



机械力化学法制备淡水养殖珍珠粉及其表征

严俊¹, 严平², 俞丹燕¹, 王孟清¹, 胡仙超³

(1. 浙江省质量检测科学研究院 黄金珠宝检测中心, 浙江 杭州 310013;

2. 浙江省富阳市中医骨伤科医院 检验科, 浙江 杭州 311400; 3. 浙江工业大学 分析测试中心, 浙江 杭州 310014)

摘要:采用高分辨透射电镜、场发射扫描电镜、傅里叶变换红外光谱、X射线粉晶衍射对淡水三角帆蚌养殖珍珠中生物文石的微结构特征及机械力研磨对文石晶体结构的影响进行研究。结果表明,珍珠粉制备过程中,随着研磨强度的增大,珍珠中的生物成因文石的红外光谱图中反对称伸缩振动谱带出现较明显的红移,谱图中的面外弯曲振动谱带同时出现蓝移;基于文石的热处理研究初步认为,机械力研磨过程中产生的热量是导致文石红外特征吸收峰发生频移的直接因素;机械力研磨初期,片层状珍珠粉颗粒逐渐分散并进一步微细化,随着研磨强度的增大,粉体颗粒进一步细化,但是因其表面能的增大而出现团聚。

关键词:珍珠粉;机械力化学作用;文石;频移

中图分类号:Q819 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2014)02-0013-05

Preparation and Characterization of Freshwater Cultured Pearl Powders by Mechanochemistry Method

YAN Jun¹, YAN Ping², YU Danyan¹,
WANG Mengqing¹, HU Xianchao³

(1. Inspection Center of Gold and Gem, Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Hangzhou 310013; 2. Clinical Laboratory, Chinese Medicine Orthopedic Hospital of Fuyang, Hangzhou 311400; 3. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: HRTEM, FESEM, FTIR, XRD were employed to characterize the microstructure of biological aragonite in freshwater cultured pearls from *Hyriopsis cumingii* shell and study the effect of mechanical treatment on the absorption bands of aragonite. The results show that during the preparation of pearl powders, with the increase of grinding intensity, the frequency of antisymmetric stretching vibration band of aragonite in pearl shows clearly red shift. The out plane bending vibration band shows blue

shift. Based on the FTIR study on aragonite heated under different temperatures, the heat energy from the grinding process is accredited to the direct factor resulting in the frequency shift of absorption bands in aragonite. In the initial stage of mechanical treatment, lamellar pearl powders gradually disperse and refine further. With the increase of grinding intensity, the powders refine further but appear re-aggregation due to the high surface energy of active particles.

Key words: pearl powder; mechanochemical effect; aragonite; frequency shift

珍珠是一类有机宝石,自古就有“珠宝皇后”的美誉。其中的珍珠层具有近乎完美的微观结构^[1-5]、优异的力学性能^[6-7]以及多色绚丽的光学性能^[8-12],长期以来一直是功能材料,特别是仿生材料学领域的经典研究对象之一^[13]。此外,珍珠也是一种重要的医药保健品,《本草纲目》中记载,珍珠味甘、咸、寒,入心、肝经,具有平肝潜阳、镇心安神、清热化痰、解毒生肌等功效。一般而言,淡水养殖珍珠的主要组成为文石型碳酸钙(少量淡水养殖珍珠中含有球文石^[14-15])、有机质及少量的水,且前两者的质量分数分别为91%以上及3.5%~7%。在人类所需的20多种氨基酸中,珍珠粉中含有至少18种以上氨基酸,如苏氨酸、组氨酸、赖氨酸、门冬氨酸、亮氨酸、甘氨酸、丝氨酸、谷氨酸等^[16],上述氨基酸在参与人体的新陈代谢过程中各显其能。此外,珍珠中含有微量的过渡金属元素,如锰、铁、钠、钴、铜、钒等^[12],这些金属元素不仅与珍珠的呈色密切相关,同时还广泛参与人体内的氧化还原反应。

