FORUM / 2022 / ROČ. XII / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2022 / Vol. XII / No. 2
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2022
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

VYUŽITÍ MIKROSKOPU S ANALYZÁTOREM LIBS PRO PRŮZKUMY HISTORICKÝCH MATERIÁLŮ

Eva Svobodová • Ivana Kopecká

Národní technické muzeum

RNDr. Eva Svobodová, Ph.D. – zaměstnankyně Národního technického muzea v Praze. Zabývá se především identifikací organických pojiv barevné vrstvy, přírodních barviv, pryskyřic a moderních materiálů metodami molekulové spektrální analýzy.
(eva.svobodova@ntm.cz)

Nejnovějším přístrojem ve vybavení laboratoře NTM je přístroj spojující špičkovou optickou mikroskopii a elementární analýzu v mikro měřítku – optický mikroskop Leica DM6 M spojený s metodou LIBS. Kromě mimořádně kvalitních snímků s vysokou hloubkou ostrosti umožňuje rychlou simultánní kvalitativní elementární (prvkovou) analýzu v mikroměřítku (měření je fokusováno na stopu o průměru 15 µm). Na souboru osmi typů vzorků bylo provedeno srovnání mikro-LIBS analýzy s ostatními běžnými elementárními metodami – elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátorem (SEM/EDX) při různém způsobu úpravy vzorků, a rentgenofluorescenční analýza (XRF). Metoda mikro-LIBS prokázala obdobnou přesnost jako metoda XRF. Oproti přesnější metodě SEM/EDX je rychlejší, levnější, nevyžaduje žádnou úpravu vzorku a k hledání vhodného místa měření využívá optického mikroskopu, tedy reálné barevnosti vzorku, nikoliv pouze barev ve stupních šedi. Metoda mikro-LIBS je vhodná pro analýzu kovů, slitin, kovových povlaků a anorganických pigmentů.
Klíčová slova: mikro-LIBS, XRF, SEM-EDX, pigmenty, metalické vrstvy

THE USE OF A MICROSCOPE WITH LIBS ANALYZER FOR SURVEYS OF HISTORICAL MATERIALS The latest arrival in the laboratory equipment of the National Technical Museum is an instrument combining state-of-the-art optical microscopy and elementary analysis on a micro scale – the Leica DM6 M optical microscope combined with the LIBS method. In addition to exceptionally high-quality images with a high depth of field, it enables fast simultaneous qualitative elemental analysis at a microscale (the measurement is focused on a spot with a diameter of 15 µm). A comparison of micro-LIBS analysis with other common elementary methods–electron microscopy with energy dispersive analyzer (SEM/EDX) with different sample preparation methods, and X-ray fluorescence analysis (XRF) – has been performed on a set of eight sample types. The micro-LIBS method proved similar accuracy as the XRF method. Compared to the more accurate SEM/EDX method, it is faster, cheaper, does not require any sample modification and to find a suitable measuring spot it uses an optical microscope, i.e. real colours of the sample, not only grayscale colours. The micro-LIBS method is suitable for the analysis of metals, alloys, metal coatings and inorganic pigments.
Key words: micro-LIBS, XRF, SEM-EDX, pigments, metallic layers

Metoda LIBS – spektrometrie laserem buzeného plazmatu (angl. Laser Induced Breakdown Spectroscopy) je známá již několik desítek let. Vychází z klasické atomové emisní spektrometrie, u níž byl zdroj excitace atomů nahrazen tepelnou energií laserových pulzů. Ty jsou fokusovány na povrch analyzovaného vzorku, přičemž během ozáření laserem je část analyzovaného materiálu vlivem vysoké teploty (10 000 °C i více) odpařena a převedena do formy plazmatu (vysoce ionizovaný plyn). Po ukončení laserového pulzu se plazma ochladí a přitom emituje záření o konkrétních vlnových délkách charakteristických pro jednotlivé prvky (obvykle v rozsahu vlnových délek 200–900 nm) [Anglos, 2019]. Takto získané spektrum je detekováno, následně zesíleno, zpracováno a vyhodnoceno. Z principu tak lze identifikovat všechny známé prvky, včetně lehkých (vodík, sodík, draslík, křemík apod.), které nelze identifikovat například běžnější rentgenofluorescenční analýzou – XRF [Lazic et al., 2018; Brai et al., 2009]. Další běžně využívaná metoda elementrání analýzy – elektronová mikroskopie s energiově disperzním analyzátorem (SEM/EDX) je schopná detekovat prvky počínaje bórem [Singh et al., 2018; Arafat et al., 2013]. Po měření však zůstává na povrchu vzorku v místě měření vypálená mikro-dírka. Její průměr a hloubka závisí na použitém budicím laseru, době pulzu, ohniskové vzdálenosti a samotném materiálu analyzovaného vzorku. Této ablace (odprašování) vzorku lze využít pro hloubkové profilování, tedy detekci vrstev pomocí propalování vzorku v témže místě od povrchu do nižších vrstev. Využívá se ke stratigrafické analýze převážně kovových materiálů bez potřeby odběru vzorku [Syvilay et al., 2017; Mendes et al., 2009]. Jako budicí lasery se používají pulzní lasery o různých vlnových délkách ve viditelné, ultrafialové i infračervené oblasti záření. Každý laser tak ablatuje různé množství materiálu, a proto je tato metoda převážně kvalitativní, proto se využívá pouze k identifikaci přítomných prvků, nikoliv však k jejich kvantifikaci (určení množstevního zastoupení prvků ve vzorku). Kvantifikace je ale v zásadě možná, v důsledku velkých rušivých vlivů matrice se však většinou vztahuje pouze na jeden stanovovaný prvek, případně i na slitinu několika prvků, pro něž byly nejprve proměřeny jednotlivé kalibrační křivky (křivky závislosti intenzity signálu na různé koncentraci daných prvků ve slitině, a to v různých předpokládaných typech matrice [Simileanu, 2016]). V současnosti se díky inovacím instrumentace LIBS spektrometrů již daří vliv matrice eliminovat, což v řadě případů umožňuje kvantifikaci přítomných prvků ve vzorku již zcela bez kalibrace [Cavalcanti et al., 2013].

Metoda LIBS byla původně vyvinuta, aby se s ní mohly analyzovat horniny a jako prvkový detektor pro planetární vozítka [AMCTB, 2019]. Jelikož umožňuje prvkovou analýzu na vzdálenost až několika desítek metrů [Gronlund et al., 2005; Zhang et al., 2015], našla uplatnění také při identifikaci vzdušných aerosolů a polutantů [Salle et al., 2007] a pro materiálové analýzy skel, hornin a vraků lodí na mořském dně (v hloubce až 50 m pod hladinou moře) [Guirado et al., 2015]. Koncem devadesátých let 20. století se začala využívat i v památkové péči [Anglos, 2019], především pak na analýzu kovů, skel, keramiky a glazur v archeologii [Botto et al., 2019], kde v současnosti nachází největší uplatnění. Metodou LIBS jsou také analyzovány pigmenty v nástěnných malbách [Yin et al., 2021]. Od 90. let s rozvojem laserového čištění povrchů kovových či kamenných památek se metoda LIBS také uplatňuje jako nezbytný kontrolní prvek pro rozlišení nánosů korozních produktů či polutantů, které mají být odprášeny, od samotné hmoty památky [Klein et al., 2000; Staicu et al., 2016]. Pomocí vhodných laserů s LIBS analyzátorem lze kontrolovaně čistit také barevné povrchové úpravy na dřevě (polychromie) i malby na plátně [Castillejo et al., 2003; Castillejo et al., 2003 Supplement]. Méně časté je pak využití této metody v analýze historických fotografických technik [Golovlev et al., 2003], kolorovaných manuskriptů [Pessanha et al., 2012] a pigmentovaných laků [Campanella et al., 2018].

