

翡翠川蠟含量的定量測試方法研究

閻薇薇¹ 袁心強² 石斌² 徐磊²

(1. 中山大學地球科學系 廣東 廣州 510275 ;

2. 中國地質大學武漢珠寶學院 湖北 武漢 430074)

Abstract

According to the standard of the National Gemstone Testing Centre, China, wax treated jadeite jade should be labelled “treated jadeite jade”. As the application of some wax is a necessary procedure in the manufacture of jadeite jade, how to identify waxed jadeite jade has become a serious issue. The method outlined in this paper focuses on the quantitative analysis of the content of wax in jadeite jade. In the study, the authors allocated a series of mass percentages of wax and jadeite jade vs KBr-Platte. By using the Infrared Spectrometer and calculating wave peak magnitude, the authors were able to determine the optical density of the wax used. Using the formula: $E/L = 1334.5C - 0.068$, in which E/L is the optical density of the wax divided by the thickness of each corresponding KBr-Platte and C represents the mass percentage of wax in the test stone, a quantitative calculation of the wax content in a given piece of jadeite jade can be made.

摘要

根據中國最新版的寶石定名國家標準，浸蠟的翡翠歸納為人工處理類型，然而上蠟是翡翠加工中一項必不可少的工序。有關含蠟翡翠究竟該定義為傳統的上蠟(A貨)、優化還是處理(B貨)的判定問題，迄今眾說紛紜。因此，測定翡翠中蠟的品質分數成為翡翠鑒定的重點。通過配置具有不同川蠟的翡翠和溴化鉀粉末的辦法，通過支配樣品的紅外光譜測定，運用峰高法求出川蠟 $2,919\text{ cm}^{-1}$ 的吸光度，得出川蠟的濃度(C)與 E/L

(吸光度/壓片的厚度)之間的關係方程： $E/L = 1334.5C - 0.068$ ，為翡翠的蠟含量提出了定量測定的方法。

關鍵字：翡翠；蠟；品質分數；紅外光譜

中國新的國家珠寶玉石名稱標準(GB/T 16552-2003)中規定含蠟翡翠應定為翡翠(處理)，因此，測定和判斷翡翠中蠟的品質分數成為其是否是優化或處理的重點，但目前，還沒有較完善的測定方法。Emmanuel Fritsch提出翡翠中蠟的品質分數可由 $2,919\text{ cm}^{-1}$ 處的吸收率除以光路長度來粗略評價；元利劍等利用 $2,800\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ 處蠟的吸收峰致相對吸收比及其半峰寬面積作為翡翠的優化與處理的尺度。因此，筆者通過對川蠟吸收係數的測定實驗(由於在翡翠加工過程中，通常使用川蠟作為上蠟工序，因此選用川蠟)，確定川蠟在 $2,919\text{ cm}^{-1}$ 處的吸收係數 K ，初步探討了翡翠粉末中蠟品質分數的定量測定方法。

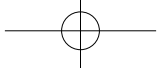
1 實驗方法

1.1 儀器

採用美國產Nicolet550型傅里葉變換紅外光譜儀、壓片機、精密電子天秤(德國沙多利斯產)、瑪瑙研鉢、KBr(光譜純，經過了烘乾)、川蠟、烘乾機和游標卡尺等實驗儀器。紅外光譜測試的工作條件：掃描次數為32，解析度為8，取樣後扣背景(以空氣為背景)，光譜範圍是 $4,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 樣品的製備

採用KBr壓片法定量分析翡翠粉末中蠟的品質分數，其理論是以郎伯一比耳定律為基礎。



該定律是：當光通過有吸光性質的某一均勻介質時，其光強就被減弱，而被吸收的分子數目只取決於光程中所存在的分子數，與入射光的強度無關。若強度為 T_0 的平行單色光通過一極薄層 dL ，由於吸收其能量減少 $-dI$ 的大小是與該點的紅外線強度和層厚成正比，其數學表示如式： $\text{Log} T_0/T = aL$ 。在厚度不變時，吸光度還與物質濃度有關，其關係是： $E = \text{Log} T_0/T = bL$ 。將上述的兩式組合在一起，即 $E = \text{Log} T_0/T = KCL$ ，該式稱為朗伯一比定律。式中 a, b 為比例常數； E 為某一波長（或波數）的吸光度； T_0 為入射光強度； T 為透過光強度； K 為某一波長（或波數）的吸收係數； C 為樣品濃度； L 為樣品吸收的厚度。

