

基于色度学与拉曼光谱的安徽淡水养殖白色珍珠研究

李萌萌¹, 滕亚君², 谭红琳¹, 祖恩东^{1*}

1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093

2. 昆明海关技术中心, 云南 昆明 650228

摘要 珍珠的颜色是影响其品质最关键因素之一。目前珍珠颜色的研究大多集中在不同颜色珍珠的组成元素、致色机理及结构差异,但对于如何直观分辨同种颜色珍珠的研究却很少。选用三批产自安徽不同时期的淡水养殖白色珍珠,对其进行色度学、激光拉曼光谱测试及宝石显微镜观察,建立白色系淡水养殖珍珠的白度值与拉曼光谱的关系并结合宝石显微镜的观察对其颜色等级的划分提供依据。运用亨特白度公式, $W_{HT} = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$ 计算出不同珍珠样品的白度值,再与拉曼光谱中由 C—C 伸缩振动引起的 $1\ 132\ \text{cm}^{-1}$ 峰的峰面积和由 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 对称伸缩振动引起的文石峰面积的比值即 R 值进行对比发现,淡水养殖白色珍珠的白度值与拉曼光谱中的 R 值成反比。运用 SPSS 聚类分析对安徽产淡水养殖白色珍珠进行颜色分级,可将其白度值划分为 85 以上, 85~80, 80~75 和 75 以下四个区间,白度值在 85 以上为最白, 85~80 之间为较白, 80~75 之间为中等白度, 75 以下为最差。安徽产淡水养殖白色珍珠的表面形貌观察发现,白度值在 85 以上的珍珠表面较光滑且光泽度很强,白度值在 85~80 之间的珍珠表面有一部分缺陷但光泽度较强,白度值在 80~75 之间的珍珠则有较明显的缺陷光泽度也一般,而白度值在 75 以下的珍珠表面则缺陷较多且光泽度较差。珍珠表面的光滑度和光泽度会影响珍珠白度。白度值和拉曼光谱中 R 值的大小均可定量表示安徽产淡水养殖白色珍珠的洁白程度,两者之间存在一定的对应关系,即白度值越大,拉曼光谱中的 R 值越小,珍珠越白;珍珠表面的光滑度和光泽度可以作为评判珍珠洁白程度的辅助依据。综合利用淡水养殖白色珍珠的色度学参数和拉曼光谱,再结合显微结构观察对其洁白程度进行区分这也可以为淡水养殖白色珍珠颜色等级的划分提供理论依据。

关键词 安徽; 淡水养殖; 白色珍珠; 拉曼光谱; 色度学

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1504-04

引言

珍珠是一种由壳角蛋白、硅酸盐和多种微量元素等组成的产自于珠母贝体内的有机宝石,可根据光泽度、圆度、光洁度、珠层、大小、颜色和匹配度来对其等级进行划分^[1-2]。珍珠按其产出的水域环境又可分为海水珍珠和淡水珍珠^[3],均以白色为主。目前国内外对淡水养殖珍珠的研究大多集中在不同颜色珍珠的组成元素、致色机理、表面形貌及结构差异等方面。但对于如何直观分辨同种颜色珍珠的研究却很少。因此,本文利用色度学、激光拉曼光谱测试和宝石显微镜观察,对三批安徽产淡水养殖白色珍珠进行色度学与激光拉曼光谱的研究,以探寻白色珍珠的白度值与拉曼光谱的关

系,并为其颜色等级的划分提供理论依据。

1 实验部分

1.1 样品

实验样品选用产自安徽三个不同批次的三角帆蚌所产珍珠,将其用柠檬酸浸泡,去除表面未形成珍珠层的物质以及少量粘液后用清水冲洗干净。多数样品为纯白底色带有粉色或黄色伴色,少数样品呈淡紫色。

三批珍珠样品中各选择 14 颗, 13 颗, 15 颗光泽较好,形状较规则,大小较均一的样品对其进行色度学和激光拉曼光谱的测试分析以及宝石显微镜观察。

收稿日期: 2021-04-02, 修订日期: 2021-07-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215400), 国家自然科学基金项目(51662023)资助

