

文章编号: 0253-2239(2009)06-1706-04

光谱学在金黄色海水珍珠鉴定中的应用

陈 育 郭守国 史凌云

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要 为了有效鉴别区分金黄色海水珍珠(简称金珠)和改色金珠,通过拉曼光谱和紫外可见吸收光谱对二者进行了检测分析。结果表明,拉曼光谱中,金珠的谱线稳定杂峰少,荧光背景弱,改色金珠的谱线杂峰多,荧光背景很强。 $0\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移内金珠的光谱基线强度在 1000 以下,改色金珠的光谱基线强度在 2000 以上;金珠在拉曼位移 275 cm^{-1} 处出现明显的拉曼特征峰,改色金珠 275 cm^{-1} 处的拉曼特征峰基本被荧光谱线覆盖而变弱或消失;紫外可见吸收光谱中,金珠在 $200\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$ 的近紫外区有 284 nm , 357 nm 两个明显的紫外吸收峰。由于颜色处理过程中对珍珠表面破坏程度的不同,导致改色金珠在近紫外区无特征吸收,吸收峰发生红移(408 nm)或消失。

关键词 光谱学; 珍珠鉴定; 拉曼光谱; 紫外可见吸收光谱; 金黄色海水珍珠; 颜色处理

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092906.1706

Application of Spectroscopy in Identification of Golden Saltwater Pearl

Chen Yu Guo Shouguo Shi Lingyun

(*School of Material Science and Engineering, East China University of Science
and Technology, Shanghai 200237 China*)

Abstract In order to identify and distinguish golden saltwater pearls and color-treated golden pearls, Raman spectrum and UV-visible absorption spectrum were used for testing and analyzing. The results show that in Raman spectrum, compared with color-treated one which has more miscellaneous peaks and higher fluorescence background, peaks are found more stable and less miscellaneous in golden saltwater pearls with a much lower fluorescence background. Between $0\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, the base lines of golden saltwater pearls are below 1000, but for color-treated golden pearls, they are higher than 2000. The intensity of 275 cm^{-1} Raman band in golden saltwater pearls is more stronger than that of the color-treated one, where it has been covered by the fluorescence background; In the near ultraviolet region ($200\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$) of UV-visible absorption spectrum, characteristic absorption peaks of 284 nm and 357 nm were found in golden saltwater pearls. But those characteristic absorption peaks in spectrums of color-treated golden pearls are missing, which are either red shifted (408 nm) or disappeared. According to the differences of Raman and UV-visible spectrums between golden saltwater pearls and color-treated golden pearls, they can be quickly and effectively set apart without any damage.

Key words spectroscopy; identification of pearl; Raman spectrum; UV-visible absorption spectrum; golden saltwater pearl; color treated

1 引 言

金黄色海水珍珠(简称金珠),是南洋珠的一种,产自白唇贝或金唇贝中,常与白色南洋珠共生。由

于其特殊的颜色和光泽,是迄今为止世界上最稀少珍贵的珍珠品种,现主要的生产地区有澳大利亚北部、印尼群岛、菲律宾、缅甸以及泰国的关沙梅和中

收稿日期: 2008-09-10; 收到修改稿日期: 2008-10-27

基金项目: 上海市重点学科建设项目(B502)和浙江省重大科技攻关招标项目(81)资助课题。

作者简介: 陈 育(1983-),女,硕士研究生,主要从事珍珠的改善及各类宝石的检测研究。

E-mail: cherry19831111@hotmail.com

导师简介: 郭守国(1954-),男,教授,硕士生导师,主要从事宝石改善工艺研究及各类宝石的检测研究。

E-mail: gsg@ecust.edu.cn

国的海南三亚^[1]。

由于金珠的养殖难度大,生产量少,再加上人们对其特殊颜色的喜爱,使得金珠价格逐年上扬,颜色光泽以及圆度具佳的金珠更是有连城之价。正因如此,近几年来市场上通过染色辐照等方法改色的金色珍珠的充斥量越来越大,由于技术的保密性,常规检测很难将其鉴别区分。所以如何快速,有效,无损的区分金珠和改色金珠成为亟待解决的问题。

