

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. Používá se pro široký rozsah prvků od fluoru (10) po uran (92) a pracuje s limity detekce až na úrovni ppm. Může také měřit jednoduše a simultánně koncentrace až do 100 %. XRF spektrometry jsou používány k identifikaci prvků v materiálech a k určení množství těchto prvků.

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 XRF spektrometrů:

- nedestruktivita měření
- rychlost prováděných měření
- možnost pořízení velkého počtu měření a jejich archivace v přístroji
- možnost měření mimo laboratoř (expozice, depozitáře, terénní archeologický výzkum)
- možnost fokusace a zaměření místa měření pomocí CCD kamery

Nevýhody XRF spektrometrů:

- naměření chemického složení pouze z povrchových vrstev materiálu
- automatické dopočty koncentrací prvků do 100 %
- obtížná identifikace a stanovení koncentrace lehkých prvků v materiálech
- zkreslení výsledku měření vlivem geometrie vzorku
- obtížné měření miniaturních vzorků
- nedostatečná výdrž baterií po dvou až třech letech používání přístroje

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.



Obr. 1: Měření mobilním XRF spektrometrem přímo na povrchu zkoumaného objektu (Moravská galerie v Brně)



Obr. 2. Měření mobilním XRF spektrometrem v ochranné kabině

2. PŘÍKLADY APLIKACE XRF ANALÝZY NA SBÍRKOVÝCH PŘEDMĚTECH:

Mědi, bronzы, 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 předmětů tento postup nedovoluje. Optimálně by bylo provádět měření na zabroušených ploškách, kde by byla odstraněna povrchová vrstva. Řadou měření bylo ověřeno, že povrchové odstranění patiny nebo korozní vrstvy nemusí být ve všech případech optimální cestou k zpřesnění výsledků měření. Řešením by mohlo být odbroušení korozních produktů na samotný kov, což není realizovatelné při měření početných souborů kovových artefaktů, zároveň by se jednalo o značné narušení autenticity předmětů a komplikovalo by další konzervátorsko-restaurátorské zásahy. Experimentální testy navíc prokázaly, že korozní produkty na povrchu předmětů výrazně neovlivňují výsledky měření, ale musíme počítat s tím, že budou naměřeny i prvky z půd. V případě výrazné kontaminace povrchu předmětu sedimentem je žádoucí tyto vrstvy odstranit, protože jsou obvykle zaznamenány vyšší koncentrace Si a Al. Doba měření je volitelná a ukázalo se, že optimální čas měření je 20 – 25 sekund pro 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. Ukazuje se, že např. bronzы s ušlechtilou patinou vykazují několikanásobně vyšší koncentraci cínu, než je skutečná koncentrace ve slitině. Naopak u mosazných předmětů je zastoupení zinku v korozních produktech a ve vlastní slitině obvykle podobné.



Obr. 3: Kobeřice, bronzová sekera s nepravidelnou patinací povrchu

Stříbro, stříbrné mince, falza mincí

Velmi obezřetně je nutné přistupovat k výsledkům měření leštěných stříbrných předmětů, mincí a konzervovaného stříbra. U 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. Specifickou skupinou jsou falza stříbrných mincí, která se při měření obvykle projevují 10 – 20 % Ag a 80 – 90 % Cu na pokovených ploškách. Přítomnost rtuti na povrchu mince může rovněž signalizovat, že se jedná o dobové falzum. 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.



Obr. 4: Starý Světlov, středověké mincovní falzum č. 1 (Muzeum Komenského v Přerově)

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. 1: Starý Světlov. XRF analýza středověkého mincovního falza č. 1. V patině zachyceny stopy stříbra a rtuti



Obr. 5: Starý Světlov, středověké mincovní falzum č. 2 (Muzeum Komenského v Přerově).

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. 2: Starý Světlov. XRF analýza středověkého mincovního falza č. 2. V patině zachyceny stopy stříbra a rtuti

Historické sklo, glazovaná keramika

V případě historického skla mají měření XRF spektrometry smysl, pokud je sklo barveno oxidy kovů. V těchto případech tak lze poměrně spolehlivě určit barvicí prvky. Nevýhodou je, že přístroj nemusí identifikovat složky podílející se na přípravě sklářského kmene jako Na_2O , K_2O , MgO a je tedy nutné tato měření kontrolovat a doplňovat analýzami pomocí SEM-EDX. Obdobně funguje měření i u glazur keramiky a porcelánu, kde většinou rovněž získáváme pouze informaci o barvicích prvcích.



