

A study on the identification of quartz and jadeite by the FT-IR

Young-Chool Kim[†], Sae-Whan Kim and Pan-Chae Kim

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received December 20, 2002)

(Accepted January 20, 2003)

Abstract Infrared spectroscopy is a powerful tool for gem identification and research. Therefore, this study was focused to a method of the identification of amethyst, citrine, rock quartz and jadeite by the FT-IR. The FT-IR measurement was very effective in judgement of amethyst, citrine and rock quartz whether they are natural and synthetic. And FT-IR was very useful for the distinguishment of the natural jadeite (A-Jade) from wax/polymer-impregnated jadeite (B-Jade). Such technique will be helpful to identify new challenges present by treatments and synthetics.

Key words FT-IR, Identification, Amethyst, Citrine, Rock quartz, Jadeite, B-Jade

FT-IR을 이용한 쿼츠와 비취의 감별에 관한 연구

김영철[†], 김세환, 김판채

동신대학교 대학원 보석공학과, 나주, 520-714

(2002년 12월 20일 접수)

(2003년 1월 20일 심사완료)

요약 FT-IR은 보석을 감별하고 연구하는데 있어서 아주 유용한 장비이다. 그러므로 본 연구에서는 FT-IR을 이용하여 자수정, 황수정, 백수정 그리고 비취를 감별하는 데에 중점을 두었다. FT-IR은 자수정, 황수정과 백수정의 천연과 합성의 진위를 가리는데 매우 효과적이었으며, 천연 비취(A-Jade)와 왁스가 주입된 비취, 폴리머가 주입된 비취(B-Jade)를 식별하는데 매우 유용하였다. 이러한 기술은 처리와 합성에 의해 새롭게 변화되어 나타나는 보석의 감별에 있어, 결정적으로 도움이 될 것이다.

1. 서론

Electromagnetic spectrum에서 적외선 영역은 가시광선 spectrum의 red 보다 파장이 넓은 에너지 범위이다. 그러므로 적외선은 가시광선의 red 보다 에너지가 낮다. 적외선 에너지의 측정단위는 파수(wavenumber)이고, cm의 역수로서 나타내며 적외선의 에너지 범위는 $13333\text{ cm}^{-1} \sim 33\text{ cm}^{-1}$ 이다. 적외선의 radiation은 파장(wavelength)의 단위로도 표현할 수 있는데 micrometer($1\text{ }\mu\text{m} = 1000\text{ nm} = 10000\text{ \AA}$) 또는 에너지의 단위인 electron volt(eV)로서 나타낸다[1]. 적외선은 파장에 따라 세 가지 영역으로 크게 나눌 수 있는데, 가시광선에 가까운 짧은 파장의 근적외선 영역(Near infrared region), 400 cm^{-1} 이상의 중적외선 영역(Mid infrared region), 검출의 한계

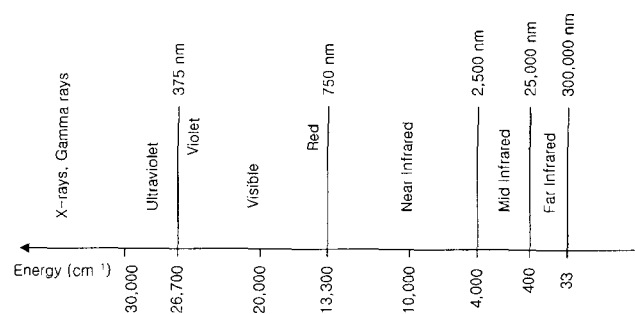


Fig. 1. The position of the IR region in the electromagnetic spectrum.

점까지의 원적외선 영역(Far infrared region)이다. 이 중에서 보석을 측정하는데 가장 유용하게 사용되는 영역은 근적외선 영역과 중적외선 영역이다. Fig. 1에서는 전자기파 전 영역을 나타내고 있다[2-3].

