

# 能量色散型 X 射线荧光分析仪鉴别海水珍珠和淡水珍珠

## EDX-008

**摘要：**珍珠是一种有机宝石，主要产在珍珠贝类和珠母贝类软体动物内，由于内分泌作用而生成的含碳酸钙的矿物组成。按照生长环境分类，珍珠分为海水珍珠和淡水珍珠，海水珍珠的市场价格高于淡水珍珠。外表指标很难区分海水珍珠与淡水珍珠。文献《X 荧光能谱技术鉴别淡水珍珠和海水珍珠的应用》<sup>[1]</sup> 报道，海水珍珠和淡水珍珠由于生长环境的不同，珍珠层所含微量元素 Sr、Ca、Mn 等的组成存在差异，通过测试 Sr/Ca 强度比，为鉴别海水珍珠和淡水珍珠提供客观依据。

**关键词：**海水珍珠 淡水珍珠 能量色散型 X 射线荧光分析仪

珍珠是一种有机宝石，主要产在珍珠贝类和珠母贝类软体动物内，由于内分泌作用而生成的含碳酸钙的矿物组成。按照生长环境分类，珍珠分为海水珍珠和淡水珍珠。珍珠层中无机成分占比 91% 以上，主要是碳酸钙（文石和方解石），少量碳酸镁、氧化硅、磷酸钙、三氧化二铝、三氧化二铁等。珍珠中的有机物含有多种氨基酸，另外含有多种微量元素，牛磺酸，丰富的维生素，肽类等。据文献报道广西合浦海水珍珠维生素种类有 22 种，一般淡水珍珠维生素种类为 11 种。珍珠中的微量元素主要有 Cu、Fe、Mg、Na、Mg、Sr、Zn 等。由于海水珍珠的产量少，药用价值高等因素，海水珍珠的市场价格高于淡水珍珠。珍珠饰品为追求美观，常见有人

工处理，从外表上查看，很难区分海水珍珠与淡水珍珠，为区分以次乱真的珍珠样品，需要多种手段进行检测分辨。海水珍珠和淡水珍珠由于生长环境的不同，珍珠层所含微量元素的组成存在差异，文献《X 荧光能谱技术鉴别淡水珍珠和海水珍珠的应用》提到，海水珍珠含高 Sr 低 Mn，淡水珍珠含低 Sr 高 Mn 的规律。海水珍珠主要元素组成为 Ca+Sr 的组合，淡水珍珠的主要元素组成为 Ca+Sr+Mn 的组合。EDX-7000 通过无损检测珍珠层中的微量元素，计算 Sr/Ca 的强度比，参考 Sr 和 Mn 元素差异，为辅助鉴别海水珍珠和淡水珍珠提供客观依据，达到无损快速鉴别常见海水珍珠和淡水珍珠的目的。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。

### 1.2 分析条件

靶材：Rh

电压：50 kV

滤光片：4#

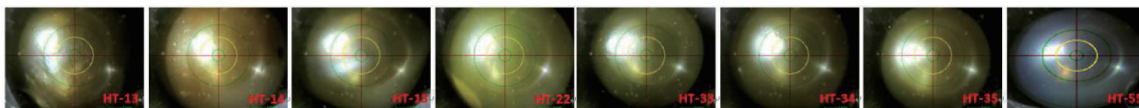
电流：Auto

准直器：3 mm

分析时间：50 s

### 1.3 样品

珍珠实验样品，样品包含有海水珍珠和淡水珍珠，以下为部分实验样品图片。



#### 1.4 样品前处理

样品表面清洁，无需特别处理，放入样品杯中检测，样品杯装有迈拉膜。

## 结果讨论

### 2.1 珍珠类型判定区间

采用珍珠析条件，选用 4# 滤光片，设置元素包含有 Ca、Sr、Mn，参考文献资料，设置固定有机质和水分等组分为 9%<sup>[2]</sup>。参考文献《X 荧光能谱技术鉴别淡水珍珠和海水珍珠的应用》类比实验，EDX-7000 检测珍珠样品，海水珍珠和淡水珍珠的判定区间为：淡水珍珠  $I_{Sr}/I_{Ca}=0.06\sim 0.25$ ，海水珍珠  $I_{Sr}/I_{Ca}=0.34\sim 0.56$ 。淡水珍珠常见含有 Mn 元素，海水珍珠则少见含 Mn，含的 Mn 结果仅作为参考指标。

