

能量色散型 X 射线荧光分析仪在红宝石、蓝宝石鉴定中的应用

EDX-014

摘要：红宝石和蓝宝石，两者都属于世界公认的四大宝石体系。红宝石和蓝宝石的主要成分是氧化铝 (Al_2O_3)，属于刚玉的一种，红宝石和蓝宝石的颜色与所含微量杂质元素不同有关系。天然红宝石裂隙发育，减少了光的内反射而影响外观效果，处理红宝石通过往裂隙中充填铅玻璃的方法，掩盖裂隙，改善光的内反射效果，达到改善红宝石外观的目的 [1]。人工合成宝石的技术越来越成熟，成为天然宝石替代品的主要来源。刚玉宝石的类型不同，处理方式存在差别，宝石中含有的微量元素也表现出差异。X 射线荧光光谱仪为无损检测仪器，能快速分析红宝石、蓝宝石、合成宝石、处理红宝石等样品中的元素组成，为鉴定提供科学的客观依据。

关键词：红宝石 蓝宝石 合成宝石 处理红宝石 能量色散型 X 射线荧光分析仪

红宝石、蓝宝石、钻石、祖母绿是世界公认的四大宝石。红宝石、蓝宝石的主要成分是 Al_2O_3 ，属于刚玉的一个种类。国际珠宝界依据颜色将刚玉宝石分为红宝石和蓝宝石两大品种。1989 年国际有色宝石协会 (ICA) 提出：把具有红色色调的刚玉宝石划为红宝石，其他颜色的刚玉宝石称为蓝宝石 [2]。

刚玉宝石所含微量元素导致颜色的不同，红宝石的红色来自于其中的铬 (以 Cr_2O_3 致色)， Cr_2O_3 含量越高，则其红颜色越深，如鸽血红宝石，为鲜艳的血红色。当宝石中含有 Fe、Ti 等微量元素时，宝石呈现出蓝色。当宝石中含有不同含量的 Fe、Ni、V、Co 等微量元素时，宝石还可能呈现黄、绿、褐、黑等颜色。

天然红宝石裂隙发育，减少了光的内反射而影响外观效果，处理红宝石通过往裂隙中充填铅玻璃的方法，掩盖裂隙，改善光的内反射效果，达到提升红宝石透明度和亮度的目的，铅玻璃充填红宝石外观明显改善，商

品价值得到提高。天然刚玉宝石因资源非常稀缺而越显珍贵，人工合成刚玉宝石的技术越来越成熟，合成刚玉宝石已形成商业化，低成本合成宝石成为天然刚玉宝石仿冒品的重要来源。以上不同种类和来源的宝石流通于宝石商品市场，需要在宝石商品检测中作出及时、准确、无损的鉴定。天然红宝石、蓝宝石中，都可见含有 Ga 元素，Ga 为天然刚玉宝石的指纹特征元素。合成宝石则缺失含有特征元素 Ga [3]。铅玻璃充填红宝石明显含有 Pb 元素，天然宝石中不含有 Pb 元素 [4]。外观相似于红蓝宝石的其他品种宝石，如碧玺、石榴石等，化学元素组成与刚玉宝石存在很大的差异。

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪，能快速分析刚玉宝石样品中的组成元素，通过对刚玉宝石特征元素 Ga、铅玻璃充填物包含元素 Pb 的分析，为刚玉宝石的鉴定提供客观依据。

