

LIBS 技术在珠宝检测中的应用

应用背景:



(圖一) 經熱處理過的錫蘭藍寶石



(圖二) Padparadasch 橘紅色橘黃色的藍寶石



(圖三) 經深度擴散處理橘黃色藍寶石浸在二碘甲烷液中內部呈粉紅色

宝石的深度扩散处理

最近几年珠宝界中最热门的话题，就是蓝宝石的热处理，蓝宝石热处理已有很多年，以往只是锡蓝蓝宝石，原本大都是无色牛奶石(Geuda)，经热处理变成蓝色，或是泰国蓝宝石颜色太深，经热处理变成颜色较浅，因没有加入任何物质，而且颜色持久，还受珠宝业界接受，去年 GIA 在台校友会，在台北和高雄分别举行春季宝石研讨会，带来震撼惊人的话题(Padparadasch)橘红色橘黄色的蓝宝石，可能是经过扩散处理，虽然业者极力否认在热处理时，没有添加任何物质，但热处理后颜色只有近表面，(如图一)，其核心是粉红色，而表面为橘红色或橘黄色，世界上许多宝石研究机构纷纷展开研究调查，众说纷纭，造成红蓝宝石市场混乱，许多谣言纷纷出笼，如绿色刚玉可以改为红色成为红宝石，不好看的泰国红宝石和高棉红宝石，可改成橘红色或橘黄色，坦桑利亚红宝石也可以改色等等，查过许多网路资料，并以著名宝石研究单位资讯为主，再找一些相关研究报告，并与张盛弘先生讨论，做一些实验，发现许多问题，很值得有兴趣人，再深入研究。

报导过程:

最早报导这消息的是澳洲宝石学家(Australia Gemologist)杂志，2001年10月报导，在泰国的 Chanthaburi(是泰国产红蓝宝石重要产地)，有人热处理刚玉，产生橘黄色的蓝宝石(Padparadasch)，以往这种颜色的蓝宝石因稀少，价格很高，这一种新的方法，是将坦桑利亚所产的粉红色刚玉，经过热处理后，产生漂亮的橘色，接著许多宝石鉴定单位，实地考察，获得样品，纷纷发表意见和看法，其中以 G. I. A. (Gemological Institute Of America)和 AGTA(America Gemological Trade Association)资讯最多，事实上在 2001年八、九月，我到泰国两次，也买了一包(Padparadasch)颜色蓝宝石(如图二)最初所产生的颜色只有黄色和橘色，所用的宝石是坦桑利亚 Songe 所产的粉红色蓝宝石，而后有泰国和高棉甚至澳洲绿色蓝宝石处理成金黄色，但极像以前的扩散处理的蓝宝石，表面是橘色而内部是粉红色，在二碘甲烷浸液中，棱线上，并没有颜色加深，经抛光处理，颜色可能会消失。

(如图三)在泰国据说热处理的人，正在改善使用泰国和高棉的红宝石成橘黄色，热处理的人，正寻找以前库存的绿色蓝宝石(如图四)，改成金黄色，但这种热处理的蓝宝石，颜色并不稳定，在重新抛光后，颜色可能会消失。在 2002年二月美国土桑市宝石展时，全世界宝石学家和珠宝商群聚一堂，举行宝石研讨会，最初报告，认为这种宝石可能是经过放射性处理，而且颜色不稳定，长时间在光线下曝晒会褪色。



(圖四) 五顆綠色藍寶石重1.2-1.5克拉



(圖五) 擴散處理藍寶石重1.0-1.2克拉

根据泰国宝石学院(Gemological Institute of Thailand)Dr. Peretti, 指出这是 $Fe+3Fe+2$ 之间电子转换, 由 $Fe+2 \rightarrow Fe+3$ 產生黄色, 也有人提出像煎牛排一样, 表面的顏色比较深, 内部的顏色较浅, 也有人提出表面是人造的蓝宝石生长在粉红色的蓝宝石上, 更有人做了精密研究分析, 使用 LA-ICP-MS(Laser Ablation Inductive Coupled Mass Spectrometry)激光电感耦合质谱仪和 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)次级离子质谱仪, 做化学成份分析, 激光电感耦合质谱仪, 并没有发现什麼特殊成份, 但二次离子质谱仪分析, 显示在表层橘色中显示有较高铍元素含量, 在正常刚玉化学成份中, 并没有铍元素, 而且在样品粉红色核心中, 没有含铍, 很明显是表面扩散, 轻的铍空穴色心, 產生顏色。土桑宝石研讨会结束后, 珠宝商希望鉴定师, 将这些宝石只要注明经过热处理即可。