Visible 영역에서 흡수 특징은 결정의 격자내에 존재하는 원자와 공공 등의 요인에 의해 색이 생성되는 전자의 전이(electron transition)에 기인하는데, 적외선은 가시광

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-3672-2800
Fax: +82-2-3672-2803
E-mail: hanmilab@hanmilab.co.kr

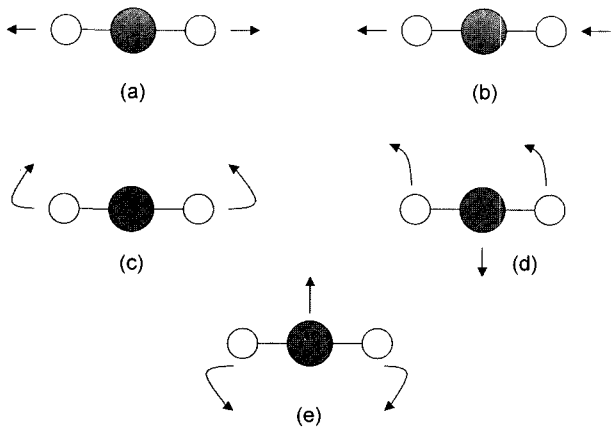


Fig. 2. Diagram of vibrational modes. (a) Symmetrical stretching, (b) Asymmetrical stretching, (c) Wagging, (d) Rocking, (e) Scissoring.

선 보다 에너지가 낮기 때문에 빛을 흡수하여 전자의 전이현상을 일으키지 못한다. 그러므로 결정의 구조적인 성분에 관련하여 분자의 진동, 회전, 병진 등과 같은 여러 가지 분자운동을 일으키게 된다. 이로 인해 분자 진동에 의한 특성적 spectrum이 나타나며 이를 분자 진동 spectrum 또는 적외선 spectrum이라 한다[4]. 물질의 특성적 IR spectrum을 잘 해석하면 여러 가지 미지 물질의 확인은 물론 분자구조를 추정할 수 있게 된다.

분자의 진동은 크게 스트레칭 진동(stretching vibration)과 밴딩 진동(bending vibration)으로 나뉜다. stretching vibration은 두 원자 사이의 결합 축에 따라 원자간의 거리가 계속하여 변화하는 운동으로서 대칭과 비대칭 진동이 있다. bending vibration은 두 결합 사이의 각도가 변하는 진동으로 scissoring, rocking, wagging으로 구분된다[5]. 이를 Fig. 2에서 나타내 보았다.

분자진동의 파수는 용수철의 세기, 즉 분자 내의 원자가 변위하려 할 때 작용하는 힘에 의존한다. 이 힘은 분자 내의 위치에너지가 나타나는 것이고, 분자진동의 파수를 측정하여 이 위치에너지를 구하는 것은 분자구조를 밝히는데 있어서 중요하다. 한편, 위치에너지를 추정할 수 있을 때는 이것을 기초로 진동수를 계산하여 실측값과 비교하면 실측값의 진동양식이나 분자구조를 확인할 수 있다. 이 계산을 기준진동의 계산[5-6]이라고 부르며 분자내 퍼텐셜의 연구나 복잡한 분자의 진동을 이해하여 정리하는 데에 유력한 수단이다. 최근 분자궤도법으로 분자의 위치에너지를 계산하여 기준진동을 이론적으로 구하려는 시도가 이루어지고 있다. Table 1에서는 대표적인 진동의 특징적인 그룹 몇 개만을 나타내 보았다[7-8].

근래의 적외선의 기술, 특히 검출기의 진보에 따라 적외선 분광법은 측정하기 쉽게 되어 널리 이용되고 있다[9]. 더구나 전자회로기술의 발전과 더불어 고성능화 · 고

Table 1
Characteristic group of frequency

High frequency	2500~4000 cm^{-1}	C-H, N-H, O-H stretching
Intermediate	2000~2500 cm^{-1}	$\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching
	1600~1800 cm^{-1}	$\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$
Finger print	650~1300 cm^{-1}	O-C stretching&banding C-C banding
Aromatics	1600 cm^{-1}	ring deformation mode

감도화가 이루어져 크게 발전하였다. 최근 레이저의 발달에 힘입어 Raman 분광법의 장치도 새롭고 간편하며 고성능화되어 그 실용성이 높아졌다. 적외선 분광법은 Raman 분광법과 비교해 보면 측정할 수 있는 진동 모드의 선택 규칙에 있어서 상호보완적인 관계에 있는 경우도 많이 있기 때문에 보석의 처리유무를 가려내는데 있어서 적절히 사용하면 감별에 많은 도움이 되리라 여겨지며 본 연구에서는 적외선 분광기만을 사용하여 천연 보석과 합성석의 감별, 처리 여부 등을 분석하였다.

