

不同产地琥珀的有机成分分析

黄睿¹, 邢秋雨², 虞澜¹, 祖恩东¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 郑敬诒职业技术学校, 广东 佛山 528308)

摘要: 采用X射线衍射、X射线光电子能谱及液相色谱-高分辨质谱等方法, 对3个产地琥珀的成分特征、主要元素、脂肪族类化合物及琥珀酸的相对含量进行了分析。结果表明: 中国抚顺、缅甸、波罗的海琥珀均以有机物及非晶态物质占主体, 主要元素为C、O、N、S, 各元素相对含量分别为C 78.87%、70.58%、57.07%, O 19.17%、22.59%、39.74%, N 1.96%、1.22%、1.47%, S 0.00%、1.62%、1.72%; O/C值分别为0.24、0.32、0.70, 说明波罗的海琥珀含酸醇类化合物最多, 缅甸琥珀次之, 中国抚顺琥珀最少; 中国抚顺和波罗的海琥珀中含有琥珀酸, 分别为12.0、112.2 mg/kg, 缅甸琥珀中未检测出琥珀酸。

关键词: 琥珀; 琥珀酸; 成分特征

中图分类号: TS93

文献标志码: A

琥珀产出的地质时期主要是白垩纪中晚期至古近纪矿藏沉积时期, 产地主要为波罗的海沿岸、多米尼加、缅甸和中国^[1-2], 琥珀主要含有C、H、O、N等元素^[3-4]。王雅玫等^[5]测定了波罗的海、多米尼加、墨西哥及缅甸琥珀的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 稳定同位素, 认为根据碳、氢、氧稳定同位素综合分析可以示踪琥珀的产地信息; 文献[6-9]研究了波罗的海、多米尼加、缅甸和辽宁抚顺4个产地琥珀的红外光谱特征, 认为不同产地琥珀C=O官能团伸缩振动引起的吸收峰位置虽略有差异, 但不能作为决定性依据; 文献[10-13]研究了波罗的海、多米尼加、缅甸3个地区琥珀样品的拉曼光谱特征, 认为拉曼光谱对于琥珀产地的鉴定有一定的辅助作用, 但不能作为鉴别产地的唯一指示性依据; Penney^[14]分析了波罗的海和多米尼加琥珀的琥珀酸, 认为多米尼加琥珀没有琥珀酸。

本文采用X射线衍射法(XRD)、X射线光电子能谱法(XPS)及液相色谱-高分辨质谱法(LC-MS)研究中国抚顺、缅甸和波罗的海琥珀的成分特征, 主要元素、C、O的化学键、基团相对含量及琥珀酸含量。

1 样品及实验方法

实验研究的天然琥珀样品共计24块(图1), 中国抚顺琥珀9颗, 编号为FA1~FA9; 缅甸琥珀9颗, 编号为MA1~MA9; 波罗的海琥珀6颗, 编号为BA1~BA6。

采用德国D8 ADVANCE多晶X射线粉末衍射仪及MDI jade 6软件, 研究琥珀样品的成分特征, 测试条件: Cu靶射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 固体探测器, 工作电压为40 kV, 电流为40 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$ 。

采用日本岛津-Kratos公司AXIS-ULTRA DLD X射线光电子能谱仪和Peakfit软件测试琥珀样品的主要元素及基团的相对含量, 定性分析条件: 扫描能量范围为0~1 200 eV, 分析器通能为187.0 eV, 扫描时间为2 min; 定量分析条件: 扫描能量范围为150~550 eV, 扫描步长为0.05 eV/步, 分析器的通能为89.25 eV, 收谱时间为5~10 min。

采用美国Thermo公司LTQ Orbitrap XL型液相色谱-高分辨质谱联用仪测试琥珀中琥珀酸的含量。色谱条件: 色谱柱为Hypersil GOLD C18 (100 ×

收稿日期: 2016-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51262016); 云南省人才培养项目(14118616)

作者简介: 黄睿(1990—), 男, 硕士, 珠宝首饰材料及加工专业, 284539269@qq.com。

通讯作者: 祖恩东, 博士, 副教授, zend88@163.com。

引文格式: 黄睿, 邢秋雨, 虞澜, 等. 不同产地琥珀的有机成分分析[J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(2): 280-284.

