

Применение метода НПВО ИК-спектроскопии в диагностике ювелирных камней

В.М. Буланов, И.Л. Казанцева

Федеральное бюджетное учреждение Саратовская лаборатория судебной экспертизы Министерства юстиции Российской Федерации, Саратов 410003, Россия

Аннотация. В статье приведен краткий обзор использования метода инфракрасной спектроскопии для исследования ювелирных камней. Показаны преимущества применения метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в геммологических экспертизах. Рассмотрена возможность регистрации инфракрасных (ИК) спектров ограненных ювелирных камней методом НПВО на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5. Представлены ИК-спектры некоторых ювелирных камней (алмаза, муассанита, топаза, аквамарина, янтаря, жемчуга). Исследована возможность их идентификации и отличия от синтетических имитаций.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), алмаз, муассанит, топаз, аквамарин, янтарь, жемчуг

Для цитирования: Буланов В.М., Казанцева И.Л. Применение метода НПВО ИК-спектроскопии в диагностике ювелирных камней // Теория и практика судебной экспертизы. 2022. Т. 17. № 4. С. 18–23. <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2022-4-18-23>

Application of the Method of Frustrated Total Internal Reflection of Infrared Spectroscopy to the Jewelry Stones Diagnosis

Vladimir M. Bulanov, Irina L. Kazantseva

Saratov Laboratory of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation, Saratov 410003, Russia

Abstract. The article provides a brief review of applying the infrared spectroscopy method to study of jewelry stones. The authors demonstrate the advantages of the frustrated total internal reflection (FTIR) method in gemological examinations. They also address the possibility of recording infrared spectra of faceted gemstones by the frustrated total internal reflection method on the infrared-Fourier spectrometer Nicolet iS5. The infrared spectra of some jewelry stones (diamond, moissanite, topaz, aquamarine, amber, pearls) are presented. The possibility of identifying and differentiation of jewelry stones from their synthetic imitations is considered as well.

Keywords: infrared spectroscopy, frustrated total internal reflection (FTIR) method, diamond, moissanite, topaz, aquamarine, amber, pearl

For citation: Bulanov V.M., Kazantseva I.L. Application of the Method of Frustrated Total Internal Reflection of Infrared Spectroscopy to the Jewelry Stones Diagnosis. *Theory and Practice of Forensic Science*. 2022. Vol. 17. No. 4. P. 18–23. (In Russ.). <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2022-4-18-23>

Введение

Одной из основных задач геммологической экспертизы является определение природы ювелирных камней. Для решения данной задачи и распознавания их отличий от синтетических аналогов и имитаций применяются в основном традиционные методы минералогических исследований: многочисленные оптические методы, опре-

деление твердости и плотности, рентгеновские методы, позволяющие определить элементный состав камней.

Для исследования состава и свойств различных минералов в минералогии широко используется инфракрасная спектроскопия [1–3]. Минералы – это преимущественно твердые вещества, поэтому для регистрации их спектров применяют различные

методики пробоподготовки. Спектры регистрируют с измельченных порошкообразных проб в таблетках с KBr, в суспензиях с нуйолом, силиконовым маслом, гексахлорбутадиеном и др. Данные методы являются разрушающими и не применимы для исследования ювелирных камней.

В лаборатории геммологического центра МГУ им. М.В. Ломоносова для исследования ювелирных камней используется спектрометр Bruker ALPHA, на котором регистрируются ИК-спектры пропускания для прозрачных камней и спектры отражения – для непрозрачных, а также камней, находящихся в оправе. При реализации данного метода не требуется сложная пробоподготовка, так как спектр регистрируется прямо с поверхности камня [4]. Наряду с этим возможна диагностика и идентификация ювелирных камней, определение примесей и диагностика включений.