珍珠作为医药保健用品,多以微细化的粉体形态呈现。在珍珠制粉工艺过程中较多涉及机械力研磨作用,而机械力化学研磨作用,尤其是研磨过程中产生的热量必然会对珍珠中的生物文石产生不可忽略的影响^[17]。截至目前,国内外有关淡水养殖珍珠制粉工艺的研究多聚焦于其微细化或改性研究,机械力化学作用对珍珠中生物文石晶体结构的影响及不同研磨强度下珍珠粉的结构形貌特征尚未见具体论述。本文中以傅里叶变换红外光谱为主要研究方法,探究三角帆蚌养殖珍珠在不同制粉工艺下文石的红外频移特征,以及红外频移的产生机制。

收稿日期:2013-07-21,修回日期:2013-08-08。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:21173193;浙江省教育厅项目,编号:Y201225711;浙江省质量技术监督系统公益科研项目,编号:20110103。

第一作者简介:严俊(1981—),男,博士后,工程师,研究方向为矿物功能材料。E-mail: yanj_zjut@163.com。

通信作者简介:胡仙超(1981—),男,博士,助理研究员,研究方向为纳米复合功能材料。E-mail: huxc@zjut.edu.cn。

1 实验

1.1 样品制备

三角帆蚌养殖珍珠采自浙江省诸暨市山下湖镇。为了探究不同研磨制备工艺对珍珠粉中文石晶体结构的影响,珍珠粉体的制备工艺分别采用不锈钢刀片刮取、电磁式粉体制样机(浙江省杭州中拓仪器有限公司)与高能球磨机(Pulverisette 7 型,德国 Fritsch 公司)制样,同时辅以市售珍珠粉样品进行对比研究。其中,高能球磨制样(简称高能)中,以干法与湿法分别制备不同研磨时间的珍珠粉,球磨时间为 0~300 min,上述不同研磨方式均采用玛瑙球为球磨介质(磨球直径为 5 mm),球料质量比均为 1:1,无水乙醇为球磨液体介质。在湿法研磨中,不同研磨时间的珍珠粉经真空抽滤,80 °C 烘干,待测。

样品的高分辨透射电镜测试采用超声分散法,取约 1 mg 待测粉体于 50 mL 无水乙醇中进行超声分散,超声分散时间为 1 h,取少量含悬浮粉体的液体滴于铜网,烘干待测,进行高分辨透射电镜测试。

1.2 表征方法

采用激光粒度仪(BT-9300H 型)测试不同制备工艺下珍珠粉体颗粒的粒径,粉体测试前采用超声分散处理,超声分散时间为 5 min。采用傅里叶红外光谱仪(Tensor 27 型,德国 Bruker 公司,KBr 压片,扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数为 64,分辨率为 $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$)测试珍珠粉体的红外光谱(IR)。采用 X 射线衍射仪(X'Pert Pro 型,荷兰 PANalytic 公司,Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,波长 λ 为 0.154 1 nm,连续扫描模式,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 5~80°,扫描速率为 5(°)/min)对珍珠粉体进行物相分析。采用场发射扫描电镜(FESEM,S4700 型,日本 Hitachi 公司)观察珍珠粉体结构形貌,样品表面经镀金处理。采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM,Tecnai G2 F-30 S-TWIN 型,美国 FEI 公司,点分辨率为 0.18 nm,工作电压为 300 kV;CCD(电荷耦合器件)照相机,曝光时间为 1 s)观察样品形貌及晶体结构特征。

2 结果与讨论

2.1 珍珠粉的红外频移特征

三角帆蚌淡水养殖珍珠经电磁研磨制粉(研磨时间为 5 min)后,X 射线粉晶衍射分析结果如图 1 所示。可以看出,珍珠中主要成分为文石型碳酸钙,未见有明显的球文石或方解石的特征衍射峰,但是与合成文石标准谱图(JCPDS 05-0453)相比,衍射最强峰明显不同,表现在珍珠文石的衍射最强峰为(012)晶面,合成文石的最强峰则为(111)晶面。