Původní laboratorní přístroje jsou pro řadu aplikací nahrazovány mobilními (přenosnými) LIBS analyzátory, jejichž výhoda spočívá v rychlé, přesné, nenáročné (bez odběru a jakékoliv úpravy vzorku), téměř nedestruktivní (mikrodestruktivní řádově v desítkách µm) a nízkonákladové prvkové analýze materiálů *in situ* [Bertolini et al., 2006; Senesi et al., 2021; Rakovský et al., 2014].

Metodu LIBS lze také snadno implementovat k dalším, často i mobilním, přístrojům, které využívají budicích laserů, například Ramanova spektrometrie či laserem indukovaná fluorescence [Syvilay et al., 2018]. Umožňují tak simultánní analýzu prvkového i molekulového složení vzorku. Obdobně lze metodu LIBS kombinovat s optickou mikroskopií [Zheng et al., 2021], tomografií [Kaszewska et al., 2013] či mikroskopií atomárních sil [Zhao et al., 2019]. Tyto kombinace významně rozšiřují možnosti materiálové analýzy nejen povrchu vzorků v mikroměřítku, ale také umožňují prvkové mapování povrchu [Raneri et al., 2018] či 3D prvkové mapování [Botto et al., 2019].

LEICA DM6 M LIBS

Nový mikroskop Leica DM6 M s modulem LIBS spojuje kvalitní optickou mikroskopii s prvkovou LIBS analýzou v unikátní sestavě, která umožňuje výběr místa pro elementární analýzu v mikroměřítku na základě optického posouzení (například barvy, velikosti a textury zrna pigmentu). V požadovaném místě analýzy o průměru 15 µm, do něhož je mikrofokusován paprsek dusíkového laserového pulzu o vlnové délce 337,1 nm a energii až 150 µJ, je po samotné analýze vypálená mikrodírka o hloubce 1–10 µm (v závislosti na materiálu a ohniskové poloze). U kovových materiálů nepřesáhne průměr vypálené dírky 15 µm, v případě organických materiálů, především u lakových vrstev, je však průměr vypálené dírky až trojnásobný.

Cílem tohoto příspěvku je porovnat možnosti výše uvedené instrumentace s rozšířenými analytickými metodami rentgenové fluorescence (XRF) a elektronové rastrovací mikroskopie s energiově disperzním detektorem (SEM/EDX).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Reálné vzorky

Studované vzorky historických a uměleckých materiálů byly vybrány tak, aby reprezentovaly celou šíři použitelnosti metody LIBS. Vybrané vzorky obsahují nejen metalické vrstvy, ale také další anorganické i organické sloučeniny. Prvkové složení většiny vzorků, které bylo v minulosti stanoveno metodami XRF nebo SEM/EDX, bylo nyní analyzovánou metodou mikro-LIBS.

Vzorek 1 – povrchová úprava rohového světelného lustru sněmovního sálu arcibiskupského zámku v Kroměříži. Vzorek obsahuje trojici tenkých metalických vrstev aplikovaných na sebe. U vzorku (ve formě příčného řezu) byly analyzovány pouze samotné metalické vrstvy metodou LIBS.

Vzorek 2 – povrchová úprava závodního automobilu Mercedes Benz W514/M163 (tzv. stříbrný šíp, vyroben automobilkou Daimler-Benz AG, Stuttgart, Německo mezi lety 1938–1939), sbírky NTM. Vzorek obsahuje tři samostatné metalické vrstvy, které byly společně s ostatními vrstvami souvrství (vyjma lakových vrstev) analyzovány ve formě příčného řezu metodami LIBS a SEM/EDX (bez úpravy vzorku[1]).

Vzorek 3a, b – souvrství barevné vrstvy z olejomalby na plátně Pastorální krajina ve stylu Clauda Lorraina (konec 17. století, neznámý autor). Vzorky byly odebrány ze dvou míst – vzorek 3a byl odebrán z nebe, vzorek 3b z modré tapiserie. Jednotlivé vrstvy vzorků byly analyzovány ve formě příčného řezu metodami LIBS a SEM/EDX (vzorky byly napařeny uhlíkem). Vzorky neobsahují žádnou metalickou vrstvu.

Vzorek 4a, b – souvrství barevné vrstvy z olejomalby na plátně Chlapec se dvěma psy, pravděpodobně od Martina Ferdinanda Quadala („Chvátal" 1736–1808). I zde byly odebrány dva vzorky z barevně odlišných míst – vzorek 4a byl odebrán z těla psa, vzorek 4b z oblohy. Ani tyto dva vzorky neobsahují žádnou metalickou vrstvu. Prvkové složení jednotlivých vrstev bylo analyzováno metodami LIBS a SEM/EDX (po napaření uhlíkem).

Vzorek 5a, b – metalické vrstvy na štukové výzdobě v interiéru Španělského sálu na Pražském hradě. Opět byly odebrány dva vzorky – vzorek 5a představuje zlacení na jižní stěně, vzorek 5b zlacení stropu. V tomto případě byly ve vzorcích (ve formě příčného řezu) analyzovány pouze přítomné metalické vrstvy, a to nejprve metodou SEM/EDX (vzorky byly poměděny[2]) a poté metodou LIBS. V případě metody LIBS byly metalické vrstvy analyzovány jak v poměděném povrchu, tak i po jeho přebroušení.

Vzorek 6a–e – pět vzorků odebraných z povrchové úpravy polychromované dřevořezby Madona z Opatova (zhotovena pravděpodobně mezi lety 1475–1480) z farního kostela sv. Antonína v Opatově (okres Svitavy). Všechny vzorky, odebrané z odlišných barevných částí, obsahují metalické vrstvy. Vzorek 6a byl odebrán z líce pláště Panny Marie (modrá), vzorek 6b představuje lem opět z líce pláště Panny Marie (zlatavá), vzorek 6c pochází z podšívky pláště Panny Marie (zelená), vzorek 6d ze spodního šatu Panny Marie (červená) a vzorek 6e z koruny Panny Marie (zlatá). I v tomto případě byly analyzovány pouze metalické vrstvy vzorků metodami LIBS a SEM/EDX (vzorky byly poměděny[2]).

Vzorek 7 – povrchová úprava petrolejové lampy stojanové ze sbírek NTM. Vzorek obsahuje jednu metalickou vrstvu, která byla analyzovaná metodani SEM/EDX (vzorek byl pouze polepen vodivostní páskou) a LIBS.