Obr. 6: Moravičany. Miniaturní žlutý skleněný korálek z halštatského hrobu

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

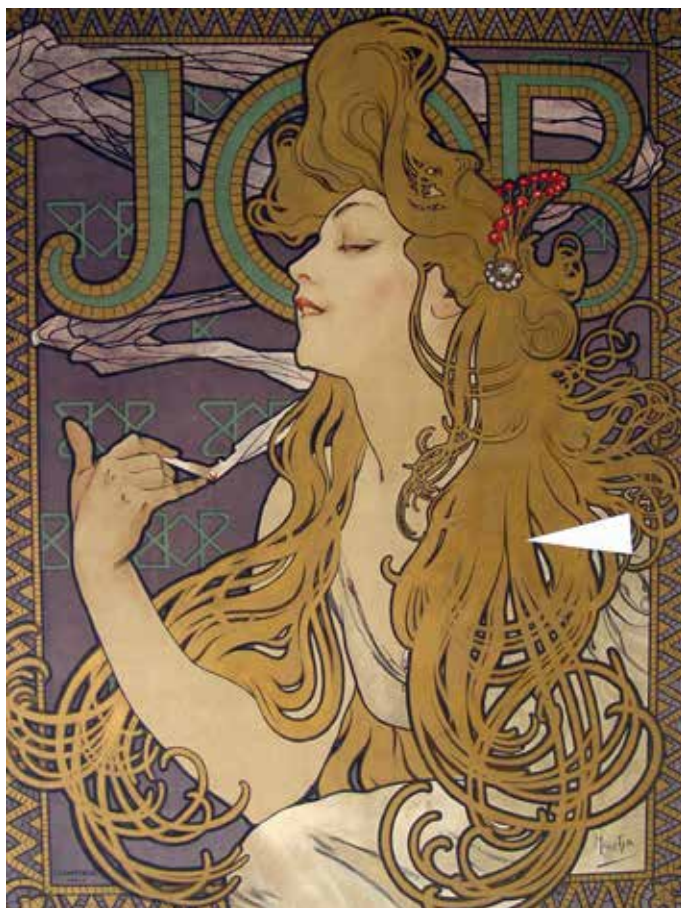
Vzorek / Oxid	Žlutý korálek 1124-28
Na_2O	3,82
MgO	1,29
Al_2O_3	7,01
SiO_2	65,76
P_2O_5	2,11
SO_3	0,77
PbO_2	3,54
Cl	1,86
K_2O	1,24
CaO	5,20
TiO_2	0,84
Fe_2O_3	6,57

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. 3: Moravičany. Porovnání výsledků žlutého korálku ručním XRF spektrometrem, bodovou a plošnou SEM-EDX analýzou

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 získáváme pouze chemické složení podkladu. Obdobně se mohou chovat i další materiály. Při měření originálních dobových plakátů Alfonse Muchy, jsme na „zlatených“ plochách tisku naměřili jen velmi nízké koncentrace mědi a zinku.



Obr. 7: Plakát Alfonse Muchy JOB (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. 4: Výsledky XRF analýz „zlatých“ ploch plakátu Alfonse Muchy JOB inv.č. 15143 ze sbírek Moravské galerie v Brně (pozn. LE – lehké prvky)

Heterogenní materiály, směsi vzorků

Je poměrně častým jevem u sbírkových předmětů, že se skládají z více různých materiálů. V tomto případě je vhodné při měření XRF spektrometrem použít vestavěnou kameru a na displeji spektrometru kurzorem zaměřit konkrétní plošku příslušného materiálu.



Obr. 8.: Měření chemického složení smaltu na stříbrném podkladu se zaměřením plochy na displeji přístroje

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 ze 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.



Obr. 9: Brno – Mečová. Kovové středověké nitě, lokálně lze pozorovat reliktů zlacení. Ukázka problematického vzorku - velmi tenký materiál s nepravidelnou geometrií.

Vzorky s lehkou maticí

Do každé analýzy vstupují pro přístroj tzv. neviditelné prvky (LE-lehké prvky), jako jsou C, H, N a případně další prvky, které daný mód není z fyzikálních nebo kalibračních důvodů schopen detekovat. V těchto případech je proveden dopočet do 100%, dochází k mírné chybě v podobě navýšení koncentrací naměřených prvků.

Další analytická opatření

Pokud analyzovaný vzorek nepřekrývá celé okénko analytické sondy, přesvědčte se, že podkladová deska není vyrobena z kovového materiálu, nebo neobsahuje stopy kovů. V takovém případě může být výsledná analýza ovlivněna právě prvky, které jsou přítomné v podkladové desce. 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.

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. V: Umění restaurovat umění – kritický katalog výstavy v Moravské galerii v Brně, MG Brno, 101-110.

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.tmbрно.cz
Zpracoval: Mgr. Martin Hložek, Ph.D.