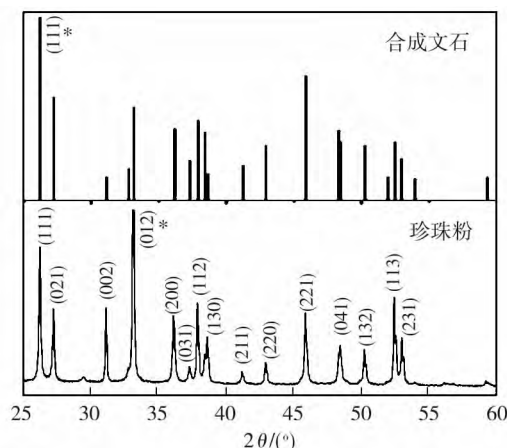


图 1 合成文石及珍珠粉的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of aragonite and pearl powders

不同工艺制备的珍珠粉经 IR 光谱测试,对珍珠中文石碳酸根的反对称伸缩振动谱带 ν_3 (对应峰位约为 1 473 cm^{-1})、对称伸缩振动谱带 ν_1 (1 082 cm^{-1})、面外弯曲振动谱带 ν_2 (861 cm^{-1})、面内弯曲振动谱带 ν_4 (712、700 cm^{-1} 双峰)附近的吸收峰位进行多次测量取平均值,统计对比分析结果如表 1 所示。不同制备工艺获得的珍珠粉中文石的 ν_1 与 ν_4 吸收峰没有明显的频率位移,因此以文石的 ν_2 与 ν_3 特征吸收峰为研究对象。

比较不同工艺制备的珍珠粉中文石的特征吸收,结果如图 2 所示。可以看出,各粉体中除 ν_3 与 ν_2 外,文石其他各个特征峰位几乎吻合。相比 P1 与 P2 珍珠粉,其他工艺制备的珍珠粉中文石的 ν_3 谱带峰位出现红移(即向小波数移动),且随着研磨强度的增大, ν_2 峰位同时出现蓝移(即向大波数移动)特征,样品 P5 的频移特征尤为突出,上述文石红外谱图的 ν_2 谱带频移特征同样出现在张刚生等^[17]对溶洞文石与乌贼骨腹部文石的机械力研磨研究中。鉴于傅里叶红外光谱仪的波数精度优于 0.01 cm^{-1} ,分辨率优于 0.5 cm^{-1} ,因此,不同工艺制备的珍珠粉中文石微小的红外频移都可以极清晰地予以区别。以表 1 中 P1、P5 与 P6 样品的 IR 谱图为例,在样品 P5 中, ν_2 峰位相对于 P1 的该峰位蓝移约 1.54 cm^{-1} ,同时 ν_3 峰位相对于 P1 的该峰位红移约 4 cm^{-1} ,但是珍珠文石的 ν_1 与 ν_4 几乎未受明显的影响,且 P5 的上述红外频移特征同样出现在样品 P6 中。

以上文石的红外频移情况说明不同制备工艺获得的珍珠粉中文石晶体结构发生了一定的改变^[18-19]。作为碳酸钙的一种亚稳态,在热处理条件下,文石将发生向方解石的相变,如图 3 所示。由图可知,珍珠粉中无机相为典型的生物成因文石,在热处理条件下文石的谱带 ν_3 峰位出现极明显的红移,同时 ν_2 峰位出现蓝移。400 °C 下焙烧 2 h 后,文石已完全转变为方解

表 1 不同制备工艺获得的珍珠粉中文石反对称伸缩振动与面外弯曲振动谱带吸收峰位及其物理特征

Tab. 1 Frequency of antisymmetric stretching vibration, out plane bending vibration bands and physical characteristics of aragonite in pearl powders					
样品	制备工艺	反对称伸缩振动谱带 ν_3 峰位/ cm^{-1}	面外弯曲振动谱带 ν_2 峰位/ cm^{-1}	颗粒粒径 $d_{75}/\mu\text{m}$	颗粒形貌
P1	不锈钢刀片刮取	1 473.18	862.14	79.930	聚集的文石板片呈“砖墙”结构
P2	珍珠机械穿孔粉体	1 473.64	862.14	54.780	
P3	电磁研磨 5 min	1 472.63	862.22	57.230	
P4	电磁研磨 45 min	1 472.58	862.24	23.470	
P5	市售千足牌珍珠粉	1 469.25	863.59	4.326	粒径大小不一、分散的文石板片
P6	市售晶美牌珍珠粉	1 471.36	863.08	11.130	
P7	电磁 5 min, 干法高能 10 min	1 472.93	861.98	20.040	聚集的文石板片呈“砖墙”结构
P8	电磁 5 min, 干法高能 45 min	1 472.08	861.93	15.880	粒径大小不一、分散的文石板片
P9	电磁 5 min, 湿法高能 90 min	1 472.30	862.04	6.541	文石板片呈微纳米颗粒并出现团聚
P10	电磁 5 min, 湿法高能 180 min	1 472.13	862.24	4.450	
P11	电磁 5 min, 湿法高能 240 min	1 472.14	862.43	5.124	
P12	电磁 5 min, 湿法高能 360 min	1 472.14	862.43	7.321	

