

缅甸琥珀的三维荧光光谱特征研究

白莹¹, 郑晓华^{1,2}, 尹作为^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 滇西应用技术大学珠宝学院, 云南 腾冲 679100

摘要 琥珀是一种天然有机宝石, 普遍具有荧光现象。利用三维荧光光谱分析技术, 以缅甸琥珀为研究对象, 探讨了不同品种缅甸琥珀的荧光峰分布特征, 并初步判断了血珀荧光峰红移的原因。结果表明, 在长波紫外光线下呈强蓝白色荧光的缅甸金珀、棕珀, 三维荧光光谱中均含有一个荧光峰, 荧光峰范围约在 λ_{ex} 350~400 nm/ λ_{em} 400~450 nm, 荧光主峰位于 λ_{ex} 360 nm/ λ_{em} 425 nm, 荧光强度大。在长波紫外光线下呈弱土黄色荧光的缅甸血珀, 三维荧光光谱中荧光峰范围约在 λ_{ex} 420~520 nm/ λ_{em} 500~580 nm, 荧光峰分散呈多个小峰分布, 荧光强度小。在氧化条件下加热金珀样品得到烤色“血珀”并对比加热前后的三维荧光光谱特征, 发现烤色“血珀”的荧光峰较加热前红移, 荧光峰范围由 λ_{ex} 350~400 nm/ λ_{em} 400~450 nm 红移至 λ_{em} 480~530 nm/ λ_{em} 520~570 nm, 荧光强度极小, 与天然血珀的荧光特征一致。结合红外吸收光谱测试, 氧化作用使血珀及烤色“血珀”分子结构中含氧基团羰基 C=O 浓度升高, 羰基 C=O 作为强助色基团, 浓度升高与吸收强度增加使琥珀产生红色外观; 同时作为得电子取代基, 羰基 C=O 会取代分子结构中的 H 原子与具有未键合的杂原子相连, 产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 使血珀荧光强度减弱甚至消失, 同时荧光峰向长波长方向移动。三维荧光光谱能够快速有效地表征缅甸琥珀的荧光现象, 为研究琥珀荧光特征与分子结构提供新依据。

关键词 三维荧光光谱; 缅甸琥珀; 荧光特征

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1473-05

引言

琥珀是天然的树脂化石, 由亿万年前的松柏科植物树脂经过复杂的地质作用石化而成, 是一种多组分混合的有机化合物^[1]。缅甸琥珀是地质年代最为久远的琥珀之一, 其主要产地位于缅甸克钦邦密支那到德乃一带的胡康河谷等地, 具有品种丰富、硬度高、产量大的特点, 深受国内外消费者的喜爱。

缅甸琥珀普遍具有荧光现象, 在长波紫外光线下常常呈强蓝白色荧光或土黄色荧光。常规荧光分析仅能测试单一激发波长下发射波长与强度信息, 无法完整体现琥珀的荧光特征与结构信息。三维荧光光谱分析作为近几十年出现的新型荧光分析技术, 能够同时获得激发波长与发射波长转变的荧光强度信息, 是研究琥珀荧光特征的有效分析手段。

本文以缅甸琥珀为研究对象, 分析长波紫外下不同荧光

现象的琥珀的三维荧光光谱特征, 结合烤色实验与红外光谱测试, 分析缅甸琥珀的三维荧光光谱特征与分子结构之间的关系, 旨在快速有效地表征缅甸琥珀的荧光现象, 为研究琥珀荧光特征与分子结构提供新依据。

1 实验部分

1.1 样品信息

样品均采购于云南省腾冲市林云琥珀集散市场。使用紫外荧光灯测试样品的紫外荧光并记录、分类, 部分样本的基本性质见表1。

1.2 三维荧光光谱

能够同时表示荧光强度随激发波长和发射波长相关变化的图谱叫做三维荧光光谱^[2]。通常使用等角三维投影图和等高线图来表示, 其中等角三维投影图坐标系中 X, Y, Z 轴分别表示发射波长, 激发波长和荧光强度, 便于观察到荧光峰

