

# Une nouvelle méthode pour la détection des corindons traités par diffusion du béryllium : Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Dr. Michael S. Krzemnicki<sup>1</sup>, Pr. Henry A. Hänni<sup>1</sup>, Roy A. Walters<sup>2</sup>, J.-P. Chalain<sup>1</sup>

## Résumé

La spectroscopie LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est présentée comme nouvelle méthode d'analyse des éléments chimiques des pierres précieuses. Jusqu'à présent, la détection des corindons traités par diffusion du béryllium est normalement basée sur des analyses par LA-ICPMS (Laser Ablation ICP Mass Spectrometry) ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), qui ne sont pas des méthodes d'analyse facilement accessibles par des laboratoires gemmologiques. Dans cet article, nous montrons les résultats de détection du béryllium jusqu'à des concentrations très faibles (jusqu'à 2 ppm) dans des corindons traités par diffusion. Depuis Juillet 2004, l'Institut Suisse de Gemmologie propose la détection par la méthode LIBS du béryllium dans les corindons. Comme d'autres méthodes par laser, une analyse avec le LIBS produit un petit impact du laser à la surface de la pierre précieuse. Avec des paramètres bien choisis, le diamètre de cet impact est inférieur à 100 µm et n'est visible qu'à la loupe x10. Basé sur nos expériences, nous proposons LIBS comme une méthode facile, rapide et moins coûteuse pour la détection des corindons traités par diffusion du béryllium dans les laboratoires de gemmologie.

## Abstract

*LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) is a new analytical technology for gemological applications. So far, the detection of Be-diffused sapphire and ruby has been based on LA-ICP-MS (Laser Ablation ICP Mass Spectrometry) or SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), neither of which is readily available to most laboratories. In this study, we use LIBS to detect beryllium in corundum at very low concentrations (down to 2 ppm). Since July 2004, the SSEF Swiss Gemological Institute offers the detection of beryllium using our SSEF GemLIBS™ as a new service. As with other laser-based techniques, LIBS may cause damage to a gemstone, but this can be minimized by choosing appropriate instrument parameters. The diameter of the laser spot on the sample is less than 100µm and therefore is only visible with a 10x loupe. Based on our experience, we propose the LIBS method as an easy, fast, and reliable method for detection of beryllium in Be diffusion treated sapphires.*

Les premiers corindons traités par diffusion du béryllium (Be) sont apparus sur le marché en 2001 (Scaratt, AGTA laboratory alert, 8 janvier 2002). Ce nouveau traitement modifie des corindons de basse qualité en pierres attrayantes de couleur habituellement orange à rosé. Des analyses LA-ICPMS ont montré que la diffusion de 5ppm de Be à travers le réseau cris-

tallin du corindon permet d'obtenir des couleurs nettement jaune à orange (Peretti et Günther, 2002 ; Hänni et Pettke, 2002 ; Emmett *et al.*, 2003 ; Fritsch *et al.*, 2003, Pisutha-Arnoud *et al.*, 2004). Les corindons non traités de cette couleur sont rares et chers. En immersion, la diffusion du béryllium est parfois visible par des zones orange à jaunâtre autour du feuilletis (voir McClure *et al.*, 2002 ; Fritsch *et al.*, 2003, Notari *et al.*, 2003). Les marchands sont concernés par la détectabilité de ce traitement car les tests gemmologiques traditionnels (observation au microscope, spectroscopie UV visible et infrarouge, ED XRF) ne sont pas suffisants pour détecter l'ensemble des pierres traitées (surtout les saphirs jaunes traités par cette méthode). Jusqu'à présent, la détection de béryllium était basée sur les méthodes LA-ICPMS (Laser Induced-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) et SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). En juillet 2003, les auteurs ont commencé une évaluation du potentiel de la spectroscopie LIBS pour l'analyse des pierres précieuses. Les premiers résultats ont montré que la spectroscopie LIBS a un grand potentiel pour détecter les corindons traités par diffusion du béryllium (Hänni *et al.*, 2004). Fin avril 2004, la SSEF Swiss Gemological Institute fut le premier laboratoire de gemmologie à analyser des gemmes avec un système GemLIBS™. L'instrument a été conçu spécialement pour nos applications en coopération avec Ocean Optics Inc. (Florida, USA). Depuis juillet 2004, nous offrons un service de détection du béryllium par LIBS.



