

Ein neues Instrument für die analytische Gemmologie: LIBS

A new instrument for analytical gemmology: LIBS

H.A. HÄNNI, M.S. KRZEMNICKI, L. KIEFERT & J.P. CHALAIN, Basel

Abstract

With the identification of Be diffused corundum it became obvious that laboratory gemmology needs up-to-date analytical technologies in order to analyse even light chemical constituents in gemstones down to low trace concentrations. The Be detection was achieved with micro mass spectrometry, a technology which is costly and not always in the reach of gemmological laboratories. A new method, based on laser induced optical emission spectroscopy, offers a feasible and affordable way for trace elemental analysis of gemstones. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is now successfully used for the identification of Be diffused corundum, and Be concentrations down to a few ppm can be identified. A focused pulse of a Nd:YAG laser transforms some micrograms of the sample into plasma. The light emission is diffracted and recorded by a multichannel analyser, and the line spectrum can be used for qualitative and quantitative analysis. Almost all chemical elements are detectable, and the method allows a precise chemical fingerprinting of gem materials. A quantitative analysis is possible when reference samples are used whose contents have been determined previously by LA ICPMS or SIMS. The new method is slightly destructive in that a tiny burning spot remains after a laser shot. Precise targeting also in vertical direction is a precondition when damages should be avoided.

Zusammenfassung

Durch die Identifikation von Beryllium-behandelten Korunden wurde den gemmologischen Labors einmal mehr deutlich gemacht, dass sie ohne die neuesten Technologien nicht mehr auskommen, da jetzt auch die Analyse von leichten Elementen im Spurenbereich unerlässlich geworden ist. Der Nachweis von Beryllium wurde anfangs mit Mikro-Massenspektrometrie erzielt, einer Technologie, die sehr teuer und nicht immer für gemmologische Labors zugänglich ist. Eine neue Methode basiert auf optischer Emissionsspektroskopie, die durch einen Laser induziert wird. Sie bietet hier eine anwendbare und erschwingliche Alternative zur Spurenelementanalyse von Edelsteinen. Diese Methode (LIBS – Laser induced breakdown spectroscopy) wird jetzt erfolgreich zur Identifizierung von Be-diffusionsbehandelten Korunden eingesetzt, und selbst Be-Konzentrationen im unteren ppm-Bereich können nachgewiesen werden. Ein fokussierter Impuls eines Nd:YAG-Lasers wandelt wenige Mikrogramm der Probe in Plasma um. Die Lichtemission des Plasmas wird gestreut und von einem Mehrkanal-Analysator aufgezeichnet. Das resultierende Linienspektrum kann dann für eine qualitative und quantitative Analyse herangezogen werden. Fast alle chemischen Elemente sind nachweisbar, und die Methode erlaubt ein chemisches Fingerprinting von gemmologischem Material. Quantitative

Auswertungen sind möglich, wenn Standardproben herangezogen werden, deren Zusammensetzung zuvor mit anderen Methoden wie LA ICPMS oder SIMS bestimmt wurden. Die neue Methode ist nicht ganz zerstörungsfrei, da sie nach dem Laser-Impuls einen winzigen Brennfleck auf der Probe hinterlässt. Deshalb ist es eine wichtige Voraussetzung, dass man den Laser präzise fokussiert, auch in der vertikalen Richtung, um Schäden zu verhindern.