需要重新命名:

这种新的处理方法和以前扩散蓝宝石不同, 它原本是粉红色, 将它表面產生黄色或橘黄色, 而以前的扩散蓝宝石(如图五), 原本是无色, 在高温下加入鈦和铁元素, 藉高温扩散, 无色蓝宝石表面產生蓝色, 经过抛光后, 顏色可能会消失, 浸入二碘甲烷浸液中, 稜线上顏色会加深(如图六)。

新的方法宣称没有加入任何元素或物质, 但最近被人发现它表层含铍较高, 是因加入金绿宝石(如图七)

(Chrysoberyl), 它的化学成份是铍铝氧化物, 铍元素被溶解而进入粉红色刚玉表层產生橘红色或橘黄。许多研究单位都认为是一种深度扩散处理(Bulk Diffusion)。

在 2002 年 6 月 8 日 CGJA(Chanthburi Gemand Jewellery Association)和热处理的人, 宣佈这种宝石是以深度扩散处理称之为不公平, 因有些加入金绿宝石是当触媒剂, 为了降低它的熔点, 而不是添加剂, 假使你混合宝石和宝石是添加剂, 如热 30 颗宝石, 仅有 7, 8 颗会变成橘黄色或橘红色或 10 颗没有顏色改变。你认同吗?

在 2002 年 7 月 26 日 AGTA 和 ICA(International Colored Stone Association)宣佈这种处理方法是深度扩散处理(Bulk diffusion process), 目前全世界宝石业者, 大都认同是深度扩散处理, 价值已一落千丈, 消费者购买时, 一定要小心谨慎。

目前已了解蓝宝石热处理前后顏色变化情形如下:



(圖六) 擴散處理藍寶石浸入二碘甲烷中腰部顏色加深



(圖七) 兩顆金綠寶石重5-6 克拉

扩散前颜色	扩散后颜色
无色	黄到橘
粉红色	橘-粉红色到橘色
暗红色	紫红到橘红色
黄-绿色	黄色
蓝色	黄色或没有改变
紫色	橘色

LIBS 的应用实例,

前面提到了对这些宝石进行元素级别的精密分析, 用到了 LA-ICP-MS(Laser Ablation Inductive Coupled Mass Spectrometry) 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱和 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)次级离子质谱仪。实际上, 得益于近些年来激光诱导等离子体光谱技术的突破, 我们可以利用更方便的 LIBS 技术来对宝石进行快速的元素测定。

价格对比

技术类型	设备价格
LIBS	\$75,000 - 90,000 /unit
LA-ICP-MS	\$250,000+ /unit
SIMS	\$500,000+

*不仅价格相对经济, LIBS 的维护成本相对来说也非常低

LIBS 的优点:

- 无需准备样品, 通过激光消融采样 ◇
可以快速分析大量样品
- 通用的分析工具, 可以测量气体, 固体和液体
可以分析极其硬的材料, 难于消化和溶解-陶瓷, 玻璃和超导体
- 快速分析 (< 1 秒/样品)
实时在线分析
- 可以测量化学结构中的元素
- 采样空间分辨率 (0.01 - 0.5 mm)
- 深度测量
- 快捷和远程的测量
在单一步骤中完成消融和采样过程
- 采样点尺寸很小
- 同步分析所有存在的元素
- 蒸发极其少量的样品 (0.1 µg to 0.1 mg)
- 通过使用光纤光学元件, 可以远距离采样
- 可以用于恶劣环境中
- 相对低的检出限 (ppm/ppb)

美国宝石同业协会测试中心 (American Gem Trade Association Gemological Testing Center) 就已经采用 LIBS 技术进行宝石鉴定。

