

APLIKACE MĚŘENÍ RUČNÍMI XRF SPEKTROMETRY V MUZEJNÍ PRAXI

1. ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA XRF ANALÝZY

XRF (X-ray fluorescence) spektrometry pracující na principu XRF analýz prošly v posledních letech řadou významných inovací, miniaturizací a vylepšením analytické výkonnosti. Spektrometry a analyzátory XRF v dnešní době dělíme na ruční, stolní a laboratorní. Liší se jak rozsahem analyzovaných prvků, tak citlivostí, výkonností a možnostmi kalibrací. Metoda XRF je nedestruktivní a spolehlivá, nevyžaduje žádnou nebo jen velice malou přípravu vzorků a je vhodná pro pevné, kapalné a sypké skupenství vzorků.

XRF analýza je nedestruktivní analytická metoda založená na buzení a detekci tzv. charakteristického záření. Emise charakteristického záření z měřeného předmětu je vyvolána dopadem záření X nebo gama z vhodného zdroje tohoto záření. Po dopadu záření X nebo gama dochází v předmětu k ionizaci a excitaci atomů a při následné deexcitaci se emituje záření X, nazývané charakteristické záření. Jelikož energie charakteristického záření je závislá na atomovém čísle prvku, neboť je rovna rozdílu energií elektronových hladin v atomu daného prvku, spektrometrie charakteristického záření dovoluje identifikaci prvků a kvantifikaci jejich množství ze spekter tohoto záření naměřených spektrometrickým detektorem fotonového záření.

XRF systém spektrometru je mechanicky velmi jednoduchý. Systém XRF má typicky tři hlavní komponenty: zdroj excitace, spektrometr/detektor a sběr dat/základní jednotku.

Výhody ručních XRF spektrometrů:

- umožňují nedestruktivní měření
- rychlost prováděných měření
- možnost měření mimo laboratoř (expozice, depozitáře, terénní archeologický výzkum)
- možnost fokusace a zaměření místa měření pomocí CCD kamery

Nevýhody ručních XRF spektrometrů:

- naměření chemického složení pouze z povrchových vrstev materiálu
- zkreslení výsledku měření vlivem geometrie vzorku
- obtížné měření miniaturních vzorků
- nutnost každoroční profylaktické kontroly přístroje
- malá odolnost fólie chránící analytický otvor přístroje
- při měření tenkých nebo velmi malých vzorků velká pravděpodobnost detekce prvků nerezové ochranné kabiny spektrometru (Fe, Cr)

Ruční XRF analyzátory jsou poměrně bezpečné přístroje, přesto jsou zdrojem ionizačního záření, a proto je mohou obsluhovat pouze proškolené osoby. Úroveň radiace na všech místech analyzátoru s výjimkou analytického okénka je na nízkých úrovních, z toho důvodu je možné přístroj používat v běžných nezabezpečených prostorech. Nedoporučuje se používat XRF analyzátor, pokud je podezření, že je jakýmkoliv způsobem poškozen. Jedním z ochranných bezpečnostních prvků přístroje je tzv. proximity senzor. V průběhu 1 sekundy od startu měření musí ovládací program detekovat signál od vzorku umístěného před analytickým otvorem přístroje. Pokud tomu tak není, program ukončí měření, sníží napětí přivedené na rentgenku, uzavře clonu před rentgenkou a vypne tím zdroj ionizačního záření.



Obr. 1: Měření mobilním XRF spektrometrem v restaurátorských atelierech (Moravská galerie v Brně)



