

有机宝石近红外光谱分析

李晓静, 祖恩东

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 本文采用傅里叶变换红外光谱仪对有机宝石犀角、玳瑁、珊瑚、珍珠、琥珀有机宝石的近红外光谱进行归属和对比研究。结果表明: 有机宝石近红外光谱以氨基酸的倍频、组合频为主, 其中较强的两个吸收谱带为 $6800\text{ cm}^{-1} \pm \text{NH}$ 伸缩振动第一倍频, $5100\text{ cm}^{-1} \pm \text{NH}$ 伸缩振动和酰胺 II(CN 伸缩振动, NH 弯曲振动偶合产生, 主要属于 CN 伸缩振动) 的组合频。该研究结果可为有机宝石的鉴别提供新的方法, 也为有机宝石的成分研究提供了一定的信息。

关键词: 有机宝石; 近红外光谱; 氨基酸; 酰胺

中图分类号: TN219

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2016)02-0175-04

The Near-infrared Spectrum Analysis of Organic Gems

LI Xiaojing, ZU Endong

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: This paper studied the NIR spectroscopy of rhino horn, tortoise shell, coral, pearl and amber by using Fourier transform infrared spectrometer so as to explore the attribution of peaks and obtain the differences between them. The results show that the near infrared spectroscopy is mainly based on the overtone and combination of amino acids. Wherein two relatively strong absorption bands are around $6800\text{ cm}^{-1} \pm$ for the first overtone of NH stretching vibration, $5100\text{ cm}^{-1} \pm$ for the combination tone of NH stretching vibration and amide II (produced by vibration coupling of CN stretching vibration and NH bending vibration, mainly belong to CN stretching vibration). The findings may provide a new method for the identification of organic gems, but also provide some information as a component of organic gems.

Key words: organic gems, near infrared spectroscopy, amino acids, amide

0 引言

有机宝石指由自然界生物生成, 部分或全部由有机物质组成, 可用于首饰及装饰品的材料^[1]。红外光谱是分子吸收光谱的一种。用红外光照射物质时, 分子吸收红外光会发生振动能级跃迁, 不同的化学键或官能团吸收频率不同, 每个分子只吸收与其分子振动、转动频率相一致的红外光, 所得到的吸收光谱通常称为红外吸收光谱, 简称红外光谱^[2]。近红外光谱主要指 $12000 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波段的红外光谱。近红外光谱主要是有机分子的合频与倍频光谱, 主要包括 CH、NH、OH 等含氢基团的倍频与合频吸收带, 这些含氢基团的吸收频率特征性强, 受内外环境的影响小, 且不同样品的近红外光谱表现出

明显的差异性, 具有独特的鉴别特征, 为有机宝石近红外光谱的分析提供了条件。

目前国内外学者在有机宝石红外光谱上进行了大量研究分析^[3-11], 但所得成果大多为中红外波段, 缺少近红外波段信息。因此本文采用近红外光谱图对犀角、玳瑁、琥珀、珊瑚、珍珠有机宝石的近红外光谱进行研究。为有机宝石的分析研究及鉴定提供多一种的方法和可能。

1 实验仪器条件与方法

实验仪器: 德国布鲁克公司傅里叶变换红外光谱仪 TENSOR27。

实验条件: 温度 25°C , 扫描次数 32 次, 光阑 6 mm, 扫描频率 10 kHz, 分辨率 4 cm^{-1} , 测试范

收稿日期: 2015-10-30; 修订日期: 2015-12-15。

作者简介: 李晓静 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为珠宝首饰材料及加工。

通讯作者: 祖恩东 (1970-), 博士, 副教授, E-mail: zend88@163.com。

围 10000 cm⁻¹~4000 cm⁻¹。

实验方法：对于透明样品采用直接透射法，而不透明样品采用反射法获得近红外区域 10000 cm⁻¹~4000 cm⁻¹ 光谱。

2 实验结果与分析

有机宝石全部或部分由有机物构成，因此含有一定的蛋白质等有机成分。蛋白质分子由氨基酸组成，氨基酸之间由羧基和氨基形成的肽键及酰胺结合在一起的。为便于分析，表 1 归纳了与蛋白质有关的中红外基频谱带^[12-19]。

