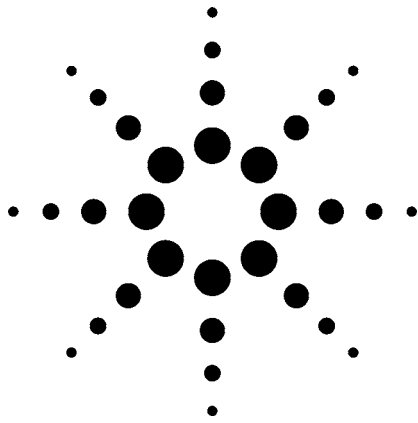


采用激光剥蚀ICP-MS分析刚玉的新方法

应用



宝石学

作者

Ahmadjan Abduriyim, Hiroshi Kitawaki, Junko Shida, FGA, CGJ
Gemological Association of All Japan
Tokyo, Japan

摘要

大多数红宝石和蓝宝石都是经过了一定程度的热处理达到增强颜色的效果，以此增加其身价。由于多数“宝石加工商”给他们的宝石标上“热处理”，所以这种做法为商界所认可。已有的一些处理方法是将宝石加热到接近熔点，大约2000°C，采用氢气使其慢慢扩散混合。经销商已有一些区分未经处理的天然宝石还是热处理或人造宝石的分析方法。由于天然蓝宝石的市场价远高于人造宝石以及经过增色处理的天然宝石，所以具有区分宝石类型的能力就非常重要。不过，有一种新的处理技术就是在热处理过程中加入铍(Be)，这样处理过的宝石非常难以鉴别。这种技术已经用于将一些刚玉改进成像最有价值的有色宝石的一种：就像padparadscha一样的鲜明的桔黄宝石。由于一些处理商拒绝透露宝石处理时加入了铍，而只是标明经过“加热处理”，而铍又是很难用常规的宝石鉴定仪器检测的元素，所以有色宝石的价值和需求被削弱[1]。

日本宝石协会的研究人员发现，对于已加工好的宝石表面上Be以及其它杂质元素的分布研究，激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)是一种非常有效的技术。宝石学家可以利用这种技术鉴别每个蓝宝石所采用过的不同类型的处理方法。不过，要想了解增色的物理机理还需要更多的研究工作。

引言

红宝石和蓝宝石都属于被称为“刚玉”一类的宝石。刚玉是氧化铝(Al_2O_3)的宝石学名。红色(多数是粉红色)的刚玉就是红宝石。刚玉有多种不同的颜色，其颜色源自所含的痕量金属浓度(比如，红宝石的鲜红色是因为铬的存在)。许多人把蓝宝石与兰色联系在一起，但市场上也有大量颜色极深的橙色、粉红色以及黄色的宝石。这些宝石以其颜色命名，比如，黄蓝宝石。在这些有色蓝宝石中，最有价值的一种被称为“padparadscha”的珍稀桔-粉色宝石，这种宝石的颜色均匀而且鲜明。由于这种天然的padparadscha有很高的市场价值，就出现了一种新的宝石加工方法，即将某种价值较低的天然蓝宝石经加工处理后变成一种很难与天然padparadschas鉴别的宝石。这种新的处理方法就是在加热宝石时，加入粉末铍(Be)使其融入到刚玉之中，由此增强宝石的黄色。有关增强宝石颜色的实验室研究表明，只有宝石表面上的外边缘上会形成桔黄色层，而在中心几乎是粉色的。与此类似，紫



色、绿色或蓝色兰宝石也可以加工成表面外边缘呈橙色或黄色的宝石。由于这种不寻常的色彩分布，这些改良宝石被疑为是经过了一种“熔融”处理。初步的研究显示，所采用的加热过程(称之为新加热处理法)使铍融入到刚玉之中。

有关这种着色的机理有数种不同的解释，但有一个困难就是常规的宝石检测仪器检测铍的问题。本研究采用激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)检测了未经热处理、热处理以及人造刚玉样品中包括铍在内的一些杂质元素。

样品和检测方法

为了评价这种新的铍融入加热方法，采用LA-ICP-MS，在“新加热法”之前和之后对“成品”宝石样品进行了测定。样品包括：

- 火焰熔融法加工的无色人造兰宝石(传统的火焰熔融法)
- 熔融结晶培育法人造粉色兰宝石块
- 各种颜色的天然兰宝石

样品由泰国曼谷和Chanthaburi的处理商采用Be融入加热方法处理。将宝石和金绿玉(Be-Al₂O₃)一起放到坩埚内，在超过1800 °C的有氧气氛中分别将样品加热10小时和22小时。