Einleitung

Gemmologen sind es gewohnt, Absorptionsspektren zu interpretieren. Emissionslinien werden häufig mit konventionellen Spektroskopen beobachtet, z.B. die Cr-Dublette in einem Rubinspektrum. Die gelbe Lichtemission von Natrium war lange Zeit die bevorzugte monochromatische Lichtquelle für ein Refraktometer. Natrium ist ein Element, das leicht anzuregen ist. Dies kann man sehen, wenn Kochsalz in eine Flamme gestreut wird. Die Flamme nimmt sofort die typische gelbe Farbe an, die durch die Emission von 589.0 und 589.6 nm Licht des Natriumanteils des Salzes erzeugt wird. Diese Linien ermöglichen den Nachweis von Natrium, das im angeregten Zustand diese charakteristischen Energien aussendet. Für viele Elemente genügt jedoch eine Gasflamme nicht, um sie anzuregen, und dann ihre charakteristischen Energien oder Emissionslinien zu zeigen. Eine bestimmte Konstellation von Emissionslinien ist jedoch typisch für alle Elemente. Diese Tatsache ist die Grundlage für eine analytische Technik in der anorganischen Chemie: optische Emissionsspektralanalyse. Früher wurde ein Lichtbogen verwendet, um die hohe Energie zu erzeugen, die benötigt wird, um in Plasma eine Emission anzuregen. Heute kann die

Anregung mit Laser-Impulsen erfolgen. Die Anregungsenergie von etwa 50'000 Grad Celsius löst einen Teil der Probe auf und transformiert die einzelnen Elemente in ihren ionisierten Zustand. Elektronen von den äußeren Schalen werden auf höherenergetische Ebenen angehoben, von wo sie wieder zurück auf ihren Grundzustand fallen, und dabei die charakteristischen Wellenlängen als Linienspektrum emittieren. Da jedes einzelne Element eine individuelle Atomstruktur hat, sind die freigesetzten Energien charakteristisch und erlauben damit eine Identifikation der Elemente. Einige Linien von verschiedenen Elementen können sich überlagern, aber da ein Element mehrere Emissionsenergien besitzt, ist eine Identifikation in den allermeisten Fällen trotzdem möglich.

Chemische Analysen in der Gemmologie

Für eine Mineral- oder Edelsteinbestimmung können chemische Informationen von großer Wichtigkeit sein. In diesem Fall liefert meist eine Elementanalyse der Haupt- und NebenkompONENTEN die notwendigen Daten. Wir unterscheiden zwischen qualitativer Analyse, die die vorhandenen Elemente anzeigt, und quantitativer Analyse, die einen Schritt weitergeht und die Konzentrationen der nachgewiesenen Elemente bestimmt. Die Spurenelementanalyse identifiziert alle chemischen Elemente, die in Konzentrationen von weniger als einem Gewichtsprozent vorhanden sind. In der Gemmologie ist diese Art von Analyse eine Herausforderung, da sie dabei helfen kann, zwischen natürlich und synthetisch zu unterscheiden, die Herkunft eines Steins zu bestimmen, oder Behandlungen nachzuweisen.

Die meisten traditionellen chemischen Analysemethoden zerstören einen Teil des

Materials oder verlangen, dass das Material aufgelöst oder gepulvert vorliegt. In der Gemmologie ist es jedoch eine Hauptvoraussetzung, dass die Proben bei den Untersuchungen nicht zerstört werden, und sogar eine minimale Probenahme von einer Oberfläche ist kritisch. Es gibt nur wenige Techniken zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung eines Materials, die zerstörungsfrei angewendet werden können oder nur mikroskopische Schäden erzeugen. Vollkommen zerstörungsfrei arbeitet die Röntgen-Spektroskopie, die entweder mit einem Elektronenstrahl oder mit Röntgenstrahlung arbeitet.

Für die Anregung mit einem Elektronenstrahl muss die Probe mit einer elektrisch leitfähigen Haut überzogen werden, wie es auch bei der Elektronen-Mikrosondenanalyse (EMP) (DUNN, 1977) oder Raster-Elektronenmikroskopie mit einem energiedispersivem System (SEM-EDS) üblich ist. Während eine qualitative Analyse schnell und einfach ist, benötigt es für eine quantitative Analyse entweder ein aufwendiges Programm zur standardfreien Analyse, oder eine Anzahl von Referenzproben als quantitative Standards. Weiterhin sind Programme zur Korrektur der Matrixeffekte notwendig um verlässliche quantitative Resultate zu erhalten. Durch solche verfeinerten Daten kann dann eine Mineralformel berechnet werden, was Ziel der meisten Mineralanalysen ist.