收稿日期: 2019-03-20, 修订日期: 2019-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372224), 中国地质大学实验技术研究项目(重点项目)(2013-23), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(CIGTXM-2019010)资助

作者简介: 白莹, 女, 1992年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石学硕士研究生 e-mail: gicbaiying@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yinzuowei1025@163.com

的高度。等高线图以平面坐标系的横轴 X 表示发射波长, 纵轴 Y 表示激发波长, 平面上的点表示由两个波长所决定的样品的荧光强度, 便于观察荧光峰的位置。

表 1 部分实验样品基本性质

Table 1 Basic characteristics of experimental samples

| 编号 | 品种 | 颜色 | 透明度 | 长波紫外下 |
|--------------------|--------|-----|-----|--------|
| mdx-1, mdx-2 | 血珀 | 深红色 | 半透明 | 弱土黄色荧光 |
| md-21-1 | 金珀 | 金色 | 透明 | 强蓝白色荧光 |
| md-16-1 | 棕珀 | 金色 | 透明 | 强蓝白色荧光 |
| rmd-21-1, rmd-16-1 | 烤色“血珀” | 红褐色 | 半透明 | 弱土黄色荧光 |

使用型号为 JASCO FP-8500 的荧光光谱仪测试样品的三维荧光光谱。实验参数为: 仪器光源 150 W 的氙灯, 激发

波长范围为: 220~580 nm, 发射波长范围为 240~600 nm, 激发与发射狭缝宽度均为 5 nm, 灵敏度中等, 扫描速度 $2\ 000\ \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描间隔为 5 nm。使用 JASCO 分析软件以及 Origin 分析软件进行数据处理。本次实验在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石光谱及成分实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 缅甸琥珀的荧光峰分布特征

2.1.1 金珀、棕珀的荧光峰分布特征

金珀、棕珀样品在长波紫外下呈强蓝白色荧光, 三维荧光光谱中均出现一个特征荧光峰, 荧光峰范围在 $\lambda_{\text{ex}} 350 \sim 400\ \text{nm} / \lambda_{\text{em}} 400 \sim 450\ \text{nm}$, 其中荧光主峰在 $\lambda_{\text{ex}} 360\ \text{nm} / \lambda_{\text{em}} 425\ \text{nm}$, 位于蓝光区, 荧光强度大。以金珀为例, 如图 1 所示。

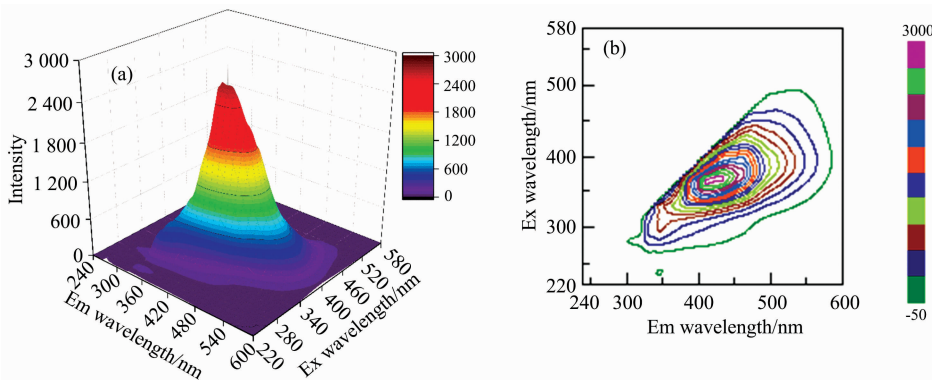


图 1 金珀的三维荧光光谱

(a): 等角三维投影图; (b): 等高线图

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectra of the golden amber

(a): Isometric three-dimensional projection; (b): Contour spectra

强荧光的物质往往具有以下两个特征: 拥有大的共轭 π 键体系, 同时最低单线电子激发态 S_1 为 $\pi-\pi^*$ 形式。缅甸琥珀具备脂肪族基本骨架, 在紫外吸收光谱中往往存在明显的共轭双键吸收, 不饱和的共轭双键与其他原子相连会产生 $\pi-\pi^*$ 能级跃迁^[3], 由此产生荧光。由于 $\pi-\pi^*$ 跃迁摩尔吸光系数约为 $10^4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 属于强吸收, 因此缅甸金珀、棕珀荧光强度大。