2. 실험 방법

Fig. 3은 본 실험에서 사용된 Perkin-Elmer의 Spectrum One IR spectrometer의 개략도를 나타내었다. Laser에서 나온 빛은 간섭계(interferometer)인 beamsplitter를 거쳐 인터페로그램(interferogram)을 측정하였고 이를 푸리에 변환(Fourier transform)하여 IR spectrum을 얻었다. 본 실험에서의 측정 범위는 근적외선 영역과 중적외선 영역에서 측정을 하였으며 각 보석마다 나타나는 특

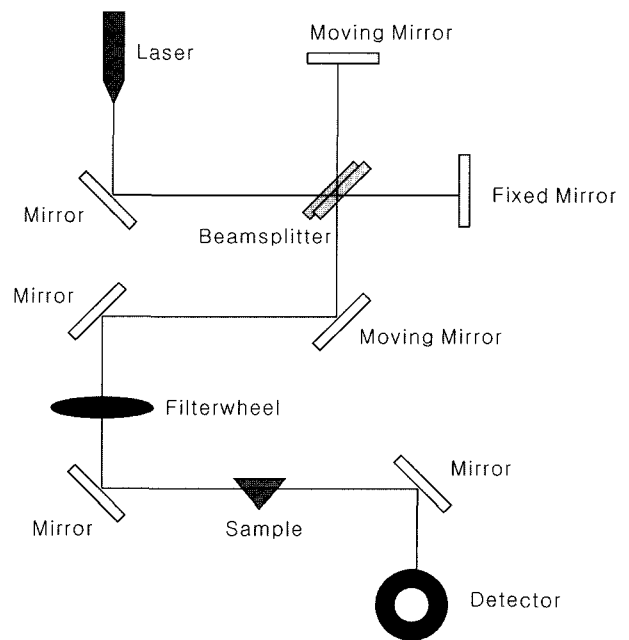


Fig. 3. Diagram of FT-IR spectrometer.

정 결합의 진동모드가 다르기 때문에 각각의 보석에 맞는 최적의 범위를 택하여 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 천연 자수정과 합성 자수정의 IR spectrum을 측정된 결과이다. (a)는 언양산 자수정을, (b)는 마다가스카르산의 자수정을 (c)는 잠비아산 자수정, (d)는 북한산의 자수정, (e)는 브라질산의 자수정을 측정하였으며, (f)는 합성 자수정을 측정하였다. 천연 자수정과 합성 자수정은 3585 cm^{-1} 에서 동일한 peak를 볼 수 있었지만

3542 cm^{-1} 의 peak는 합성 자수정에서만 존재하였고, 천연 자수정에서는 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 2500 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} 사이의 중적외선 영역에서는 물분자(H_2O)와 Hydroxyl group(OH)의 다양한 형태가 존재하고 있으며 또한 자수정에는 Hydroxyl group(OH)을 포함하고 있으므로, 3585 cm^{-1} 와 3542 cm^{-1} 근처에서 나타나는 peak들은 다양한 형태의 O-H stretching으로 사료된다. 여기에서는 합성 자수정에서만 나타나는 3542 cm^{-1} 의 특징적인 peak로 인해 천연 자수정과 합성 자수정을 구분할 수 있었다.