注: d_{75} 是累积体积分数为 75% 时所对应的颗粒粒径。

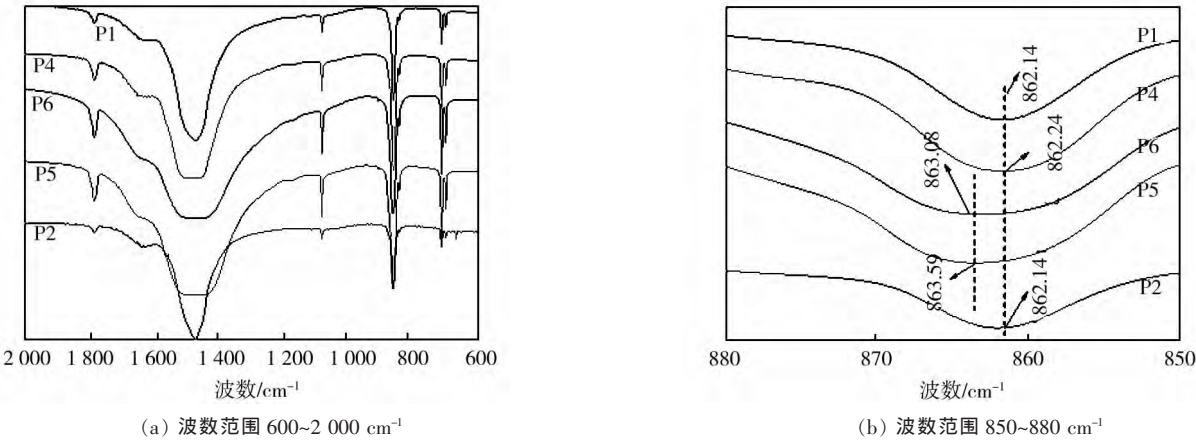


图 2 不同工艺制备的珍珠粉的红外光谱图
Fig. 2 IR spectra of pearl powders prepared by different processes

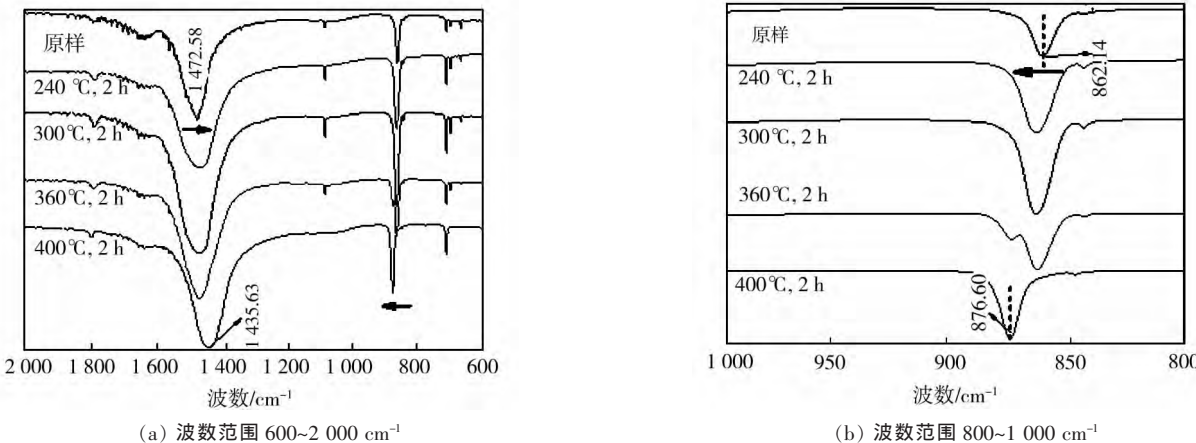


图 3 热处理温度不同时珍珠粉体的红外光谱图
Fig. 3 IR spectra of pearl powders heated at different temperatures

