

色石評価のための機器分析データベースの構築とその利用に関する研究

宮川和博・林善永・小松利安・有泉直子・笠原茂樹*1・小泉一人*1・高橋泰*2・松本一雄*3

Study on Construction and Utilization of Instrumental Analysis Database for Evaluation of Colored Stones

Kazuhiro MIYAGAWA, Zenei HAYASHI, Toshiyasu KOMATSU, Naoko ARIIZUMI, Shigeki KASAHARA*1, Kazuto KOIZUMI*1, Yasushi TAKAHASHI*2 and Kazuo MATSUMOTO*3

要 約

近年、宝石の処理方法や産地同定などより精度の高い鑑別が要求されており、従来の機器分析に加え新たな分析手法が検討されている。そこで、ルビー・サファイア・エメラルドについて新たな分析手法の一つとして分光蛍光光度計による蛍光指紋測定について検討した結果、産地や処理、合成法などにより蛍光の分布状態や強度が異なることが分かった。また蛍光指紋も含めた各種機器分析データを比較しやすいようまとめて表示した宝石データベースを作成した。

1. 緒 言

山梨県の宝飾産業は、その歴史的な経緯¹⁾から他の地域に比べダイヤモンド以外の色石や水晶をはじめとした半貴石の取扱が多いといった特色がある。それらの宝石の多くは、原石の有効活用と高付加価値化のため何らかの処理がなされていることが多く、処理の有無の判別は大きな課題となっている。これら宝石の処理は年々高度になってきており、宝石鑑別において機器分析は必要不可欠なものとなっている。主な分析方法としては紫外可視分光分析、赤外分光分析、ラマン分光分析、蛍光X線分析などがあるが、現在では、これらの方法を用いても判別不能なものも多く存在する。また、これらの分析は必要と判断された石にのみ行われているため石毎にデータ数も異なっており、詳細なデータ解析なども行われていない。

今後、鑑別の精度を上げるためには新たな分析方法の導入や各種分析データの相関など詳細な解析が必要であると考え、本研究では各種色石に対しては利用例の少ない分光蛍光光度計による分析について検討するとともに、従来の分析機器のデータを併せたデータベースを構築し、宝石鑑別へ応用することを目的とした。

2. 実験方法

2-1 宝石試料

今年度、実験に用いた宝石試料は色石の中でも取扱の多いコランダム（ルビー、サファイア）およびエメラルドである。産地の異なる天然石や合成石など様々である。その一部を図1に示す。



図1 宝石試料

2-2 分光蛍光分析法の検討

宝石は蛍光を発するものが多く、従来から蛍光の有無は鑑別の重要な評価指標である。しかし、短波紫外線（253 nm）もしくは長波紫外線（365 nm）を使用した単波長による蛍光観察が中心であり、他の波長での評価や詳細な蛍光分析などはほとんど行われていない。近年、分光蛍光光度計では波長走査速度の高速化に伴い励起波長、蛍光波長および蛍光強度を蛍光指紋（三次元蛍光ス

*1 一般社団法人宝石貴金属協会

*2 宝石美術専門学校

*3 山梨県水晶宝飾協同組合

ペクトル)として取得でき、その波長特性を網羅的に把握することが可能となっている。特にバイオテクノロジー、ライフサイエンス、食品など多様な分野で種類判別や品質管理に利用されている。²⁾

本研究では分光蛍光光度計(島津製作所 RF-6000)を用いて、宝石の蛍光指紋を測定し、その有効性について検討した。測定は表1に示す条件で行った。

表1 測定条件

励起波長範囲	200 nm~900 nm
励起波長データ間隔	5 nm
蛍光波長範囲	300 nm~900 nm
蛍光波長データ間隔	5 nm
スキャン速度	6000 nm/min

2-3 宝石データベースの構築

宝石における機器分析データは機器毎にまとめられており、一つの石に関する全ての分析データを一度に評価することが難しい。そこで、機器分析データを中心に石毎にデータベースを作成した。取得したデータを表2に示す。

表2 取得データ

基礎データ	宝石種
	重さ(ct)
	形状
	産地
機器分析データ	蛍光X線分析(スペクトル, 定量)
	紫外可視分光分析
	赤外分光分析
	ラマン分光分析
	蛍光分光分析