Fig. 5의 (a)는 천연 황수정을 (b)는 합성 황수정의 IR을 측정된 결과이다. 천연 황수정에서는 5200 cm^{-1} 부근

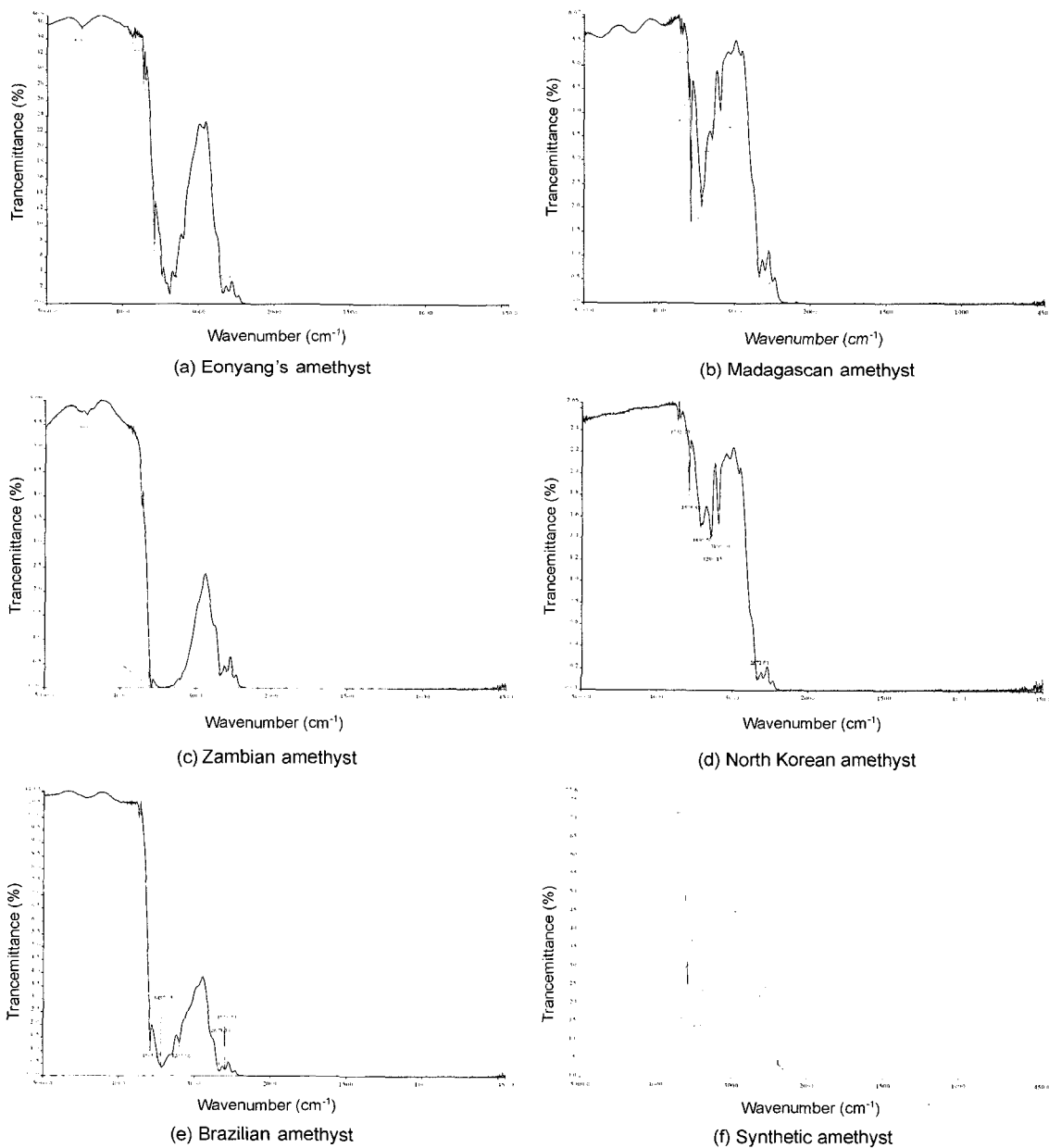


Fig. 4. IR transmittance spectra for five natural amethysts and a synthetic amethyst.