2 实 验

本文采用的珍珠样品包括浅橙色淡水珍珠,金黄色海水珍珠,颜色经过加工处理过的改色金珠样品,样品均由苏州民生珍珠公司提供。

采用 inVia Reflex 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪。主要技术参数为:激发光源为 785 nm,分辨率 10 cm^{-1} ,输出功率大于 300 mw,光栅 1200 lp/mm ,各样品积分时间均为 20 s。

采用 Cary500 紫外-可见-近红外分光光度计测紫外可见吸收谱,附件,积分球 110 mm ,分辨率 UV-Vis 小于 0.05 nm ,波长范围 $200\sim 800\text{ nm}$,扫描速度 600.0 nm/min 。

3 分析与讨论

珍珠是一种典型的生物有机宝石,化学成分包括无机和有机两部分。无机成分的主要是碳酸钙,以及少量的水。碳酸钙主要以文石晶体的形式存在,是珍珠质的主要组成部分。有机成分则包括壳角蛋白和各种色素等,存在与文石晶体间。水的存在影响着珍珠层中文石晶体与有机质的排列。珍珠的结构类似于同心圆的层状结构,从内到外可分平行层板状结构的贝壳珠核层、珠核与珍珠质之间由角质蛋白组成的疏松层(很薄)、以及由晶体微层和壳角蛋白交替年轮状同心分布的珍珠质层^[2]。

珍珠颜色包括三个部分,体色,伴色和晕彩。体色是指珍珠本身的颜色,它取决于珍珠的各种致色离子和有机质的种类含量^[3]。伴色和晕彩(也成为结构色)是光作用于珍珠表面,在珍珠层之间产生的衍射和干涉现象^[2],是判定珍珠质量优劣的重要因素。它主要取决于珍珠表面的层状结构。有机质和文石晶体排列规整,结构致密,珍珠的光泽越好^[4]。

珍珠的颜色处理大体上采用两种改色方法,染色和辐照。染色是通过有机染料或无机染料的浸染,使染料与珍珠层中的文石晶体以及有机质发生

化学和物理反应,从而使珍珠获得不同的颜色。辐照则是通过不同射线对珍珠进行一定时间的照射,使珍珠内的有机质受到破坏,同时高能粒子穿过珍珠内部文石晶体,使晶体内部产生不同类型的点阵缺陷诱发新色心形成,进而导致颜色变化。对于金珍珠颜色的处理来说,也不外乎是这两种方法。但是不管是哪一种方法在处理过程中都会不同程度的破坏珍珠的表面文石晶体的结构和珍珠中有机质^[5]。

3.1 各珍珠样品的拉曼光谱比较分析

由图 1 可见,各珍珠样品的主要出峰位置基本相同。 154 cm^{-1} , 208 cm^{-1} , 705 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} 等一系列锐峰属于文石的特征谱峰, 1500 cm^{-1} 以后基本没有特征峰出现。其中 1085 cm^{-1} 特征峰属文石中 CO_3^{2-} 阴离子团的对称伸缩振动所致, 705 cm^{-1} 特征峰属于文石中 CO_3^{2-} 阴离子团的反对称弯曲振动, 500 cm^{-1} 以内的特征峰由文石矿物晶格振动所致^[6,7]。这些特征峰说明珍珠层主要由以文石晶体形态存在的碳酸钙组成。

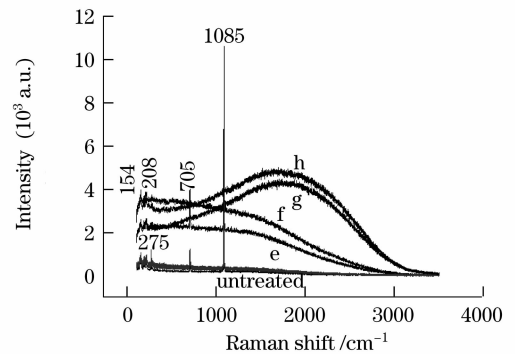


图 1 各珍珠样品拉曼光谱(untreated-淡水珍珠和金珠;e,f,g,h-改色金珠)