2.1.2 血珀的荧光峰分布特征

血珀在长波紫外下呈中等到弱土黄色荧光, 三维荧光光谱如图 2 所示。特征荧光峰范围在: $\lambda_{\text{ex}} 420 \sim 520\ \text{nm} / \lambda_{\text{em}} 500 \sim 580\ \text{nm}$, 位于黄光区。与金珀、棕珀的荧光峰位相比, 血珀的荧光主峰红移且分散呈多个小峰分布, 并且荧光强度小。

琥珀被埋于地下长期受到氧化作用, 珀体颜色会加深变成血红色即为血珀。血珀与其他品种琥珀相比氧化程度高, 硬度及相对密度均有增大。前人研究认为血珀荧光出现差异的原因与氧化作用有关, 氧化作用使琥珀分子结构中含氧基团增加^[4]。

2.2 荧光差异原因探究

2.2.1 烤色实验

将金珀 md-21-1, 棕珀 md-16-1 氧化条件下加热 $210\ ^\circ\text{C}$, 恒温 3 h, 得到烤色“血珀”rmd-21-1, rmd-16-1。烤色“血珀”的三维荧光光谱, 以 rmd-21-1 为例, 如图 3 所示。特征荧光峰范围在: $\lambda_{\text{ex}} 480 \sim 530\ \text{nm} / \lambda_{\text{em}} 520 \sim 570\ \text{nm}$, 荧光主峰位于 $\lambda_{\text{ex}} 500\ \text{nm} / \lambda_{\text{em}} 550\ \text{nm}$, 荧光强度很小。

对比样品 rmd-21-1 加热前后的三维荧光光谱(等角三维投影剖面图表示), 如图 4 所示。特征荧光峰从加热前的 $\lambda_{\text{ex}} 360\ \text{nm} / \lambda_{\text{em}} 425\ \text{nm}$ 红移至 $\lambda_{\text{ex}} 500\ \text{nm} / \lambda_{\text{em}} 550\ \text{nm}$, 荧光强度大幅度减小。而加热之后样品的荧光峰位与天然血珀的荧光峰位一致。烤色实验证明了氧化作用能够使琥珀颜色变深同时三维荧光光谱也发生改变, 天然血珀的荧光峰红移是由于氧化作用造成的。

2.2.2 红外光谱测试

缅甸金珀的红外吸收光谱如图 5 所示。其中 $2\ 927$ 和 $2\ 871\ \text{cm}^{-1}$ 处为烷烃反对称及对称 CH_2 伸缩振动; $1\ 724\ \text{cm}^{-1}$ 处为脂类羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动; $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 处为羧酸羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动; $1\ 457$ 和 $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$ 处为 CH_2 弯曲、 CH_3 不对称弯曲振动; $1\ 226$, $1\ 157$ 和 $973\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动; $1\ 033\ \text{cm}^{-1}$ 处为脂类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动^[5]。其中 $2\ 929$ 和 $2\ 871\ \text{cm}^{-1}$ 处烷烃反对称及对称 CH_2 伸缩振动以及

1 457 和 1 375 cm^{-1} 处的 CH_2 弯曲、 CH_3 不对称弯曲振动，说明缅甸琥珀具备脂肪族结构的基本骨架^[5]。

对比样品的红外光谱，如图 6 所示。天然血珀以及加热

“血珀”在 2 928 cm^{-1} 处烷烃反对称 CH_2 伸缩振动稍有减弱，1 724 cm^{-1} 处羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动强度明显增强， $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动导致 1 226~973 cm^{-1} 范围内的吸收峰分界逐渐模糊