2.1 犀角

犀牛角是犀科动物头部表皮的衍生物，由角质圆柱形丝状纤维纵向紧密排列而形成的特殊器官。主要成分为碳酸钙、磷酸钙及角蛋白、胆固醇等有机物。图 1 犀角为褐色块状不透明样品。

4260 cm⁻¹ 为 NH 对称伸缩振动与 NH₂ 摇摆振动的组合频；4362 cm⁻¹ 为 NH 反对称伸缩振动与 NH₂ 摇摆振动的组合频。4591 cm⁻¹ 为酰胺 I 的一级倍频与酰胺 III 的组合频；4863 cm⁻¹ 为 NH 对称伸缩振动与酰胺 II 的组合频；5151 cm⁻¹ 为 NH 反对称

伸缩振动与酰胺 II 的组合频。5745、5889 cm⁻¹ 分别为 -CH₂、-CH₃ 伸缩振动的一级倍频。6645 cm⁻¹ 的强吸收峰及两个较弱的肩峰为 NH 伸缩振动的一级倍频。8409 cm⁻¹ 为 -CH₂ 伸缩振动的二级倍频。

2.2 琥珀

琥珀是天然树脂经过石化的一种有机矿物，化学成分为 C₁₀H₁₆O，含少量的硫化氢。含有琥珀酸和琥珀树脂等有机物。图 2 琥珀为黄褐色块状透明样品。

4600 cm⁻¹、4718 cm⁻¹ 两个较弱的峰为酰胺 I 的一级倍频与酰胺 III 的组合频；5151 cm⁻¹ 为 NH 对称伸缩振动与酰胺 II 的组合频，5261 cm⁻¹ 为 NH 反对称伸缩振动与酰胺 II 的组合频，两峰距离较近，常合并为一个吸收峰。5677 cm⁻¹、5796 cm⁻¹ 分别为 -CH₂、-CH₃ 伸缩振动的一级倍频。6127 cm⁻¹ 尖锐的吸收峰为酰胺 II 的三级倍频。6899 cm⁻¹、7102 cm⁻¹、7187 cm⁻¹ 三个吸收峰，以 7187 cm⁻¹ 为中心，两个肩峰强度较弱或消失，为 NH 伸缩振动的一级倍频。8358 cm⁻¹、8765 cm⁻¹ 分别为 -CH₂、-CH₃ 伸缩振动的二级倍频，常合并为一个吸收峰。

表 1 蛋白质中红外基频谱带

Table 1 Protein-based infrared spectral band	
波数/cm ⁻¹	谱带归属
3400	NH 反对称伸缩振动
3300	NH 对称伸缩振动
2920~2850	-CH ₂ 伸缩振动
2960~2870	-CH ₃ 伸缩振动
1690~1600	酰胺 I (C=O 伸缩振动)
1600~1500	酰胺 II (CN 伸缩振动, NH 弯曲振动偶合产生, 主要属于 CN 伸缩振动)
1400~1500	酰胺 III (CN 伸缩振动, NH 弯曲振动偶合产生, 主要属于 NH 弯曲振动)
1150	NH ₂ 摇摆振动