石。表 1 中的粉体在不同的精细加工条件下,珍珠粉中文石红外频率位移出现如热处理条件下红外频率位移出现类同的特征。精细加工条件下文石的红外频率应主要归因于机械加工过程中产生的热量,这些热

量直接导致珍珠中生物文石的 ν_3 谱带红移和谱带 ν_2 蓝移。此外,值得注意的是,有别于其他无机矿物在机械力研磨作用下红外谱图的变化规律,珍珠粉在研磨过程中,红外频率位移较微弱,并且在干法研磨过程

中,珍珠粉呈现极严重的挂壁板结现象,该特征是否源于珍珠中有机质的影响有待进一步确认。同时,在湿磨条件下,研磨不同时间的粉体粒径测试结果可见,在研磨初期,粉体颗粒粒径逐渐减小,但是随着研磨时间的延长,颗粒粒径并非单调减小,反而呈现增大的趋势。

此外,目前尚未见相关珍珠粉药用价值的评价规则。在研磨过程中,珍珠粉文石的红外频率位移越大,其中的有机质被破坏或降解的程度应更显著,鉴于珍珠粉的药用价值与其中的有机质的密切联系,文石的频率位移越大说明其药用价值越低。不同研磨强度下,珍珠粉中有机质的赋存状态等问题有待进一步研究。

2.2 不同研磨强度下粉体微结构特征

相同研磨条件时,研磨不同时间的珍珠粉的扫描电镜图像与高分辨透射电镜图像如图 4 所示。可以看出,在图 4(a)中,珍珠层中文石板片与有机质构成典

型的类“砖墙”结构。在研磨初期,珍珠粉中多呈现较大的珍珠层中文石板片,见图 4(b)。随着研磨时间的延长,珍珠粉体颗粒的粒径进一步减小,但是随着粉体颗粒表面能的增大,粉体出现较明显团聚特征,见图 4(c)、(d)(图 4(d)为(c)中白色圆圈的放大图像),上述颗粒粒径变化特征与前文所述的颗粒粒径测试结论吻合。图 4(e)、(f)中所示珍珠粉体的研磨时间较长,可以看出粉体颗粒的团聚特征及其颗粒的纳米化,但是颗粒大小并不一致。由此可见,制备粒径较均匀的纳米分散化的珍珠粉体依然是珍珠粉深加工领域今后需解决的一个重中之重的问題。为了进一步证实图中黑色颗粒的组成为文石相,对其中的颗粒进行 HRTEM 观察,图 4(g)是珍珠粉中生物文石的晶格条纹像,对应的快速傅里叶变换(FFT)图像如图 4(h)所示。在图 4(g)中出现 2 套不同定向的晶格条纹,两者的条纹间距分别为 0.275、0.248 nm,分别对应文石的(121)与(200)晶面。