作者简介: 李萌萌, 女, 1997 年生, 昆明理工大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 1325331439@qq.com

* 通讯作者 e-mail: zend88@163.com



图 1 安徽产淡水养殖白色珍珠样品图

(a): 第一批样品; (b): 第二批样品; (c): 第三批样品

Fig. 1 Photos of freshwater cultured white pearls samples from Anhui

(a): The first batch of samples; (b): The second batch of samples; (c): The third batch of samples

1.2 方法

色度学测试选用美国 Ocean Optics 公司的 USB2000+ 光纤光谱仪。实验测试的波长范围: 380~1 000 nm; 实验照明: CIE 标准版照明体中的 D65 光源; 波长间隔: 10 nm; 10° 观察者视场; 采集积分时间: 1 600 μs; 全黑暗环境测试。

激光拉曼光谱选用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 DXR Raman Microscope 光谱仪。实验测试的激光波长为 785 nm; 激光功率: 20.0 mW; 光栅: 400 line · mm⁻¹; 分辨率: 4.7~8.6 cm⁻¹; 显微镜放大倍数: 100 倍。

宝石显微镜选用德国 Motic 公司生产的 GM168 宝石显微镜。视域: 23 mm/10x, 放大倍数连续可调: 7.5x~50x。

2 结果与讨论

2.1 色度学测试

根据 CIELAB 色空间理论, L* 为明度, a* 和 b* 为色度表示不同的色调方向, 可以用 a*, b*, L* 以及正负号表示测试样品红、绿、黄、蓝、白和黑的程度^[4-5]。

白色是一种特殊的颜色属性, 具有很高的光反射比但色饱和度很低。进入人眼而引起白色感觉的辐射称为白色刺激, 利用合理易行的白度表达式, 可将白度与白色刺激函数建立某种对应关系, 但多数公式只能在一个有限的范围内使用。

目前广泛使用的有坦伯、陶贝、亨特和 CIE 这四种白度公式。由于珍珠具有荧光性以及相关行业规定, 本文选用亨特白度公式对淡水养殖白色珍珠的白度值进行计算。

$$W_{HT} = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中, L*, a* 和 b* 均可由 USB2000+ 光纤光谱仪测出。

第一批样品的 L* 在 68.181~87.465, a* 在 3.849 0~11.054 4, b* 在 -1.557 0~8.597 4。第二批样品的 L* 在 56.999~88.150, a* 在 -0.711 1~12.515 4, b* 在 -3.981 7~9.459 3。第三批样品的 L* 在 69.240~88.374, a* 在 1.761 5~8.390 8, b* 在 -3.109 9~8.248 9。经计算, 第一批样品的白度值范围为 65.620 19~85.761 20, 第二批样品的白度值范围为 56.809 20~87.624 83, 第三批样品的白度值范围为 67.449 50~87.627 51。以第一批样品为例测试结果如表 1 所示。

2.2 激光拉曼光谱测试

三批样品的激光拉曼光谱结果显示[图 2(a)], 三个不同批次的珍珠样品均出现了位于 143, 183, 200, 264, 693, 1 076 和 1 457 cm⁻¹ 的特征峰。其中位于 1 076 cm⁻¹ 的峰归属

于文石中 [CO₃]²⁻ 的对称伸缩振动; 693 cm⁻¹ 的峰归属于 [CO₃]²⁻ 的反对称弯曲振动; 143, 183, 200 和 264 cm⁻¹ 的峰归属于文石矿物晶格振动; 1 457 cm⁻¹ 为甲基引起的弯曲振动拉曼峰^[6]。

经研究表明, 珍珠中由 C—C 的伸缩振动引起 1 132 cm⁻¹ 的拉曼峰强与珍珠颜色密切相关^[7-8], 但在白色珍珠中该峰强度较弱。为计算该峰对珍珠颜色的影响, 以拉曼光谱中 1 120~1 150 cm⁻¹ 为基线, 计算三个不同批次的淡水养殖白色珍珠中具有代表性的 1 132 cm⁻¹ 峰的积分面积 S₁; 以 1 050~1 120 cm⁻¹ 为基线, 计算淡水养殖白色珍珠样品中 1 076 cm⁻¹ 文石峰的积分面积 S₂。如图 2(b)和(c)所示。然后计算 1 132 cm⁻¹ 峰面积与 1 076 cm⁻¹ 峰面积的比值, 即 S₁ : S₂, 记为 R。