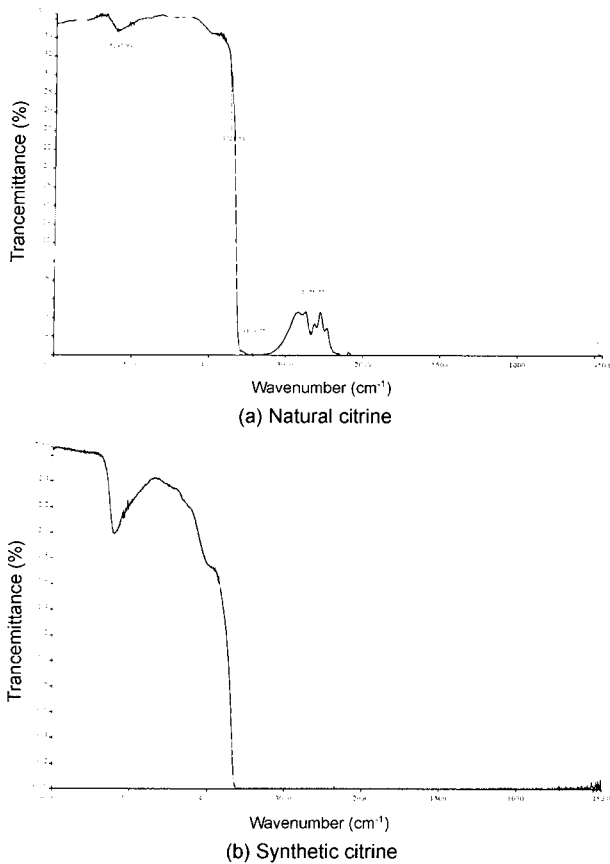


Fig. 5. IR transmittance spectra for natural citrine and synthetic citrine.

에서 약한 band가 나타났으며 $2200\text{ cm}^{-1}\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 부분적으로 흡수 peak가 존재하였다. 합성 황수정에서는 천연의 황수정과 같이 5200 cm^{-1} 부근에서 band가 나타났지만, 천연에서 나타나는 정도와는 다르게 보다 넓고 뚜렷함을 확인 할 수 있었다. 합성에서는 천연에서 나타났던 $2200\text{ cm}^{-1}\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 사이의 흡수 peak는 찾아 볼 수 없었으며 3600 cm^{-1} 이하에서는 대부분 흡수하여 버렸다. 이러한 결과로 인해 천연 황수정과 합성 황수정의 구분이 가능하였다.

Fig. 6의 (a)는 천연 백수정을 (b)는 합성 백수정의 IR spectrum을 측정된 결과이다. 본 연구에서 실험한 모든 천연 백수정에서 3595 cm^{-1} 에서 특정한 흡수 peak가 존재하였으며 합성 백수정에서는 3584 cm^{-1} 에서 특정 흡수 peak가 존재하였다. 10 cm^{-1} 의 미세한 차이는 기기의 환경 등, 기타 주변 요인에 의한 오차와 중복의 범위 안에 들 수 있기 때문에 본 실험에서는 천연의 원석과 합성석을 세밀히 검토하여 여러 번에 걸쳐 반복 측정을 하였으며 같은 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 백수정에서는 천연에서만 나타나는 3595 cm^{-1} 의 peak와 합성에서만 나타나는 3584 cm^{-1} 의 peak로서 천연 백수정과 합성 백수정을 구분하는 것이 가능하였다.