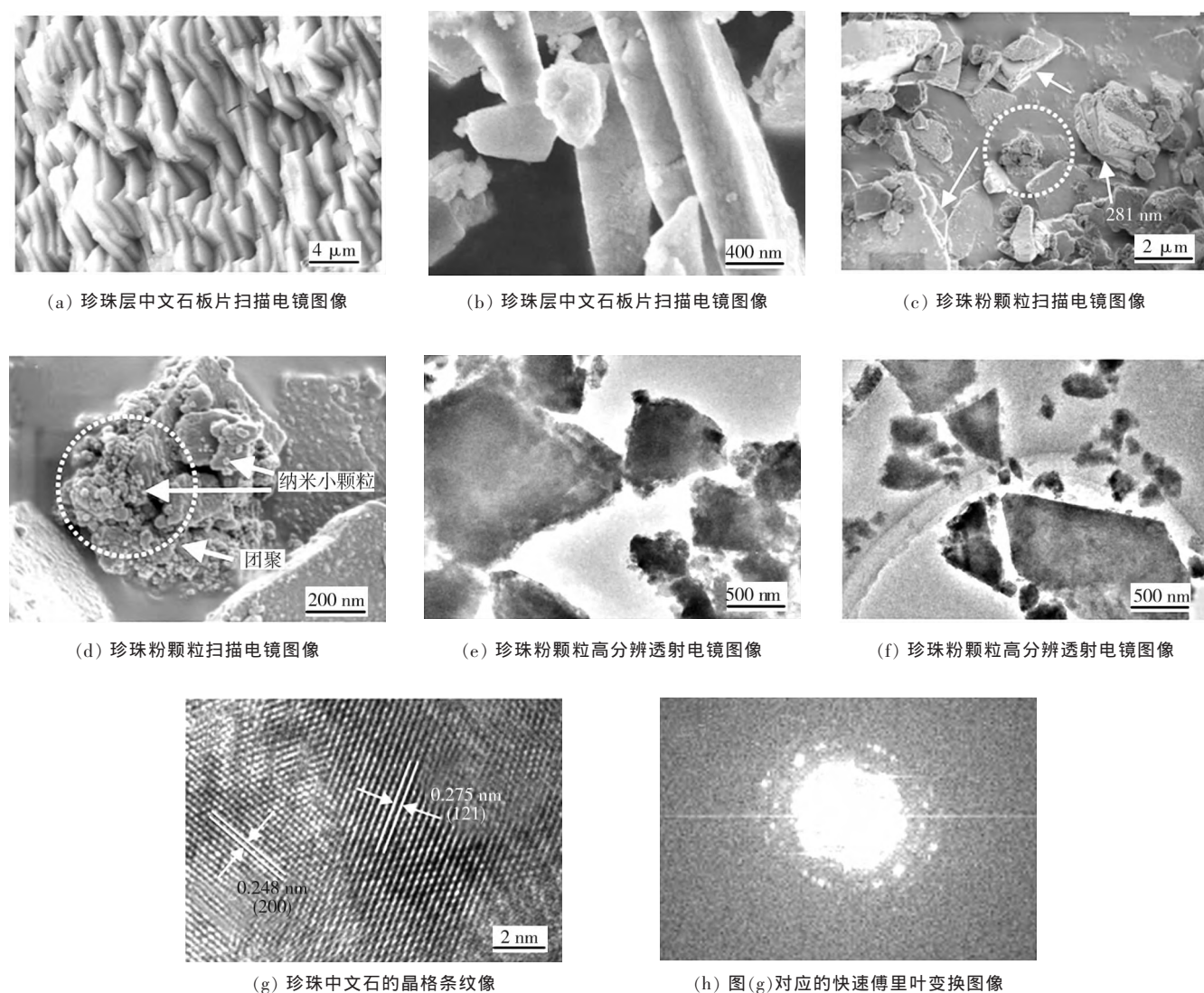


图 4 典型的珍珠粉颗粒的扫描电镜图像与高分辨透射电镜图像

Fig. 4 Typical SEM and HRTEM images of pearl powders

3 结论

1)三角帆蚌养殖珍珠在制粉过程中,由于机械力化学作用,珍珠中文石的红外光谱的反对称伸缩振动与面外弯曲振动吸收峰发生明显的频率位移,对称伸缩振动与面内弯曲振动吸收峰则表现出相对惰性特征。基于生物文石的热处理研究,初步认为机械力研磨产生的热量应是珍珠粉中文石特征吸收峰位发生频移的直接原因。

2)在珍珠粉体机械力研磨初期,珍珠层中文石板片分散并进一步细化,随着研磨强度的增大,珍珠粉颗粒细化的同时其表面能增大并出现了团聚效应。本工作对于珍珠粉及仿制品的鉴别区分及珍珠粉的梯度深加工具有较重要的指导意义。珍珠粉在作为保健药品时,不同加工工艺对其中有机质含量及其赋存状态的影响有待进一步研究。

参考文献(References):