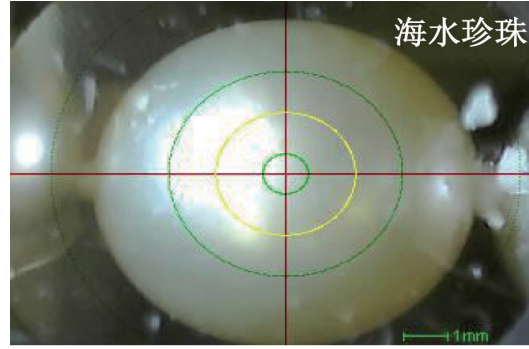
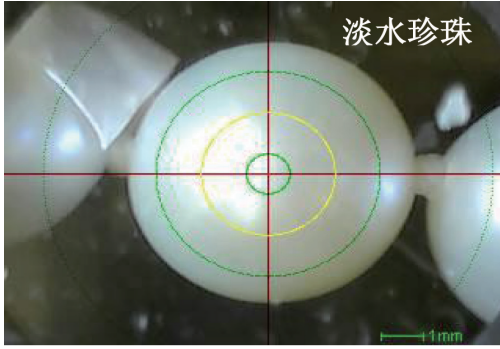
### 2.2 分析结果

随机抽取已经确认珍珠类型的珍珠样品，使用 EDX-7000 仪器，选用珍珠分析条件检测，计算  $I_{Sr}/I_{Ca}$ ，判断珍珠类型，并与其他方法确定的鉴定结果比较，数据比较列表如下：

样品	$I_{Sr}$	$I_{Ca}$	$I_{Mn}$	$I_{Sr}/I_{Ca}$	珍珠类型判定	确定的鉴定结果
DS-1	0.3989	2.9585	0.0253	0.13	淡水珍珠	淡水珍珠
DS-2	0.3501	3.3106	0.0464	0.11	淡水珍珠	淡水珍珠
HS-1	1.3509	3.2965	0.0000	0.41	海水珍珠	海水珍珠
DS-3	0.4046	3.0941	0.0480	0.13	淡水珍珠	淡水珍珠
DS-4	0.5604	3.1840	0.0247	0.18	淡水珍珠	淡水珍珠
DS-5	0.5097	3.0394	0.0331	0.17	淡水珍珠	淡水珍珠
HT-13	1.5383	2.7884	0.0021	0.55	海水珍珠	海水珍珠
HT-14	1.1434	2.4223	0.0000	0.47	海水珍珠	海水珍珠
HT-15	1.5916	2.7731	0.0009	0.57	海水珍珠	海水珍珠
HT-33	1.1823	2.4818	0.0005	0.48	海水珍珠	海水珍珠
HT-34	1.1679	2.5000	0.0003	0.47	海水珍珠	海水珍珠
DS-8	0.7051	3.3091	0.0227	0.21	淡水珍珠	淡水珍珠
DS-9	0.3503	3.3185	0.0090	0.11	淡水珍珠	淡水珍珠
DS-10	0.3618	3.0959	0.0079	0.12	淡水珍珠	淡水珍珠
HT-35	1.4417	2.8934	0.0016	0.50	海水珍珠	海水珍珠
HT-22	0.1472	2.5618	0.0215	0.10	淡水珍珠	淡水珍珠
HT-55	1.2451	2.7253	0.0004	0.46	海水珍珠	海水珍珠

使用  $I_{Sr}/I_{Ca}$  鉴别珍珠类型，从上述结果看，有很高的准确性。

### 2.3 样品测试图谱



定量结果[定性-定量][DS-8]