Obr. 2. Měření mobilním XRF spektrometrem pomocí analytického stativu

2. PŘÍKLADY APLIKACE XRF ANALÝZY NA SBÍRKOVÝCH PŘEDMĚTECH:

Mědi, bronz, mosazi, barevné kovy s korozními produkty na povrchu

Postup měření ručními XRF spektrometry zaleží na vlastnostech konkrétního přístroje a geometrie zkoumaného předmětu z barevného kovu. Měření by mělo probíhat pokud možno na rovné plošce, ale tvar většiny kovových předmětů tento postup nedovoluje. Optimální by bylo provádět měření na zabroušených ploškách, kde by byly odstraněny korozní produkty. Při odstraňování korozních produktů musíme počítat s možnou kontaminací vzorku. Pokud jsou brusné kotoučky zhotoveny z kovových materiálů, je velmi pravděpodobné, že detekujeme prvky v nich obsažené. Vhodnější variantou pro odstranění korozních produktů mohou být kotoučky ze skelných vláken, ale i při jejich použití musíme počítat s naměřením vyšší koncentrace Si. Musíme vzít v úvahu, že odstraňování korozních produktů při měření velmi početných souborů kovových artefaktů je jednak časově velmi náročné a zároveň narušuje autenticitu předmětů. Tyto postupy následně mohou komplikovat konzervátorsko-restaurátorské zásahy. V případě výrazné kontaminace povrchu archeologických nálezů sedimenty je vhodné před měřením ručním XRF spektrometrem tyto vrstvy odstranit, protože vlivem jejich přítomnosti na povrchu předmětů obvykle naměříme vyšší koncentrace Si a Al. Doba měření je volitelná a ukázalo se, že optimální čas měření pro ruční spektrometr Delta je 20 – 25 sekund k zachycení co největšího počtu prvků zastoupených ve vzorku. Pokud to podmínky měření nedovolují, je možné provádět měření i po dobu 5 sekund. Kratší čas měření je nevyhovující. Obecně platí, že čím je čas měření kratší, tím je větší pravděpodobnost chyby měření. Dále je vhodné, aby měření jednoho místa na kovovém předmětu sestávalo ze tří za sebou jdoucích kontrolních měření ve stejném čase. Z těchto tří měření přístroj automaticky vypočítá průměrné koncentrace pro jednotlivé prvky. Abychom minimalizovali chybu měření, je vhodné provést analýzu na více místech předmětu. Celá řada testovacích měření archeologických barevných kovů ukazuje, že např. bronz s ušlechtilou patinou vykazují několikanásobně vyšší koncentraci cínu, než je skutečná koncentrace ve slitině. To může být vyvoláno jak technologickými postupy výroby bronzového odlitku, tak vlivem půdní koroze, ale i konzervačními zásahy, pokud se jedná o starší sbírkové exempláře. V některých případech ke zvýšení koncentrace cínu může dojít i vlivem automatického dopočtu koncentrace prvků do 100 %. Pokud neměříme v ochranné kabině, tak bychom se měli vyvarovat měření archeologických nálezů na plechových podložkách z bronzu nebo mosazi.



Obr. 3: Kobeřice (okr. Vyškov), bronzová sekera s nepravidelnou patinací povrchu

Wt [%]	plocha 1	plocha 2	plocha 3	plocha 4	plocha 5
Cu	65,42	76,21	87,39	50,65	41,01
Sn	31,91	22,21	11,27	46,02	55,66
Sb	0,99	0,84	0,37	1,20	1,45
Pb	0,23	0,25	0,14	0,34	0,38
Fe	0,17	0,14	0,08	0,41	0,37
Ni	0,80	0,29	0,17	0,66	0,70
Au	0,16	0,07	0,09	0,26	0,27
Hg	0,11	-	0,06	0,17	0,17
Ti	0,22	-	-	0,29	-

Tab. 1: XRF analýzy na různých ploškách bronzové sekery (obr. 3) po dobu 30 sekund.