Vzorek 8a, b – kovové layery z krajky lemující tkaninu obalu ostatků Přemyslovců z Klášterního Hradiska v Olomouci. Vzorky zlatavého layeru (vzorek 8a) i stříbrného layeru (vzorek 8b) byly analyzovány pouze povrchově (volně bez úpravy vzorku) metodami XRF a LIBS.

Přístroje a podmínky měření

Všechny studované vzorky (vyjma kovových layerů – vzorky 8a, b) byly zality do polyesterové pryskyřice Polylite 32032-00, vybroušeny, vyleštěny a pozorovány pod přímým kolmým dopadajícím světlem ve stereomikroskopu Leica M165FC a metalografickém mikroskopu Leica DM6 M LIBS (ve světlém poli, s optickým objektivem 20×).

Elementární analýza všech vzorků metodou LIBS byla prováděna na mikroskopu Leica DM6 M s modulem LIBS – jednopulzní dusíkový plynový laser, vlnová délka 337,1 nm (v blízké ultrafialové oblasti), průměrná energie pulzu až 150 µJ, frekvence 30 Hz, doba pulzu 3 ns, průměr měřeného bodu 15 µm, detekční rozsah 360–700 nm, CCD detektor, objektiv NUV 20×. Během kvalitativní prvkové analýzy metodou LIBS byla měřená místa na vzorku nejprve vyhledána pod skleněným optickým objektivem o zvětšení 20×, poté byla vybraná místa označena a vyfocena. Následně byl optický objektiv zaměněn za měřicí objektiv NUV (transparentní pro lasery o vlnové délce v ultrafialové oblasti) o témže zvětšení 20× a poté byla ve zvoleném místě provedena samotná prvková analýza. Získaná LIBS spektra byla poté zpracována

a vyhodnocena pomocí softwarů SpectralTools 1.4.2.6 (normalizace spekter, jejich převod do textových souborů a orientační vyhodnocení LIBS spekter), SpectraGryph v1.2.15 (export textových souborů do formátu .spc a orientační vyhodnocení LIBS spekter) a OMNIC 9.12.993 (korelační porovnávání celých naměřených LIBS spekter se spektry naměřených standardů či matematicky odvozených předpokládaných LIBS spekter jednotlivých prvků z databáze NIST[3]). Výsledná spektra byla graficky zpracována v softwaru Origin. Jednalo se pouze o kvalitativní analýzu.

Vzorky kovových layerů byly analyzovány také metodou XRF (Ing. Lenka Zamrazilová) v laboratoři AVU přenosným XRF spektrometrem BRUKER TRACER III-SD ACADEMIA, vybaveným CCD kamerou pro snímání analyzovaného místa. Parametry měření: rhodiová výbojka, palladiový detektor, budicí napětí 40 keV, proud 11 µA, žlutý filtr (pro zvýšení odezvy kovových prvků), doba snímání spektra 120 s, měřená plocha 4 mm^2. Měření bylo provedeno pomocí aplikace Bruker S1PXRF. Vyhodnocení spekter se provádělo za pomoci softwaru Bruker ARTAX Best.

Prvková analýza příčných řezů vzorků pomocí elektronové mikroskopie s energiově disperzním analyzátorem (SEM/EDX) probíhala na třech různých pracovištích. Vzorek povrchové úpravy závodního automobilu Mercedes Benz W514/M163 byl analyzován SEM/EDX na FSV ČVUT v Praze (RNDr. Lubomír Kopecký) na elektronovém mikroskopu Philips XL30 v environmentálním módu, tedy bez pokovení. SEM/EDX analýza příčných řezů vzorků, odebraných z obrazů, byla provedena na elektronovém mikroskopu Tescan Vega s detektorem BSE a systémem EDX s detektorem X-Max 50 (Oxford Instruments) v laboratoři skenovací elektronové mikroskopie Ústavu petrologie a strukturní geologie PřF UK v Praze (zajistila Ing. Lenka Zamrazilová). Analýzy probíhaly ve vakuu a vzorky byly před analýzou napařeny uhlíkem. A v neposlední řadě příčné řezy vzorků povrchové úpravy z polychromované sochy Madony, štuků Španělského sálu na Pražském hradě a petrolejové lampy byly analyzovány v laboratoři firmy SVÚOM s.r.o. (Mgr. Libor Turek) na elektronovém rastrovacím mikroskopu Tescan Vega II s EDX detektorem X-Max 50 SDD (Oxford Instruments). Povrchy příčných řezů vzorků z Madony a štuků byly před analýzou poměděny, povrch příčného řezu vzorku z petrolejové lampy byl polepen vodivostní páskou. Analýzy opět probíhaly ve vakuu.

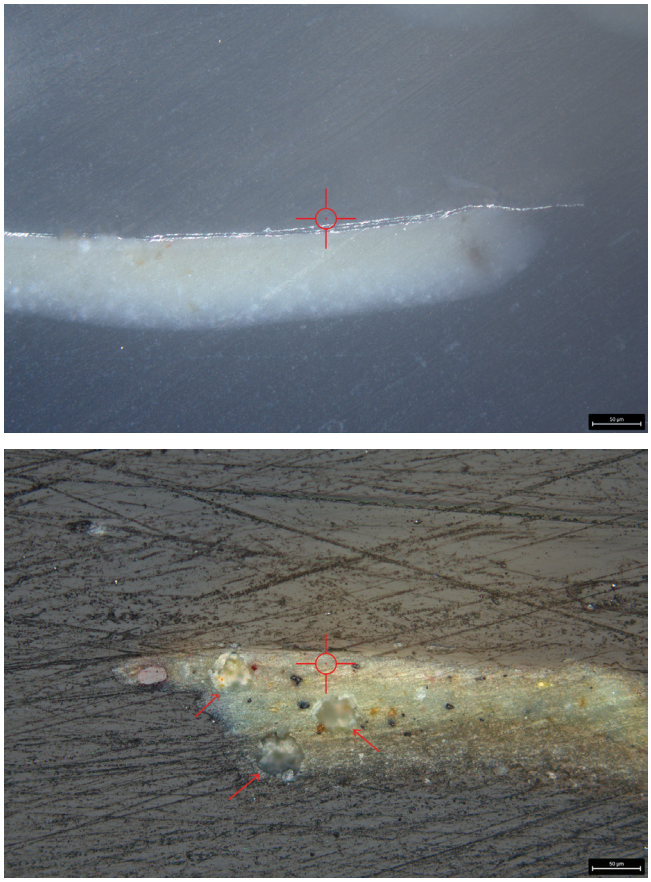
VÝSLEDKY A DISKUZE

Možnosti mikro-LIBS analýzy

Mikroskop Leica DM6 M LIBS umožňuje především kvalitní optickou mikroskopii s vysokou hloubkou ostrosti. Mikroskop je vybaven šesti pozicemi pro objektivy, přičemž v současné době je osazen semiapochromatickými objektivy o zvětšení 5×, 20× a 100× a měricím objektivem pro LIBS analýzy NUV 20×. Nespornou výhodou této sestavy je možnost optického pozorování povrchu vzorku, což velmi usnadňuje přesný výběr měřeného místa. Mikroskop je vybaven motorizovaným stolkem o ploše 10 × 10 cm, který se může pohybovat v z-ové ose v rozsahu cca 6 cm. Tím je dána maximální velikost vzorku, který může být pomocí této sestavy analyzován, a to jak v pevném skupenství, tak i kapalném.[4] Tato sestava je tak primárně určena pro analýzy odebraných vzorků, které jsou analyzovány plošně (z lícové, či rubové strany, případně z bočních ploch) nebo ve formě příčných řezů.