- [1] 张妮,郭继春,张学云,等.珍珠表面形貌的 AFM 和 SEM 研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2004, 24 (4): 370-374.
- [2] 张恩,彭明生,梁超伦,等.珍珠显微结构及纳米矿物的电镜研究[J]. 矿物学报, 2008, 28 (2): 112-116.
- [3] 马红艳,韦起桂,木士春,等.物理法改色前后优质淡水珍珠的超微结构特征研究[J]. 矿物学报, 2012, 32 (1): 139-145.
- [4] 严俊,陶金波,胡仙超,等.淡水养殖珍珠中文石板片厚度的变化及其微结构分析[J]. 功能材料, 2013, 44 (8): 1089-1093.
- [5] 严俊,邓小琼,胡丹静,等.淡水养殖珍珠中棱柱层的微结构形貌特征[J]. 南方水产科学, 2013, 9 (1): 48-52.
- [6] CURRY J D. Mechanical properties of mother of pearl in tension[C] //

- Proceedings of the Royal Society of London: B, 1977, 196 (1125): 443-463.
- [7] JACKSON A P, VINCENT J F V, TURNER R M. Comparison of nacre with other ceramic composites[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25 (7): 3173-3178.
 - [8] 曹莉嘉,郭守国,史凌云.珍珠的光泽与其表面结构的关系研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005, 7 (3): 23-25.
 - [9] 刘卫东.塔希提黑珍珠的拉曼光谱特征及其鉴定意义[J]. 宝石和宝石学杂志, 2003, 5 (1): 1-4.
 - [10] 陈育,郭守国,史凌云.金黄色海水珍珠的无损检测[J]. 华东理工大学学报, 2009, 35 (4): 578-581.
 - [11] 元利剑,黄芝兰,曾春光.巧克力珍珠的呈色与成因属性[J]. 宝石和宝石学杂志, 2008, 10 (1): 20-24.
 - [12] 严俊,胡仙超,王巨安,等.不同颜色的淡水养殖珍珠呈色机理研究[J]. 岩矿测试, 2013, 32 (2): 263-268.
 - [13] MANN S. Molecular tectonics in biomineralization and biominetic materials chemistry[J]. Nature, 1993, 365: 499-505.
 - [14] QIAO Liang, FENG Qingling. Study on twin stacking faults in vaterite tablets of freshwater lacklustre pearls[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 304 (1): 253-256.
 - [15] MA H Y, LEE L S. Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls[J]. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26 (1): 721-723.
 - [16] 张蓓莉.系统宝石学[M]. 2版. 北京:地质出版社, 2006: 526-528.
 - [17] 张刚生,丁世磊.研磨对文石红外光谱的影响[J]. 矿产与地质, 2005, 19 (4): 430-431.
 - [18] POKROY B, FIERAMOSCA J S, von DREELE R B, et al. Atomic structure of biogenic aragonite[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19 (13): 3244-3251.
 - [19] POKROY B, FITCH A N, ZOLOTAYABKO E. Structure of biogenic aragonite (CaCO_3) [J]. Crystal Growth and Design, 2007, 7 (9): 1580-1583.

第七届世界颗粒学大会(WCPT7)将于2014年在北京召开

第七届世界颗粒学大会(The 7th World Congress of Particle Technology,简称 WCPT7)将于2014年5月18—22日在北京国际会议中心召开。大会由中国颗粒学会、中国科学院过程工程研究所承办,中国科学院副院长、中国颗粒学会理事长李静海院士担任会议主席。

世界颗粒学大会是由美国、英国、德国、日本、澳大利亚等多国科学家联合发起的世界颗粒学研究及技术领域的学术交流会议,自1990年开始举办,每4年举办一次,分别在欧洲/非洲、亚洲/澳洲、美洲3个地区轮流举办。本次会议为该系列会议首次在中国举办。

本次大会将以大会特邀报告、专题研讨会、分会场报告等多种形式进行交流,并专门安排墙报交流时段。会议将围绕包括颗粒粉体制备的各种物理、化学、机械方法;超微及纳米颗粒的制备工艺、应用技术及其有关的物理、化学问题;流态化现象和流态化技术;粉体处理各单元操作;气溶胶技术及其对环境、天气、气候的影响;颗粒和气溶胶的性能测试和表征等安排15个左右的分会场。

预计本次会议的参会代表将达到1000余人。衷心欢迎广大从事颗粒技术研究的学者、工程技术人员、企业界代表及研究生踊跃投稿,积极参会!