Durch die Anregung mittels Röntgenstrahlen für Röntgenfluoreszenzanalysen (EDXFA) ist es einfach, ein qualitatives Ergebnis ohne Probenvorbereitung zu erhalten (HÄNNI, 1981, STERN & HÄNNI, 1982). Eine Information über die chemischen Elemente an der Oberfläche einer Probe kann schnell erzeugt werden. Quantitative Ergebnisse sind jedoch weniger präzise als mit EMP gewonnene. Die Über-

lagerung mit Gitterdiffraktionen einerseits und Absorptionen und/oder Fluoreszenz zwischen den Elementen andererseits können die Ergebnisse erheblich beeinträchtigen. Ein weiteres Hindernis der EDXFA ist, dass die meisten konventionellen Instrumente sehr leichte Elemente nicht identifizieren können (leichtere atomare Masse als Natrium), da die emittierten Energien dieser Elemente zu niedrig sind.

PIXE (Protonen-induzierte Röntgenemission) (SANCHEZ et al., 1997) ist eine bedeutende und ebenso zerstörungsfreie Technik zur Elementanalyse, die in der Gemmologie verwendet wird um Fragen über Echtheit, Behandlung und Herkunft beantworten zu helfen. Im Vergleich mit röntgenanalytischen Techniken, die auf Elektronen basieren, bietet PIXE bessere Peak/Untergrund-Verhältnisse und dadurch eine höhere Empfindlichkeit für den Nachweis von Spurenelementen.

Eine weitere analytische Technik für die chemische Analyse ist die Massenspektrometrie (MS). In den Erdwissenschaften wird die MS meist auf Flüssigkeiten angewendet, in denen die Probe aufgelöst wurde. Die Probenflüssigkeit wird in ein Plasma gespritzt, von wo aus dann die einzelnen Ionenbestandteile im Massenspektrometer gemessen werden. Die ICP-MS (Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie) benötigt jedoch mehrere Milligramm aufgelösten Probenmaterials und ist damit für die Anwendung auf Edelsteine nicht geeignet. Das Entfernen von kleinsten Mengen Probenmaterial für die Massenspektrometrie kann durch die Anwendung von hochenergetischen Strahlen, wie zum Beispiel Laser- oder Ionenstrahlen, geschehen. Wenn dabei ein pulsierender Laser verwendet wird, spricht man von Laser-Ablation LA-ICPMS (GÜNTHER et al., 2001). Mit einem Ionenstrahl als Abtra-

gungsinstrument wird die Methode zur Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS. Die Stärke dieser zwei Methoden ist ihre extrem niedrige Nachweisgrenze und die Fähigkeit, praktisch alle Elemente mehr oder weniger simultan zu analysieren. Der theoretische Hintergrund des hier vorgestellten neuen analytischen Zugangs ist die optische Emissions-Spektralanalyse (BARNES, 1975). Mehrere Generationen von Geochemikern haben die Emissions-spektroskopie dazu benutzt, Steine und Mineralien zu analysieren, weil sie eine vielseitigere Methode als die traditionelle nasschemischen Verfahren war. Ein Lichtbogen produzierte das Plasma, in dem die pulverisierte Probe angeregt wurde. Die Darstellung der Elemente in der optischen Emissionsspektroskopie wurde ursprünglich mit einer photographischen Platte oder eines Films bewerkstelligt, auf dem die durch Diffraction separierten Wellenlängen ein feines Linienspektrum erzeugten. Die hohe Anzahl von Element-Linien erfordert ein genaues Wissen der Wellen-

länge bzw. die Positionen eines vorgegebenen Signals. Tabellen (MEGGERS et al., 1975) und entsprechende Computerprogramme ermöglichen den Zugang. Eine Anwendung der Emissions-Spektralanalyse in der Gemmologie zeigte KUHLMANN (1983) für die Charakterisierung natürlicher und synthetischer Rubine, Saphire, Smaragde und Alexandrite.