Для регистрации инфракрасных спектров ограненных камней применяются также методы диффузного отражения (спектрометр ALPHA Bruker Optics с модулем диффузного отражения ALPHA-Drift) [5] и пропускания с помощью фокусирующих приставок через рундист¹ (тип спектрометра не указан).

С появлением метода НПВО значительно упростилась возможность регистрации ИК-спектров. Например, в исследовании Р. Уиллеса [6] используется спектрометр FTIR AGILENT CARY 630 с приставкой НПВО с алмазным кристаллом для идентификации типа минерала. При этом спектры регистрируются также с порошкообразных проб.

Инфракрасные Фурье-спектрометры с приставками НПВО широко представлены в лабораториях судебных экспертиз Минюста России, поэтому метод НПВО для исследования ювелирных камней представляется перспективным. Ограненные ювелирные камни обычно имеют полированные грани, и поэтому при их наложении на призму НПВО можно получить хороший оптический контакт и регистрировать спектры удовлетворительного качества. Таким образом, метод спектроскопии НПВО применим для исследования ювелирных камней, даже находящихся в оправе.

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры НПВО ювелирных камней регистрировались на ИК Фурье-

спектрометре Nicolet iS5 фирмы Thermo с приставкой НПВО iD7. Конструкция приставки позволяет располагать на призме как отдельные камни, так и закрепленные в изделиях.

Эффект НПВО возникает в том случае, когда показатель преломления призмы элемента НПВО выше, чем показатель преломления исследуемого объекта [7]. Поэтому для регистрации спектров камней с высоким показателем преломления (алмаза, муассанита, фианита) необходимо применять элементы НПВО с призмой из германия (показатель преломления 4,001), для остальных с алмазной призмой (показатель преломления 2,417).

Для достижения оптического контакта при регистрации спектров камень полированной гранью плотно прижимается к призме НПВО.

Для улучшения качества спектров можно увеличить количество сканов (50–60) и уменьшить разрешение до 8 см⁻¹. Поскольку у минералов полосы поглощения широкие, уменьшение разрешения не сказывается на качестве спектра, но значительно улучшает соотношение «сигнал–шум».

Результаты и обсуждения

1. Бесцветные камни.

В работе [6] методом ИК-спектроскопии исследовались алмазы с целью определения типа природного алмаза: отличия природных от синтетических и обработанных.

В настоящей статье решаются более утилитарные задачи: отличие алмаза от его имитаций – муассанита и фианита. Во всех типах алмазов присутствуют полосы поглощения связей углерод – углерод и азот – вакансия – азот². Это полосы 1282, 1168 и 866 см⁻¹. Спектр муассанита (рис. 1, В) резко отличается от спектра алмаза (рис. 1, А) присутствием сильной полосы связи углерод-кремний – 744 см⁻¹. В спектре фианита (рис. 1, С) присутствует полоса поглощения связи цирконий – кислород – 717 см⁻¹. Спектры исследуемых минералов резко отличаются друг от друга, что позволяет легко идентифицировать исследуемый минерал. Алмаз легко отличается от муассанита присутствием в составе последнего кремния, определяемого методом рентгенофлуоресцентного анализа. Однако при большом

¹ Тип спектрометра не указан (Идентификация природных, синтетических и обработанных алмазов. <http://jewelpreciousmetal.ru>technology-gems>).

² Digging into diamond types. <http://4csblog.gia.edu/2014/digging-diamond-types>; Идентификация природных, синтетических и обработанных алмазов. <http://jewelpreciousmetal.ru>technology-gems>