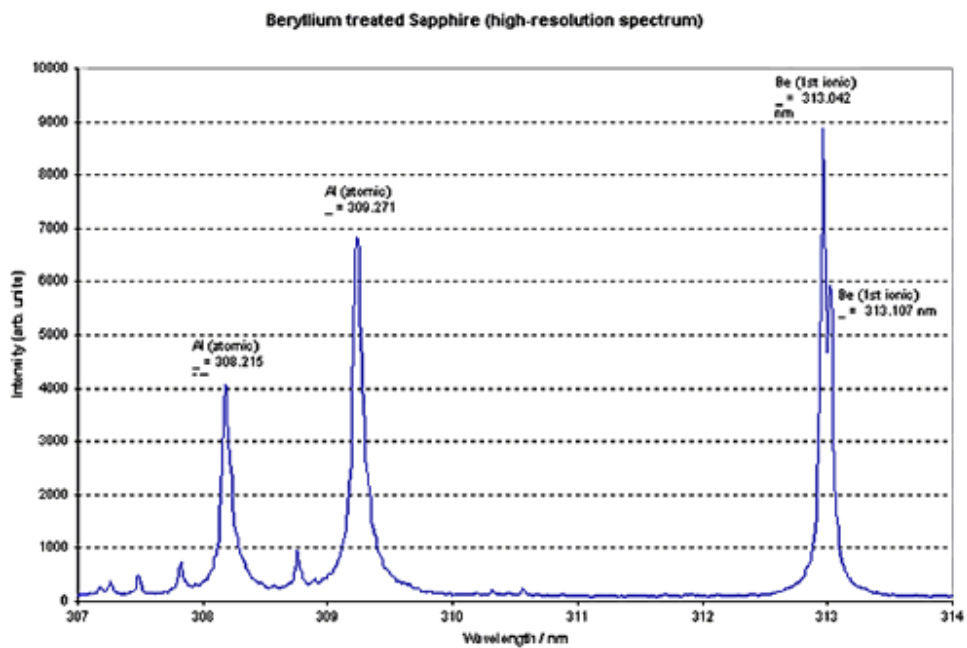
详细情况可以参考其网站

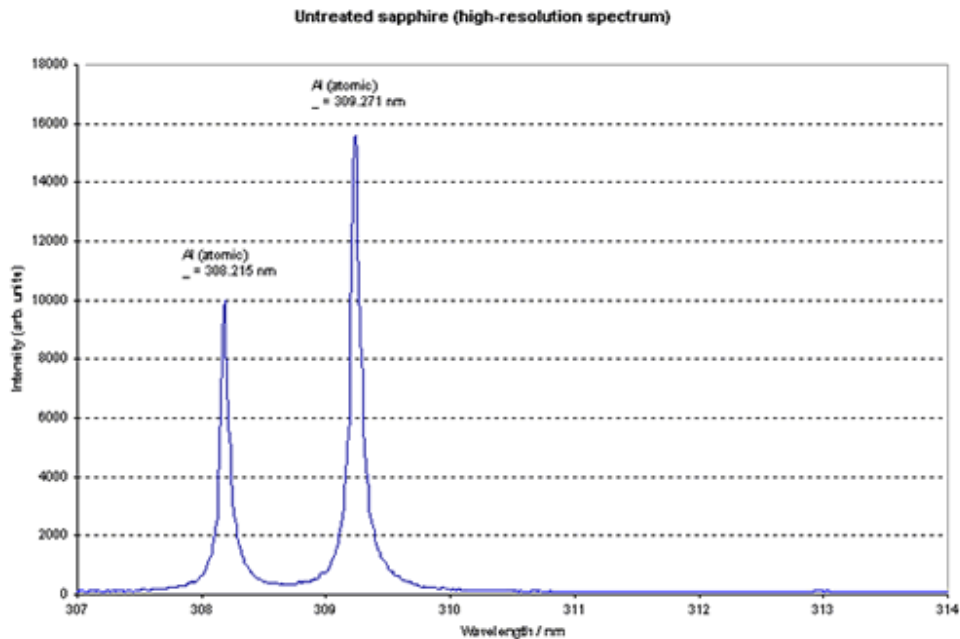
<http://www.agta.org/gtc/20060623-libs-testing.html>