Fig. 1 Raman spectra of testing samples (untreated-freshwater pearl and golden saltwater pearls; e, f, g, h- color-treated golden pearls)

从图 2 中可以看出,金珠与淡水珍珠(untreated)拉曼谱图基本重叠,金珠(a,b,c,d)的荧光背景比淡水珍珠(freshwater)略高,但二者基线强度均在 1000 以下;图 1 中改色金珠(e,f,g,h)的拉曼光谱荧光背景很强,各峰基线强度均在 2000 以上。

在珍珠改色处理过程中,染料中的有机成分或辐照^[8,9]处理中高能粒子对晶格的破坏和对色心的影响,都会使珍珠获得很强的发光中心,从而使拉曼光谱由于强荧光而造成谱线位置偏高。图 2 中改色金珠的强荧光背景以及谱线 g,h 在 1800 cm^{-1} 处的荧光包正好反映出这些珍珠通过染料改色或辐照处

理。谱图中的强荧光背景,可作为金珠是否经过改色处理的定性判定。

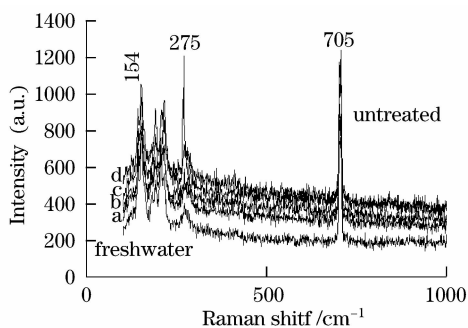
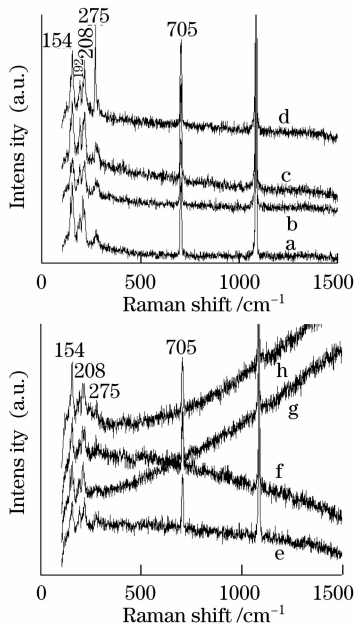


图 2 untreated 珍珠样品拉曼光谱局部放大图片 (freshwater-淡水珍珠;a,b,c,d-金珠)

Fig. 2 local picture of untreated samples' Raman spectra (freshwater-freshwater pearl ; a,b,c,d-golden saltwater pearls)

图 3 为 $0\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移内金珠与改色金珠的拉曼光谱比较。图中金珠(a,b,c,d)的谱线稳定,杂峰毛刺较少, 154 cm^{-1} , 192 cm^{-1} , 208 cm^{-1} , 275 cm^{-1} 处有明显的由文石晶体的晶格振动引起拉曼位移,出峰位置基本相同。改色金珠(e,f,g,h)谱线杂峰毛刺很多,在 $0\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 内晶格振动引起的特征谱线不明显,尤其 275 cm^{-1} 处的拉曼位移明显变弱,在谱线 e,g 中基本消失。



3 金珠与改色金珠的拉曼光谱 (拉曼位移 $0\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) (a,b,c,d-金珠;e,f,g,h-改色金珠)

Fig. 3 Raman spectra of golden saltwater pearl and color-treated golden pearl (Raman shift: $0\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) (a,b,c,d- golden saltwater pearl; e,f,g,h- color-treated golden pearl)