为了评价LA-ICP-MS结果的准确度，每个样品又采用二次离子质谱(SIMS)进行了重复分析。

LA-ICP-MS

LA-ICP-MS因其样品制备方式最为简单而广泛用于直接测定固体样品中元素。该技术灵敏度高，动态范围宽，可测定固体样品中ppt到ppm级含量范围的元素。本研究工作中，Merchantek UP-213(New Wave Research, Inc, USA)激光系统与安捷伦的7500a ICP-MS联用。激光剥蚀系统见示意图1。样品表面被来自一个五倍频的Nd:YAG(掺钕钇铝石榴石晶体)输出的远紫外(213 nm)光照射。激光照射到样品表面，引起非常快的加热过程，使基体蒸发或融化。熔融的物质被氦气载入到ICP-MS去分析。校准采用经过标定的的人工合成固体物质，比如NIST 612玻璃中的痕量元素标准物质。

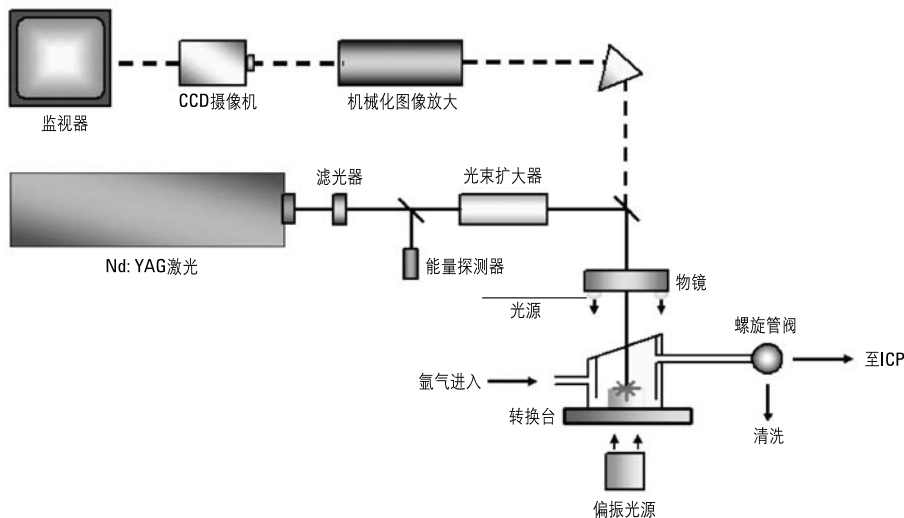


图1. Nd:YAG激光剥蚀系统(5th harmonic-213 nm)ICP-MS示意图

结果和讨论

表1列举了不同颜色的刚玉(共40件)在未经热处理和采用传统热处理方法时铍的LA-ICP-MS测量结果。所有这些样品中铍的浓度都低于仪器的背景水平。

表1. 不同颜色的蓝宝石中铍的LA-ICP-MS分析结果

	未加热处理或采用 “传统”加热法处理, Be, ppm	样品数	“新” Be-融入法, Be, ppm	样品数
天然宝石				
黄色	<0.035	4	1.79-8.09	8
Padparadscha	<0.002	2	1.54-4.36	10
橙色	<0.048	4	1.95-4.14	7
粉色	<0.033	4	1.92-3.27	4
紫色	<0.008	2	2.63-7.79	10
蓝色	<0.012	5	1.43-14.9	20
变色	<0.016	2	1.71-2.56	2
无色	<0.003	5	0.57-1.39	4
红宝石	<0.015	2	0.43-15.7	4
人造宝石				
无色	<0.029(未加热)	10	0.32-5.03	8
粉色	—	—	0.27-1.73	2
样品总数		40		79

然而，从表1第4列可以看出，所有采用新的处理方法的刚玉、天然的和人造的宝石(79个样品)都检测到了Be(几个ppm的水平)。LA-ICP-MS也检测到了刚玉中常见的痕量元素，比如，Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ga和Al这些主要组成元素(结果未给出)。

进一步的研究提示，加热时间较长(“曼谷”方法，超过22小时)的宝石中Be的浓度大于加热时间较短的宝石(Chanthaburi方法，10小时)。图2概括了无色人造宝石和无色天然宝石分别加热处理10小时和22小时，铍的LA-ICP-MS测定结果。曲线表明了样品横切面Be浓度的变化以及元素分布的显著差别。