Figure 1 : Le SSEF GemLIBS™ au laboratoire de la SSEF Swiss Gemological Institute. L'instrument est constitué d'un compartiment d'analyse surmonté du Laser (au centre), sept spectromètres à haute résolution et leur fibres optiques, l'alimentation électrique du Laser (à droite) et un ordinateur pour contrôler les paramètres d'analyse (à gauche).

© H.A. Hänni, SSEF 2002.

<sup>1</sup> Institut Suisse de Gemmologie SSEF, gemlab@ssef.ch

<sup>2</sup> Roy A. Walters, Ocean Optics Inc., Florida, USA

## La spectroscopie LIBS et le SSEF GemLIBS™ instrument

La spectroscopie LIBS est une méthode pour analyser la composition chimique des solides, des liquides et des gaz. Elle est basée sur l'émission optique des éléments après une excitation par une source laser. La

méthode a été développée parallèlement à la recherche sur les lasers dans les années 1960, et a vu des progrès importants dans les années suivantes (voir Radziemski, 2002). En 1983, Radziemski montrait la possibilité de détecter le béryllium dans des concentrations de 0.5 ppm par spectroscopie LIBS. A cause de la dynamique du plasma, le LIBS est une méthode analytique qualitative et semi-quantitative (pour cette dernière, des matériaux de référence sont nécessaires). Récemment, la spectroscopie LIBS a été utilisée pour des applications militaires, industrielles (Gruber *et al.*, 2004) et écologiques (Carranza and Hahn, 2002).

Le principe du LIBS est l'interaction d'un laser sur un échantillon. Il y a alors production d'un spectre d'émission optique caractéristique de la composition chimique de l'échantillon. Comme pour d'autres méthodes utilisant un faisceau laser puissant, il est nécessaire de se protéger contre les réflexions du laser afin d'éviter des blessures oculaires sévères. Le concept du GemLIBS™ est basé sur le LIBS system 2000+ d'Ocean Optics qui contient une chambre d'échantillon transparente de protection. Le système est équipé d'un Laser Nd-YAG infrarouge à 1064 nm (de Big Sky Quantel) qui vaporise une minuscule portion de l'échantillon. Les particules vaporisées et chauffées (à une température supérieure à 10 000 °C) se transforment en un plasma visible qui contient des atomes, des ions et des électrons qui émettent des énergies caractéristiques dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge. Un ensemble de sept spectromètres à haute résolution reliés par fibres optiques au compartiment d'analyse enregistre le spectre d'émission entre 200 et 970 nm (Figure 1). Un porte-échantillon particulier permet de placer l'échantillon au point de focalisation du laser afin de minimiser le prélèvement effectué à la surface de la pierre. L'analyse est effectuée au niveau du feuilletis pour diminuer la visibilité du prélèvement.

### Les analyses

Dans une première étude (Krzemnicki *et al.*, 2004), vingt-et-un corindons naturels jaunes à rouges et bleus (non traités ou chauffés traditionnellement ou traités par diffusion du béryl-



Figure 2 : Une partie des échantillons analysés par LIBS. Les pierres taillées à gauche sont traitées par diffusion de béryllium. Les pierres à droite sont naturelles et chauffées traditionnellement, le rubis rond est synthétique (pas de béryllium). Au fond un saphir jaune synthétique (méthode Verneuil) dopé par 2 – 3 ppm béryllium. © M.S. Krzemnicki, SSEF 2004.

lium) et trois corindons synthétiques (un échantillon était dopé avec 2-3 ppm de béryllium) ont été analysés par le système GemLIBS™ (Figure 2). Pour tous les échantillons, les analyses ont produit de nombreuses bandes d'émission, surtout celles de l'aluminium, mais également des bandes multiples du