珍珠染色处理时为了使染料有效的扩散,要对珍珠进行脱水处理,处理过程中脱水剂对珍珠表面的文石晶体会造成很大的损伤。辐照的高能粒子同样会破坏文石晶体的晶格,造成点阵缺陷^[5,8]。

拉曼光谱中的杂峰和毛刺为杂质发射的荧光谱线,这些荧光谱线是由杂质分子两个低电子态的不同振动和转动能级间的跃迁而产生,能级密集,通常分光仪器不能辨认^[10,11]。

从图 3 改色金珠与金珠拉曼光谱的区别可以看出,改色处理对金珠珍珠层中文石的晶格造成了破坏,同时杂质所引起的强荧光谱线与拉曼谱线叠加,使得晶格振动引起的特征峰的变弱,杂峰毛刺的增多,一些较弱的峰 (275 cm^{-1}) 甚至被荧光谱线所覆盖。

3.2 天然金珠与改色金珠的紫外可见吸收光谱比较分析

从图 4 中可见,在 $200\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$ 的近紫外区,金珠(golden 1, golden 2)在 284 nm , 360 nm 有很明显的两个紫外吸收峰。而改色金珠(treated 1, treated 2)在紫外区没有明显吸收峰,在可见区有 408 nm 吸收峰。

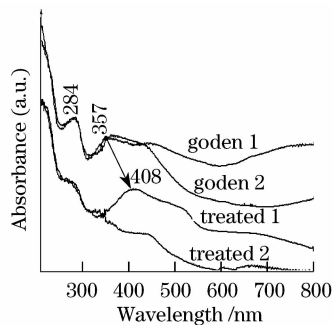


图 4 金珠与改色金珠紫外可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of golden saltwater pearl and color-treated golden pearl

前面所提到的珍珠的伴色和晕彩应属于一种结构色^[12],是由生物中的光子晶体引起。珍珠层中有序排列的文石晶体和有机质正好构成了二维光子晶体型结构,造成了珍珠的伴色和晕彩。图中 284 nm 应为有机质与文石晶体组成的光子晶体吸收峰, 360 nm 为碳酸钙文石晶体的吸收峰。珍珠颜色处理时对文石晶体以及有机质的破坏程度使得处理珍珠中二者吸收峰出现位移或消失。

图 4 中 treated1 在可见区出现 408 nm 吸收峰,应为 357 nm 吸收峰发生红移所致。珍珠的染色时染料的附着是碳酸钙分子及有机物分子与染料分子之间形成引力及氢键的结果。固体分子以范德瓦耳

斯力与吸附剂表面相结合后,使被吸附分子发生变形,形成诱导的不对称性,分子极性变化,从而会使吸收峰变宽并发生位移^[13,14]。treated2 中 357 nm 吸收峰已消失,说明样品受到的破坏更加严重。

4 结 论

拉曼光谱中,金珠与淡水珍珠拉曼谱图基本相同,荧光背景略高。与改色金珠相比,金珠荧光背景弱,谱线稳定,杂峰毛刺少,改色金珠的荧光背景明显高于金珠,谱线的杂峰毛刺较多。谱图中金珠在 275 cm^{-1} 处存在明显的由文石晶格引起的拉曼位移,改色金珠此处的拉曼峰很弱,基本消失,说明改色金珠珍珠层中文石晶格被不同程度破坏。

紫外可见吸收光谱中近紫外区(200 nm ~ 400 nm),天然金珠在 284 nm,360 nm 有明显的两个紫外吸收峰;改色金珠则由于改色处理中破坏程度的不同,使得紫外区内的特征吸收峰变宽发生红移,或消失。