本文中 E 是 $2,919 \text{ cm}^{-1}$ 處的吸光度。 K 為川蠟在 $2,919 \text{ cm}^{-1}$ 處的吸收係數， C 為川蠟的品質分數， L 為KBr壓片的厚度。

為了便於作出確定吸收係數 K 的工作曲線，配置了一系列含川蠟量不同的KBr壓片樣品（表1）。壓片機模具的直徑為 13 mm ，壓力為 15 t ，壓片時間為 5 min 。

其具體方法是：將川蠟與翡翠粉末按一定品質比例混合，並研磨 30 min ，使樣品顆粒精細、大小均勻，以避免產生散射程度不一以及因克裏斯琴森效應造成其吸收帶位置移動與變形而引起的計算誤差，同時，還有利於樣品顆粒與KBr介質充分混合、均勻分佈，提高壓片的品質；壓模樣品時，樣品（即混合好的翡翠粉末、川蠟和KBr）一定要鋪得平整均勻，使其厚度保持一致。為了克服KBr中川蠟分佈不均勻，筆者對每種濃度的研磨粉進行稱量，每次稱取的份量約 0.5 ct 到 1.00 ct （ $1 \text{ ct} = 0.2 \text{ g}$ ）之間，將每次稱取的粉末編號並壓片，直到把該種濃度的研磨粉全做成壓片為止（最多 10 個片，最少 5 個片），測定其紅外光譜，求取平均值。

表1 標準樣品的品質配比（單位為CT）

Table 1 Mass percentage of standard samples

標樣編號	1	2	3	4	5
川蠟重量/ct	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
翡翠粉末重量/ct	2.49	1.24	0.82	0.62	0.49
KBr重量/ct	2.49	1.24	0.82	0.62	0.49
川蠟的品質百分比/%	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

1.3 分析峰

選擇紅外光譜的分析峰位置十分重要，一般要求待測組分在其選定的頻率位置處線形關係要最好，而且要對樣品品質分數的變化反應靈敏。通常，川蠟在 $4,500 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 範圍內有若干條強弱不一的吸收帶，但由於翡翠在 $400 \sim 2,200 \text{ cm}^{-1}$ 範圍的紅外光吸收強烈，故在該樣品的透射紅外光譜中，川蠟位於 $2,000 \text{ cm}^{-1}$ 以下的吸收帶不明顯，不能做分析峰。筆者認為，可以考慮的分析峰有 $2,960$ ， $2,919$ 和 $2,850 \text{ cm}^{-1}$ ，其中 $2,919 \text{ cm}^{-1}$ 最合適，選定為分析峰（圖1）。

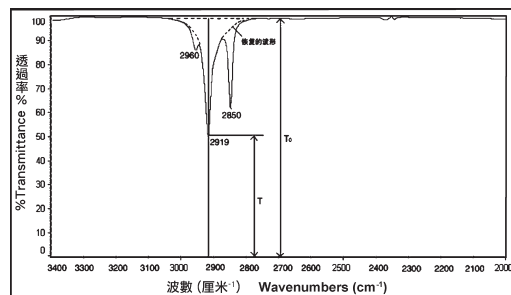
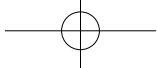


圖1 含川蠟的翡翠粉末的紅外光譜
Fig. 1 Infrared spectrum of jadeite with wax content



1.4 川蠟濃度的工作曲線

採用基線法測量吸收峰的強度，應用郎伯—比耳定律來計算川蠟的品質分數：

$$E = \log T_0 / T = KCL \quad \text{或}$$

$$E/L = (\log T_0 / T) / L = KC \quad (1)$$

式中 E 為吸光度； T_0 ， T 為 $2,919 \text{ cm}^{-1}$ 處的入射光強度，透過光強度（圖1）； K 為川蠟在 $2,919 \text{ cm}^{-1}$ 處的吸收係數，在低濃度範圍內，不同濃度的同一物質在相同的波數處有相同的吸收系數值； L 為樣品的厚度。川蠟的品質分數與其所得的吸光度值見表2，採用回歸分析法得出川蠟品質分數 C 與單位毫米厚度的吸光度（ E/L ）的關係為：