Cr, Fe, V, Ti et Ga. Conformément à Radziemski *et al.*, (1983), la détection de béryllium dans les corindons est basée sur la présence du doublet à 313,042 et 313,107 nm (émission du premier ordre de Be II ionique). Avec notre système LIBS, le doublet n'est représenté que par la bande centrée à 313,1 nm. Afin de minimiser l'ablation, nous avons fait une étude pour définir l'énergie minimale qui permet de détecter le béryllium dans les corindons contenant une faible concentration de Be - jusqu'à 2 ppm. Avec une énergie de 100 mJ, le laser produit une petite tache sur la surface des corindons (voir Figure 3) d'un diamètre inférieur à 100 µm et une profondeur de moins de 50 µm. Ce prélèvement est généralement effectué sur le feuilletis de la pierre où il n'est visible qu'à la loupe x10. Nous avons récemment intégré une source de gaz argon pour augmenter le signal d'émission. Depuis fin novembre 2004, tous les spectres sont enregistrés en atmosphère argon.

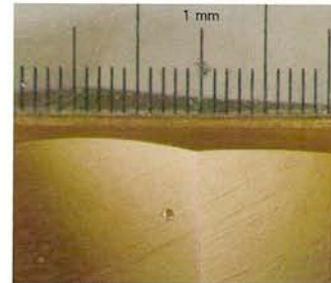


Figure 3 : Mesure de la dimension de l'ablation effectuée en spectroscopie LIBS sur un saphir jaune. Le diamètre du cratère est d'environ 0,1 mm (100µm). Les méthodes LA-ICPMS ou SIMS produisent des ablations de la même dimension. © H.A. Hänni, SSEF 2004.

### Les résultats

La figure 4 montre quelques spectres enregistrés avec notre SSEF GemLIBS™ système. Les bandes importantes tronquées sont des bandes d'émission de l'aluminium à 308,2 nm et 309,3 nm. Dans cette étude, tous les échantillons traités par diffusion du béryllium montrent une bande d'émission du Be à 313,1 nm. La hauteur de ce pic est en relation directe avec la concentration du béryllium qui a été préalablement déterminée avec précision par LA-ICPMS. Une calibration préliminaire du SSEF GemLIBS™ permettant d'évaluer la concentration de béryllium dans les corindons par intensité du pic à 313,1 nm en relation

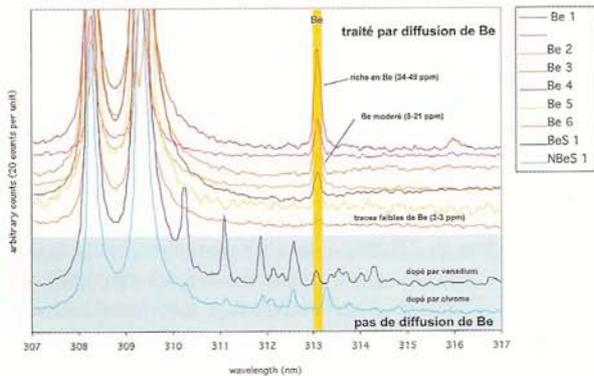


Figure 4 : Comparaison des spectres LIBS (entre 310 nm et 317 nm) de corindons traités par diffusion de béryllium et de corindons synthétiques dopés au chrome et au vanadium (sans béryllium). La bande d'émission à 313,1 nm est la base pour la détection du traitement au béryllium dans les corindons.

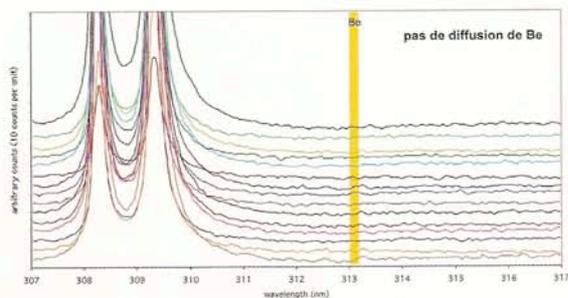


Figure 5 : Spectres LIBS de corindons naturels non traités et chauffés traditionnellement. Les échantillons ne présentent aucune émission à 313,1 nm (pic du Béryllium en spectroscopie LIBS).