3. 結果および考察

3-1 分光蛍光光度計の検討

測定された蛍光指紋の一例を、図2に示す。この図では、X軸が蛍光波長、Y軸が励起波長として描かれている。対角にあたる45度の線上は、照射した励起光と観察された蛍光の波長が同じことを意味し、いわゆる散乱光である。この散乱光は、計測原理から、整数倍の位置(2次光, 3次光...)にも表れる。また蛍光は励起波長より必ず長波長側に表れるため、図の45度の対角線より下側にあるものが蛍光指紋だと考えられ、今回の場合蛍光波長が700 nm付近に表れている。そこで比較しやすいよう蛍光波長が600 nm~800 nmの範囲を拡大し

た。それらを図3~図12に示す。

ルビーやピンク系のサファイアにおいては長波紫外線(365 nm)で赤色蛍光を示すことが知られているが、可視光領域の500~600 nmでも同様に690 nm付近に強い蛍光を示すことが確認できた。また蛍光ではないが赤外領域の励起光においても690 nm付近に発光を示すことが分かった。

また、この690 nm付近の蛍光であるが、産地や熱処理、合成法などにより、分布状態や蛍光強度が異なることが確認できた。

エメラルドにおいては、700 nm~800 nmに広範囲で弱い蛍光を示すことが分かった。

まだサンプル数が少なく、明確な相関関係は判断できないが、今後サンプル数を増やし詳細な解析を行う予定である。

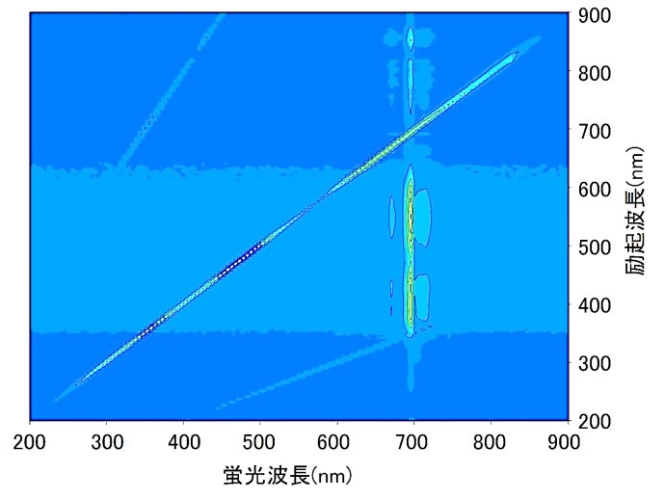


図2 蛍光指紋

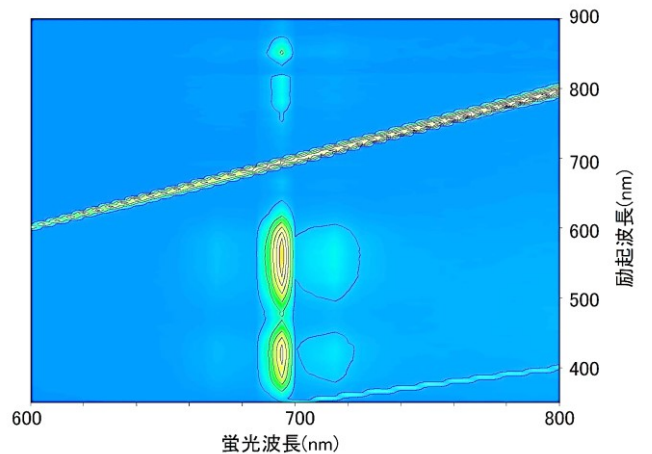


図3 ルビー(ミャンマー産非加熱)

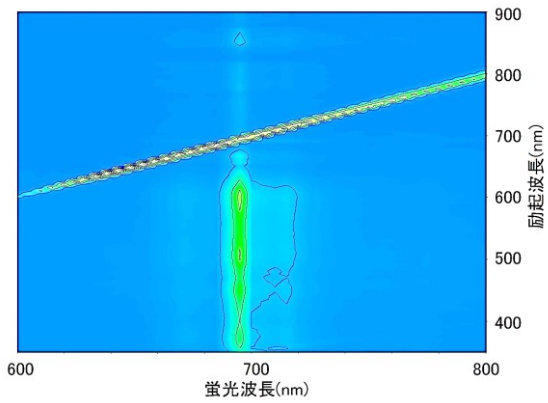


図4 ルビー (ミャンマー産加熱)