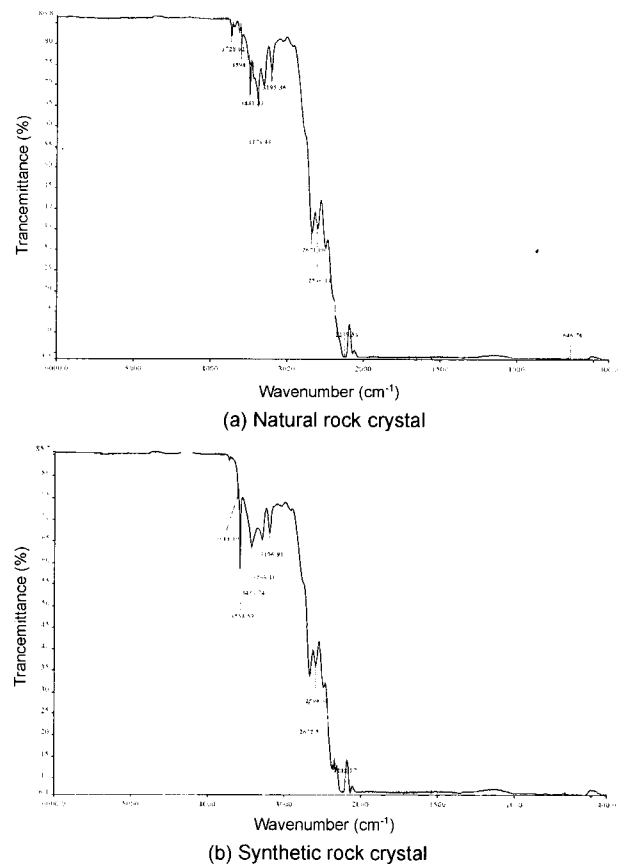


Fig. 6. IR transmittance spectra for natural rock crystal and synthetic rock crystal.

Fig. 7의 (a)는 천연 비취(A-Jade)를 (b)는 왁스(wax)가 주입된 비취를 측정하였으며 (c)는 폴리머(polymer)가 주입된 비취를 측정된 결과이다. 천연의 비취는 $3400\text{ cm}^{-1}\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 사이와 2100 cm^{-1} 이하에서 대부분 흡수를 하였으며 그 외의 영역에서는 특별한 peak가 나타나지 않았다. (c)의 폴리머가 주입된 비취는 천연 비취의 spectrum과는 달리 몇 가지 특정한 흡수 peak가 발견되었다. 특정한 흡수 peak는 3056 cm^{-1} , 3036 cm^{-1} , 2965 cm^{-1} , 2931 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} 에서 나타났으며 특히 3056 cm^{-1} , 3036 cm^{-1} 처럼 C-H 스트레칭(stretching) 진동하는 peak는 epoxy에서 나타나는 peak와 일치하였다. 따라서 이 비취는 천연의 비취 틈 사이에 epoxy를 주입한 비취(B-Jade)임을 확인 할 수 있었다. (b)의 천연의 비취에 왁스가 주입된 비취는 2957 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} 에서 특징적인 C-H 스트레칭 진동이 나타남을 알 수 있었다. 이로써 천연 비취와 왁스 또는 폴리머가 주입된 비취를 IR spectrum으로 구분이 가능하였으며 또한 왁스가 주입된 비취에서는 3056 cm^{-1} 와 3036 cm^{-1} 의 peak가 나타나지 않음으로 인해 peak의 형태만으로도 주입된 물질이 epoxy와 유사한 폴리머 물질인지, 왁스인지를 쉽게 구분하는 것이 가능하였다.