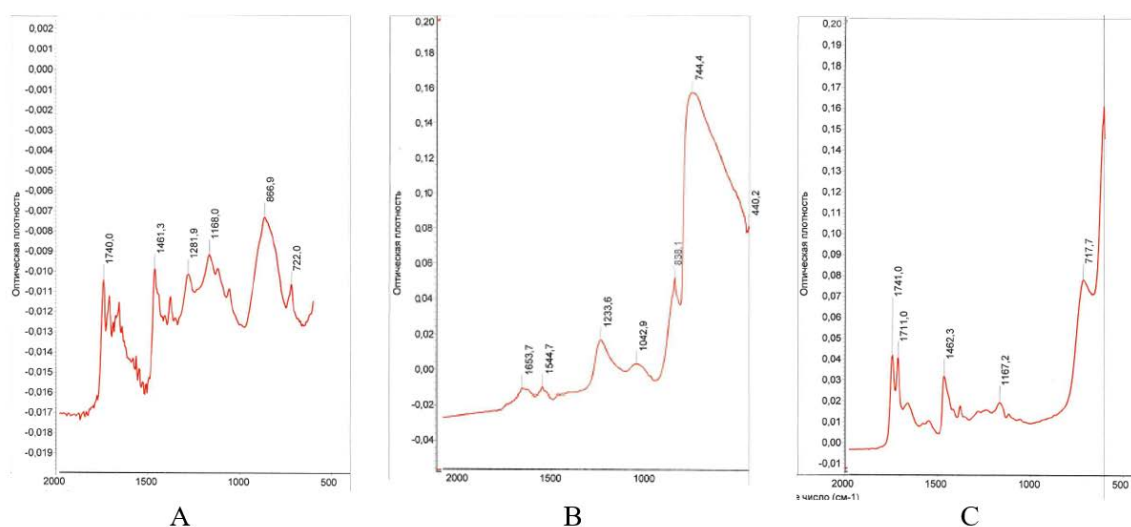


Рис. 1. ИК-спектры бесцветных ювелирных камней: алмаза (А), муассанита (В) и фианита (С)
Fig. 1. IR spectra of colorless gemstone: diamond (A), moissanite (B), cubic zirconia (C)

содержании в составе алмаза групп азот – вакансия – азот возможно замещение вакансии свободным электроном с образованием центра окраски, что может привести к изменению цвета алмаза.

2. Голубые камни.

Идентификация голубого топаза и аквамарина является сложной задачей геммологического исследования, так как их минералогические характеристики (цвет, блеск, твердость, цвет люминесценции) близки [8–10]. Обычно их идентификация проводится по относительному содержанию кремния и алюминия, которое определяется методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Химическая формула топаза $\text{Al}[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$, аквамарин относится к группе берилла и представляет собой островной силикат бериллия и алюминия – $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. В инфракрасном спектре топаза (рис. 2, А) основные полосы поглощения – полосы связи

Al-O и группы SiO_4 : группа полос в районе $945\text{--}445\text{ см}^{-1}$. Кроме этого, в спектре присутствует полоса поглощения свободной группы OH – широкая полоса в районе 3300 см^{-1} [4, 11]. В инфракрасном спектре аквамарина (рис. 2, справа) основные полосы поглощения – полосы связей Be-O, Al-O и групп SiO_2 : группа полос в районе $1220\text{--}530\text{ см}^{-1}$ [4, 11]. Бериллы имеют гидротермальное происхождение, поэтому в их составе присутствует кристаллическая вода, что проявляется в наличии в спектре острых полос кристаллогидратной воды – 3695 и 3594 см^{-1} . Спектры топаза и аквамарина резко отличаются – это позволяет надежно идентифицировать исследуемый камень.

3. Янтарь.

Янтарь – окаменевшая смола древних хвойных деревьев. Основой состава природного янтаря являются полиэферы янтарной кислоты [8–10, 12]. Поэтому в спектре