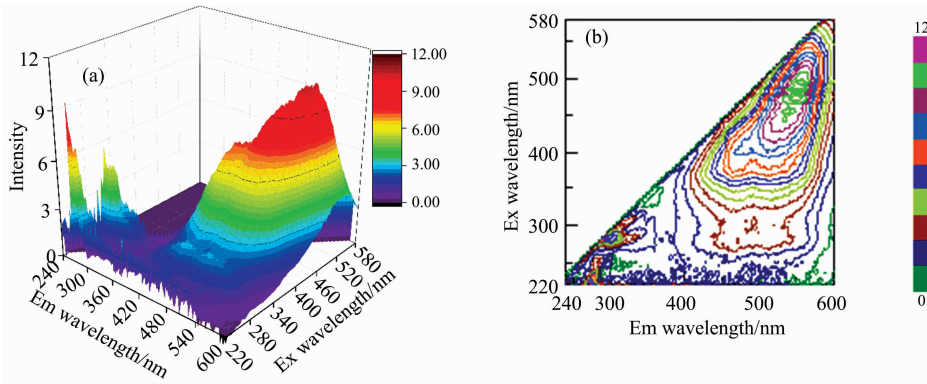


图 2 血珀的三维荧光光谱

(a): 等角三维投影图; (b): 等高线图

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectra of blood amber

(a): Isometric three-dimensional projection; (b): Contour spectra

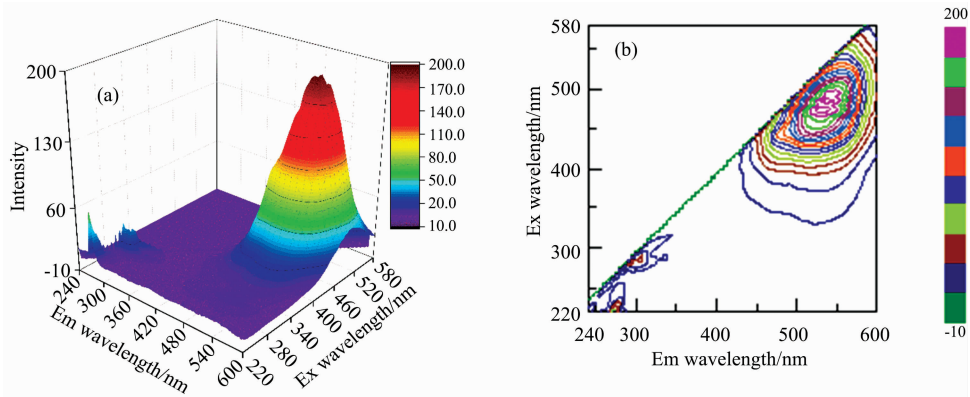


图 3 烤色“血珀”的三维荧光光谱

(a): 等角三维投影图; (b): 等高线图

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of baked color amber

(a): Isometric three-dimensional projection; (b): Contour spectra

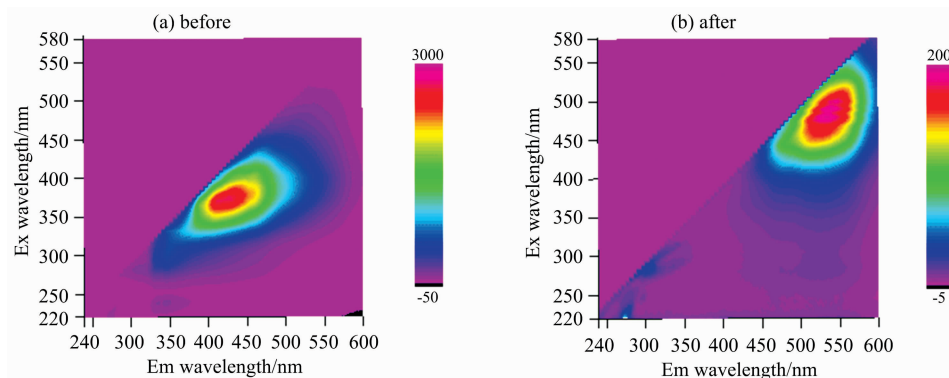


图 4 烤色前后样品的三维荧光光谱

(a): 烤色前; (b): 烤色后

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectra of samples before and after treated