AGTA GTC 的 Garry Du Toit 采用海洋光学（Ocean Optics）的 LIBS2000+系统测试样品
照片来源: Riccardo Befi/AGTA GTC

通过 LIBS 测试，可以非常快的测试出是宝石中是否有特殊的元素存在，例如常见的铍元素。
如下图，





以上是激光诱导击穿光谱技术 Laser-Induced Breakdown Spectra (LIBS)测试经过铍处理和未经处理的蓝宝石. 比较图谱来源于 Applied Photonics Ltd, www.appliedphotonics.co.uk. Applied Photonics 擅长于 LIBS 应用。

LIBS 对于铍和锂等轻金属的测试灵敏度可以精确到百万分之 2-3 (PPM) 的级别。但是记住，必须准备好用于定量测量的标准样品。因此，为了精确地测定刚玉中的铍的含量，要准备已知铍含量的刚玉样品。

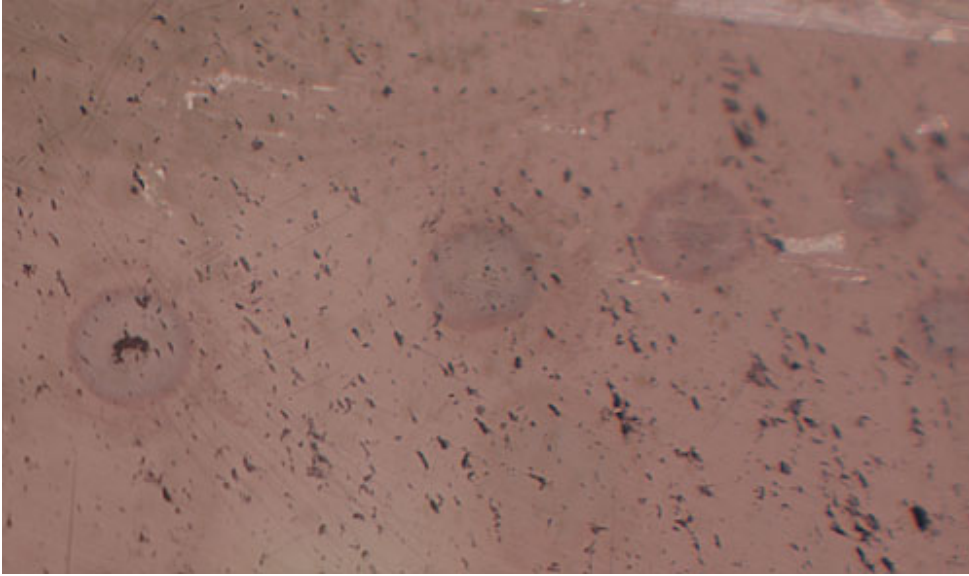
在过去几年中，LIBS 的应用爆炸式地发展起来了。事实上，原型 LIBS 系统已经可以装在背包中，用于地雷的探测，帮助士兵区分地雷和普通金属。

Henry Hänni's 瑞士宝石学院 (SSEF) 宝石实验室是最早宣布 LIBS 可用于刚玉中铍元素的测试。在 2003 年夏，SSEF 的 Michael Krzemnicki 博士在英特网上发布了 LIBS 技术的应用参考。Hänni 曾经参与过使用电弧光获取岩石光谱的项目，类似于 LIBS，但是比较原始的技术。随后，Krzemnicki 在互联网上发现了 LIBS 技术，他和 Hänni 开始研究其作为解决铍的问题的可能办法。2004 年一月，他们确信该技术的能力，开始寻找适合珠宝测试的 LIBS 设备。

在宝石测试中，非常重要的考虑是，

- 能够测量铍元素，达到 2–3 ppm 的检出限
- 激光器在宝石上留下的损伤要尽可能的小

AGTA GTC 采购了一套海洋光学 Ocean Optics 的 LIBS2000+ 系统，由 SSEF 瑞士宝石学院提供安装和培训。AGTA GTC 的 LIBS 实验室测试服务为目前始终是非常复杂的扩散处理宝石鉴定提供了至关重要的工具。