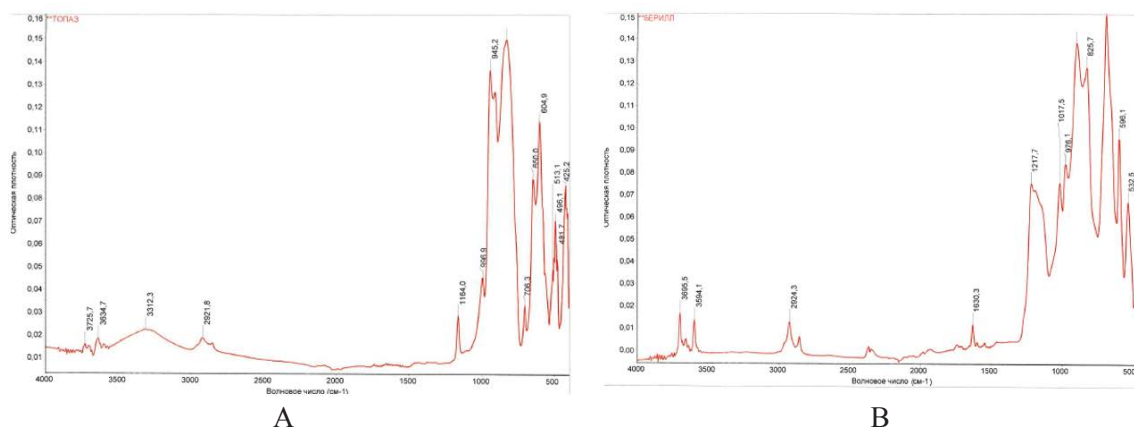


Рис. 2. ИК-спектры голубых ювелирных камней: топаза (А) и берилла (В)
Fig. 2. IR spectra of blue gemstones: topaz (A) and beryl (B)

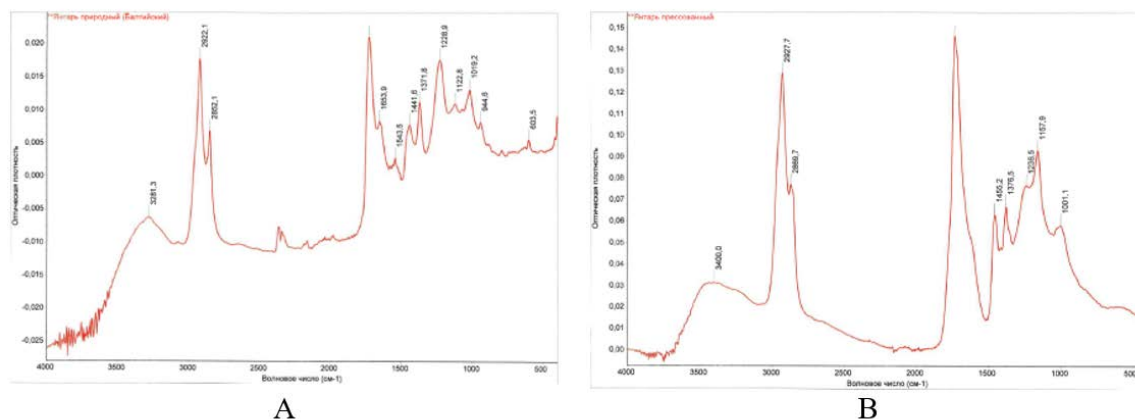


Рис. 3. ИК-спектры янтаря: янтарь природный Балтийский (А), янтарь прессованный (амброид) (В)
Fig. 3. IR spectra of amber: amber natural Baltic (succinite) (A), pressed amber (ambroid) (B)