$$E/L = 1334.5C - 0.068 \quad (2)$$

式中1334.5為川蠟在 $2,919 \text{ cm}^{-1}$ 處的吸收係數，擬合的工作曲線見圖2，回歸方程的

相關係數為1.00097，說明KBr壓片樣品在0%~1%濃度範圍內，很好地遵從了郎伯—比耳定律。

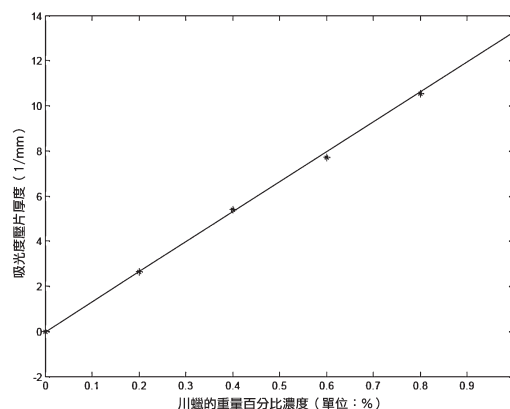


圖2 川蠟的品質分數與吸光度/壓片厚度關係圖

Fig. 2 The percentage of wax and the optical density/length of the wax

表2 川蠟的品質分數與其吸光度值

Table 2 Content and absorption value of wax

樣品編號	1	2	3	4	5	6
川蠟的品質分數(重量%)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
吸光度*(1/mm)	0.000	2.631	5.417	7.710	10.548	13.389

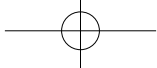
* 表中的吸光度數值是同種濃度的一系列壓片的單位厚度吸光度的平均值

2 試驗結果

2.1 品質分數相同的不同厚度的川蠟壓片

測試結果發現，當川蠟濃度相同時，隨著壓片的厚度增大及其透明度的降低，樣品的紅外透過率變小。為了瞭解壓片的透明度對測試結果的影響，筆者專門設置一組濃度為0.4%、厚度（即透明度）不同

的壓片樣品。該壓片樣品的製備方法是取0.01 ct的川蠟與2.49 ct的KBr混合，稱取約0.85 ct、0.55 ct和1.10 ct的壓片（0.85 ct對應厚度為0.36 mm，編號2；0.55 ct對應厚度為0.23 mm，編號1；1.10 ct對應厚度為0.45 mm，編號3）。其紅外光譜測試結果（圖3）顯示，厚度為0.23 mm的壓片在 $2,919 \text{ cm}^{-1}$ 附近的最大透過率約為5.5%



(圖3a)，厚度為0.45 mm的壓片其最大透過率約為1.1% (圖3b)，厚度為0.36 mm的壓片其最大透過率約為0.3% (圖3c)。

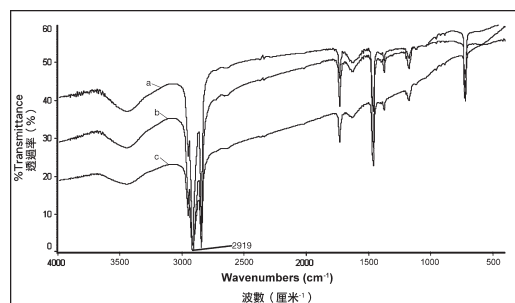


圖3 濃度相同、厚度與透明度不同的壓片樣品的紅外光譜

Fig. 3 Infrared spectra of tablet samples with the same wax content, but different thicknesses and transparency

應用基線法計算蠟品質分數為0.4%的實驗樣品，其結果表明，3塊樣品在 $2,919\text{ cm}^{-1}$ 的吸光度值非常接近，用(2)式計算出的川蠟含量數為0.409-0.410%，與樣品的配置濃度(0.4%)的數值很接近一致(表3)。說明雖然厚度不同的樣品對紅外光的漫反射不同，導致了樣品的紅外光透過率不同，但是，該作用僅影響出射光的強度，使樣品的透明度降低，但不影響蠟在 $2,919\text{ cm}^{-1}$ 的吸收系數值，通過基線法可以很好的校正。