Výsledky ukazují na velký rozptyl koncentrací hlavních prvků podle toho, zda bylo měření provedeno na plošce se zachovalou patinou nebo na místech, kde patina chybí

Stříbro, stříbrné mince, falza mincí

Velmi obezřetně je nutné přistupovat k výsledkům měření leštěných stříbrných předmětů, mincí a konzervovaného stříbra. Při měření těchto předmětů se obvykle setkáváme s vyšším procentuálním zastoupením stříbra ve slitině, než je tomu ve skutečnosti. U mincí je to obvykle vyvoláno dobovými technologickými postupy výroby, jako je např. bělení střížků. Při analýzách obsahu drahého kovu ve slitině stříbra byla opakovaně zjištěna vyšší ryzost než ryzost deklarovaná puncovní značkou umístěnou na předmětu. Výsledky měření poukazující na vyšší ryzost mohou být způsobeny přítomností tenké vrstvy s vyšším obsahem stříbra na povrchu předmětu, která může být vyvolána záměrně technologickými postupy výroby nebo sekundárně konzervátorsko-restaurátorskými postupy. Dále musíme u stříbrných předmětů počítat s rozdíly naměřených hodnot v závislosti na čase. Jako příklad můžeme uvést analýzy stříbrné spony z Mušova (obr. 4), kde jsme totéž místo měřili po dobu 5, 20, 40, a 60 sekund. Z výsledků je patrné, že čím delší je čas měření, tím narůstá koncentrace mědi a klesá koncentrace stříbra (tab. 2). Specifickou skupinou jsou falza stříbrných mincí, která se např. mohou projevat nízkou koncentrací stříbra. Přítomnost rtuti na povrchu mince může rovněž signalizovat, že se jedná o dobové falzum (obr. 5, 6; tab. 2, 3). Problematika falz je velmi složitá, protože kromě technik amalgamového postříbření a pocínování se objevují postupy pokovení bez použití rtuti a další techniky, kdy je například stříbro napodobováno speciální slitinou. Z toho důvodu XRF analýzy jsou při identifikaci mincovních falz pouze orientační a je nutné je doplňovat dalšími analytickými metodami (SEM-EDX, EMPA aj.).



Obr. 4: Mušov (okr. Břeclav). Zdobená plocha stříbrné spony analyzovaná XRF spektrometrem

Wt [%]	5 s	20 s	40 s	60 s
Cu	46,99	50,82	52,19	52,43
Ag	40,96	38,91	36,62	35,49
Zn	5,42	4,39	4,79	4,46
Sn	3,55	3,03	2,98	2,96
Pb	1,04	1,03	1,80	3,18
Fe	1,70	1,50	1,62	1,05

Tab. 2: Mušov (okr. Břeclav). XRF analýza stříbrné spony po dobu 5, 20, 40 a 60 sekund



Obr. 5: Hrad Starý Světlov (okr. Zlín). Středověké mincovní falzum č. 1

Wt (%)	Cu	Ag	Pb	Sb	Ni	Sn	Au	Hg	Fe	Si	Al	Ti	Mn	Zr
Avers	69,48	0,09	0,78	0,39	0,19	0,69	0,06	0,06	1,68	21,28	5,06	0,17	0,04	0,01
Revers	74,07	0,11	0,57	0,36	0,37	0,67	0,06	0,05	1,52	15,61	6,36	0,12	0,04	0,02

Tab. 3: Hrad Starý Světlov (okr. Zlín). XRF analýza středověkého mincovního falza č. 1. V patině zachyceny stopy stříbra a rtuti (čas měření: 25 sekund).



Obr. 6: Hrad Starý Světlov (okr. Zlín). Středověké mincovní falzum č. 2

Wt (%)	Cu	Ag	Pb	Sb	Sn	Ni	Au	Hg	Fe	Si	Al	Ti	Mn	Zr
Avers	74,90	2,29	0,67	0,18	0,14	0,06	0,05	0,16	2,35	15,19	3,88	-	0,08	0,04
Revers	69,87	1,66	0,67	0,13	0,08	0,08	0,03	0,10	1,02	21,05	5,09	0,14	0,06	0,01

Tab. 3: Hrad Starý Světlov (okr. Zlín). XRF analýza středověkého mincovního falza č. 2.
V patině zachyceny stopy stříbra a rtuti (čas měření: 25 sekund)

Historické sklo, glazovaná keramika

V případě archeologického a historického skla se XRF analýzy především zaměřují na stanovení barvicích prvků. Nevýhodou při měření skel je, že přístroj nemusí identifikovat složky podílející se na přípravě sklářského kmene jako Na_2O , K_2O , MgO a je tedy nutné měření kontrolovat a doplňovat analýzami pomocí SEM-EDX. Obdobně lze přistupovat i k měření glazur keramiky a porcelánu, kde většinou rovněž získáváme pouze informaci o barvicích prvcích. Musíme si především uvědomit, že ruční XRF spektrometr Delta je primárně určen pro analýzy kovů a pro měření skel a silikátů chybí kalibrace i příslušný mód měření.