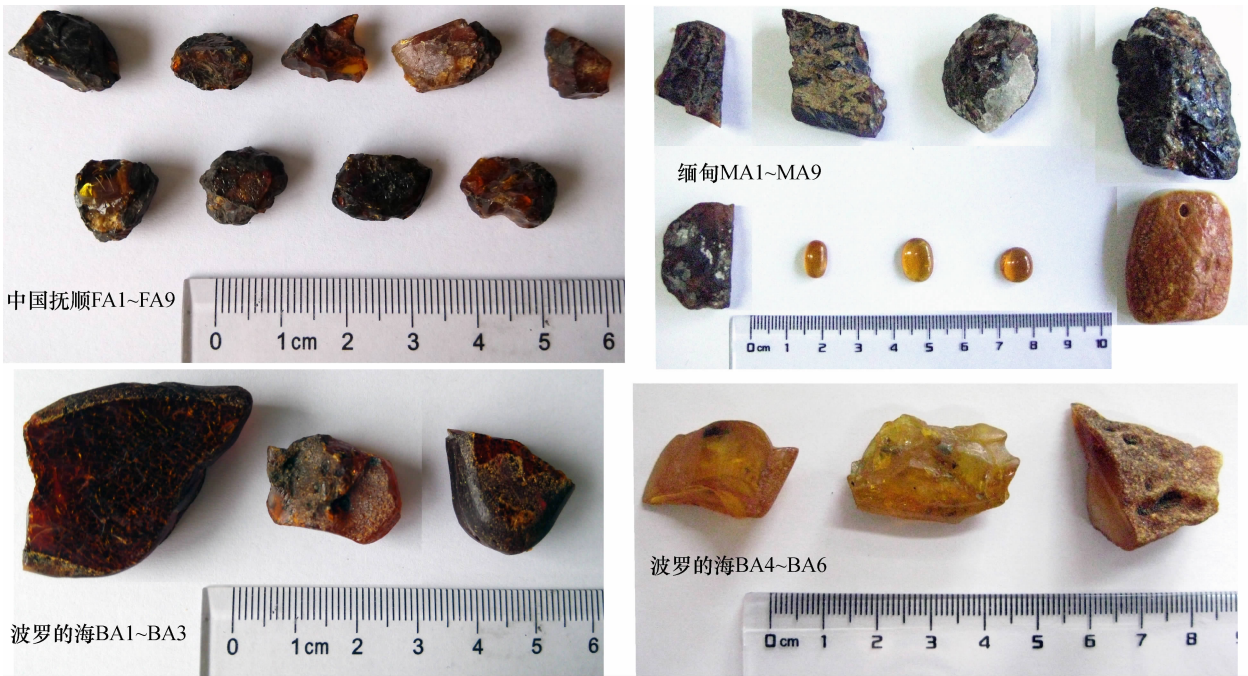


图1 琥珀样品
Fig. 1 Amber samples

2.1 mm, 2.6 μm); 流动相为 0.1% 甲醇水溶液 (A) 和乙腈 (B); 流速 0.30 mL/min; 进样量 2 μL ; 采用梯度洗脱的分离模式: 0 ~ 2 min、5% B, 2 ~ 3 min、90% B, 3 ~ 3.5 min、5% B。质谱条件: 可加热的电喷雾离子源 (HESI); 负离子 SIM 扫描模式; 喷雾电压 2.5 kV, 毛细管电压 -21.0 kV, 透镜电压 -118 kV; 分辨率 $R=30\,000$, 中心离子 $m/z=117.0$, 扫描范围 $m/z=116.5\sim117.5$; 二级谱采用 CID 模式, 母离子 $m/z=117.0$, 碰撞能 35 eV, 驻留时间 30 ms, 扫描范围 $m/z=50\sim150$ 。