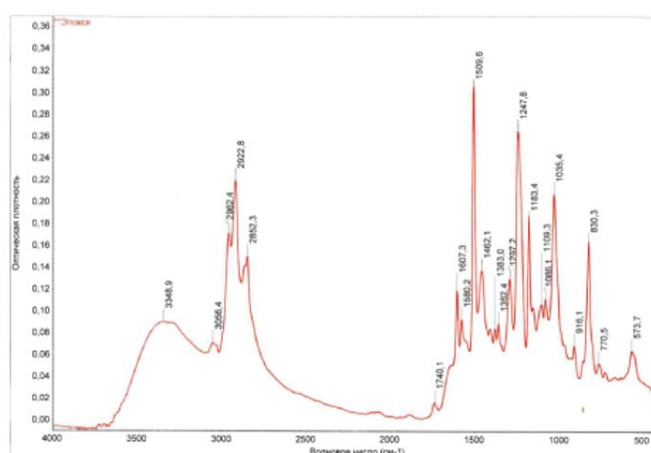


Рис. 4. ИК-спектр эпоксидной смолы
Fig. 4. IR spectrum of epoxy resin

природного (Балтийского) янтаря основные полосы поглощения – полосы сложнэфирных групп: 1725 см^{-1} – валентная C=O сложнэфирной группы и 1228 см^{-1} – валентная C-O сложнэфирной группы³ [13]. В спектре прессованного янтаря (амброида) полосы смещаются к 1730 см^{-1} и 1236 см^{-1} , причем интенсивность последней значительно уменьшается.

Из этого можно заключить, что в процессе нагревания и последующего прессования янтаря происходит заметное изменение его структуры. Наиболее распространенной имитацией являются полимеры на основе эпоксидных смол, спектр которых резко отличается от спектров природного и прессованного янтаря. Например, на рисунке 4 представлен спектр распространенной эпоксидной смолы на основе бисфенола-А-эпокси. Он содержит полосы поглощения

ароматических групп⁴: 3056 , 1607 , 1509 , 1035 , 830 см^{-1} и фенольной OH – 1247 см^{-1} [13]. Таким образом, по инфракрасным спектрам можно отличать природный янтарь от прессованного и имитации.

4. Жемчуг.

Натуральный жемчуг, а также поверхностные слои культивированного жемчуга состоят из призматических и пластинчатых слоев карбоната кальция в кристаллической форме арагонита, которые склеены друг с другом белковым соединением – конхиолином [10]. Состав жемчуга определяет его инфракрасный спектр, где основные полосы – полосы валентных колебаний группы CO_3^{2-} . Широкая интенсивная полоса 1461 см^{-1} – ν_3 , 1083 см^{-1} – ν_1 , 851 см^{-1} – ν_2 , 706 см^{-1} – ν_4 [14]. Полосы 2923 , 2853 см^{-1} и слабые полосы 1700 – 1500 см^{-1} принадлежат, вероятно, белковым соединениям.

³ Камень янтарь и его свойства.
<http://yantarka.ru/svoystva-kamnja-jantar-i-ego-sostav>

⁴ Там же.

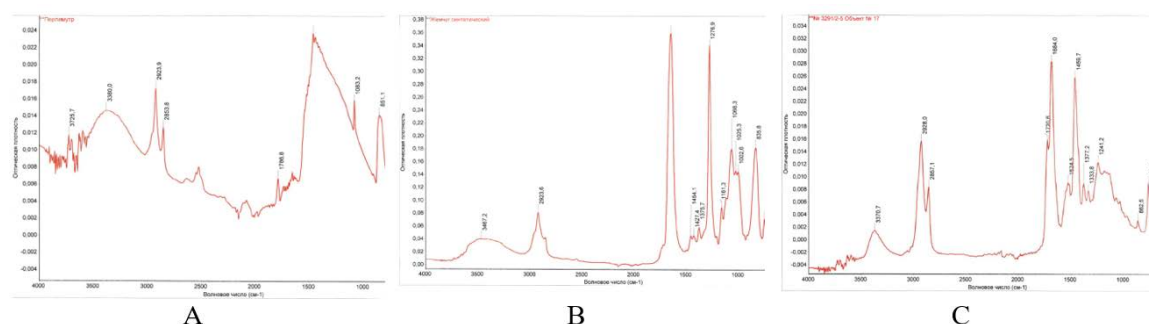


Рис. 5. ИК-спектры жемчуга: природного культивированного (А), синтетического (В, С)
Fig. 5. IR spectra of pearls: natural cultured (A), synthetic (B, C)