Die LIBS Analyse

Dieses neue Instrument ist eine Kombination mehrerer Einzelteile, die ein äußerst effektives System schaffen (Abb. 1). Die Anregungsenergie wird durch einen Nd:YAG-Laser (1064 nm) erzeugt, der senkrecht auf die Probenoberfläche fokussiert wird. Die Probe ist auf einem x-y-Proben-tisch mit vertikaler Kontrolle montiert. Dies erlaubt ein perfektes Fokussieren auf einen winzigen Fleck. Der Proben-tisch befindet sich in einer durchsichtigen Kammer mit transparenten Schutzwänden (Abb. 2). Der fokussierte Impuls des Lasers verwandelt wenige Mikrogramm der Pro-

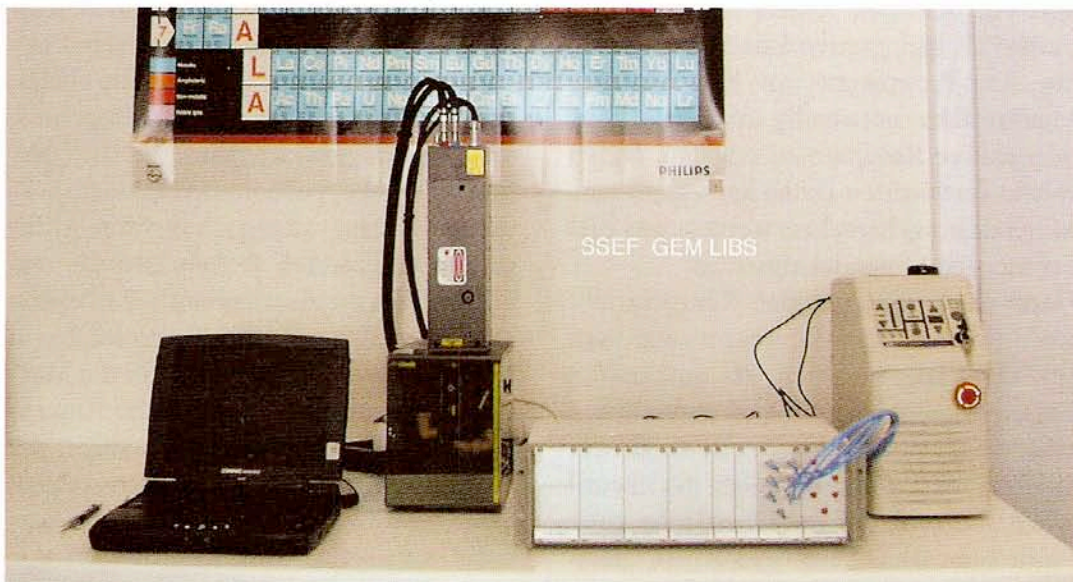


Abb. 1 Ein SSEF GemLIBS System.
Fig. 1 A SSEF GemLIBS system.

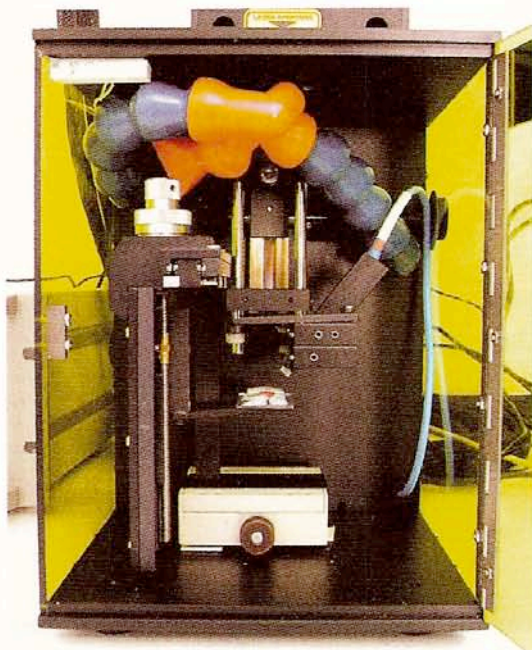


Abb.2 SSEF GemLIBS Probenkammer mit orangem Saphir betreit zur Analyse.