2 实验结果及分析

2.1 X 射线衍射分析

从图 2 中可以看出, $10^{\circ}\sim25^{\circ}(2\theta)$ 间均存在有机物及非晶态物质的衍射峰, 说明 3 个产地的琥珀中有机物及非晶态物质占主体。缅甸琥珀还含有 CaCO_3 和 SiO_2 , 这是因为样品中掺杂着缅甸琥珀裂隙中的充填物, 其主要是方解石和石英。

2.2 X 射线光电子能谱分析

2.2.1 定性分析 图 3 ~ 图 5 为琥珀样品 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 图和峰拟合图, 以 $\text{C}1$ 的结合能为 285 eV 和 $\text{O}1$ 的结合能为 531 eV 来进行校准。3 个产地琥珀的 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 峰位置均向低能级移动, 这是

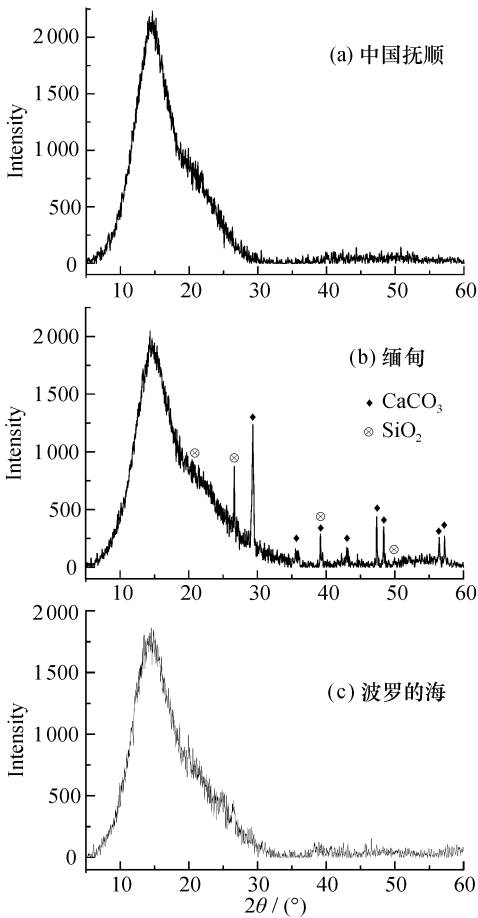


图2 琥珀 X 射线衍射图谱
Fig. 2 X-ray pattern of amber

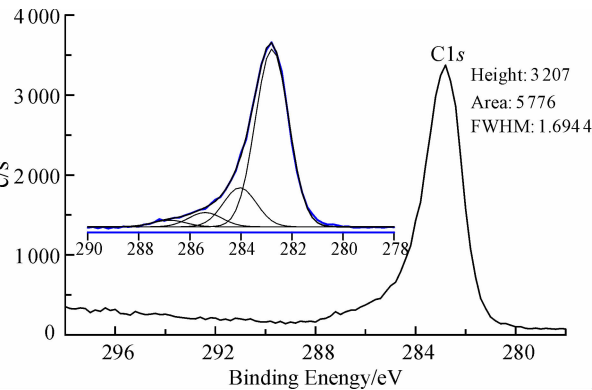


图3 中国抚顺琥珀 C1s 的 XPS 谱图