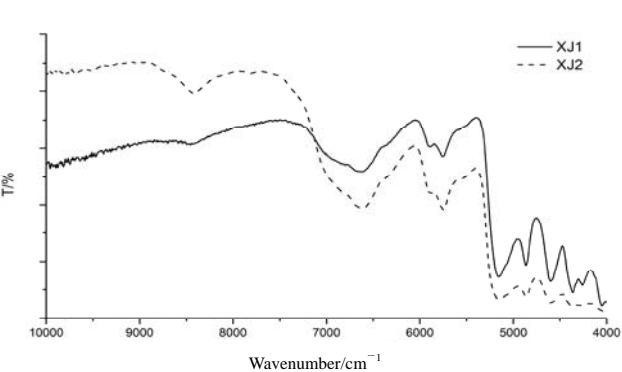


图 1 犀角近红外光谱

Fig.1 Near infrared spectroscopy of horns

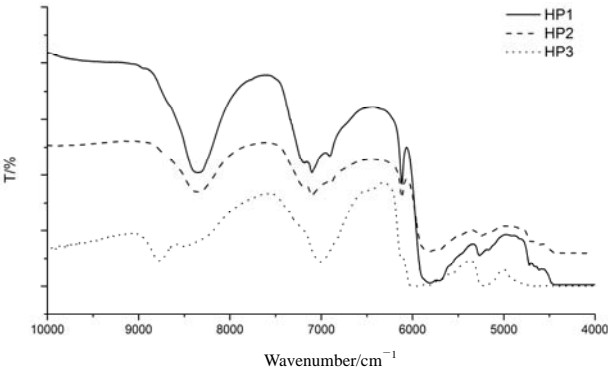


图 2 琥珀近红外光谱

Fig.2 Near infrared spectroscopy of amber

2.3 玳瑁

玳瑁龟的背甲,多呈褐色、黄色、黄褐色相混杂,色斑由许多红色圆形色素小点组成。玳瑁由角质和骨质等有机质构成,主要成分为复杂的蛋白质。图3玳瑁为褐色色斑分布于黄色基底上圆片状透明样品。

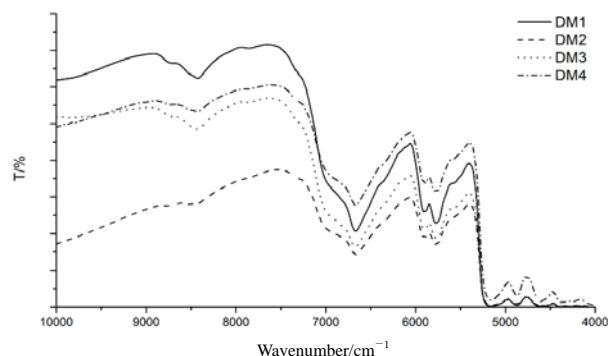


图3 玳瑁近红外光谱

Fig.3 Near infrared spectroscopy of hawkshell

4600 cm^{-1} 为酰胺吸收带 I 的一级倍频与酰胺 III 的组合频; 4871 cm^{-1} 为 NH 对称伸缩振动与酰胺 II 的组合频。5142 cm^{-1} 为 NH 反对称伸缩振动与酰胺 II 的组合频。5771 cm^{-1} 、5898 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动的一级倍频。6670 cm^{-1} 的强吸收峰及两个较弱的肩峰为 NH 伸缩振动的一级倍频。8417 cm^{-1} 、8748 cm^{-1} 分别为 CH_2 、 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动的二级倍频。

2.4 珊瑚

珊瑚是由珊瑚虫分泌的钙质为主体的堆积物形成的,主要由无机成分、有机成分和水分等组成。主要矿物成分为碳酸钙,有机成分为角质蛋白和多种氨基酸。图4珊瑚为浅红色珠状不透明样品,4430 cm^{-1} 弱峰为 NH 反对称伸缩振动与 NH_2 摇摆振动的

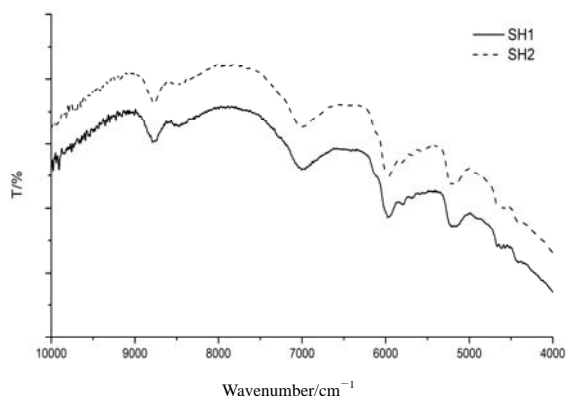


图4 珊瑚近红外光谱图

Fig.4 Near infrared spectroscopy of coral

组合频。4616 cm^{-1} 较弱的峰为酰胺 I 的一级倍频与酰胺 III 的组合频。5160 cm^{-1} NH 伸缩振动与酰胺 II 的组合频。5677 cm^{-1} 、5796 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动的一级倍频,两个峰强度较弱或消失。5965 cm^{-1} 为酰胺 II 的三级倍频。6992 cm^{-1} 强宽吸收峰为 NH 伸缩振动的一级倍频。8481 cm^{-1} 、8765 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动的二级倍频。