根据天然珍珠和改色金珠拉曼和紫外可见光谱的这些特征区别,可以建立快速、无损鉴定天然珍珠和改色金珠的有效方法。

参 考 文 献

- 1 Yao Wen. Precious golden saltwater pearl[J]. *Shanghai Today*, 2003, **5**:59
耀 文. 珍稀的金色珍珠[J]. 今日上海, 2003, **5**:59
- 2 Zeng Nan, He Yonghong, Ma Hui *et al.*. Pearl detection with optical coherence tomography[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(8):1140~1145
曾 楠,何永红,马 辉等. 应用于珍珠检测的光学相干层析技术[J]. 中国激光, 2007, **34**(8):1140~1145
- 3 Li Geng, Lin Ling, Sha Nali *et al.*. Relationship of luster, color and organic matter content of freshwater cultured pearl[J]. *J. Guilin University of Technology*, 2007, **27**(4):569~571
李 耿,林 瓠,沙拿利等. 淡水养殖珍珠的光泽、颜色与有机质关系初探[J]. 桂林工学院学报, 2007, **27**(4):569~571
- 4 Hao Zhikui, Wang Yan, Gu Zhifeng *et al.*. Research progress of pearl's color[J]. *J. Anhui Agri. Sci*, 2007, **35**(11):3260~3261

- 郝之奎,王 嫣,顾志峰等. 珍珠颜色的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2007, **35**(11):3260~3261
- 5 Guo Shouguo, Shi lingyun, Wang Yiqun. Improve process of cultured pearl[J]. *China Gold & Jewelry*, 2002, **1**: 84~85
郭守国,史凌云,王以群. 养殖珍珠的改善工艺[J]. 中国黄金珠宝, 2002, **1**: 84~85
- 6 Urmons J, Sharma S. K., Mackenzie F. T. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 1991, **76**:641~646
- 7 Gaudie R. W., Sharma S. K., Volk E. Micro-Raman spectral study of vaterite and aragonite otoliths of the coho salmon, *Onchorhynchus Kisutch*[J]. *Comp. Biochem. Physiol.*, 1997, **118A**(3):753~757
- 8 Li Geng, Yu Xiaoyan, Cai Keqin. Characteristics of four kinds of black pearls[J]. *J. Guilin University of Technology*, 2006, **26**(2):184~186
李 耿,余晓艳,蔡克勤. 四种黑色珍珠特征对比[J]. 桂林工学院学报, 2006, **26**(2):184~186
- 9 Yang Junyi, Ma Hongliang, Lu Bo. Raman spectroscopy study of phase transformation of TiO_2 rutile single crystal induced by infrared femtosecond laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(10):1909~1912
杨俊毅,马洪良,鲁 波. 飞秒激光诱导二氧化钛金红石单晶相变的拉曼光谱研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(10):1909~1912
- 10 Yang Changhu, Zeng Xiaoying, Liao Jiaying. Study on raman spectrum in comparing impurity concentration in water [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2008, **24**(1):21~23
杨昌虎,曾晓英,廖家欣. 拉曼光谱在比较水中杂质浓度的研究[J]. 环境监测, 2008, **24**(1):21~23
- 11 Yang Changhu, Zeng Xiaoying, Yuan Jianhui. Application of raman spectrum in water quality analysis[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8):1169~1172
杨昌虎,曾晓英,袁剑辉. 激光拉曼光谱在水质分析中的应用[J]. 中国激光, 2008, **35**(8):1169~1172
- 12 Zhang Gangsheng. Photonic crystal structures in the ligament of *Pinctada maxima*[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**(2):240~242
张刚生. 大珠母贝韧带中的光子晶体型结构[J]. 科学通报, 2007, **52**(2):240~242
- 13 Li Wentong. UV diffuse reflectance spectroscopy and its application to chemistry[J]. *Optical Instruements*, 1989, **3**(11):6~11
李文通. 紫外漫反射光谱及其在化学中的应用[J]. 光学仪器, 1989, **3**(11):6~11
- 14 Wang Chengwei, Lü Guocai, Li Yan *et al.*. Optical properties of Cu/AAO nano-array composite structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4):581~584
王成伟,吕国才,李 燕等. Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的光学特性研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(4):581~584