Fig. 2 SSEF GemLIBS sample chamber with an orange sapphire to analyse.

be in Plasma, von dem aus die angeregten Proben-Ionen ihre charakteristische Energie emittieren. Optische Fasern leiten die Emissionssignale zu den Spektrometern, die die Strahlung entsprechend der Wellenlängen sortieren. Eine Anzahl von CCD Spektrometern decken den Spektralbereich von 200 bis 980 nm ab. Ein Computer mit Spezialsoftware kontrolliert die Einstellungen und verwaltet die Spektren. Das resultierende Spektrum kann dann auf einem PC dargestellt und ausgewertet werden (Abb. 3). Die schematische Darstellung (Abb. 4) erläutert die Verbindung der einzelnen Bestandteile des GemLIBS Systems.

Der Laser kann mehrmals pulsierend die gleiche Stelle treffen, aber oft genügt eine einzige Anregung. Um ein optimales Signal/Untergrund-Verhältnis zu erhalten, wird das Probenspektrum mit einem Ver-

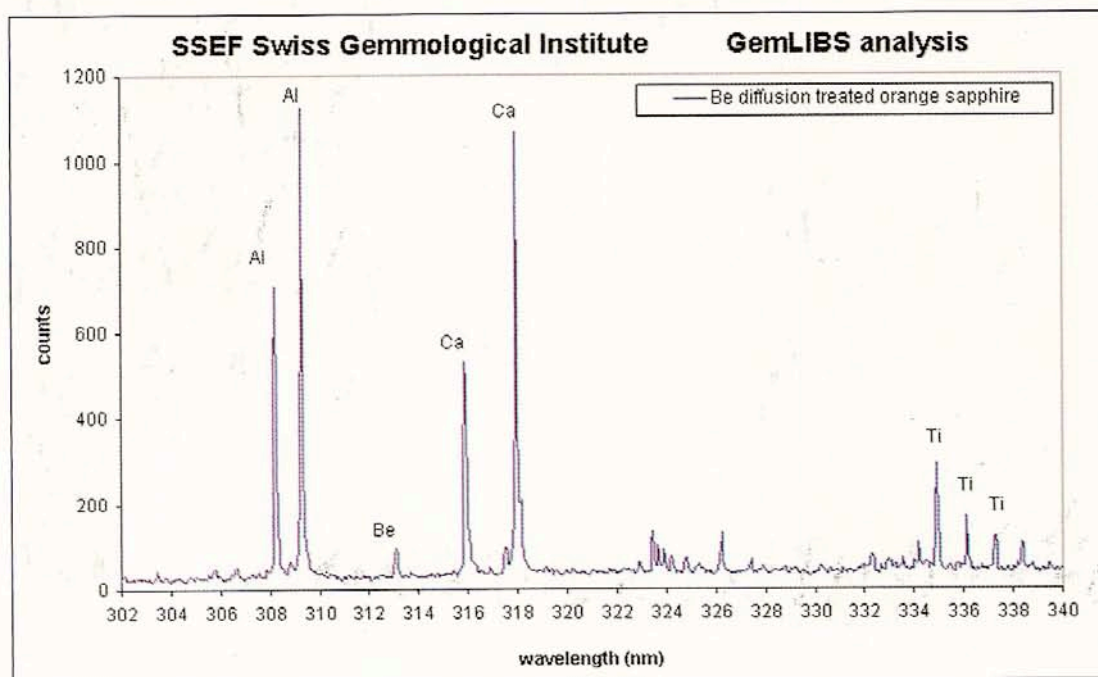


Abb. 3 Ein optisches Emissionsspektrum (300-340 nm) eines Be-behandelten orangen Saphirs. Das Be Signal bei 313 nm entspricht einem ungefähren Gehalt von 7 ppm.