Obr. 7: Moravičany (okr. Šumperk). Miniaturní žlutý skleněný korálek z halštatského hrobu

Ruční XRF spektrometr

Vzorek / Prvek	Žlutý korálek 1124-28
Si	63,73
Fe	1,71
Sb	1,34
Pb	33,22

SEM-EDX plošná analýza

Vzorek / Oxid	Žlutý korálek 1124-28
Na ₂ O	3,82
MgO	1,29
Al ₂ O ₃	7,01
SiO ₂	65,76
P ₂ O ₅	2,11
SO ₃	0,77
PbO ₂	3,54
Cl	1,86
K ₂ O	1,24
CaO	5,20
TiO ₂	0,84
Fe ₂ O ₃	6,57

SEM-EDX bodová analýza

Vzorek / Prvek	Žlutý korálek 1124-28
O	13,32
Na	0,74
Al	0,94
Si	4,52
P	2,54
Pb	47,66
Sb	13,99
Ca	8,12

Tab. 4: Moravičany (okr. Šumperk). Porovnání výsledků analýz žlutého skleněného korálku (obr. 7) ručním XRF spektrometrem (čas měření: 25 sekund), bodovou a plošnou SEM-EDX analýzou (čas načítání spekter 100 s). Při analýze ručním XRF spektrometrem je analyzován k fólii přístroje přiléhající tenký skleněný kroužek. V případě SEM-EDX bodové analýzy se ukazuje, že skelná hmota je heterogenní. Zúžený svazek záření při bodové analýze byl zaměřen na světle se nabíjející místo barvícího pigmentu. Naopak plošná analýza pomocí SEM-EDX na poměrně homogenní skelné plošce 150 μm x 150 μm zachytila i řadu lehkých prvků, které ruční XRF spektrometr nezaznamenal.

Vzorky s tenkými vrstvami nanášených materiálů

Analytická metoda XRF obecně provádí analýzu zejména povrchu vzorku a rentgenové paprsky pronikají jen do velmi malé hloubky u kovových vzorků (řádově max. stovky μm) u lehké matrice max. jednotky mm. Z tohoto důvodu analyzátor hlavně určuje chemické složení povrchu materiálu namísto složení materiálu pod povrchem. Pokud je tedy materiál potažen, pokryt, natřen nebo má nějaký druh povrchové úpravy, může dojít k chybné identifikaci materiálu. Dle našich zkušeností s historickými materiály můžeme uvést, že pokud je pozlacení nanášeno ve velmi tenké vrstvě (např. plátkové zlato na dřevě), tak přístroj nemusí zlato vůbec zaregistrovat a naopak můžeme naměřit chemické složení podkladu nebo u velmi tenkých materiálů chemické prvky podložky. Například při měření originálních dobových plakátů Alfonse Muchy (obr. 8), jsme na „zlatených“ plochách tisku naměřili jen velmi nízké koncentrace mědi a zinku (tab. 5). Problém patrně spočíval v tom, že na papírovém podkladu se nacházela jen velmi tenká vrstvička tiskařského metalu. Je velmi pravděpodobné, že rtg záření vycházejí ze spektrometru, pouze prošlo tenkou vrstvou metalu a nedošlo k fluorescenci materiálu. V těchto případech si můžeme vypomoci změnou geometrie, že hlavicí ručního spektrometru při měření nakloníme v úhlu 45 stupňů.