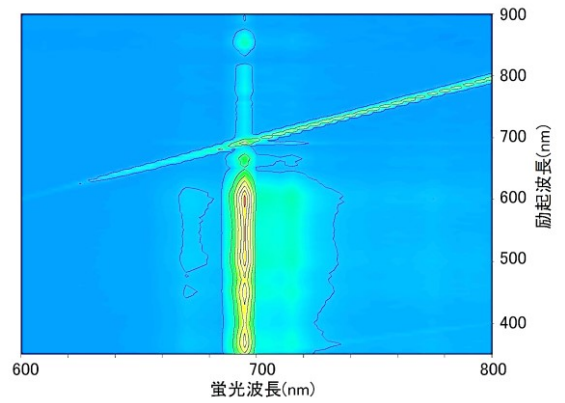


図8 合成ルビー (ラムラ)

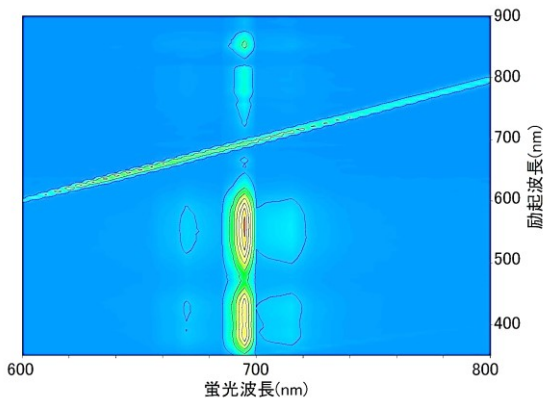


図5 ルビー (マダガスカル産非加熱)

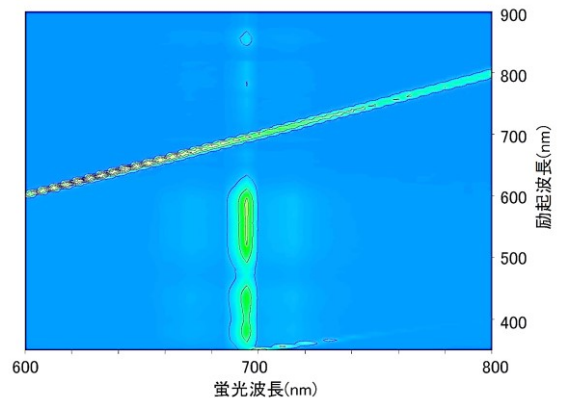


図9 合成ルビー (カシャン)

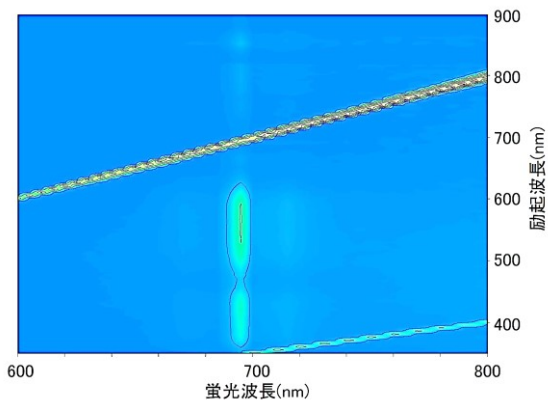


図6 ルビー (タイ産)

