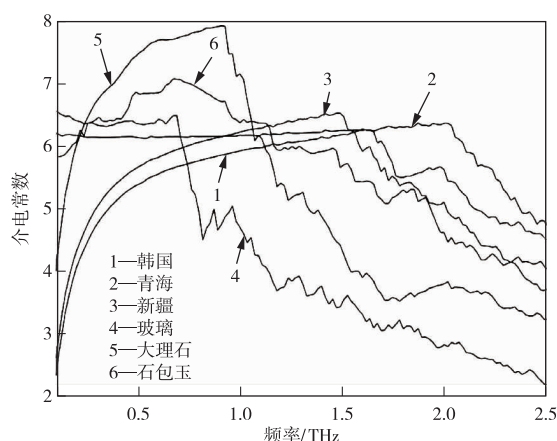


图3 玻璃、大理石、石包玉三种仿品和韩国、青海、新疆三个地区玉石样品的介电常数对比

Figure 3 Comparison of dielectric constants between three imitations of glass, marble and stone-clad jade and jade samples from Korea, Qinghai and Xinjiang.

3 结论

利用太赫兹时域光谱法研究了三种和田玉样品和三种仿品的光谱及参数差异,实验结果表明,仿品与和田玉在0.1~2.5 THz波段的吸收系数、折射率、相对介电常数相差很大。利用太赫兹波谱来判断和田玉的类型以及仿品与和田玉之间的差异是可行的。

参考文献

- [1] 赵春芳,褚丙武.近红外光谱法测定铝土矿主要成分含量的探讨[J].中国无机分析化学,2013,3(增刊1):26-28.
ZHAO Chunfang, CHU Bingwu. Discussion on the determination of main component content of bauxite by near-infrared spectroscopy [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(S1): 26-28.
- [2] 薛晓康,李晓宇,丁卯.基于逆检索-非负最小二乘法的拉曼混合物分析方法研究[J].中国无机分析化学,2018,8(4):65-70.
XUE Xiaokang, LI Xiaoyu, DING Mao. Raman mixture analysis method based on inverse search-non-negative least squares method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(4): 65-70.
- [3] 史磊,张厚斌. VR宝石显微镜下和田玉籽料的鉴别特征[J].文物鉴定与鉴赏,2020(16):76-77.
SHI Lei, ZHANG Houbin. Identification characteristics of Hetian jade seed material under VR gem microscope[J]. Cultural Relics Appreciation, 2020 (16): 76-77.
- [4] 王芬.浅析鉴别宝玉石的几种方法[J].文化创新比较研究,2018,2(8):60-61.
WANG Fen. Analysis on several methods of identifying gems and jade [J]. Cultural Innovation Comparative Research, 2018, 2(8): 60-61.
- [5] 涂彩,汤红云,陆晓颖,等.利用拉曼光谱鉴别优化处理宝玉石[J].上海计量测试,2014,41(6):24-26,30.
TU Cai, TANG Hongyun, LU Xiaoying, et al. Using Raman spectroscopy to identify and optimize the processing of gemstones [J]. Shanghai Metrology and Testing, 2014, 41(6): 24-26, 30.
- [6] YAKOVLEV E V, ZAYTSEV K I, FOKINA I N, et al. Nondestructive testing of polymer composite materials using THz radiation [C]//Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2014, 486(1): 012008.
- [7] LING X, SCHMADICKE E, WU R, et al. Composition and distinction of white nephrite from Asian deposits [J]. Neues Jahrbuch Für Mineralogie Abhandlungen, 2013, 190(1): 49-65.
- [8] GRZEGORZ G, JAIME D. BARNES, CHIARA B, et al. Nephrite from zloty atok (Sudetes, SW Poland): Petrological, geochemical, and isotopic evidence for a dolomite-related origin [J]. The Canadian Mineralogist, 2015, 53(3): 533-555.
- [9] 殷明,王建林,黄浩亮,等.基于太赫兹时域光谱技术的黄酮类化合物研究[J].光谱学与光谱分析,2020,40(12):3919-3924.
YIN Ming, WANG Jianlin, HUANG Haoliang, et al. Research on flavonoids based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(12): 3919-3924.
- [10] 齐亮,赵茂程,赵婕,等.不同猪肉组织在太赫兹衰减全反射光谱中的特性差异[J].食品与机械,2018,34(2):11-14,61.
QI Liang, ZHAO Maocheng, ZHAO Jie, et al. Differences in characteristics of different pork tissues in terahertz attenuated total reflectance spectra [J]. Food and Machinery, 2018, 34(2): 11-14, 61.
- [11] 杨少壮,李灿,李辰,等.不同贮存年限陈皮的太赫兹光谱和成像差异研究[J].现代食品科技,2019,35(12):258-266.
YANG Shaozhuang, LI Can, LI Chen, et al. Study on the difference of terahertz spectrum and imaging of tangerine peels of different storage years [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(12): 258-266.
- [12] 武国芳,张元,蒋玉英,等.基于太赫兹时域光谱的芝麻油品种识别研究[J].食品工业科技,2020,41(4):200-204,210.
WU Guofang, ZHANG Yuan, JIANG Yuying, et al. Research on identification of sesame oil varieties based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41 (4): 200-204, 210.