表3 壓片樣品的計算結果

Table 3 Results of tablet samples

編號	1	2	3
壓片的厚度 /mm	0.23	0.36	0.45
吸光度 /(1/mm)	5.470	5.488	5.476
計算濃度值 /%	0.409	0.410	0.409

2.2 模擬含蠟翡翠樣品的試驗

在檢測中，翡翠飾品是不可破壞的，但是沒有辦法製作含一定川蠟品質分數的翡翠，考慮到硬玉與川蠟之間不發生化學反應，筆者將不含蠟的天然翡翠粉末與KBr按1:8和1:1兩組比例混合，再加入川蠟，配製成不同蠟品質分數的壓片樣品，便於紅外光譜測定。筆者曾經設計翡翠粉末比例更高的試驗，但因紅外光譜的透過率太低，未能成功。

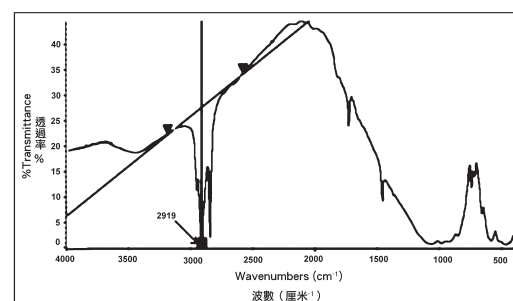


圖4 含蠟翡翠粉末的KBr壓片的紅外光譜的基線畫法

Fig. 4 Drawing method of baseline for infrared spectrum of KBr with jadeite powder and wax

當翡翠粉末與KBr的比例為1:8，且其川蠟的品質分數為0.6%時，其紅外光譜(圖4)與不含翡翠粉末的樣品比較發現，在 $2,500\sim 3,750\text{ cm}^{-1}$ 出現翡翠引起的寬吸收峰，川蠟在 $2,919\text{ cm}^{-1}$ 處的吸收峰疊加在這一寬吸收峰上，樣品的透過率進一步降低。

為了利用(2)式，需要正確選擇基線法的切點，把基線的切點選在圖4所示的位置，求出吸光度後，計算出的蠟的品質分數與其實際的一致(表4)。

該結果說明，KBr壓片中翡翠粉末沒有影響川蠟在 $2,919\text{ cm}^{-1}$ 處的吸收特徵，因此，採用基線法計算蠟含量，可以抵消掉翡翠的疊加吸收峰對含量測試結果的干擾，得出正確結果。

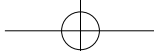


表4 含蠟翡翠粉末的KBr壓片的試驗結果

Table 4 The percentage of wax in Jadeite Jade Powder

川蠟在壓片中的實際含量 (%)	紅外光譜定量測試蠟含量的結果 (%)	
	翡翠粉末：KBr = 1：8	翡翠粉末：KBr = 1：1
0.2	0.20	0.21
0.6	0.58	0.59
0.8	0.82	0.81

3 討論與結論

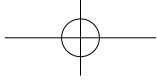
1. 許多研究都表明，含有川蠟的翡翠存在2,860、2,919、2,960 cm^{-1} 的紅外吸收峰，通常認為吸收峰越強，表示蠟的含量越高。但是，根據郎伯一比耳定律，吸收峰的強度還和通光路徑的長度（樣品的厚度）有關。
2. 本實驗配置了川蠟含量相同，但是厚度不同的樣品，厚度為0.23 mm的壓片在2,919 cm^{-1} 附近的最大透過率約為5.5%（圖3a），厚度為0.45 mm的壓片其最大透過率約為1.1%（圖3b），厚度為0.36 mm的壓片其最大透過率約為0.3%（圖3c），直接驗證了以上的觀點，說明不能簡單地根據2,919 cm^{-1} 吸收峰的強度，判定樣品的蠟含量。
3. 定量測定翡翠川蠟含量的實驗由於以下原因尚未能直接實現：
 - (1) 翡翠的空隙度較小，試驗表明浸水前後的體積約1 cm^3 的翡翠樣品的重量差是十萬分之一克的量級，需要百萬份之一準確度的天秤才能得到可靠的稱量。
 - (2) 翡翠浸蠟之後，表面粘附的川蠟尚無有效、可靠的方法去除，而不影響翡翠的初始品質狀態。