Samotná LIBS analýza je možná pouze přes speciální objektiv se zvětšením 20× a trvá několik vteřin. Sestava obsahuje CCD detektor, který detekuje záření v rozsahu vlnových délek 360–700 nm. Z tohoto důvodu není možná identifikace některých prvků, které emitují záření mimo tento rozsah – především se jedná o síru, chlor, dusík, fosfor, arsen a antimon.[5] Velikost analyzované plochy je 15 µm a během analýzy je v místě měření vypálena mikrodírka o hloubce 1–10 µm. Detektor tak snímá LIBS spektrum z celé analyzované plochy. Na obr. 1 (nahoře) je uvedena ukázka z analýzy tří na sobě aplikovaných metalických vrstev (o tloušťkách jednotek µm) povrchové úpravy lustru (vzorek 1). Díky ablaci (odpaření a převedení do formy plazmatu) části vzorku, tak bylo možno metodou mikro-LIBS postupně identifikovat každou vrstvu zvlášť. Spodní dvě metalické vrstvy tvoří zinek, svrchní vrstva obsahuje hliník. Ve spektrech byly dále identifikovány tyto prvky – olovo (pravděpodobně se jedná o olovnatou bělobu podkladu), uhlík (organická pojiva a zalévací polyesterová pryskyřice) a vápník (pravděpodobně křída z podkladu). Ablace kovových částí vzorku je téměř minimální, výrazněji se však projevuje v případě prvkové analýzy tmelů či vrstev malby, které obsahují jak minerální pigmenty, tak organická barviva a pojiva. Obr. 1 (dole) znázorňuje ukázku vypálených mikrodírek ve vzorku souvrství olejomalby, jejichž plocha odpovídá přibližně dvojnásobku velikosti měřené plochy (průměr 15 µm). Výsledná LIBS spektra tak v některých případech zahrnují i prvky, které jsou obsaženy v sousední vrstvě.

Nejnáchylnějším materiálem pro zvýšenou ablaci vzorku jsou organické lakové vrstvy.



Obr. 1 *Ukázky analýz metodou mikro-LIBS sestavou Leica DM6 M LIBS. Nahoře příčný řez povrchové úpravy lustru (vzorek 1). Pomocí metody mikro-LIBS byly identifikovány všechny tři metalické vrstvy. Nahoře ukázka vypálených mikrodírek po mikro-LIBS analýze prvkového složení barevných vrstev vzorku 4a společně se zaměřovacím terčíkem (o průměru 15 µm) / An example of analysis using micro-LIBS method using Leica DM6 M LIBS equipment. Top, a cross-section of coatings of a chandelier (sample 1). All three metallic layers were identified using the micro-LIBS method. Bottom, an example of micro-holes caused by ablation during elemental micro-LIBS analysis of coloured layers of the sample 4a together with locating target (15 µm diameter)*

Srovnání metody mikro-LIBS s ostatními metodami elementární analýzy

Protože sestava Leica DM6 M LIBS neumožňuje kvantitativní vyhodnocení LIBS spekter, byla metoda mikro-LIBS porovnávána s metodami elektronové mikroskopie (SEM/EDX) a rentgenofluorescenční analýzy (XRF) pouze z hlediska kvalitativní analýzy. Byla-li dostupná kvantitativní data z metod SEM/EDX a XRF, byla v jednotlivých tabulkách porovnávána pouze s orientační intenzitou[6] čar příslušného LIBS

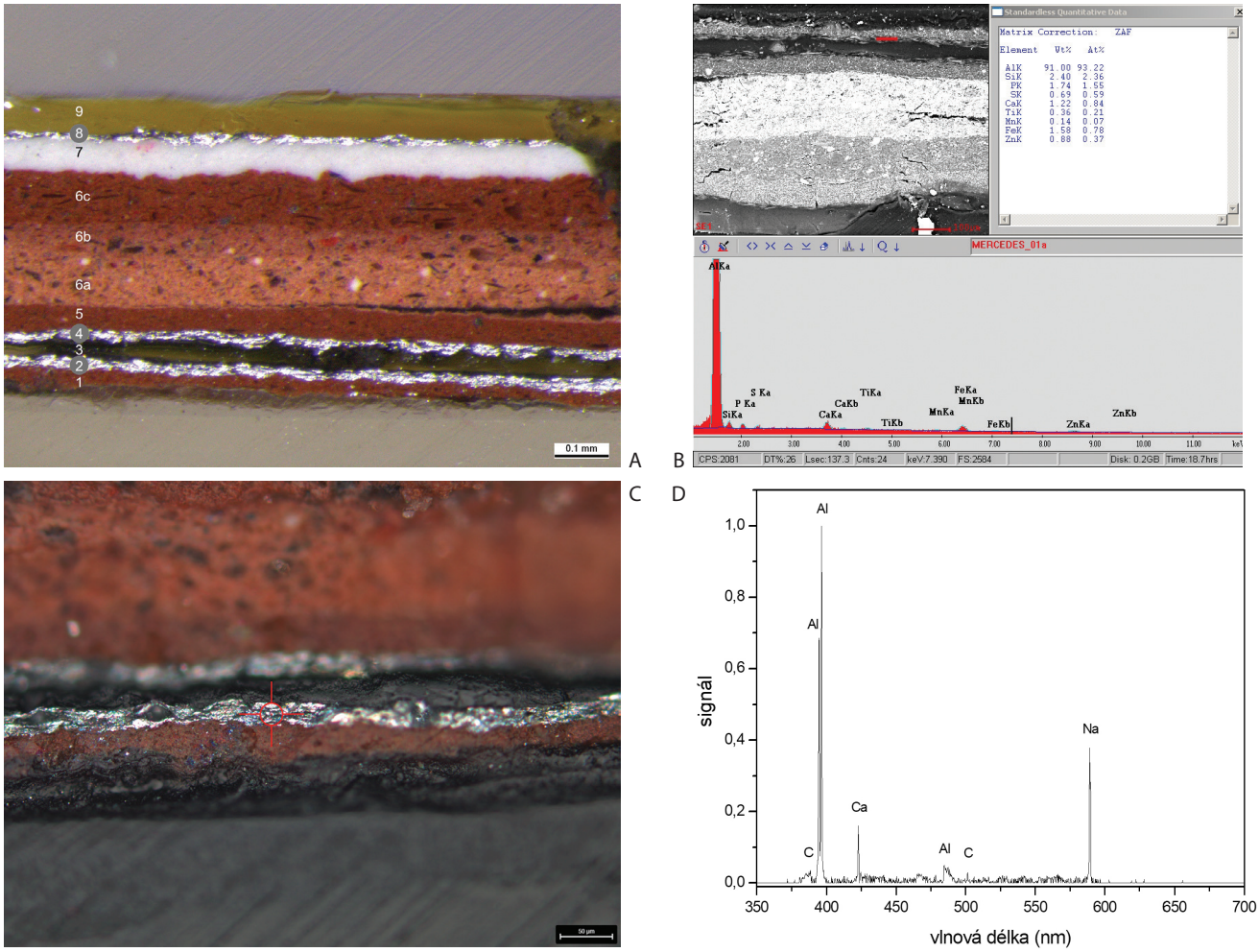
spektra. Zde je nutné poznamenat, že v oblasti analýzy uměleckých nebo historických materiálů kvantitativní analýza téměř nikdy není cílem. Požadovanou analýzou bývá výlučně identifikace pigmentů a pojiv, popřípadě potvrzení zlacení či stříbření. Například přítomnost určitého pigmentu může vyloučit nebo potvrdit dataci díla, ale jeho podíl bude v každém bodu malby jiný tak, jak zrovna malíř sáhl do palety. Kdyby byl vzorek odebrán o několik mm vedle, výsledky by se nepochybně kvantitativně lišily.