第一批样品的 R 值在 0.000 078~0.010 126, 第二批样品的 R 值在 0.000 644~0.061 400, 第三批样品的 R 值在 0.000 075~0.049 689, 并与白度值对比, 以第一批样品为例(见表 1)。

表 1 安徽第一批样品在 CIELAB 色空间中的色度学参数、白度值和 R 值

Table 1 The chromaticity parameters, whiteness values and R values of the first batch of samples from Anhui in the CIELAB color space

安徽 1 样品编号	L*	a*	b*	W _{HT}	R
1.1	86.380	3.849 0	-1.557 0	85.761 20	0.000 078
1.2	87.465	6.490 4	3.519 6	85.452 18	0.000 166
1.3	83.056	8.220 9	4.660 9	80.598 81	0.002 798
1.4	85.667	7.465 5	4.313 2	83.273 61	0.000 202
1.5	83.597	8.400 5	8.430 3	79.734 35	0.003 167
1.6	69.649	11.054 4	7.754 6	66.780 78	0.007 768
1.7	82.884	6.129 1	2.340 8	81.669 62	0.000 594
1.8	79.572	10.581 1	6.760 2	76.021 61	0.006 008
1.9	81.901	9.261 7	8.083 1	78.121 03	0.005 345
1.10	85.206	7.217 2	5.973 0	82.489 23	0.000 216
1.11	68.181	9.777 9	8.597 4	65.620 19	0.010 126
1.12	80.510	7.119 7	2.751 9	79.068 61	0.000 964
1.13	84.407	6.049 5	7.515 6	81.663 63	0.000 715
1.14	82.497	5.126 1	1.913 7	81.661 68	0.001 890

除极少数珍珠样品外, 大多数珍珠样品的白度值与拉曼光谱中的 R 值存在一定的对应关系。三批珍珠样品中分别有

93%, 85%, 87% 的样品符合白度值越大, R 值越小的规律。

即安徽产淡水养殖白色珍珠的白度值与 R 值成反比。 R

值越小, 珍珠越白。 R 值在一定程度上可以反映珍珠的洁白程度。

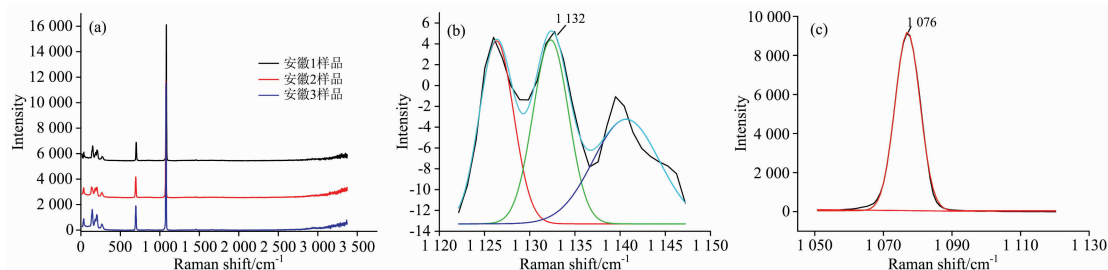


图 2 珍珠拉曼光谱图

(a): 三个不同批次白色珍珠拉曼光谱; (b): 经放大后的 1132 cm^{-1} 峰; (c): 经放大后的文石峰

Fig. 2 The Raman spectral of peals

(a): Raman spectra of three different batches of white pearls; (b): Magnified peak of 1132 cm^{-1} ; (c): Magnified peak of aragonite

2.3 白色珍珠的颜色分级

三批白色珍珠样品的白度值分布呈现一定规律。运用 SPSS 对白色珍珠的白度值进行聚类分析, 使得同一类中的白度值有较大相似性, 不同类的白度值差异很大^[9-10]。