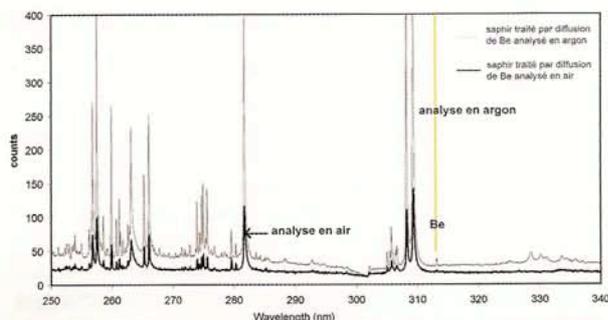


Figure 6 : Comparaison des spectres LIBS d'un même échantillon analysés en atmosphère normale et en atmosphère riche en argon. L'argon augmente considérablement toutes les émissions caractéristiques.

avec l'intensité du pic de l'aluminium à 309,3 nm est décrite dans une précédente étude (Krzemnicki & Hänni, 2004). L'analyse semi-quantitative de béryllium basée sur des échantillons de référence dont les concentrations sont préalablement connues par LA-ICPMS fait l'objet d'une étude en cours.

Les analyses de rubis synthétique et de corindon synthétique avec changement de couleur (dopé au vanadium) prouvent que les interférences éventuelles entre le pic du chrome et du vanadium à 313,1 nm peuvent être identifiées par la présence d'autres bandes d'émission de ces mêmes éléments.

Des analyses de corindon synthétique dopé avec 2-3 ppm de béryllium (déterminé par LA-ICPMS) indiquent que le SSEF GemLIBS™ paramétré correctement détecte une concentration de 2 ppm de Be. Conformément à la littérature, même une concentration de 0.5 ppm est détectable en LIBS (Radziemski *et al.*, 1983).

La figure 5 illustre que tous les échantillons non traités ou chauffés traditionnellement ne montrent aucun pic à 313,1 nm. Même les pics du chrome (et vanadium) visibles dans les spectres LIBS des synthèses (fortement dopées au Cr et V) ne sont pas visibles dans cette vue grossie du spectre LIBS. Les échantillons naturels contiennent ces mêmes éléments mais en plus faible concentration.

La figure 6 illustre l'effet de l'atmosphère argon pour la spectroscopie LIBS. Il apparaît que le gaz argon augmente les signaux d'émission LIBS par un facteur d'au moins 4 par rapport à une analyse similaire en atmosphère normale (air). De plus, des bandes d'émission indétectables en atmosphère normale sont détectées en atmosphère riche en argon.

## Conclusion

Les résultats obtenus grâce au SSEF GemLIBS™ montrent que la détection du béryllium dans les corindons traités par diffusion est possible. Cette détection est basée sur l'émission caractéristique du béryllium à 313,1 nm. Le SSEF GemLIBS™ permet de détecter dans des corindons traités des concentrations en Be aussi faibles que 2 ppm. Des concentrations de 5 à 8 ppm de Be sont suffisantes pour modifier la couleur des corindons par ce traitement. En spectrométrie LIBS, les corindons non traités ou chauffés traditionnellement ne présentent aucun pic d'émission du béryllium. Des analyses LA-ICPMS ont montré que ce type de corindons ne contient aucun béryllium ou des teneurs en béryllium inférieures aux limites de détection de la méthode LIBS (0,3-0,8 ppm). Ces dernières données complètent les faibles teneurs (ppb, parts-per-billion) citées par Emmett *et al.* (2003) et D. Günther (pers. comm., 2004) pour le béryllium dans les corindons du même type.

La spectroscopie LIBS est une nouvelle méthode efficace pour détecter tous les corindons traités par diffusion du béryllium. Depuis juin 2004, la SSEF offre la détection du Be dans les corindons comme un nouveau service d'analyse. Jusqu'à présent, plus de cent pierres soumises par des clients de la SSEF et plus de cent échantillons de recherche ont été analysés au laboratoire de la SSEF par la méthode LIBS.

Outre la grande efficacité de la spectroscopie LIBS pour détecter les corindons traités par diffusion du béryllium, cette méthode présente deux avantages incontestables comparée aux autres méthodes disponibles actuellement (LA-ICPMS et SIMS) : la simplicité d'utilisation et un coût d'analyse inférieur. De plus et tout comme ces deux autres méthodes, l'analyse LIBS permet une identification simultanée de tous les éléments chimiques contenus dans les gemmes analysées. A terme, cette dernière possibilité pourra même jouer un rôle fondamental dans la détermination de l'origine des gemmes et dans la distinction entre gemmes naturelles et synthétiques. Pour toutes ces raisons, l'analyse LIBS est une nouvelle méthode d'analyse gemmologique qui aura un rôle de plus en plus important dans les toutes prochaines années.

## Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Kees Van De Steeg, Richard Grootveld et toute l'équipe de Ocean Optics Inc. pour leur soutien lors de la préparation du SSEF GemLIBS™. M. Hans-Ruedi Rüegg est également remercié pour son assistance technique. Les analyses de calibration LA-ICPMS ont été faites à l'ETH de Zürich par le Dr. Thomas Pettke de l'Institut des Ressources Minérales sous la direction du Professeur Heinrich. Nous remercions M. Werner Spaltenstein et la société Djeva (Monthey, Suisse) pour les échantillons fournis. Les auteurs remercient également le Dr. Detlef Günther (ETH Zurich, Suisse) et le Dr. Johannes Heitz (Johannes Kepler Universität, Linz, Autriche) pour des discussions et des informations concernant la méthode LIBS.

## Références

- Carranza J.E., Hahn D.W. (2002) Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, Vol. 74, No. 21, pp. 5450–5454.
- Emmett J.L., Scarratt K., McClure S.F., Moses T., Douthit T.R., Hughes R., Novak S., Shigley J.E., Wang W., Bordelon O., Kane R.E. (2003) Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems & Gemology*, Vol. 39, No. 2, pp. 84–135.
- Fritsch E., Chalain J.-P., Hänni H.A., Devouard B., Chazot G., Giuliani G., Schwarz D., Rollion-Bard C., Garnier V., Barda S., Ohnenstetter D., Notari F., Maitrallet P. (2003) Le nouveau traitement produisant des couleurs oranges à jaunes dans les saphirs. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, No. 147, pp. 11–23.
- Gruber J., Heitz J., Arnold N., Bäuerle D., Ramaseder N., Meyer W., Hochörtler J., Koch F., (2004) In-situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Vol. 58, No. 4, pp. 457–462.
- Hänni H.A., Pettke T. (2002) Eine neue Diffusionsbehandlung liefert orangefarbene und gelbe Saphire. *Gemmologie : Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, Vol. 51, No. 4, pp. 137–152.
- Hänni H.A., Krzemnicki M.S., Kiefert L., Chalain J.P. (2004) Ein neues Instrument für die analytische Gemmologie : LIBS. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, Vol. 53, No. 2/3, pp. 79–86.
- Krzemnicki M.S., Hänni H.A. (2004) The potential of LIBS in gemstone testing : Detection of Be-diffusion treated corundum and determination of country of origin based on chemical fingerprinting. *Abstract-Volume, 3rd International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications*, September 28-October 1, Malaga, Spain.
- Krzemnicki M.S., Hänni H.A., Walters, R. A (2004) A new method for detecting Be diffusion-treated sapphires : Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Gems & Gemology*, Vol. 40, No.4, pp. 314–322
- McClure S., Moses T., Wang W., Hall M., Koivula J.I. (2002) Gem News International : A new corundum treatment from Thailand. *Gems & Gemology*, Vol. 38, No. 1, pp. 86–90.
- Notari F., Fritsch E., Grobon C. (2003) Comment l'observation de la luminescence (fluorescence) peut aider à l'identification des corindons jaunes, rose orangé et orange, traité par diffusion de béryllium. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, No. 148, pp. 40–43.
- Peretti A., Günther D. (2002) Colour enhancement of natural fancy sapphires with a new heat-treatment technique (Part A). *Contributions to Gemmology*, Vol. 1, pp. 1–48.
- Pisutha-Arnoud V., Häger T., Wathanakul P., Atichat W. (2004) Yellow and brown coloration in beryllium treated sapphires. *Journal of Gemology*, Vol. 29, No. 2, pp. 77–103.
- Radziemski L.J. (2002) From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 57, No. 7, pp. 1109–1113.
- Radziemski L.J., Cremers D.A., Loree T.R. (1983) Detection of beryllium by laser-induced-breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 38, No. 1/2, pp. 349–355.
- Scarratt K. (2002) Orange-pink sapphire alert. American Gem Trade Association, <http://www.agta.org/consumer/gtclub/orangesapphirealert.htm>.