实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光分析仪。

1.2 分析条件

靶材：Rh

准直器：3 mm

电流：Auto

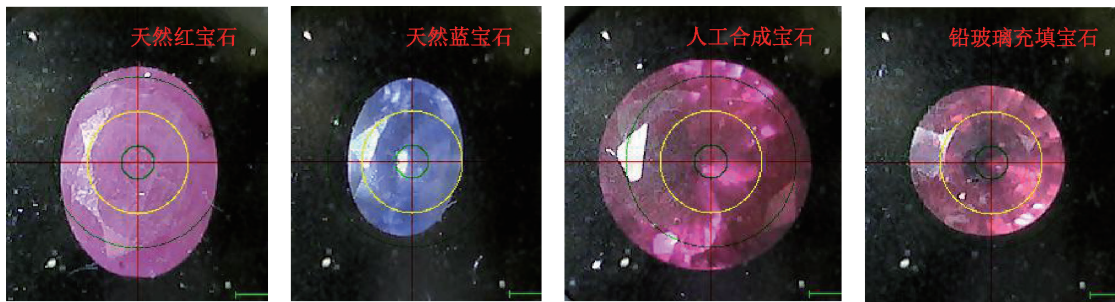
滤光片：4#

电压：50 kV

分析时间：50 s

1.3 样品

宝石实验样品，样品包含有天然红宝石、天然蓝宝石、人工合成红宝石、铅玻璃充填红宝石，以下为实验样品图片。



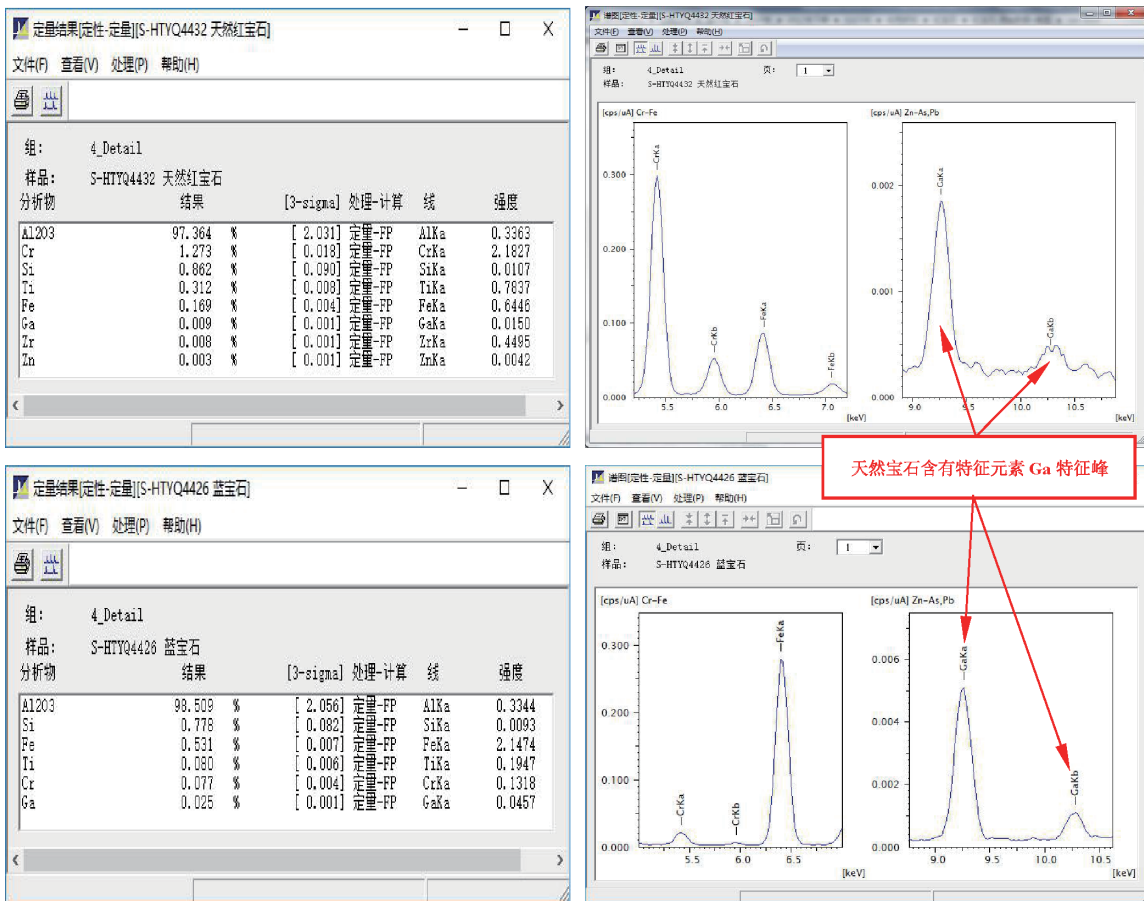
1.4 样品前处理

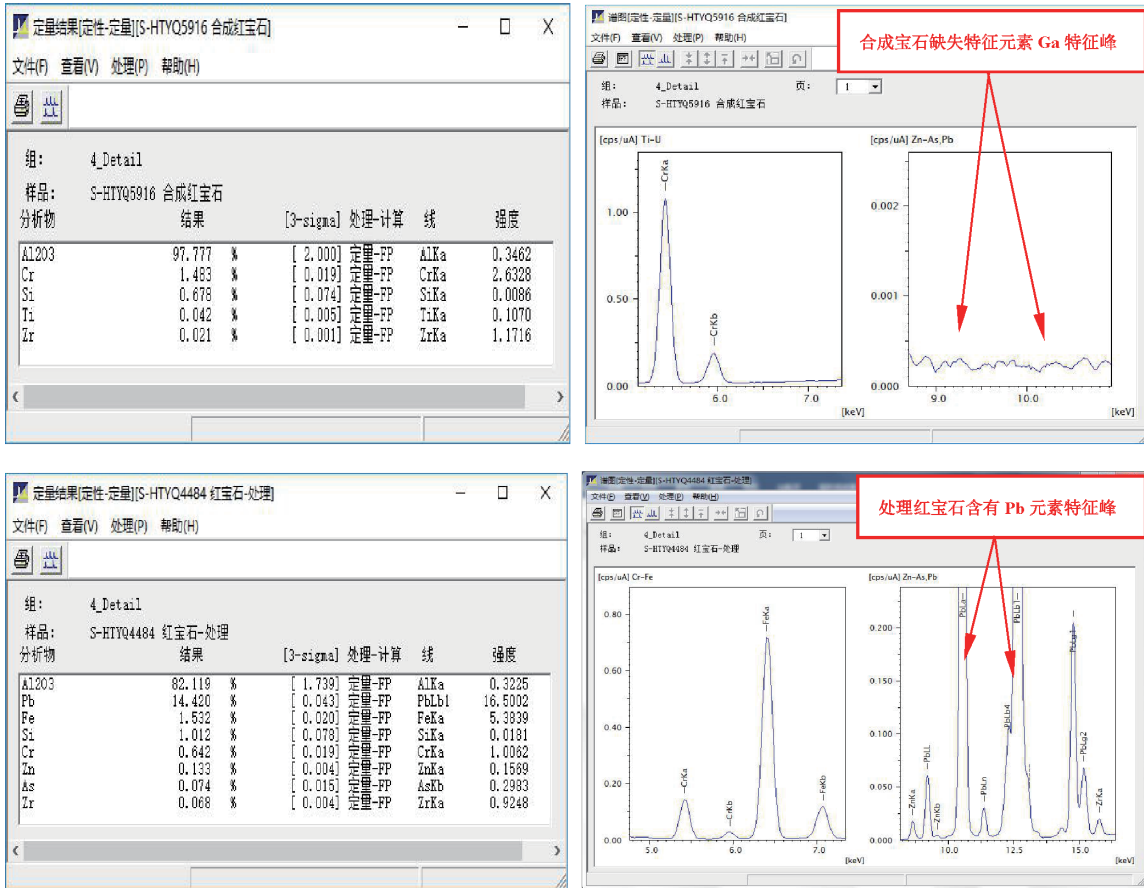
样品表面清洁，无需特别处理，放入样品杯中检测，样品杯装有迈拉膜。

结果与讨论

2.1 分析结果

将宝石样品放置在样品杯中，样品杯使用迈拉膜，EDX-LE Plus 仪器附带的 CCD 选择测试部位，使用宝石测试条件分析，分析结果及谱图如下图。



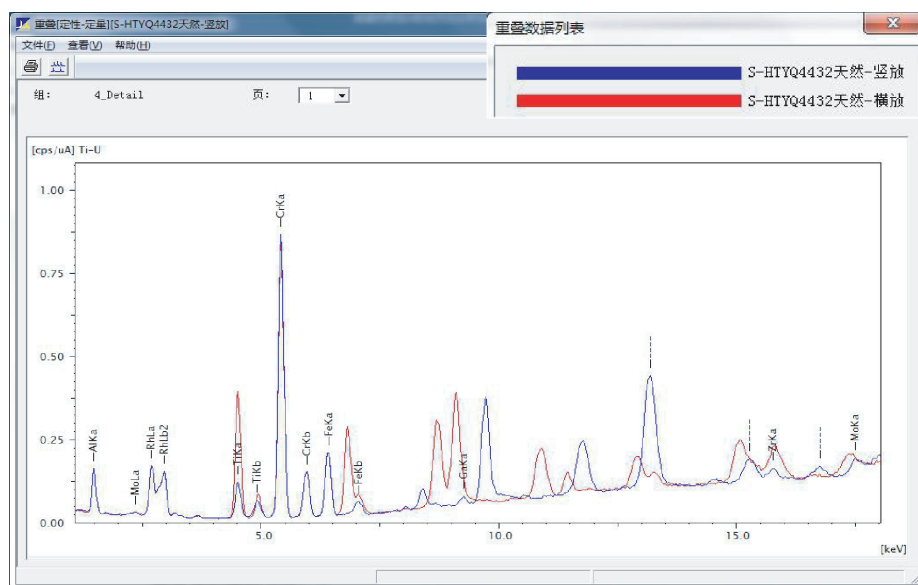


2.2 结果讨论