Fig. 3 An optical emission spectrum (300 - 340 nm) of a Be-treated orange sapphire. The Be signal at 313 nm corresponds to an approximate content of 7 ppm

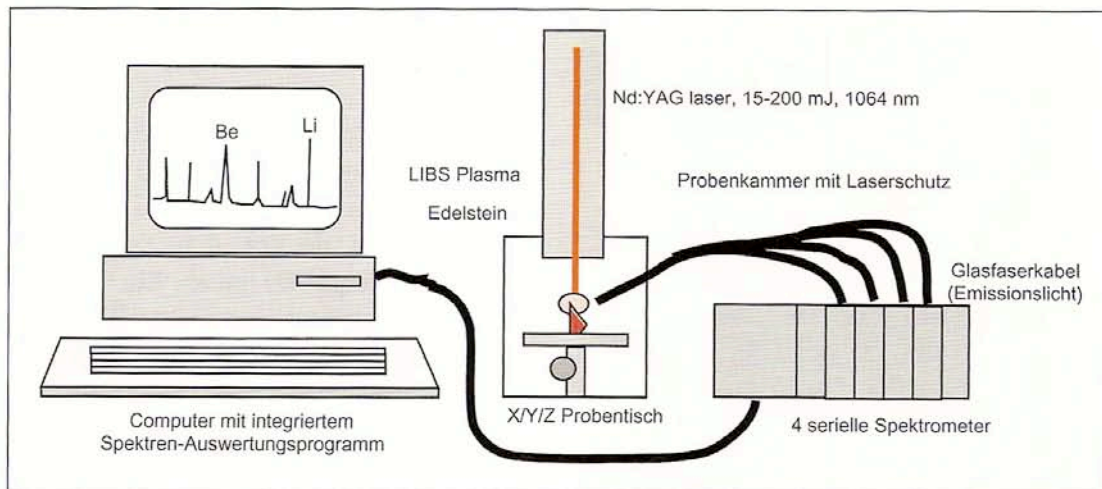


Abb. 4 Schematische Darstellung des GemLIBS Systems.
 Fig. 4 Schematic graphic of the GemLIBS system.

zug von mehreren Mikrosekunden nach der Anregung aufgenommen, damit nur die Emission und nicht die breite Anregungs-

energie registriert wird. Die Emissionen des Mikroplasmas werden von einem Spektrograph / Gitter gebeugt und von



Abb. 5 Brennfleck auf einem orangefarbenen Saphir. Durch sorgfältige Einstellung des Geräts kann die Beschädigung klein gehalten und die Position unauffällig gewählt werden. Die Vertiefung liegt über einem Einschluss und hat einen Durchmesser 0.1 mm .

Fig. 5 Burning spot on an orange sapphire. By careful focusing and setting parameters of the GemLIBS the damage can be controlled and kept on a low level. The pit is placed on an inclusion and has a diameter of 0.1 mm.

einem empfindlichen Vielkanalanalysator aufgezeichnet. Ein Computer steuert die Kontrolle der Einstellungen und zeigt die Linienspektren eines ausgewählten Spektralbereichs. Eine Spezialsoftware zur Linienidentifikation und Spektrenbearbeitung ermöglicht die Untersuchung des analysierten Materials. Eine Analyse braucht üblicherweise nur einige Sekunden, doch die Auswertung eines Spektrums kann längere Zeit in Anspruch nehmen, außer wenn eine spezielle Routine einprogrammiert wurde.

Bei der Analyse von Edelsteinen muss darauf geachtet werden, dass der Fokussierpunkt des Lasers auf der Oberfläche der Probe liegt. Wenn der Fokussierpunkt unterhalb der Oberfläche liegt, könnte das Material wegen der thermischen Ausdehnung ausbrechen. Ein Beispiel eines Brennflecks ist in Abb. 5 gezeigt. Die präzise Platzierung des Analysenpunktes an der Oberfläche des Analysengutes verlangt eine feine Probenbewegungsmöglichkeit in x, y und z-Richtung. Eine minimale Veränderung der Probe bei maximaler Nachweissensitivität hängt auch stark von der Charakteristik des verwendeten Lasers ab.