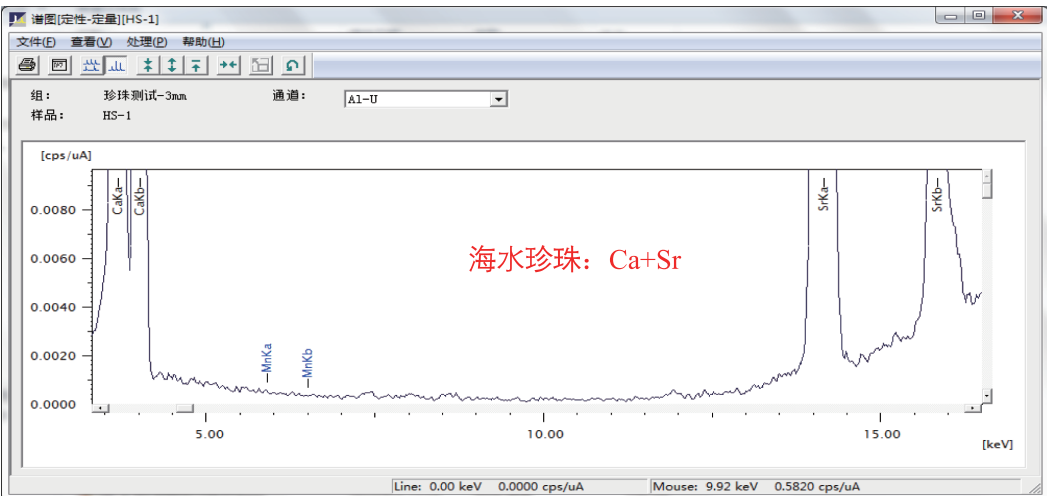
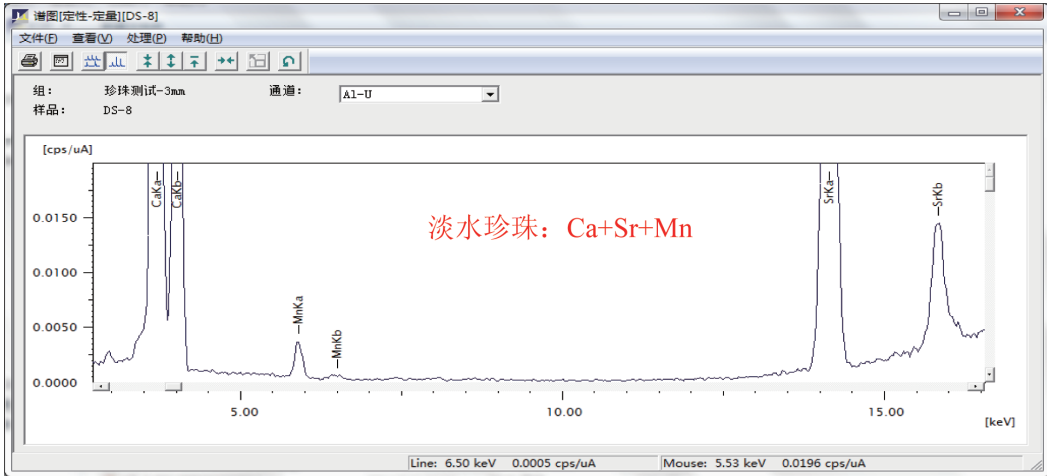
组: 珍珠测试-3mm  
样品: DS-8

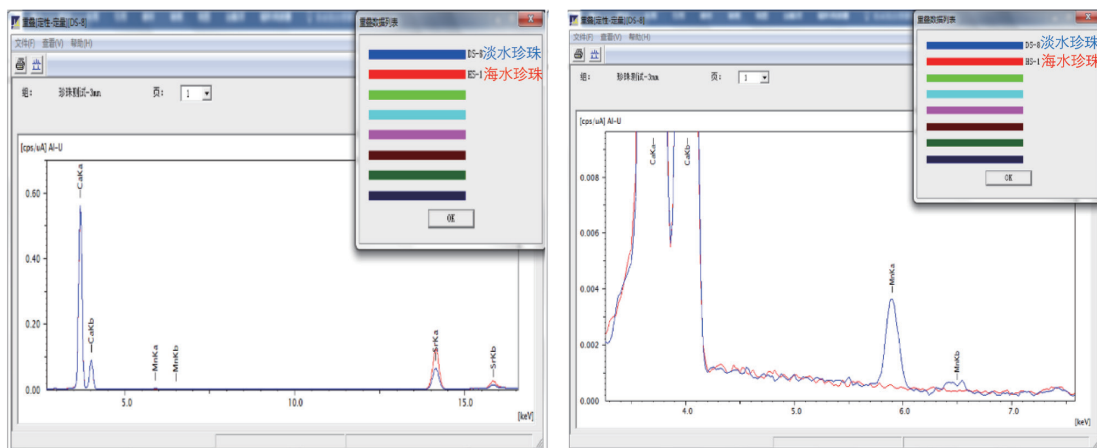
分析物	结果	[3-sigma]	处理-计算	线	强度
CaCO3	90.837 %	[ 0.673]	定量-FP	CaKa	3.3091
Sr	0.068 %	[ 0.001]	定量-FP	SrKa	0.7051
Mn	0.095 %	[ 0.007]	定量-FP	MnKa	0.0227
CHD	9.000 %				

定量结果[定性-定量][HS-1]

组: 珍珠测试-3mm  
样品: HS-1

分析物	结果	[3-sigma]	处理-计算	线	强度
CaCO3	90.812 %	[ 0.675]	定量-FP	CaKa	3.2965
Sr	0.134 %	[ 0.002]	定量-FP	SrKa	1.3508
Mn	0.000 %	[ 0.007]	定量-FP	MnKa	0.0000
Ag	0.054 %	[ 0.013]	定量-FP	AgKa	0.0505
CHD	9.000 %				





## 结论

岛津 X 射线荧光分析仪 EDX-7000，通过对微量元素 Ca、Sr、Mn 的测试，计算  $I_{Sr}/I_{Ca}$  比，可以鉴别海水珍珠和淡水珍珠类型。分析过程快速无损，鉴别结果准确性好，是鉴别珍珠种类实用有效的辅助方法。