(a): Before; (b): After

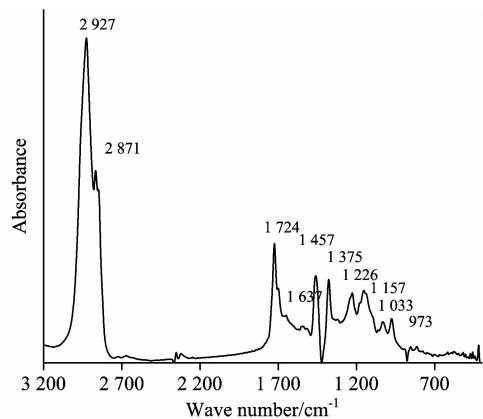


图 5 缅甸琥珀的红外光谱

Fig. 5 Infrared absorption spectra of Burmese amber

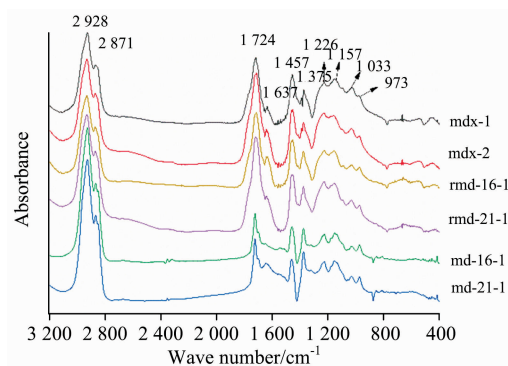


图 6 样品的红外吸收光谱对比

Fig. 6 Comparison of infrared absorption spectra of samples

趋于合并。其中血珀 $I = 2928 \text{ cm}^{-1} / I = 1724 \text{ cm}^{-1}$ 为 1.041；而金珀： $I = 2928 \text{ cm}^{-1} / I = 1724 \text{ cm}^{-1}$ 为 3.161。说明氧化程度高的血珀分子结构中含氧官能团羰基 C=O 浓

度明显升高。琥珀出现红色的外观与强助色基团羰基 C=O 有关，而天然血珀及烤色“血珀”的荧光峰红移也与羰基 C=O 有关。

羰基 C=O 是一种得电子取代基，含有未键合的 n 电子，其最低单线激发态 S1 为 n, π_1^* 能层^[2]。当羰基 C=O 与含有未用电子对的原子相连时会产生 $n \rightarrow \pi_1^*$ 跃迁，这种跃迁方式摩尔吸光系数很小(约为 $10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)，导致荧光微弱或不发荧光，且荧光波长向长波长方向移动^[2, 6]。血珀受到氧化作用的影响，分子结构中的 C—H 部分断裂而 C=O 浓度逐渐升高。其中 C=O 取代基取代了 H 原子与其他原子相连，产生 $n \rightarrow \pi_1^*$ 跃迁，导致三维荧光光谱中荧光峰向长波方向移动并且荧光强度减弱或消失。

3 结 论

(1) 缅甸金珀、棕珀的荧光峰范围在 $\lambda_{\text{ex}} 350 \sim 400 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 400 \sim 450 \text{ nm}$ ，荧光主峰位于 $\lambda_{\text{ex}} 360 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 425 \text{ nm}$ ，荧光强度大。缅甸血珀的三维荧光光谱中特征荧光峰范围在： $\lambda_{\text{ex}} 420 \sim 520 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 500 \sim 580 \text{ nm}$ ，荧光峰分散呈多个小峰分布，荧光强度小。

(2) 结合缅甸琥珀红外吸收光谱，氧化作用使天然血珀及烤色“血珀”的分子结构中羰基 C=O 浓度明显升高。羰基作为强助色基团使血珀产生红色外观，同时血珀的荧光主峰从 $\lambda_{\text{ex}} 360 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 425 \text{ nm}$ 红移至 $\lambda_{\text{ex}} 500 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 550 \text{ nm}$ ，荧光强度大幅度减小。