Obr. 8: Plakát Alfonse Muchy JOB s vyznačeným místem měření (sbírky Moravské galerie v Brně)

Wt (%)	Cu	Zn	LE	Fe	Cr	Pb
Zlatý bronz	1,82	0,74	97,49	0,23	0,04	0,22
Zmatnělý zlatý bronz	1,61	0,15	97,79	0,20	0,02	0,20

Tab. 5: Výsledky XRF analýz „zlatých“ ploch plakátu Alfonse Muchy JOB inv.č. 15143 ze sbírek Moravské galerie v Brně (pozn. LE – lehké prvky, čas měření: 60 sekund)

Heterogenní materiály, směsi vzorků

Je poměrně častým jevem u sbírkových předmětů, že se skládají z více různých materiálů. V tomto případě je vhodné použít mikrofokuse spektrometru a použít vestavěnou CCD kameru a pomocí kurzoru na displeji přístroje zaměřit konkrétní plošku příslušného materiálu (obr. 9). Při těchto měřeních je vhodné provést kalibraci kurzoru spektrometru. Z tenkého olověného plechu vystříháme terčičku o průměru 3 mm, který nalepíme na milimetrový papír. Kruhovým kurzorem se pokusíme kopírovat obvod terčičku a spustíme analýzu. Pokud přístroj naměřil 100 % Pb můžeme pokračovat v měření vzorků.



Obr. 9: Měření chemického složení smaltu na stříbrném podkladu se zaměřením plochy na displeji přístroje (čas měření: 60 sekund)

Miniaturní vzorky a vzorky s velmi nepravidelným tvarem

Při měření vzorků menších než analytický otvor je nutné prodloužit měřicí čas a maximalizovat plochu kontaktu materiálu s analytickým okénkem. Přesnost měření malých částí je redukována, protože signál z malého vzorku je menší než z vzorku, který zcela zakryje analytický otvor. Je nutné pokusit se maximalizovat analyzovanou plochu, tedy analyzovat plochu, která je na malém vzorku co největší, nejsilnější, apod. Případně nakupit více takovýchto malých vzorků k sobě, pokud jsou k dispozici. Problematické jsou rovněž vzorky se zakulaceným povrchem. Typickým příkladem mohou být pukličky. Rozdílné hodnoty měření zjišťujeme, pokud pukličku při měření položíme k analytickému otvoru vnější zakulaceným povrchem a odlišný výsledek naměříme, pokud vzorek položíme tak, že záření směřuje dovnitř pukličky. Jako konkrétní příklad uvádíme analýzu poloviny stříbrného velkomoravského gombíku z Mikulčic (obr. 10, 11), kdy při měření vnitřní části zjišťujeme dvojnásobné množství mědi než na zakulaceném povrchu (tab. 6). Dále u velmi tenkých vzorků, jako jsou např. hedvábné nitě potažené kovovou folií (obr. 12), může během měření v ochranné kabině dojít i k detekci vnitřního pláště – nerezového plechu. V případě, kdy jsme na folii analytického okénka přístroje položili jednu nit, identifikovali jsme Fe a Cr ze stěn kabiny v řádu několika procent. Pokud jsme přes okénko položili osnovu kovových nití, koncentrace železa klesla přibližně na polovinu a koncentrace chromu se pohybovala v desetinách procent (tab. 7).



Obr. 10: Mikulčice (okr. Hodonín). Vnější plášť analyzovaného stříbrného gombíku.



Obr. 11: Mikulčice (okr. Hodonín). Pohled na vnitřní plášť analyzovaného stříbrného gombíku.

Wt [%]	vnější plášť	vnitřní plášť
Ag	87,86	81,36
Cu	7,89	14,78
Au	3,78	2,48
Fe	0,27	0,69
Pb	0,20	0,33

Tab. 6: Mikulčice (okr. Hodonín). Výsledky měření vnějšího a vnitřního pláště stříbrného gombíku po dobu 30 sekund.