Fig. 3 C1s of XPS spectra in Fushun amber, China

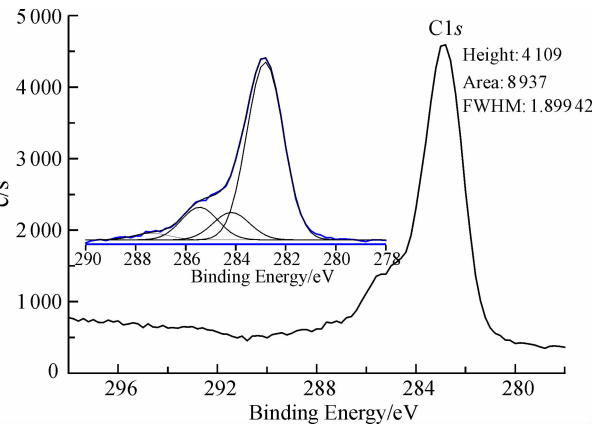


图4 缅甸琥珀 C1s 的 XPS 谱图

Fig. 4 C1s of XPS spectra in Myanmar amber

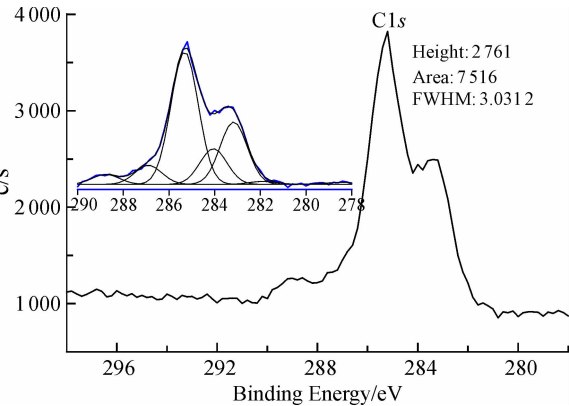


图5 波罗的海琥珀 C1s 的 XPS 谱图

Fig. 5 C1s of XPS spectra in Baltic amber

由于 C、H、O 原子结合时，价电子发生转移产生的。

碳在琥珀结构中存在 4 种形态：C1 结合能为 285 eV，以 C—C、C—H 单键形式存在；C2 结合能为 286.5 eV，以 C—O 单键形式存在；C3 结合能为 287.6 eV，以 C=O 双键形式存在；C4 结合能为 289 eV，以 O—C=O 形式存在。氧在琥珀结

构中存在 4 种形态：O1 结合能为 531 eV，以 C=O、O—C=O 形式存在；O2 结合能为 532.5 eV，以 C—O 形式存在；O3 结合能为 533.3 eV，以 O—C=O 形式存在；O4 结合能为 535 eV，以 O—H 形式存在。