(3) 缅甸琥珀的荧光是由分子结构中的共轭双键产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，此时荧光主峰位于 $\lambda_{\text{ex}} 360 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 425 \text{ nm}$ ，荧光强度大。而血珀的荧光峰红移初步判断是氧化作用导致分子结构中羰基 C=O 浓度升高，C—H 部分断裂，羰基 C=O 取代 H 原子的位置，产生 $n \rightarrow \pi_1^*$ 跃迁，因此荧光峰向长波方向移动，荧光强度减弱。

References

- [1] DAI Li-li, SHI Guang-hai, YUAN Ye, et al(代荔莉, 施光海, 袁 野, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2123.
- [2] XU Jin-gou, WANG Zun-ben(许金钩, 王尊本). Fluorophotometric Analysis(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006.
- [3] QI Li-jian, YUAN Xin-qiang, PENG Guo-zhen, et al(仝利剑, 袁心强, 彭国桢, 等). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2005, (1): 10.
- [4] WANG Ya-mei, YANG Ming-xing, YANG Yi-ping, et al(王雅玫, 杨明星, 杨一萍, 等). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2010, 12(4): 25.
- [5] WANG Ya-mei, YANG Yi-ping, YANG Ming-xing(王雅玫, 杨一萍, 杨明星). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2010, 12(1): 6.
- [6] WENG Shi-fu(翁诗甫). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy(傅里叶变换红外光谱仪). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005.

Characterization of Burmese Amber with Three-Dimensional Fluorescence

BAI Ying¹, ZHENG Xiao-hua^{1,2}, YIN Zuo-wei^{1*}

1. Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Jewelry, West Yunnan University of Applied Sciences, Tengchong 679100, China

Abstract As a kind of organic gemstone, amber generally has a fluorescence phenomenon. In this paper, the three-dimensional fluorescence spectra were adopted to explore the spectral characteristics of Burmese amber, which served as the object of study. The results showed that for Burmese golden amber and brown amber, which emit glaringly bluish-white fluorescence under long-wave ultraviolet radiation, there was a fluorescence peak in the three-dimensional fluorescence spectra, the scope of the peak was about $\lambda_{\text{ex}} 350 \sim 400 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 400 \sim 450 \text{ nm}$, and the main fluorescence peak was positioned at $\lambda_{\text{ex}} 360 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 425 \text{ nm}$, with high fluorescence intensity. For the Burmese blood amber, which glows in earthy yellowish fluorescence under long-wave ultraviolet, its fluorescence peaks were located at about $\lambda_{\text{ex}} 420 \sim 520 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 500 \sim 580 \text{ nm}$, and the fluorescence peaks were scattered in multiple small peaks, with weak fluorescence intensity. Heating the golden amber and brown amber samples under oxidizing conditions produced baked "blood amber", and it was found by comparing its three-dimensional fluorescence spectra before and after baking that fluorescence peaks of the baked "blood amber", compared with those before baking, were red-shifted, from $\lambda_{\text{ex}} 480 \sim 530 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} 520 \sim 570 \text{ nm}$, with extremely weak fluorescence intensity, which was consistent with the fluorescence characteristics of the natural blood amber. The infrared absorption spectrum demonstrated that oxidation caused the concentration of oxygen-containing groups such as carbonyl $\text{C}=\text{O}$ in the molecular structure of blood amber and baked blood amber to increase. As a strong chromophore group, Carbonyl $\text{C}=\text{O}$ made amber in a red appearance with its increased concentration and absorption intensity. Meanwhile, as an electron withdrawing substituent, Carbonyl $\text{C}=\text{O}$ replaced the H atom in the molecular structure and linked with the impurity atom with no bonding, producing $n \rightarrow \pi^*$ transition, making the fluorescence intensity of amber weakened, and even quenched, as well as facilitating the fluorescence peaks to shift in the long wavelength direction. The Three-dimensional fluorescence spectra can present the fluorescence phenomena of Burmese amber in a fast and effective manner, and provides a new analysis tool for the study of amber's fluorescence characteristics and molecular structure.

Keywords Three-dimensional fluorescence spectra; Burmese amber; Fluorescence characteristics

(Received Mar. 20, 2019; accepted Aug. 25, 2019)

* Corresponding author