Elektronová mikroskopie (SEM/EDX)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově disperzním analyzátorem (EDX) je široce rozšířená metoda, která zajišťuje velmi přesnou prvkovou analýzu všech typů vzorků. Zdrojem excitace atomů ve vzorku jsou urychlené elektrony, které vyrážejí (obdobně jako u rentgenové fluorescence) elektrony z atomových obalů jednotlivých přítomných prvků ve vzorku. Jejich místa ihned zaujmou elektrony z vyšších energetických hladin a přitom vyzáří energii, která je pro každý prvek charakteristická. Detekce této energie pak umožňuje kvantitativní analýzu každého z přítomných (detekovaných) prvků. Metoda SEM/EDX je tak nejen kvalitativní metoda, ale především metoda kvantitativní.[7] Nevýhodou této metody je však pracná příprava vzorků, jejichž povrch musí být vodivý. V případě nekovových vzorků a příčných řezů souvrství musejí být jejich povrchy pokovovány nebo polepeny vodivostními pásky. Výjimku tvoří elektronové mikroskopy s environmentálním módem, které úpravu povrchu nevyžadují.

Srovnání metod mikro-LIBS a SEM/EDX v environmentálním módu bylo dokumentováno na souvrství povrchové úpravy automobilu Mercedes-Benz (vzorek 2). Na obr. 2 je uvedena stratigrafie vzorku 2 s označenými vrstvami společně se záznamem a výsledkem SEM/EDX analýzy první metalické vrstvy (obr. 2A – č. 2), a se snímkem měřeného bodu v první metalické vrstvě metodou mikro-LIBS společně s vyhodnoceným spektrem. Oproti metodě mikro-LIBS je povrch vzorku během SEM/EDX analýzy zobrazován pouze ve stupních šedi, ale metoda umožňuje volbu libovolné velikosti měřené plochy a vypočítává procentuální zastoupení identifikovaných prvků. Oběma metodami byly analyzovány všechny vrstvy souvrství, vyjma lakových vrstev (obr. 2A – č. 3 a 9). Všechny výsledky jsou shrnuty do tabulky 1. Jelikož naše instrumentace Leica DM6 M LIBS neumožňuje kvantitativní analýzu, byly příslušné intenzity čar v LIBS spektrech kvantifikovány orientačně a vyjádřeny počtem plusů (maximální intenzita je označena třemi plusy, nízká intenzita jedním plusem).

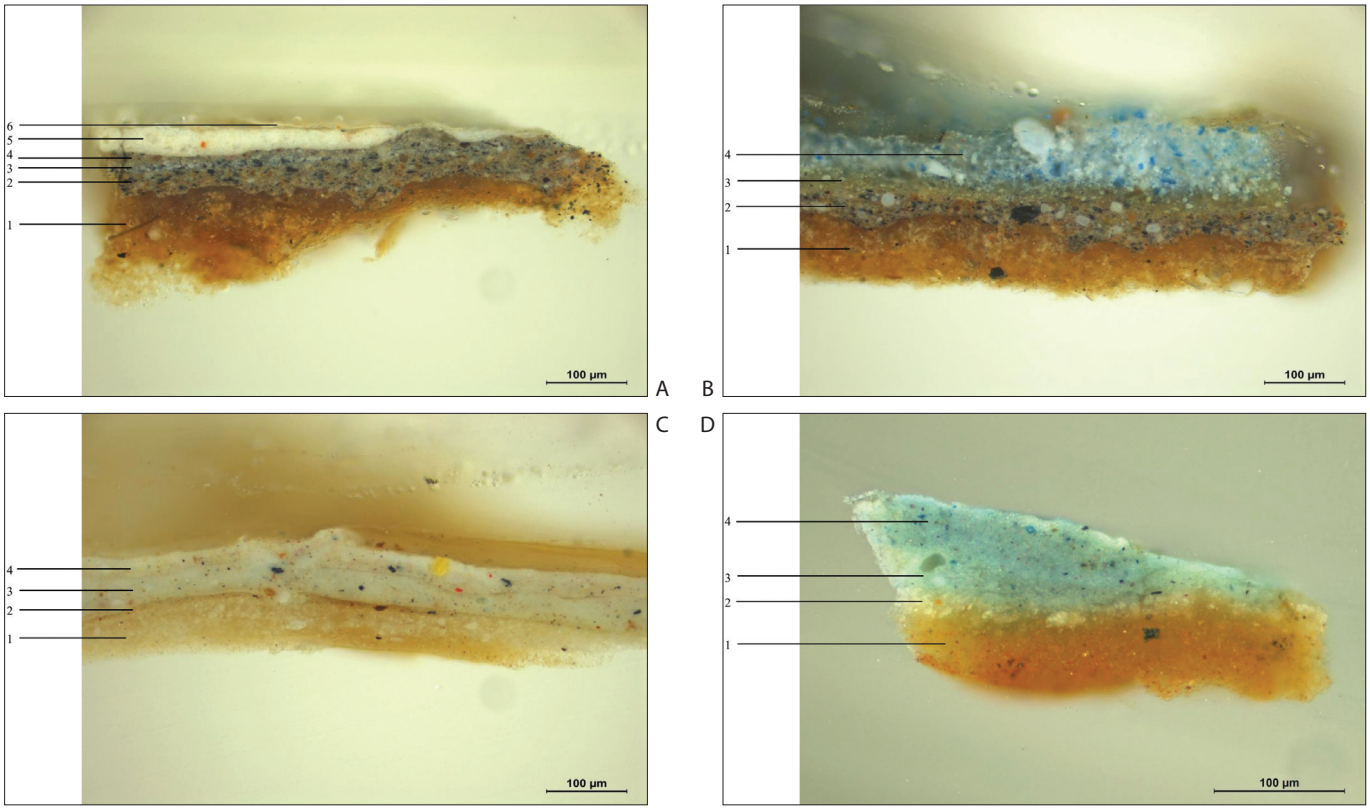
Ze srovnání výsledků analýz oběma metodami vyplývá, že metoda mikro-LIBS je citlivější pro lehčí prvky (sodík, hořčík, vápník), ale je méně citlivá, pokud jde o identifikaci křemíku. V případě ostatních prvků jsou výsledky analýz obou metod srovnatelné, detekční limit metody mikro-LIBS je ale vyšší (řádově jednotky procent).