Obr. 12: Brno – Mečová. Kovové středověké nitě, lokálně lze pozorovat reliktů zlcení. Ukázka problematického vzorku - velmi tenký materiál s nepravidelnou geometrií

Wt [%]	kabina spektrometru	kovová nit	osnova nití
Fe	88,18	10,53	5,01
Cr	11,82	3,03	0,64
Ag	-	76,33	82,01
Au	-	3,70	5,01
Hg	-	6,42	5,90
Cu	-	-	1,01
Pb			0,41

Tab. 7: Výsledky měření vnitřního pláště kabiny bez vzorku, po překrytí analytického okénka jednou kovovou nití a osnovou nití po dobu 30 sekund.

Další analytická opatření

Spektrometr je určen pro běžné měření vzorků (kovy, slitiny, vzorky zemin, atp.) a tomuto účelu je konstrukčně přizpůsoben. Spektrometr obsahuje komponenty (jako je například SDD detektor), které jsou velmi citlivé na nadměrné otřesy, pády a zejména na dotek či mechanický styk s jakýmkoliv objektem. Pokud je ostrým předmětem protržena fólie překrývající analytické okénko, může dojít k vniknutí nečistot dovnitř přístroje. Nečistoty se tak mohou zachytit na detektoru spektrometru. V těchto případech je vhodné provést servisní kontrolu přístroje.

Kalibrace ručního XRF spektrometru Delta

Spektrometr model Delta je plně nakalibrován na 24 prvků: Al, Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re, Pb, Ag, Sn a Sb přímo u výrobce.

Kontrola kalibrace spektrometru Delta byla provedena na sadu „NIST Traceable Chemical and Spectrochemical Standards“ firmy Analytical Reference Materials International Inc. Kontrolu provedla firma BAS Rudice, spol. s r.o., která je výhradním obchodním a servisním zastoupením výrobce v České a Slovenské republice.

Ke kontrole byly použity následující standardy s certifikovaným chemickým složením: 732/01, 735/01, G02D6, G02D5, 3A, 16A, 26A, 31A, 33A, 35A, 40A, 41A, 44A, 48A, 72A, 73A, 74A, 76A, 77A, 78A, 83A, 87A, 91A a 92A.

Přesné chemické složení uvedených materiálů je pod shodným číslem archivováno u firmy Analytical Reference Materials International Inc. s dokladovanou metrologickou návazností na NIST (National Institute of Standards & Technology).

Každých 24 hodin je nutné přístroj kalibrovat nerezovým kuponem AISI 316, který je přiložen výrobcem.

LITERATURA A ZDROJE:

ČECHÁK, T. – TROJEK, T. – MUSÍLEK, L. – PAULUSOVÁ, H. 2010: Application of X-ray Fluorescence in Investigations of Bohemian Historical Manuscripts. In: Applied Radiation and Isotopes. 2010, vol. 68, no. 4-5, p. 875-878. ISSN 0969-8043.

FOGAŠ, I. – HRADIL, D. 2006: Restaurátorský průzkum. In: Umění restaurovat umění – kritický katalog výstavy v Moravské galerii v Brně, MG Brno, 101-110. ISBN 80-7027-159-0.

HLOŽEK, M.: Encyklopedie moderních metod v archeologii. Archeometrie. Praha, Libri 2008. ISBN 978-80-7277-230-8.

KOLEKTIV AUTORŮ 2013: Uživatelský manuál pro ruční ED-XRF spektrometr DELTA <http://www.spektrometry.cz/support/delta/manual.pdf>

TROJEK, T. – MUSÍLEK, L. – ČECHÁK, T. 2014: X-ray fluorescence analysis of cultural artefacts - Applications to the Czech heritage. In: Radiation Physics and Chemistry. 2014, vol. 95, p. 381-384. ISSN 0969-806X.

Vydalo: Technické muzeum v Brně,
Metodické centrum konzervace, 2017
Purkyňova 105, 612 00 Brno / www.mck.tnbrno.cz
Zpracoval: Mgr. Martin Hložek, Ph.D.