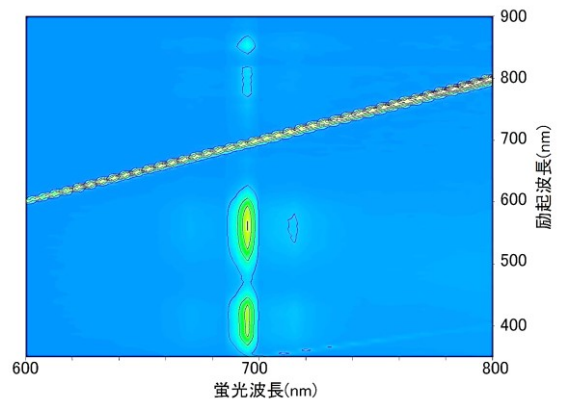


図10 ピンクサファイア

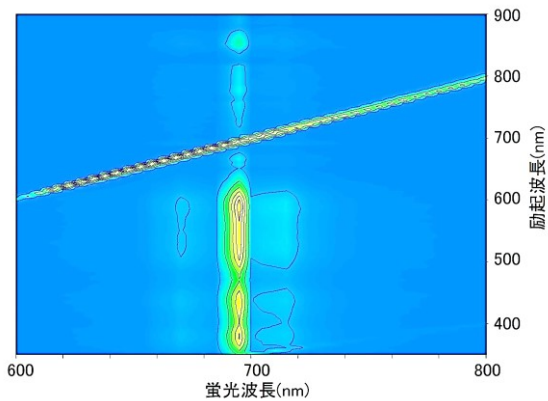


図7 合成ルビー (ベルヌイ法)

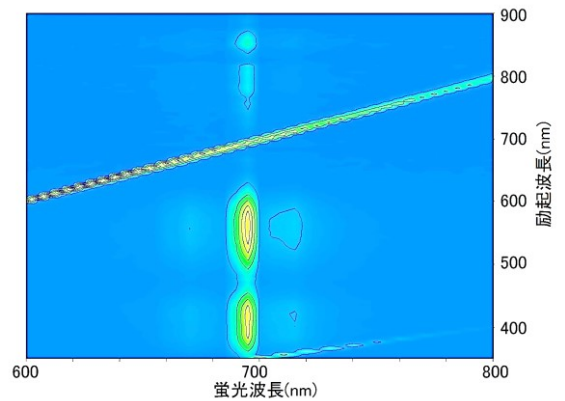


図11 合成ピンクサファイア (ベルヌイ法)

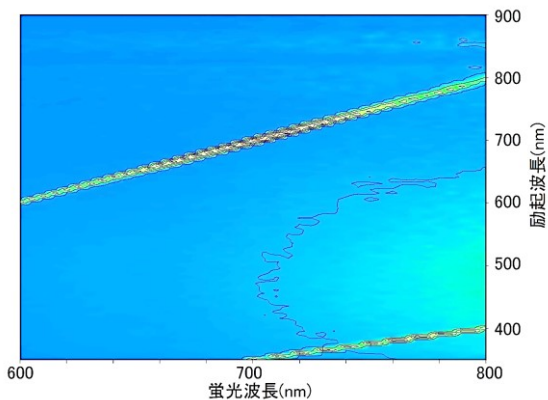


図 12 エメラルド

3-2 宝石データベースの構築

表 3 に示す 100 サンプルについて宝石データベースを作成した。そのレイアウトを図 13 に示す。

外観写真および各機器のスペクトルデータを比較しやすいよう配置した。また各種スペクトルの数値データも紐づけし、今後相関関係などのデータ解析が行えるようにした。現段階ではサンプル数が少ないが、今後データ数を増やし、より実用的なデータベースを構築していく予定である。

表 3 データベース内訳

ルビー	50 サンプル
サファイア	20 サンプル
エメラルド	30 サンプル

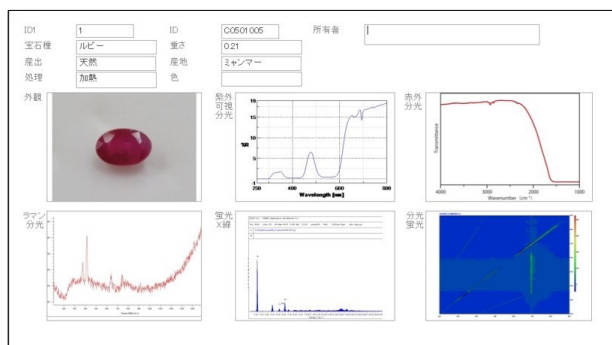


図 13 宝石データベース

4. 結 言

新たな分析手法として分光蛍光光度計による蛍光指紋測定および宝石データベースの作成について検討を行った。その結果、産地や処理、合成法などの違いにより蛍光の分布状態や強度に変化があることが分かった。また、その宝石の特性を分かりやすく表示した宝石データベースを作成した。今後はこれをベースにサンプル数を増やし、より実用的な精度の高いデータベ

ースにしていく予定である。

参考文献

- 1) 甲府商工会議所：水晶宝飾史(1968)
- 2) 杉山純一， 蔦瑞樹：蛍光指紋による食品の判別・定量技術，日本食品科学工学会誌， Vol. 60, No. 9, 457-465 (2013)