Obr. 2 *Ukázka analýz první metalické vrstvy vzorku 2 metodami SEM/EDX a mikro-LIBS. A – stratigrafie souvrství, B – výsledky SEM/EDX analýzy se zobrazeným místem měření (červený obdélník), C – místo měření metodou mikro-LIBS a D – jeho příslušné LIBS spektrum / An example of analysis of the first metallic layer of the sample using two methods: SEM/EDX and micro-LIBS. A – a cross-section of multilayers, B – SEM/EDX results including indication of the measured area (marked with a red rectangle), C – location of the micro-LIBS analysis and D – its corresponding LIBS spectrum*

Tab. 1 *Srovnání výsledků prvkové analýzy jednotlivých vrstev vzorku 2 metodami SEM/EDX (bez pokovení) a mikro-LIBS. Zastoupení jednotlivých prvků je vyjádřeno v hmotnostních procentech (metoda SEM/EDX) či orientačně intenzitou nejvýraznějších čar spekter (LIBS) – „+++“ silná intenzita, „++“ střední intenzita, „+“ slabá intenzita, „-“ detekce není možná / Comparison of the results of elemental analysis of individual layers of the sample 2 by two methods: SEM/EDX (without coating) and micro-LIBS. Representation of individual elements is expressed as weight percentage (SEM/EDX method) or, approximately, by the intensity of the most prominent lines of the spectra (LIBS) - "+++" strong intensity, "++" medium intensity, "+" weak intensity, "-" no detection possible*

vrstva	metoda	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ba	Mn	Fe	Zn	Sr	Ti	C	Pb
1	SEM/EDX (%)	1,5	7,2	20,6	32,5	0,6	4,6	0,9	1,0	0,9	7,4	0,2	18,0	3,4	1,2			
tmel	LIBS 1	+++		++		-	-	-		++	+++		+	+				
	LIBS 2	+++	++	+	+	-	-	-		++	++		+	+				
2	SEM/EDX (%)			91,0	2,4	1,7	0,7			1,2		0,1	1,6	0,9		0,4		
metal.	LIBS	++		+++		-	-	-		+							+	
4	SEM/EDX (%)			87,4	3,2	3,4	1,4			0,9		0,3	1,5	1,4		0,6		
metal.	LIBS 1	++		+++	+	-	-	-		++	+		+				+	
	LIBS 2	++		+++		-	-	-		++								
5	SEM/EDX (%)	2,7	3,3	17,2	31,9	1,7	5,5		0,8	0,8	7,4	0,1	23,9	3,6	1,1			
tmel	LIBS	++		+		-	-	-		++	+++		++	+			+	
6a	SEM/EDX (%)	14,1	1,3	8,3	25,4	0,4	12,5	0,1	1,7	0,9	11,7	0,1	8,0	15,0	0,5			
tmel	LIBS	+++		++		-	-	-		+	+++		+	+				
6b	SEM/EDX (%)	3,0	6,3	17,3	36,8	1,4	3,7	0,5	0,1	1,2	6,7	0,2	15,5	4,9	1,5			
tmel	LIBS	+++		++		-	-	-		+	+++		+	+				
6c	SEM/EDX (%)	3,0	6,3	17,3	36,8	1,4	3,7	0,5	1,0	1,2	6,7	0,2	15,5	4,9	1,5			
tmel	LIBS 1	++		++		-	-	-		++	+++		+	+				
	LIBS 2	++	++	++		-	-	-		++	+++		+	+				
7	SEM/EDX (%)	40,1	0,5	1,3	1,3	2,2	0,6	0,4	0,3	0,4	13,8		0,9	37,2	0,9			
tmel	LIBS	+++		+		-	-	-		+				++		+++	+	
8	SEM/EDX (%)			77,3	2,1	2,2	0,7			0,3		0,1	0,6	14,0		2,7		
metal.	LIBS 1	+		+++		-	-	-		+							+	
	LIBS 2	++		++	+	-	-	-		+++							++	+



Obr. 3 *Mikroskopické snímky (v bočním světle) příčných řezů vzorků, odebraných z olejomaleb s označenými vrstvami, které byly analyzovány metodami SEM/EDX a mikro-LIBS. V horní části vzorky 3a, b z malby Pastorální krajina, v dolní části vzorky 4a, b z malby Chlapec se dvěma psy. Foto Ing. Lenka Zamrazilová (AVU Praha), 2017 / Microscopic images (in the side-light) of cross-sections of samples taken from oil paintings with marked layers that were analysed using SEM/EDX and micro-LIBS methods. In the upper row the samples 3a, b from the painting Pastoral Landscape, in the lower row the samples 4a, b from the painting The Boy with Two Dogs*