Weitere Anwendungen

Ohne den gesamten Bereich der möglichen Anwendungen ausprobiert zu haben, nehmen wir dennoch an, dass LIBS ein neues Kapitel in der analytischen Gemmologie öffnen wird. Die erste Erprobung dieser Technik nahmen wir vor im Zusammenhang mit der Be-Identifikation bei diffu-

sionsbehandelten Korunden. Aber es hat sich schon bei der Erforschung dieser Methode gezeigt, dass die Elementanalyse bis hinunter zu niedrigen Spurenelementgehalten ein großes Potential von Anwendungen aufweist. Wie schon vorher mit LA ICPMS oder PIXE, erlaubt die genaue Bestimmung von Spurenelementen eine präzisere Aussage in der Herkunftsbestimmung. Eine größere Anzahl von Elementen kann gemessen werden und Daten einzelner Herkünfte werden genauer, wenn Referenzmaterial vorhanden ist. Weitere Behandlungen wie Überzüge oder Diffusion werden mit dieser neuen Methode bestimmt werden.

Da das Plasma auch organische Materie zersetzen kann, erwarten wir, dass dadurch auch die Art der Färbung von z.B. Perlen oder Korallen leichter zu bestimmen sind. Natürliche Pigmente sollten eine andere Zusammensetzung zeigen als künstliche Farbstoffe.

Die Unterscheidung zwischen natürlichen und synthetischen Steinen ist in vielen Fällen durch die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung möglich. Auch hier wird LIBS die Sammlung aussagekräftiger Daten erlauben, so dass vielleicht in Zukunft nicht nur unterschiedliche Techniken, sondern auch individuelle Produktionen unterschieden werden können. Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass z.B. das SSEF GemLIBS Gerät leicht transportierbar ist und einen Anschaffungspreis hat, der für gemmologische Labors erschwinglich ist.

Literatur

- BARNES, R. M. (1981) ed.: Developments in atomic plasma spectrochemical analysis.- Philadelphia, Heyden-Wiley
DUNN, P.J. (1977): The use of the electron microprobe in gemmology.- J.Gemm. **15**, 5, 248-58.

GÜNTHER,D., BLEINER,D., GUILLONG,M., HATTENDORF,B. & HORN,I. (2001): Access to isotopic and elemental composition and their distribution in solid materials by laser ablation inductively coupled mass spectrometry.- *Chimia* **55**, 778-782.

HÄNNI,H.A. (1981): Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse in der gemmologischen Diagnostik.- *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **30**, 207-209.

KUHLMANN,H. (1983): Emissionsspektralanalyse von natürlichen und synthetischen Rubinen, Saphiren, Smaragden und Alexandriten.- *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **32/4**, 179-195.

MEGGERS et al, NBS (1975): Tabellen von Emissionslinien.

POTTS,P.J. (1996): A handbook of silicate rock analysis.- Blackie Academic & Professional, ISBN O 7514 0297 7.

STERN,W.B. & HÄNNI,H.A. (1982): Energy-dispersive X-ray spectroscopy: a non-destructive tool in gemmology.- *J.Gemm.* **18**, 4, 285-296.

SANCHEZ,J.L., OSIPOWICZ,T., TANG,S.M., TAY,T.S. & WIN,T.T. (1997): Micro-PIXE analysis of trace-element concentrations of natural rubies from different locations in Myanmar.- *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, B 130, 682-686.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 4. Mai 2004.

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. HENRY A. HÄNNI, Dr. MICHAEL S. KRZEMNICKI, Dr. LORE KIEFERT & J.P. CHALAIN
SSEF Schweizerisches Gemmologisches Institut, Falknerstrasse 9, CH-4001 Basel. E-mail: gemlab@ssef.ch.