根据三批样品白度值的聚散程度可将珍珠的白度划分为 85 以上, 85~80, 80~75 和 75 以下这四个等级(图 3)。

2.4 表面形貌观察

从四个等级的珍珠样品中随机挑选一颗, 在显微镜下观察其表面形貌特征如图 4 所示。

其中样品 3.6 的白度值为 87.627 51, 样品 1.3 的白度值为 80.598 81, 样品 2.5 的白度值为 75.493 83, 样品 2.2 的白度值为 56.809 20。

经显微镜观察发现白度值越大, 其表面缺陷越少, 越光滑, 光泽度也越强。白度值越小, 其表面缺陷越多, 越不光滑, 光泽度也越弱。

滑, 光泽度也越弱。

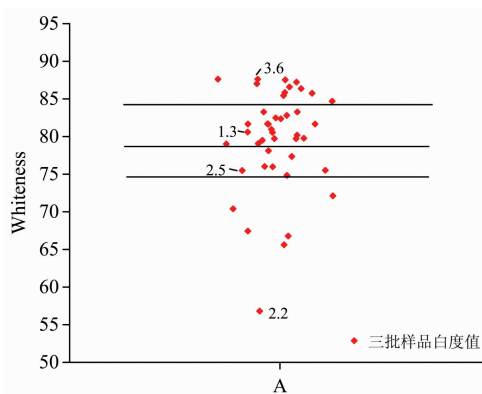


图 3 三批样品的白度值

Fig. 3 The whiteness values of the three batches of samples

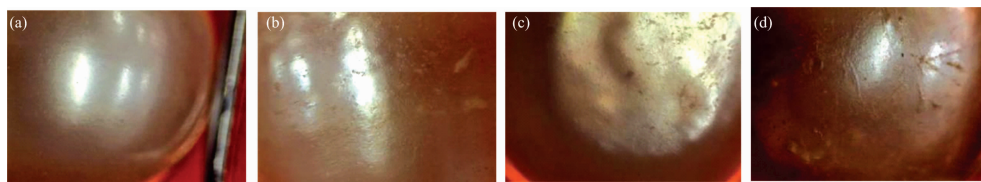


图 4 安徽产淡水养殖白色珍珠的显微照片(x10)

(a): 样品 3.6; (b): 样品 1.3; (c): 样品 2.5; (d): 样品 2.2

Fig. 4 Photomicrographs of freshwater cultured white pearls from Anhui (x10)

(a): 3.6; (b): 1.3; (c): 2.5; (d): 2.2

2.5 品质分级

以白度值和表面形貌为划分标尺, 将安徽产淡水养殖白色珍珠划分为四个等级, 如表 2 所示。

表 2 安徽产淡水养殖白色珍珠颜色分级

Table 2 Color classification of freshwater cultured white pearls from Anhui

白度值	颜色	表面形貌	光泽
85 以上	最白	缺陷较少且表面光滑	光泽很强
85~80	较白	有一部分缺陷	光泽较强
80~75	白度中等	有较明显缺陷	光泽一般
75 以下	白度最差	缺陷较多且表面不光滑	光泽较差

3 结论

(1) 三批安徽产淡水养殖白色珍珠基本符合白度值越大, R 值越小的规律, 即白度值与 R 值成反比。 R 值的大小可定量表示珍珠的洁白程度, 对白色珍珠颜色的划分具有重要意义。