3 个产地琥珀的 O1s 图中(图 6 ~ 图 8)，在 O1 峰前均有一个小峰，为 O 以金属氧化物的形式存在。

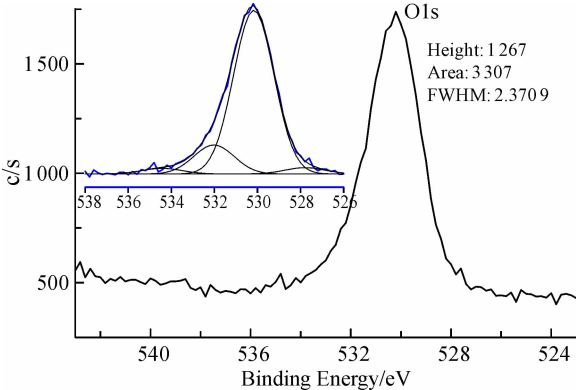


图6 中国抚顺琥珀 O1s 的 XPS 谱图

Fig. 6 O1s of XPS spectra in Fushun amber

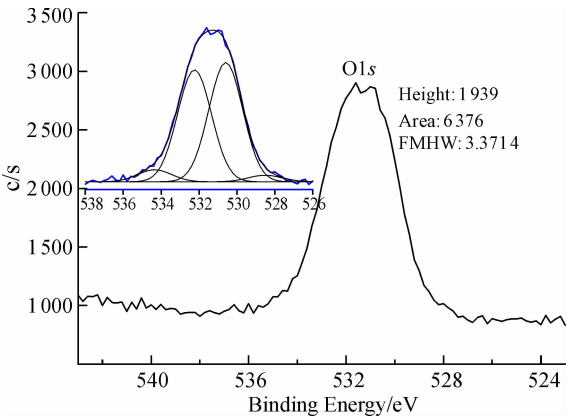


图7 缅甸琥珀 O1s 的 XPS 谱图

Fig. 7 O1s of XPS spectra in Myanmar amber

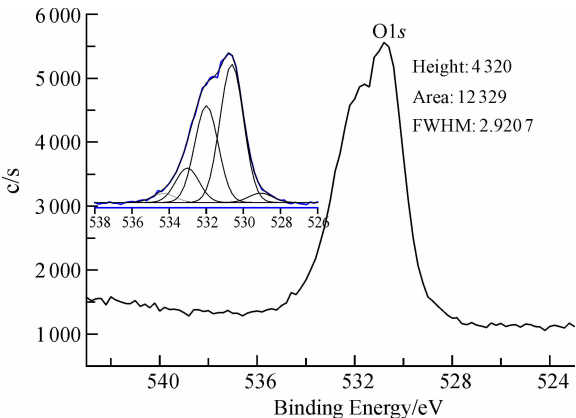


图8 波罗的海琥珀 O1s 的 XPS 谱图

Fig. 8 O1s of XPS spectra in Baltic amber

3 个产地琥珀样品的 C1、C2、C3、C4 峰面积比例及 O1、O2、O3、O4 峰面积比例分别见表 1、表 2。中国抚顺琥珀 C1、O1 相对含量高，C3、C4、O3 相对含量低，说明琥珀脂酮相对含量高，琥珀脂酸和琥珀脂醇相对含量低；缅甸琥珀 C1 相对含量高，O1 与 O2 相对含量接近，C3、C4、O3 相对含量低，说明琥珀脂酮和琥珀脂醇相对含量较高，琥珀脂酸相对含量低；波罗的海琥珀 C3、C4、O3 相对含量高，说明琥珀脂酸和琥珀脂醇相对含量高。

表 1 3 个产地琥珀 C1s 分峰比例

Table 1 C1s peak parameters of ambers from Fushun, Myanmar and Baltic

样品	C1	C2	C3	C4
中国抚顺琥珀	74.75	16.45	6.01	2.79
缅甸琥珀	72.72	11.23	13.35	2.70
波罗的海琥珀	24.98	14.26	53.12	7.63

表 2 3 个产地琥珀 O1s 分峰比例

Table 2 O1s peak parameters of ambers from 3 places

样品	O1	O2	O3	O4
中国抚顺琥珀	82.49	14.65	0	2.86
缅甸琥珀	49.03	46.03	0	2.86
波罗的海琥珀	49.62	34.78	12.39	3.20

2.2.2 定量分析 XPS 定量分析得到琥珀中 C、O、N、S 的相对含量及 O/C 值，从表 3 可知，3 个产地琥珀的主要元素有 C、O、N、S，其中 C、O 元素相对含量高，N、S 元素相对含量略有差异，但均未超过 2%；中国抚顺、缅甸、波罗的海琥珀 C 元素相对含量依次降低，O 元素相对含量依次升高，O/C 值依次升高，说明波罗的海琥珀中脂酸和脂醇类化合物最多，缅甸琥珀次之，中国抚顺琥珀最少，与 C1s、O1s 分峰拟合分析结果一致。

2.3 液相色谱高分辨质谱分析

琥珀酸的化学式为 C₄H₆O₄，结构简式为 HOOC(CH₂)₂COOH。图 9 为琥珀酸标准品的选择离子流图，1.03 min 处出现了强的吸收峰。

从图 10、图 11 中可以看出，中国抚顺和波罗的海琥珀分别在 1.04 和 1.03 min 处出现强吸收

表 3 3 个产地琥珀中各元素的相对含量

Table 3 Element content of ambers of from 3places

样品	C/%	O/%	N/%	S/%	O/C
中国抚顺琥珀	78.87	19.17	1.96	0.00	0.24
缅甸琥珀	70.58	22.59	1.22	1.62	0.32
波罗的海琥珀	57.07	39.74	1.47	1.72	0.70