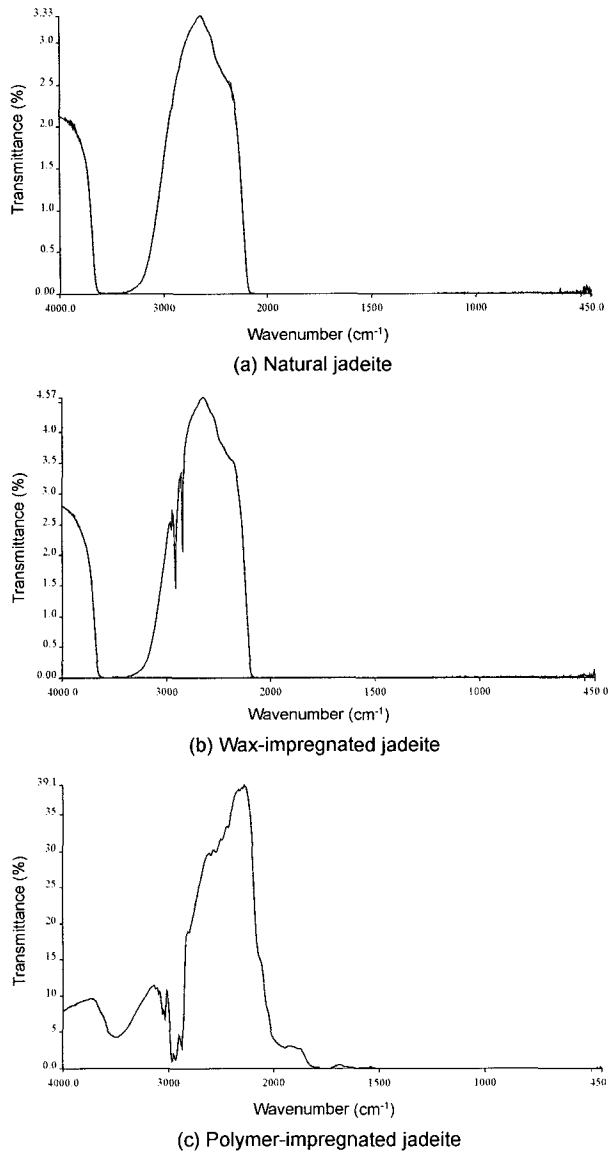


Fig. 7. IR transmittance spectra for natural jadeite and wax-impregnated jadeite and polymer-impregnated jadeite.

4. 결 론

본 연구에서는 FT-IR을 이용하여 자수정, 황수정, 백수정의 천연석과 합성석의 감별이 가능하였고 천연 비취와 왁스가 주입된 비취, 폴리머가 주입된 비취의 감별이 가능하였으며 실험에 의한 결과는 다음과 같다.

1) 천연 자수정과 합성 자수정은 합성 자수정에서만 나타나는 3542 cm^{-1} 의 특징적인 peak로 인해 천연 자수정과 합성 자수정을 구분할 수 있었으며 천연 황수정과 합성 황수정은 천연에서 나타났던 $2200\text{ cm}^{-1}\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 사이의 흡수 peak가 합성에서 나타나지 않으므로 구분이 가능하였다. 천연 백수정과 합성 백수정은 천연에서만 나타나는 3595 cm^{-1} 의 peak와 합성에서만 나타나는 3584 cm^{-1} 의 peak로서 천연과 합성을 구분하는 것이 가능하였다.

2) 왁스가 주입된 비취는 2957 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} 에서 특정한 흡수 peak가 나타났으며 폴리머가 주입된 비취는 3056 cm^{-1} , 3036 cm^{-1} , 2965 cm^{-1} , 2931 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} 에서 특징적인 C-H 스트레칭 진동이 나타남을 알 수 있었다. 이를 이용해 천연 비취와 왁스 또는 폴리머가 주입된 비취를 IR spectrum으로 구분이 가능하였다.

참 고 문 헌

- [1] M.L. Johnson, "Technological Developments in the 1990s: Their Impact on Gemology", G. and G. 36[4] (2000) 380.
- [2] P.L. Quek and T.L. Tan, "Identification of B Jade by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy", J. Gem. 25[6] (1997) 417.
- [3] C.M. Stockton, "The Separation of Natural from Synthetic Emeralds by Infrared Spectroscopy", G. and G. 23[2] (1987) 96.
- [4] F. Martin, J. Merigoux and P. Zecchini, "Reflectance Infrared Spectroscopy in Gemology", G. and G. 25[4] (1989) 226.
- [5] E. Fritsch and C.M. Stockton, "Infrared Spectroscopy in Gem Identification", G. and G. 23[1] (1987) 18.
- [6] P.A. Owens, "Infrared Spectroscopy as a Discriminant Between Natural and Manufactured Glasses", G. and G. 35[3] (1999) 152.
- [7] C.M. Stockton and R.E. Kane, "The Distinction of Natural from Synthetic Alexandrite by Infrared Spectroscopy", G. and G. 24[1] (1988) 44.
- [8] T.L. Tan, T.S. Tay, F.C. Loh, K.L. Tan and S.M. Tang, "Identification of Bleached Wax- and Polymer-impregnated Jadeite by X-ray Photoelectron Spectroscopy", J. Gem. 24[7] (1995) 475.
- [9] G. Yan, L. Jingszhi and Z. Beili, "The Infrared Microscope and Rapid Identification of Gemstones", J. Gem. 24[6] (1995) 411.