(2) 根据安徽产淡水养殖白色珍珠白度值的聚散程度将珍珠的白度值划分为 85 以上, 85~80, 80~75 和 75 以下四个等级。

(3) 显微观察发现珍珠越白其表面越光滑, 光泽感也越强, 珍珠表面的光滑度和光泽度可作为判断珍珠洁白程度的辅助依据。

References

- [1] KUANG Guang-xi(匡光喜). Technology Innovation and Application(科技创新与应用), 2016, (23): 177.
- [2] SONG Zhi-wei, YANG Peng-hui, PAN Huan-zhi, et al(宋智伟, 杨朋辉, 潘焕知, 等). Modern Industrial Economy and Informationization(现代工业经济和信息化), 2020, 10(4): 39.
- [3] DONG Jun-qing, LI Qing-hui(董俊卿, 李青会). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2018, 47(4): 0417004.
- [4] LU Zhi-yun, HE Xue-mei, LIN Chen-lu, et al(鲁智云, 何雪梅, 林晨露, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(7): 2153.
- [5] SUN Ming-long, BAI Zhi-yi, FU Bai-cheng, et al(孙明龙, 白志毅, 傅百成, 等). South China Fisheries Science(南方水产科学), 2020, 16(5): 80.
- [6] ZHANG Rui(张睿). Huabei Land and Resources(华北国土资源), 2018, (3): 65.
- [7] ZHANG Kai, WANG De-hai(章凯, 王德海). Zhejiang Chemical Industry(浙江化工), 2016, 47(3): 44.
- [8] DAI Hui-ru, SU Jun, FANG Jie-sheng, et al(代会茹, 苏隽, 房杰生, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2016, 18(3): 18.
- [9] WANG Hong-mei, YANG Sen, HUANG Hai-rui, et al(王红梅, 杨森, 黄海睿, 等). Fujian Journal of Agricultural Sciences(福建农业学报), 2020, 35(3): 286.
- [10] WANG Li-hong, LI Hui-bin, SUN Xin-bo, et al(王丽宏, 李会彬, 孙鑫博, 等). Journal of Hebei Agricultural University(河北农业大学学报), 2019, 42(2): 91.

Study on Freshwater Cultured White Pearls From Anhui Province Based on Chromaticity and Raman Spectra

LI Meng-meng¹, TENG Ya-jun², TAN Hong-lin¹, ZU En-dong^{1*}

1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2. Kunming Customs Technology Center, Kunming 650228, China

Abstract The color of the pearl is one of the most critical factors affecting its quality. At present, most researches on pearl's color focus on the constituent elements, coloring mechanism and structural differences of different colors, but there are few studies on how to distinguish the pearl of the same color intuitively. In this paper, three batches of freshwater cultured white pearls from different periods in Anhui were selected and subjected to colorimetry, laser Raman spectroscopy and gemstone microscope observation. Based on this, the relationship between the whiteness value and Raman spectrum of white freshwater cultured pearls was established. Then combined with the observation of gemstone microscope, it provides the basis for the division of its color grade. This paper uses the Hunter whiteness formula, $W_{HT} = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$ to calculate the whiteness value of different pearls, and then compares the whiteness value with the R value, which is the ratio of the peak area of the $1\ 132\ \text{cm}^{-1}$ caused by the C—C stretching vibration and the aragonite peak area caused by the symmetrical stretching vibration of the $[\text{CO}_3]^{2-}$. It is found that the whiteness value of the freshwater cultured white pearl is inversely proportional to the R value of Raman spectra. The cluster analysis in SPSS can be used to classify the colors of freshwater cultured white pearls from Anhui. By cluster analysis, the whiteness values can be divided into four ranges: above 85, 85~80, 80~75 and below 75. The whiteness value above 85 are the whitest, 85~80 are white, 80~75 are medium whiteness, 75 or less are the worst. By observing the surface morphology of Anhui freshwater cultured white pearls, it can be found that pearls with a whiteness value above 85 have a smoother surface and strong gloss. Pearls with a whiteness value between 85 and 80 have some defects, and strong gloss on the surface, pearls with a whiteness value between 80 and 75 have obvious defects and medium gloss, pearls with a whiteness value below 75 have more defects and poor gloss on the surface. The smoothness and gloss of pearls will affect the whiteness. Both the whiteness value and the R value of the Raman spectra can quantitatively indicate the whiteness of Anhui freshwater cultured white pearls. The relationship between them is that the larger the whiteness values are, the smaller R values in Raman spectrum are, and the whiter pearls are. The gloss and smoothness of pearls can be used as an auxiliary basis for judging the whiteness of pearls. The whiteness of freshwater cultured white pearls can be distinguished by coloration parameters, Raman spectra and microstructure observation. They can also provide a theoretical basis for the classification of the color grade of freshwater cultured white pearls.

Keywords Anhui; Freshwater cultured; White pearls; Raman spectra; Chromaticity

* Corresponding author

(Received Apr. 2, 2021; accepted Jul. 29, 2021)