2.5 珍珠

珍珠所含无机成分约占 90%,主体是碳酸钙,有机成分的主体是壳角蛋白和各种色素。图5珍珠为白色或淡粉色珠状不透明样品。

4300 cm^{-1} 弱峰为 NH 伸缩振动与 NH_2 摇摆振动的组合频。5162 cm^{-1} 为 NH 伸缩振动与酰胺 II 的组合频。6832 cm^{-1} NH 伸缩振动的一级倍频。

3 结论

1) 犀角、琥珀、玳瑁、珊瑚、珍珠有机宝石其近红外光谱以有机物的合频、倍频为主,均可出现 NH 伸缩振动与酰胺 II 的组合频和 NH 伸缩振动的一级倍频,该吸收峰的出现可作为样品是否含有有机成分的判别依据。而无机成分的吸收峰通常不可见。

2) NH 伸缩振动一级倍频信息:珊瑚和珍珠的 NH 伸缩振动一级倍频吸收峰较宽缓无肩峰。犀角的 NH 伸缩振动的一级倍频以 6645 cm^{-1} 强吸收峰为中心有两个较弱的肩峰,相对于其他几种有机宝石该吸收峰偏向低波数,而琥珀的该吸收峰以 7187 cm^{-1} 为中心两个肩峰强度较弱或消失,该吸收峰相对于其他有机宝石偏向高波数,推测与其内部氢键的缔合程度有关,缔合程度越低, NH 伸缩振动偏向高波数。

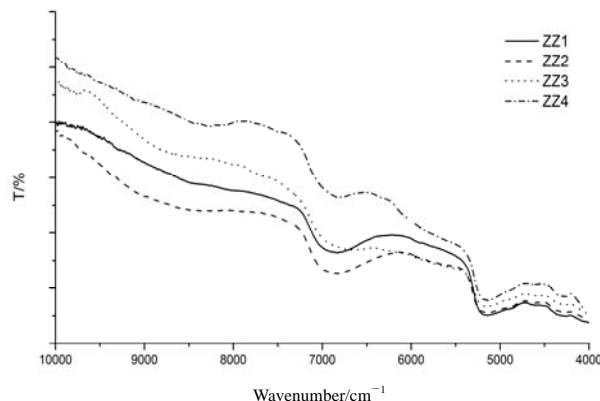


图5 珍珠近红外光谱图

Fig.5 Near infrared spectroscopy of pearl

3) 酰胺 II 的三级倍频信息: 琥珀和玳瑁均出现酰胺 II 的三级倍频, 其中琥珀酰胺 II 的三级倍频位于 6127 cm^{-1} 处, 峰型尖锐, 是琥珀近红外光谱的特征峰, 可作为琥珀的鉴定依据。

参考文献:

- [1] 张培莉. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
ZHANG Pei-li. *Systematic Gemology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006.
- [2] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
WENG Shi-fu. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [3] 王永刚, 张文惠, 吴毅. 红外光谱法鉴定羚羊角、山羊角及绵羊角[J]. 中药材, 2001, **24**(9): 639-640.
WANG Yong-gang, ZHANG Wen-hui, WU Yi. Identification of antelope horn, goat horn and sheep horn by infrared spectroscopy[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2001, **24**(9): 639-640.
- [4] 徐红奕. 琥珀及其仿制品的红外光谱与谱峰归属研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
XU Hong-yi. The Study of Amber and Amber Imitations' IR Spectrum Analysis[D]. Shanghai: Tongji University, 2007
- [5] 朱莉, 邢莹莹. 琥珀及其常见仿制品的红外吸收光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2008, **10**(1): 33-39.
ZHU Li, XING Ying-ying. Infrared absorption spectrum representation of amber and its imitation[J]. *Journal of Gem and Gemmology*, 2008, **10**(1): 33-39.
- [6] 王瑛, 蒋伟忠, 陈小英, 等. 琥珀及其仿制品的宝石学和红外光谱特征[J]. 上海地质, 2010(2): 58-62.
WANG Ying, JIANG Zhong-wei, CHEN Xiao-ying, et al. Gemological characteristics and infrared absorption spectra of amber and its imitation[J]. *Shanghai Geology*, 2010(2): 58-62.
- [7] 刘炎, 张贵君, 孙素琴. 羚羊角及其角塞的傅里叶红外光谱快速识别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(1): 42-44.
LIU Yan, ZHANG Gui-jun, SUN Su-qin. Study on rapid identification of cornu saigae tataricae and cornu antelopis block by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(1): 42-44.
- [8] 李圣清, 祖恩东, 孙一丹. 犀牛角及其替代品的红外光谱分析[J]. 光谱实验室, 2011, **28**(6): 3186-3189.
LI Sheng-qing, ZU En-dong, SUN Yi-dan. Analysis of rhinoceros horn and its substitutes by IR spectrometry[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, **28**(6): 3186-3189.
- [9] 谢祖宏, 唐雪莲, 李剑, 等. 缅甸琥珀不同品种的红外光谱特征[J]. 超硬材料工程, 2013, **25**(5): 52-56.
XIE Zu-hong, TANG Xue-lian, LI Jian, et al. Infrared spectral characteristics of burma amber[J]. *Superhard Material Engineering*, 2013, **25**(5): 52-56.
- [10] 张倩怡. 琥珀及其仿制品特征红外吸收光谱研究[J]. 超硬材料工程, 2013, **25**(4): 54-58.
ZHANG Qian-yi. Infrared spectroscopy research of amber and its imitation[J]. *Superhard Material Engineering*, 2013, **25**(4): 54-58.
- [11] 汤超, 周征宇, 廖宗廷. 玳瑁与其两种仿制品的鉴别[J]. 宝石和宝石学杂志, 2014, **16**(6): 6-13.
TANG Chao, ZHOU Zheng-yu, LIAO Zong-ting. Identification of tortoise shell and its tow imitations[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2014, **16**(6): 6-13.
- [12] HECHT K T, WOOD D L. The near-infrared spectrum of the peptide group[J]. *Proc R Soc London*, 1956, **A235**: 174-188.
- [13] BALA S S, GHOSH P N. Local mode analysis for the overtone spectra of urea and thiourea[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1985, **127**: 277-281.
- [14] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
WU Jin-guang. *Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Applications*(volume I)[M]. Beijing: Science and Technology Literature Publishing House, 1994.
- [15] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(下卷)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
WU Jin-guang. *Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Applications*(volume II)[M]. Beijing: Science and Technology Literature Publishing House, 1994.
- [16] 沃克曼. 近红外光谱解析实用指南[M]. 北京: 化工工业出版社, 2009.
WORKMAN. *Near Infrared Spectral Analysis Practical Guide*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [17] 赵瑶兴. 有机分子结构光谱鉴定 [M]. 第二版, 北京: 科学出版社, 2010.
ZHAO Yao-xing. *Spectral Characterization of Organic Molecular Structures*[M]. second edition, Beijing: Science Press, 2010.
- [18] 周强. 有机化合物结构鉴定-光谱数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
ZHOU Qiang. *Organic Structural Identification-Spectral Data Sheet* [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [19] 陈玲玲, 夏方山, 毛培胜, 等. 近红外光谱技术在种子硬实检测中的研究进展[J]. 红外技术, 2015, **37**(9): 793-798.
CHEN Ling-ling, XIA Fang-shan, MAO Pei-sheng, et al. Application of near infrared spectroscopy(NIR) technique in hard seed testing research[J]. *Infrared Technology*, 2015, **37**(9): 793-798.