4. 通過間接的辦法尋找定量測定翡翠中川蠟含量的方法：

- (1) 試驗表明，硬玉與川蠟沒有化學反應，硬玉的紅外吸收只對蠟的C—H₂伸縮振動引起的2,919 cm^{-1} 的吸收峰產生疊加作用，疊加作用的影響通過基線法可以較好的剝離，為翡翠中川蠟含量的定量測定提供了可能的路徑。
- (2) 通過配置川蠟含量不同、翡翠粉末比例不同的溴化鉀壓片，測試這些樣品的紅外光譜，製作工作曲線，利用得出的公式來計算蠟含量，驗證測試方法的可行性和準確性。
- (3) 通過採用基線法消除由於散射損耗不同、翡翠吸收的疊加作用。
- (4) 試驗研究得出，在川蠟含量不高於1%的條件下，川蠟2,919 cm^{-1} 吸收峰的吸收係數為1,334.5，樣品的川蠟的品質分數可用下面的公式：

$$C = [(E/L) + 0.068] / 1,334.5 \quad (3)$$

計算。該方程式是通過翡翠粉末、川蠟及溴化鉀的混合樣品得到，近似與翡翠的實際情況。



5. 結論

公式 (3) 提供了一個計算翡翠蠟含量的方法，對鑒定用蠟進行優化處理的翡翠具有一定的借鑒意義。

參考文獻：

- [1] 伊曼紐·費倫茨、劉嚴、文明植、吳舜田。B翡翠的鑒別[J]，中國寶石。1995(3): 79-81
- [2] 亓利劍、袁心強、彭國楨、楊國輝。翡翠中蠟質物和高分子聚合物充填處理尺度的判別[J]。寶石和寶石學雜誌，2005, 7(3): 1-6
- [3] 國家首飾管理中心。GB/T16552-2003 珠寶玉石鑒定國家標準。北京：國家品質監督檢驗總局，2003
- [4] 袁心強。翡翠寶石學[M]。中國地質大學出版社，2000: 112-115，武漢
- [5] 陳耀祖。近代有機定量分析[M]。科學出版社，1987: 61，北京
- [6] 董慶年。紅外光譜法[M]。化學工業出版社，1979: 155-156，北京
- [7] 李龍泉等。定量化學分析[M]。中國科學技術大學，2005: 22-56，安徽
- [8] 蘇克曼。波譜解析法[M]。華東理工大學出版社，2002: 94-96，上海
- [9] 馬國欣，王成龍，範多旺，邢達，錢隆，王錦輝，劉頌豪。紅外光譜法測定農藥中吡蟲啉含量[J]。光譜學與光譜分析，2006, 26(3): 434-437

JEWELLERY NEWS ASIA

25th ANNIVERSARY

25 YEARS OF EXCELLENCE AND LEADERSHIP

JEWELLERY NEWS ASIA
www.jewellerynewsasia.com

CMP
United Business Media

SEPTEMBER 2008
JEWELLERY NEWS ASIA
Niche opportunities in rocky times
D... over the United States... This is the sentiment of... world's largest consumer of diamonds... global concerns have affected the US... that can be tapped. Interviews with... concerns during business in the US... revealed that diamond suppliers who... have the right goods can prosper even... in rocky times. Meanwhile, more... diamond companies are also seeing... opportunities in markets outside the... US, some of which remain largely... responsive to the higher costs of fuel... and commodities. Special report starts... on page 27.

Southeast Asia's jewellery sales slide
J... readers in Southeast Asia... Jewellery sales in the first... half of 2008 as "tougher", attributing... this to the economic slowdown, rising... gold prices, tighter credit and... property markets and high oil prices. High inflation rates have affected the... purchasing power of consumers,... raising their cost concerns. These... were, however, a few factors that... remained upbeat. Malaysia, India and... Indonesia. Jewellery News Asia talks... to jewellery regarding their strategies... to prosper amidst Asia's and their... forecasts for the rest of 2008. Report... starts on page 45.