峰，与琥珀酸标准品的质谱保留时间相近，说明中国抚顺和波罗的海琥珀含有琥珀酸，缅甸琥珀未检测出琥珀酸。定量分析得出中国抚顺琥珀的琥珀酸含量为 12.0 mg/kg，波罗的海琥珀的琥珀酸含量为 112.2 mg/kg。

2.4 讨论

3 个产地的琥珀均以有机物及非晶态物质为主体，主要元素为 C、O、N 和 S，微量元素主要为 Fe、Al、Cu、Ca、Mg^[15]。抚顺和缅甸琥珀形成于煤层中，波罗的海琥珀形成于蓝泥层中^[1]。抚顺和缅甸琥珀的微量元素含量要明显高于波罗的海琥珀，由于缅甸琥珀形成时代要早于抚顺琥珀，其受

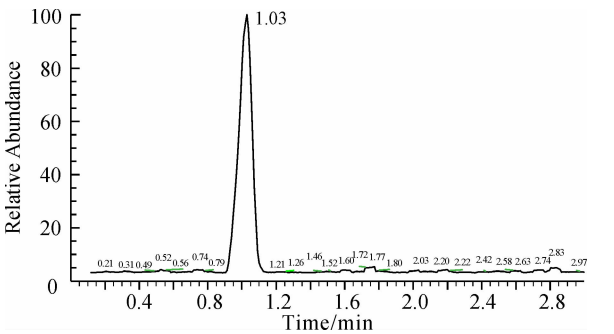


图 9 琥珀酸标准品的选择离子流图
Fig. 9 Extraction chromatogram of standard succinic acid

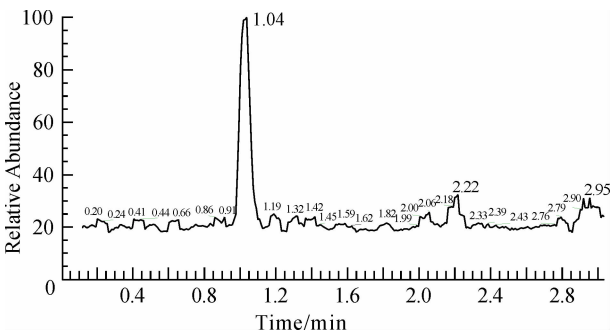


图 10 中国抚顺琥珀的琥珀酸选择离子流图
Fig. 10 Extraction chromatogram of Fushun amber

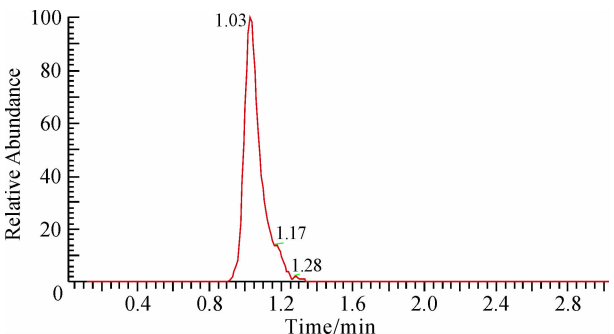


图 11 波罗的海琥珀的琥珀酸选择离子流图
Fig. 11 Extraction chromatogram of Baltic amber

到长期的地质环境影响,有机物及非晶态物质含量相对减少,因此能在XPS中检测到方解石和石英等晶体物质。

通过分析不同产地琥珀C、O的化学键和相对含量,琥珀中脂酸和脂醇类相对含量:波罗的海琥珀最高,缅甸琥珀高于抚顺琥珀;琥珀脂酮相对含量:抚顺琥珀最高;缅甸琥珀的较高,波罗的海琥珀最低。

抚顺和波罗的海琥珀形成于新近纪-古近纪(1 000万年至6 500万年),缅甸琥珀形成时期为白垩纪中晚期(6 500万年至1.4亿年)。形成于年代较晚的琥珀中含有琥珀酸(波罗的海琥珀112.2 mg/kg,中国抚顺琥珀12.0 mg/kg),而形成于年代较早的缅甸琥珀未检测出琥珀酸。