分析结果中 Al 以刚玉宝石的主要成分 Al₂O₃ 表示。天然宝石中可见 Al、Si、Cr、Fe、Ti、Ga 等元素存在。Al 为刚玉宝石的主要组成元素，Cr、Fe、Ti 等为微量致色元素，Ga 为天然刚玉宝石的指纹特征元素，合成红宝石中缺少 Ga 元素存在。天然红宝石常见含有 Fe、Cr、Ga 元素^[4]，天然蓝宝石则多含有 Fe、Ti 等杂质微量元素^[2]。铅玻璃充填的红宝石明显可见 Pb 的特征峰存在^[5]，Pb 元素的存在为处理红宝石铅玻璃充填的特征结果。

2.3 衍射峰的区别

红宝石和蓝宝石属于三方晶系类晶体物质，在 EDX 等荧光 X 射线分析仪测试时，有布拉格散射峰存在，产生的衍射峰影响元素谱峰的识别鉴定，需要正确识别区分衍射峰。可以将样品前后转动 90 度测试，对比谱峰消失（或者明显减弱）的为衍射峰。下图中测试谱峰明显重叠的为样品所含有元素的特征峰。明显未能重叠的谱峰，都存在衍射峰的影响。检测时可以转动样品取最合适位置分析，消除或者减弱衍射峰的影响。



结论

岛津 X 射线荧光分析仪 EDX-LE Plus，分析刚玉宝石中的元素成分，通过对特征元素的鉴定分析，可以鉴别天然红宝石、天然蓝宝石、合成宝石。通过对铅玻璃包含元素 Pb 的分析，鉴别出处理红宝石。分析过程快速、无损、环保的优点，符合珠宝类样品对仪器检测的要求，是鉴别刚玉宝石实用有效的辅助分析方法。

参考文献：

- [1] 王新民, 卢雯婷, 刘燕. 铅玻璃充填红宝石的宝石学研究及其分级探讨. 珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会论文集 (2013), 105-108.
- [2] 李义伟. 红宝石和蓝宝石概述. 上海地质, 1998, 66(2): 18-22.
- [3] 兰延, 王新民, 陆太进. 能量色散 X 荧光能谱 (EDXRF) 定性分析技术在珠宝检测中的应用方法和实例. 珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会论文集 (2013), 267-272.
- [4] 兰延, 张钧, 陈春. X 荧光能谱技术在红宝石、合成红宝石、处理红宝石鉴定中的应用. 中国宝石, 2008, 17: 190-191.
- [5] 戴钰, 汤红云. 利用 X 射线荧光能谱仪快速鉴别充填处理和优化处理宝石的方法. 上海计量测试, 2016, 255(5): 2-4.