В экспертной практике встречались различные имитации жемчуга, среди них выделяются две группы: имитации на основе нитроцеллюлозы – целлулоида; на основе сополимера стирола, модифицированного алкидом, и уретана. В спектрах нитроцеллюлозы основные полосы поглощения группы NO_2 – 1644 и 1276 cm^{-1} – валентные симметричные и антисимметричные и полоса 1066 cm^{-1} – валентные С-О целлюлозы [11, 13]. В спектре сополимера стирола, модифицированного алкидом, и уретана, основные полосы поглощения – полосы уретановых групп: 1684 cm^{-1} – Амид I, 1459 cm^{-1} – фенильная группа уретана, полосы ароматических соединений – 762 и 701 cm^{-1} – неплоские деформационные колебания моно замещенной ароматики, 1720 cm^{-1} – валентная С=О алкида [11, 13]. Спектры таких имитаций значительно отличаются от спектра жемчуга, что позволяет идентифицировать жемчуг и имитации (рис. 5).

При исследовании красных камней – корундов и гранатов – были получены хорошие результаты. В спектре корунда только полосы поглощения связи Al-O, в

спектре гранатов кроме этих, присутствуют и полосы поглощения связи Si-O, что позволяет легко отличать красный корунд от гранатов. При регистрации спектров анизотропных камней следует учитывать поляризацию излучения, проходящего через призму НПВО, согласно закону Брюстера [7]. Спектр камня изменяется в зависимости от его ориентации относительно призмы НПВО. Сильнее проявляются полосы поглощения связей, расположенных вдоль плоскости поляризации, слабее – поперек.

Заключение

Проведенное исследование показало, что метод ИК-спектроскопии НПВО ювелирных камней применим для их идентификации и отличия от имитации. По мнению авторов, такой метод является перспективным для внедрения в геммологическую экспертизу. В дальнейшем предполагается создание атласа ИК-спектров ювелирных камней и развитие метода для идентификации облагороженных и синтетических камней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 199 с.
2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Издательство МГУ, 1967. 189 с.
3. Thongnopkun P., Ekgasit S. FTIR Spectra of Faceted Diamonds and Diamond Simulants // *Diamond & Related Materials*. 2005. Vol. 14. No. 10. P. 1592–1599. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.03.011>
4. Серов Р.С., Машкина А.А. Применение инфракрасного спектрометра в лаборатории гемцентра МГУ // Геммологический Центр, Московский государственный университет. <http://gem-center.ru/IR-spectrometer-for-gemlab.htm>

REFERENCES

1. Boldyrev A.I. *Infrared Spectra of Minerals*. Moscow: Nedra, 1976. 199 p. (In Russ.).
2. Plyusnina I.I. *Infrared Spectra of Silicates*. Moscow: MGU, 1967. 189 p. (In Russ.).
3. Thongnopkun P., Ekgasit S. FTIR Spectra of Faceted Diamonds and Diamond Simulants. *Diamond & Related Materials*. 2005. Vol. 14. No. 10. P. 1592–1599. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.03.011>
4. Serov R.S., Mashkina A.A. Application of an Infrared Spectrometer in the Laboratory of the Gem Center of Moscow State University. *Gemological Center, Moscow State University*. (In Russ.). <http://gem-center.ru/IR-spectrometer-for-gemlab.htm>