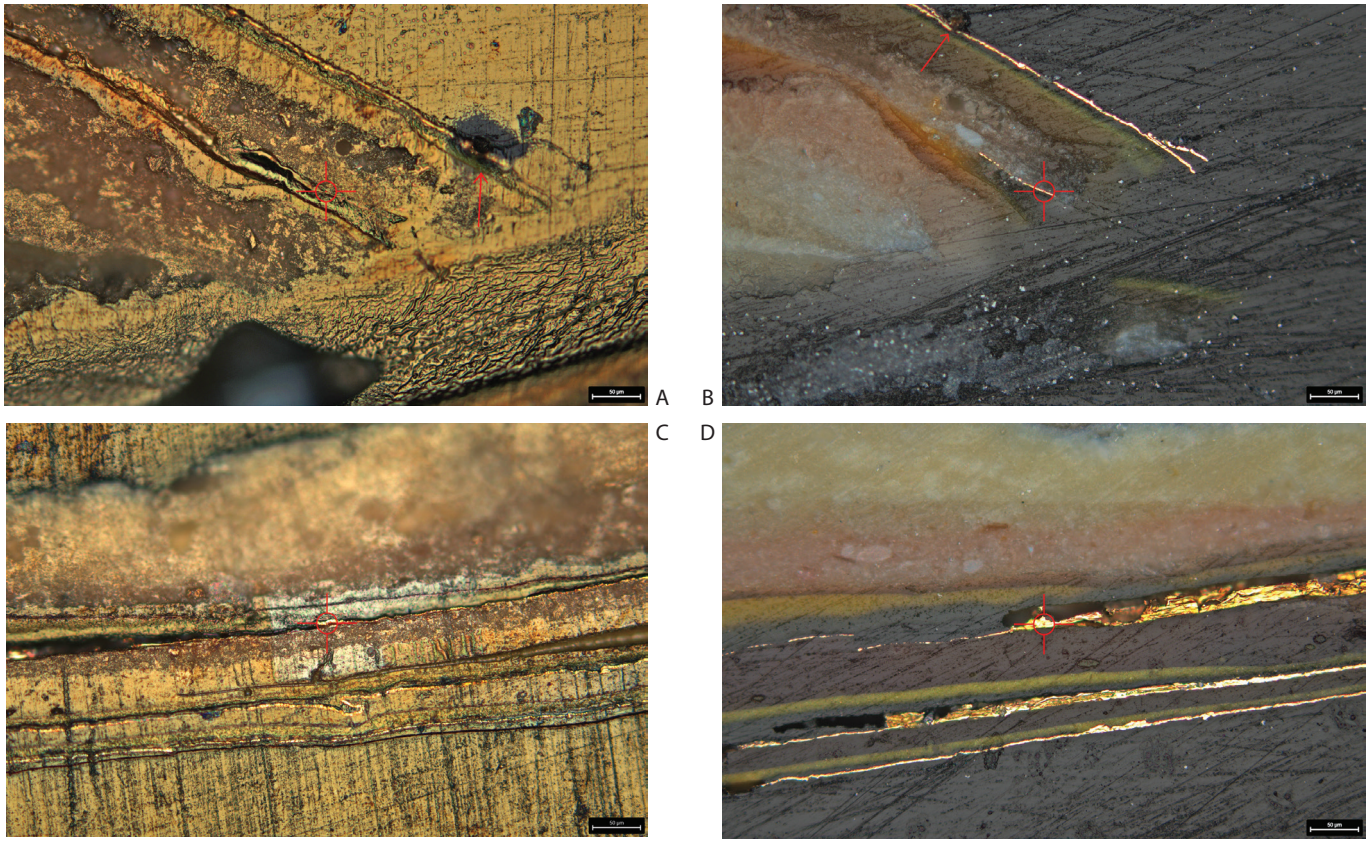
Tab. 2 *Srovnání výsledků prvkové analýzy jednotlivých vrstev vzorků 3a, b a vzorků 4a, b metodami SEM/EDX (pokoveno uhlíkem) a mikro-LIBS. Zastoupení jednotlivých prvků je vyjádřeno pouze orientačně intenzitou nejvýraznějších čar spekter – „+++" silná intenzita, „++" střední intenzita, „+" slabá intenzita, „(+)" intenzita čáry na úrovni šumu, „–" detekce není možná / Comparison of the results of elemental analysis of individual layers of samples 3a, b and samples 4a, b by SEM/EDX (carbon coated) and micro-LIBS. Representation of individual elements is expressed only approximately by the intensity of the most prominent lines of the spectra - "+++" strong intensity, "++" medium intensity, "+" weak intensity, "(+)" line intensity at noise level, "-" no detection possible*

vzorek	vrstva	metoda	Hg	P	Al	Si	S	Cl	Fe	Ca	Co	Mg	Zn	Pb	C	O	Sb	Na	Sr	Ba
olejomalba Pastorální krajina ve stylu Clauda Lorraina – autor neznámý (konec 17. století)																				
3a	1	SEM/EDX			++	++			++	+++		+		+						
nebe		LIBS		–	+		–	–	+	+++				+		–	–	++		
	2	SEM/EDX		+					++					+++	++	+				
		LIBS		–	+		–	–	++	++				+++		–	–	++		
	3	SEM/EDX		+					+					+++	++					
		LIBS		–		+	–	–	+	++				+++	+	–	–	++		
	4	SEM/EDX		+					++					+++	++	+				
	5	SEM/EDX							+					+++		+				
		LIBS		–			–	–	+	+				+++	+	–	–	+		
	6	SEM/EDX							+				+++							
		LIBS		–			–	–	+	+			+++	++	+	–	–	+		
3b	1	SEM/EDX			++	++			++	+++		+		+						
modrá		LIBS		–	+++	+	–	–	+	+++		++		++		–	–	+++		
draperie	2	SEM/EDX		+					++					+++	++	+				
		LIBS		–	+		–	–	+	+				+++		–	–	++		
	3	SEM/EDX			+	+	+	+	+					+++	+			+		
		LIBS		–	++		–	–	+++	++		(+)		+		–	–	+++		
	4	SEM/EDX	+		++	+++		+			+			+++		+		++		
		LIBS		–	++		–	–	+	++				++	+	–	–	+++		
olejomalba Chlapec se dvěma psy – autor Martin Ferdinand Quadal? (1736–1808)																				
4a	1	SEM/EDX							+	+++				+++						
tělo psa		LIBS		–			–	–	+	+++				+++	+	–	–		++	+++
	2	SEM/EDX							+					+++	+					
	3	SEM/EDX	+						+					+++	+					
		LIBS		–			–	–	+	+				+++	+	–	–	+		+
	4	SEM/EDX	++				++							+++	++		++			
		LIBS		–			–	–	(+)	+				+++	+	–	–	+		+
4b	1	SEM/EDX							++	+++				+++						
obloha		LIBS		–	+		–	–		+++				+		–	–	++		
	2	SEM/EDX							+	+++				+++						
		LIBS		–			–	–	+	+++				++		–	–	+++		
	3	SEM/EDX			+				+	+++				+++	+	+				
		LIBS		–			–	–	+	++				+++	+	–	–	++		+
	4	SEM/EDX			+	+			++					+++		+				
		LIBS		–	++		–	–	+	++				+++	+	–	–	+++		

Environmentální mód v elektronové mikroskopii není běžný, běžněji se vzorky musejí pokovovat, respektive naprašovat tenkou vrstvou uhlíku, zlata či mědi. Tloušťka takto naprášené vrstvy se zpravidla pohybuje okolo 10–20 nm. Aby nedocházelo k falešně pozitivním výsledkům, je nejvýhodnější využívat naprašovaní uhlíkem.[8] Touto technikou byly připraveny k SEM/EDX analýze příčné řezy souvrství vzorků 3 a 4 (vzorky maleb). Souhrn identifikovaných prvků v jednotlivých vrstvách vzorků (obr. 3) je sumarizován do tabulky 2. V tabulce 2 jsou pro obě metody kvantifikovány pouze orientačně intenzity spektrálních čar detekovaných prvků.[9] Výsledky z obou metod jsou opět srovnatelné, lehčí prvky jsou však lépe detekovatelné metodou mikro-LIBS. Jednotlivé vrstvy vzorků 3 a 4 jsou tvořeny minerálními pigmenty (olovnatou bělobou, křídou, železitými pigmenty a hlinitokřemičitany, včetně modrého ultramarinu), světle modrá vrstva vzorku 4b dle vysokého obsahu železa pravděpodobně obsahuje i pruskou modř. Metodou SEM/EDX byly navíc identifikovány prvky síra, chlor, fosfor, antimon a kyslík, které sestava Leica DM6 M LIBS nedokáže detekovat. Kyslík není fakticky metodou SEM/EDX detekován, ale dopočítáván do 100 % obsahu všech prvků ve vzorku. V některých vrstvách byla vedle síry identifikována i rtuť, což svědčí o přítomnosti zrn rumělky. V případě mikro-LIBS analýzy nebyla tato místa zacílena. Křemík se podařilo v LIBS spektrech identifikovat jen ve dvou vrstvách u vzorku 3.