3 结 论

(1) 3个产地琥珀均以有机物及非晶态物质为主体,其中缅甸琥珀含有方解石为裂隙充填物。

(2) 3个产地琥珀的主要元素为C、O、N、S,中国抚顺、缅甸、波罗的海琥珀C元素相对含量依次降低,O元素相对含量依次升高,O/C值依次升高,说明波罗的海琥珀中含酸醇类化合物最多,缅甸琥珀次之,中国抚顺琥珀最少。

(3) 中国抚顺和波罗的海琥珀含有琥珀酸,缅甸琥珀未检测出琥珀酸。

本文实验样品由云宝斋王跃生先生提供,在此表示衷心感谢。

参考文献:

[1] 浅草. 琥珀解码[M]. 北京:中国轻工业出版社,2015.

- [2] 肖诗宇,徐世球. 琥珀的宝石学特征及鉴定[J]. 宝石和宝石学杂志,2000,2(4):27-28.
- [3] 王雅玫,杨明星,牛盼. 不同产地琥珀有机元素组成及变化规律研究[J]. 宝石和宝石学杂志,2014,16(2):10-16.
- [4] 王雅玫,牛盼,谢璐华. 应用稳定同位素示踪琥珀的产地[J]. 宝石和宝石学杂志,2013,15(4):9-17.
- [5] 黄睿,邢秋雨,祖恩东. 缅甸琥珀的化学成分分析[J]. 桂林理工大学学报,2015,35(3):497-500.
- [6] 董洁洁. 几种不同产地的琥珀及其仿制品的宝石学特征和谱学特征研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2013.
- [7] 王妍,施光海,师伟,等. 三大产地(波罗的海、多米尼加和缅甸)琥珀红外光谱鉴别特征[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(8):2164-2169.
- [8] Yoshihara A, Maeda T, Imai Y. Spectroscopic characterization of ambers and amber-like materials[J]. Vibrational Spectroscopy, 2009, 50(2):250-256.
- [9] Abduriyim A, Hideaki K, Yukihiro Y, et al. Characterization of "creen amber" with infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Gems & Gemology, 2009, 45(3):158-177.
- [10] 吴文杰,王雅玫. 琥珀的激光拉曼光谱特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志,2014,16(1):40-45.
- [11] 王徽枢. 琥珀的拉曼光谱及荧光测量研究[J]. 矿物岩石,1991,11(2):80-84.
- [12] Brody R H, Edwards H G M, Pollard A. A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001, 57(6):1325-1338.
- [13] Edwards H G M, Farwell D W, Jorge Villar S E. Raman microspectroscopic studies of amber resins with insect inclusions[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 68(4):1089-1095.
- [14] Penney D. Dominican amber spiders[M]. Siri Scientific Press, 2008.
- [15] 邢秋雨. 不同产地琥珀的宝石学特征研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.

Organic components analysis of amber from different origins

HUANG Rui¹, XING Qiu-yu², YU Lan¹, ZU En-dong¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Zhengjingyi Vocational Technical School, Foshan 528308, China)

Abstract: Composition characteristics, the main elements, the relative contents of aliphatic compounds and succinic acid in amber from three origins are studied by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and liquid chromatography-high resolution Mass Spectrometry. The results show that there are organic and amorphous matters mainly in amber from Fushun, Myanmar and Baltic. The main elements are C, O, N, S. The contents of C were 78.87%, 70.58% and 57.07%, the contents of O were 19.17%, 22.59% and 39.74%, the contents of N were 1.96%, 1.22% and 1.47%, the contents of S were 0.00%, 1.62% and 1.72%; and the ratio of O/C were 0.24, 0.32 and 0.70. It means that Baltic amber contains most of the acid alcohols, the second is Myanmar and the lowest is Fushun. There is succinic acid in Fushun and Baltic amber, and the content were 12.0 and 112.2 mg/kg, but not in Myanmar amber.

Key words: amber; succinic acid; composition characteristics