天然的或人造的宝石在加热处理10小时中都没有颜色变化，不过，在22小时的处理方法中，无色的人造宝石没有颜色变化，但天然的宝石却变成了黄色。

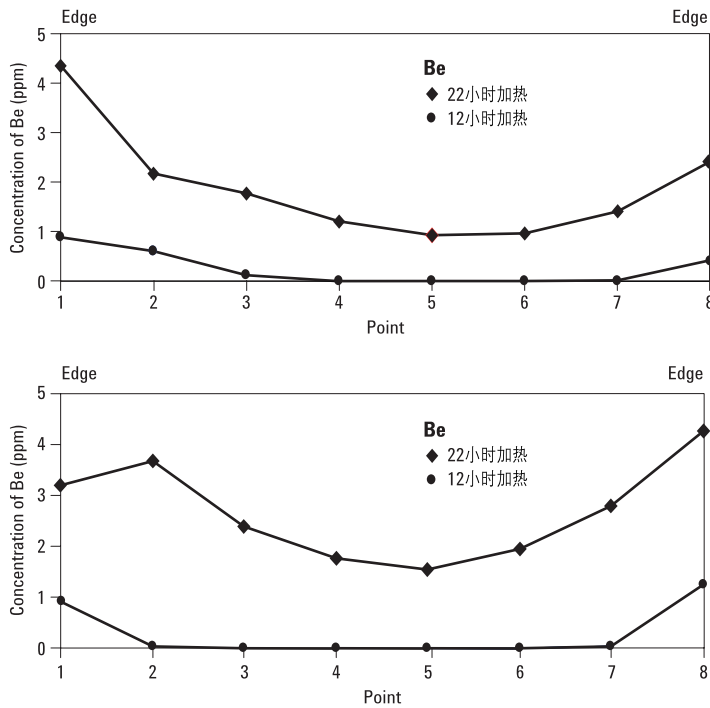


图2. 不同加热时间人造宝石(上面)和天然宝石(下面)横切面Be的分布。
人造宝石的分析切面长度为500 μm，天然宝石的分析切面为300 μm。

SIMS

SIMS是一种灵敏的元素表面分析技术,适合于局部分析。该技术用于分析轻元素,灵敏度类似于LA-ICP-MS,但其操作比较复杂,需要高水平操作人员。SIMS分析由日本材料科学技术促进基金会使用Cameca IMS-6f磁扇形仪器(法国,巴黎)完成。

图3是一个padparadscha颜色的样品的横切面(平均400 μm)Be的分布轮廓。LA-ICP-MS和SIMS的结果出现了类似的趋势:Be在宝石的切割中心浓度低,在外边缘浓度较高。获得不同分析结果的这两个分析方法采用不同的标准样品校准。NIST 612玻璃标准物质中的痕量元素用于LA-ICP-MS校准,“添加铍的人造蓝宝石”标准用于SIMS校准。

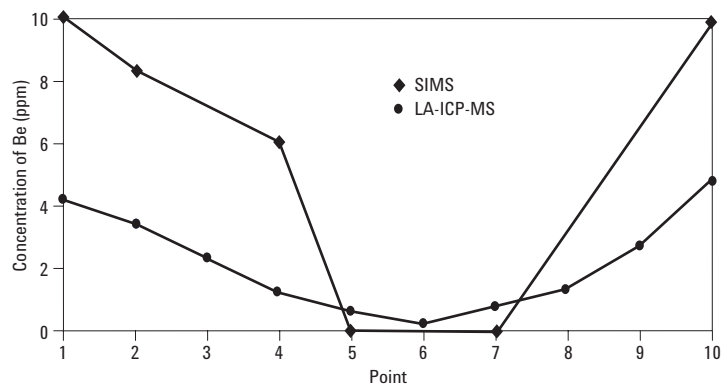


图3. Be融入处理的padparadscha蓝宝石中Be的分布(400 μm)。注意,第5和第7点的SIMS数据是: 0.0086ppm。

结论

在未经加热处理或传统的加热处理的晶体中都没有检测到铍，但是在采用新的加热方法中，所有不同颜色的宝石中都检测到了铍的存在。该研究表明，有些样品采用新的加热处理方法后，颜色发生了变化，而有些样品没有颜色变化。尽管铍本身不直接引起颜色变化，但是金属铍和其它痕量过渡元素(比如铁)的相互作用，或铍和晶格中的空穴之间可能产生颜色变化[2, 3]。由于即使在新加热方法期间将铍融入于其中，有些晶体的颜色也没有变化，所以为了更好的理解其机理，还需要进一步的研究工作。

为了检验宝石是否采用过新的加热处理方法，用LA-ICP-MS研究铍分布是一种非常有效的测定手段。这对于宝石学家来讲非常重要，因为没有其它方法可以测定是否一批宝石是天然的还是采用新的铍融入法处理过的——这对于恢复宝石市场的信心是至关重要的信息。此外，LA-ICP-MS结果与SIMS的结果非常一致。

这种新的宝石加热处理方法有望在将来随着其它轻元素氧化物的应用而多样化。对此种情况，LA-ICP-MS将是纯粹宝石中痕量铍和其它轻元素的理想检测技术。

参考文献

1. Giving Orange a Bad Name, (2003) *Colored Stone* **16**, 2, p. 20 www.colored-stone.com
2. Mohapatra S.K.and Kröger F.A, Defect structure of α - Al_2O_3 doped with magnesium. (1977) *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, 3-4, pp.141-148.
3. Emmett J.L.and Douthit T.R., Heat treating the sapphires of Rock Creek, Montana (1993) *Gems & Gemology*, **29**, 4, pp.250-272.

如需了解详细信息

有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站：
www.agilent.com/chem。

安捷伦对由本文中可能包含的错误或与本材料的装备、性能和使用有关附带或直接产生的损害不负任何责任。

本文中所包含的信息，说明以及规格如有变化，恕不另行通知。

© 安捷伦科技，2004

中国印刷
2004年7月12日
5989-1266CHCN