5. Алмазы: исследование с помощью ИК-Фурье спектроскопии / Bruker Optik GmbH. http://www.htlab.ch/upload/files/AN_81_Diamonds_RU.pdf
6. Уиллс Р. Экспресс анализ минералов с помощью спектрометра FTIR AGILENT CARY 630 с приставкой НПВО с алмазным кристаллом / Agilent Technologies UK Ltd. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-3714RU.pdf>
7. Харрик Н.Д. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. В.М. Золотарева и В.А. Бернштейна, под ред. В.А. Никитина. М.: Мир, 1970. 335 с.
8. Здорик Т.Б., Матиас В.В., Тимофеев И.Н., Фельдман Л.Г. Минералы и горные породы СССР. М.: Мысль, 1976. 439 с.
9. Корнилов И.П., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1986. 282 с.
10. Солодова Ю.П., Андреев Э.Д., Гранадчикова Б.Г. Определитель ювелирных и поделочных камней: справочник. М.: Недра. 1985. 223 с.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практ. руководство / Пер. с англ. Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн; под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 216 с.
12. Андерсон Б.У. Определение драгоценных камней / Пер. с англ. Л.В. Булгака; под ред. В.П. Петрова. М.: Мир, 1983. 456 с.
13. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем. В.В. Архангельского; под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976. 471 с.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. А.И. Григорьева и Э.Г. Тетерина; под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1966. 411 с.
5. Diamonds: Research with FTIR Spectroscopy. Bruker Optik GmbH. http://www.htlab.ch/upload/files/AN_81_Diamonds_RU.pdf
6. Wills R. Express Analysis of Minerals Using the FTIR AGILENT CARY 630 Spectrometer with an ATR Attachment with a Diamond Crystal. Agilent Technologies UK Ltd. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-3714RU.pdf>
7. Harrick N.D. *Spectroscopy of Internal Reflection* / Translated from English by V.M. Zolotarev and V.A. Bernshtein; V.A. Nikitin (ed.). Moscow: Mir, 1970. 335 p. (In Russ.).
8. Zdorik T.B., Matias V.V., Timofeev I.N., Fel'dman L.G. *Minerals and Rocks of the USSR*. Moscow: Musl', 1976. 439 p. (In Russ.).
9. Kornilov I.P., Solodova Yu.P. *Jewelry Stones*. 2nd ed. Moscow: Nedra, 1986. 292 p. (In Russ.).
10. Solodova Yu.P., Andreenko E.D., Granadchikova B.G. *Jewelry and Artisanal Stones Identifier*. 2nd ed. Moscow: Nedra, 1985. 223 p. (In Russ.).
11. Nakanishi K. *Infrared Spectra and the Structure of Organic Compounds*. Translated from English by N.B. Kupletskaya and L.M. Epshtein; A.A. Mal'tsev (ed.). Moscow: Mir, 1965. 216 p. (In Russ.).
12. Anderson B. *Definition of Precious Stones*. Translated from English by L.V. Bulgak; V.P. Petrov (ed.). Moscow: Mir, 1983. 456 p. (In Russ.).
13. Dehant I., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R. *Infrared Spectroscopy of Polymers*. Translated from German by V.V. Arkhangelskii; E.F. Ole'nik (ed.). Moscow: Chemistry, 1976. 471 p. (In Russ.).
14. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Translated from English by A.I. Grigor'ev and E.G. Teterin; Yu.A. Pentin (ed.). Moscow: Mir, 1966. 411 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Буланов Владимир Михайлович – ведущий государственный судебный эксперт ФБУ Саратовская ЛСЭ Минюста России; e-mail: info@sudexp64.ru

Казанцева Ирина Леонидовна – д. т. н. заместитель начальника по основной деятельности ФБУ Саратовская ЛСЭ Минюста России, государственный судебный эксперт; e-mail: kazantseval@rambler.ru

ABOUT THE AUTHORS

Bulanov Vladimir Michailovich – Leading state forensic expert of Saratov Laboratory of Forensic Science; e-mail: info@sudexp64.ru

Kazantseva Irina Leoidovna – Doctor of Technical Sciences, Deputy Chief Operating Officer of Saratov Laboratory of Forensic Science, state forensic expert; e-mail: kazantseval@rambler.ru

Статья поступила: 21.10.2022
После доработки: 15.11.2022
Принята к печати: 30.11.2022

Received: October 21, 2022
Revised: November 15, 2022
Accepted: November 30, 2022