经过测试后，LIBS 的激光器会在样品表面留下微小的圆斑。通常只能在放大后才能看见，并且可以很容易地抛光。黑斑主要是 LIBS 测试前不完全抛光留下的。

照片提供: John Koivula/AGTA GTC; 大约 30x 放大倍率

参考文献, http://www.agta-gtc.org/2006-06-23_libs.htm

LIBS 系统介绍- - 海洋光学 (Ocean Optics) 最新的 LIBS2500 系统

即时元素分析 (200-980nm)

海洋光学 (Ocean Optics) 提供了用于激光诱导击穿光谱 (LIBS) 的完整系统, LIBS 是一种可以对固体, 液体和气体样品进行实时的, 定性和半定量的元素分析技术。

LIBS2500-7 是一台全光谱 (200-980nm) 高分辨率 (~0.1nmFWHM) 的检测系统。灵敏度可以达到 PPB 级和皮克级。

LIBS 的工作原理

高强度的脉冲激光聚焦在样品表面, 脉宽为 10 纳秒的激光脉冲蒸发微量样品产生等离子体。随着等离子体的冷却, 处于激发态的原子发射出元素的特征光谱。这个光谱被光纤探头收集并传送到光谱仪, 系统在一秒钟内对整个光谱进行分析。OOILIBS 操作软件包含了元素发射特征谱线数



据库，可以自动地识别样品中的所有元素。

高分辨率光谱仪

LIBS2500-7光谱仪使用七个线性CCD阵列探测器用于200-980nm波长范围的分析。所有光谱仪被同时触发获取数据。探测器可以方便地使用USB接口连接到电脑上。为了降低成本，您可以使用小于七个探测器通道的系统，不过元素分析的范围也会变小。基于您的分析范围，您可以选择适合您应用的通道数，这样整机的价格会更低。

LIBS样品室

LIBS-SC样品室是LIBS系统的重要部件，可以保证安全地操作，同时提供清晰的视野。LIBS-SC配有人眼保护装置，以及安全互锁，当样品室打开时，会自动关闭激光器。它还可以进行XYZ方向上的手动调整以及为选配的LIBS-IM-USB成像模块提供照明。

LIBS-SC可以通入惰性气体，也内置了吹气装置，可用于清除微粒，能够将激光聚焦在40 μ m的斑点上。采样室是和Big Sky技术公司的激光器配套。如果用户希望配备其它厂商的激光器，例如New Wave等，请联系海洋光学。



LIBS 成像模块的精细分析

LIBS-IM-USB 成像模块可以直接连接到 LIBS-SC 样品室，使用户放大样品图像和激光熔斑。当使用 LIBS-SC 时，LIBS-IM-USB 和激光头在同一焦平面上使得激光的聚焦更精确，快速和方便。USB 接口的彩色摄像头可以捕捉样品熔化前后的图像，图像的分辨率为 1280 \times 1024 像素。

右图显示的是 25 美分硬币上"Quarter Dollar"单词中的字母"o"。

LIBS激光器选择

LIBS2500的激光器可以有两个选择，都是由激光工业领先的Big Sky公司提供的产品。激光熔化和等离子体的形成过程，对不同样品来说都非常独特，因此不同样品需要不同的激光能量。在多数应用上我们采用Q开关的1064nm Nd: YAG激光器。如果需要更



大的能量，建议采用200mJ激光器，它可以很方便地调节激光能量。激光能量和波长的选择将根据材料和损伤阈值而定。LIBS-LASER采用50mJ CFR Nd: YAG激光器，针对金属和薄膜样品。LIBS-LAS 200MJ采用200mJ CFR Nd: YAG激光器，可适用于大多数其它材料，例如宝石等。

LIBS与其它技术的比较

技术 参数	SEM/EDS	XRF	LA-ICP-MS	EPMA	LIBS
采样深度	~5μm	~100μm	~80μm	~1μm	~50-100μm
灵敏度	1000ppm	100ppm	<1ppm	100ppm	10-50ppm
精度	差	优良	优	良	优良
准确度	定性	半定量	定量	半定量	半定量
分析时间	慢	非常慢	慢	慢	快
样品损耗	没有损伤	没有损伤	几乎没有损伤	没有损伤	几乎没有损伤
复杂度	容易使用	容易使用	复杂	复杂	容易使用
鉴别结果	差	好	极好	中等	好