Nevýhodou pouhlíkování povrchu příčných řezů vzorku je větší penetrace uhlíku do porézní struktury vzorku a roztírání uhlíku po celém povrchu vzorku během pozdějšího přebrušování, takže povrch vzorků i po přebroušení zůstává lehce ztmavlý.

Další variantou pokovení vzorků pro SEM/EDX analýzu je naprášení zlatem či mědí. U vzorků 5a, b a 6a–e se předpokládalo, že jejich souvrství obsahují zlacení, proto byly jejich příčné řezy před analýzou SEM/EDX pokoveny mědí.[2] Obr. 4 znázorňuje ukázku souvrství „pozlacených" štuků v interiéru Španělského sálu (vzorek 5a, b) po SEM/EDX analýze, tedy s poměděným povrchem, a po jeho přebroušení. V tomto případě byly analyzovány pouze metalické vrstvy, a to nejprve metodou SEM/EDX a poté mikro-LIBS na poměděném, i přebroušeném povrchu. Ve všech případech se nejedná o pravé zlacení, ale o tzv. metal – slitinu mědi a zinku. Výsledky jednotlivých analýz jsou uvedeny v tabulce 3. Metoda mikro-LIBS opět zvýhodnila identifikaci lehčích prvků, v semikvantitativním odhadu obsahu mědi a zinku jsou obě metody shodné.[10] V případě spodní metalické vrstvy vzorku 5a metoda mikro-LIBS (po přebroušení) identifikovala pouze prvky vápník, sodík, hliník a titan, které pravděpodobně pochází ze sousedních vrstev a byly z analyzované plochy ablatovány společně s příliš tenkou metalickou vrstvou. Mohlo by se tak jednat o křídu, hlinitokřemičitany a titanovou bělobu. V případě mikro-LIBS analýzy vzorků s poměděným povrchem byla současně s měřeným místem vzorku z povrchu ablatována i vrstva mědi, a to z plochy více než trojnásobné velikosti měřeného bodu, ale do minimální hloubky oproti měřenému místu. Prakticky tak byla ablatována vrstva pomědění (viz obr. 4 – vzorek 5a – po analýze SEM/EDX, označeno šipkou). Metodu mikro-LIBS lze tak využít i pro lokální čištění zaprášeného či patinou pokrytého povrchu předmětů.[11]



Obr. 4 *Mikroskopické snímky příčných řezů vzorků 5a, b s poměděným a přebroušeným povrchem. Červenými šipkami jsou označena místa s odprášenou částí vzorku po měření metodou mikro-LIBS a pro srovnání jsou znázorněny i terčíky s původní velikostí měřeného bodu / Microscopic images of cross-sections of the samples 5a, b with copper-coated and grinded surface. The places of ablated parts of the samples after micro-LIBS measurement are indicated with red arrows. Targets with the original size of the measured spot are also shown for comparison*

Tab. 3 *Srovnání výsledků prvkové analýzy metalických vrstev vzorků 5a, b metodami SEM/EDX (pokoveno mědí) a mikro-LIBS před i po přebroušení. Zastoupení jednotlivých prvků je vyjádřeno pouze orientačně intenzitou nejvýraznějších čar spekter – „+++" silná intenzita, „++" střední intenzita, „+" slabá intenzita, „–" detekce není možná / Comparison of the results of elemental analysis of metallic layers of samples 5a, b by SEM/EDX (copper coated) and micro-LIBS before and after grinding. The representation of individual elements is expressed only approximately by the intensity of the most prominent lines of the spectra - "+++" strong intensity, "++" medium intensity, "+" weak intensity, "-" no detection possible*

vzorek	vrstva	metoda	Fe	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cd	Na	Zn	Cu	Ti	C	O
5a	metalická 1	SEM/EDX										+	+++		+	+
		LIBS (Cu)				–	–		++		++	+	+++		+	–
		LIBS přebr.		++		–	–		++		++			+++		–
	metalická 2	SEM/EDX		+	+	+	+	+	+			++	+++	+	+++	+++
		LIBS (Cu)				–	–		+			++	+++		+	–
		LIBSpřebr.				–	–		++		++	++	+++		+	–
5b	metalická 1	SEM/EDX		+	+	+			+			++	+++	+	++	++
		LIBS (Cu)			+	–	–		+		++	++	+++		+	–
		LIBS přebr.			+	–	–		+		++	++	+++			–
	metalická 2	SEM/EDX										++	+++		+	+
		LIBS (Cu)				–	–		+			++	+++		+	–
		LIBS přebr.				–	–		+			++	+++		+	–
	metalická 3	SEM/EDX			+	+				+		++	+++		++	++
		LIBS (Cu)	+		+	–	–		+++		++	+	+++		++	–
		LIBS přebr.				–	–					++	+++		+	–

Metalické vrstvy souvrství polychromie dřevořezby (Madona z Opatova, vzorky 6a–e) skutečně obsahují pravé zlacení, oběma metodami bylo identifikováno zlato s příměsí stříbra. Jen ve vzorku 6c ze zelené podšívky pláště Madony bylo identifikováno pouze stříbro. Výsledky jednotlivých analýz jsou shrnuty do tabulky 4. Analýza metodou mikro-LIBS byla provedena po přebroušení poměděného povrchu. Vrstvy zlacení byly velmi tenké, v příslušných LIBS spektrech se proto projevily i prvky ze sousedních vrstev. Příčné řezy jednotlivých vzorků 6a–e společně s přílušným LIBS spektrem metalické vrstvy jsou zobrazeny na obr. 5.

V LIBS spektrech jsou vyjma zlata a stříbra hojně zastoupeny prvky – baryum (pravděpodobně barytová běloba), vápník (křída), hliník (hlinky), sodík (u vzorku 6a – v kombinaci s hliníkem, se pravděpodobně jedná o ultramarin), olovo (pravděpodobně olovnatá běloba) a železo (pravděpodobně červené železité okry). Metoda SEM/EDX navíc detekovala velké množství organických látek (zastoupení uhlíku s kyslíkem dosahuje přibližně 30 % hmotnosti, pravděpodobně organická pojiva či zalévací pryskyřice). V orientační kvantifikaci zastoupení zlata a stříbra v metalických vrstvách vzorků 6a–e se obě metody shodují.

Tab. 4 *Srovnání výsledků prvkové analýzy metalických vrstev vzorků 6a–e metodami SEM/EDX (pokoveno mědí) a mikro-LIBS po přebroušení. Zastoupení jednotlivých prvků je vyjádřeno v hmotnostních procentech (metoda SEM/EDX) či orientačně intenzitou nejvýraznějších čar spekter (LIBS) – „+++" silná intenzita, „++" střední intenzita, „+" slabá intenzita, „-" detekce není možná / Comparison of the results of elemental analysis of metallic layers of samples 6a-e by SEM/EDX (copper coated) and micro-LIBS after grinding. Representation of individual elements is expressed as weight percent (SEM/EDX method) or, approximately, by the intensity of the most prominent lines of the spectra (LIBS) – "+++" strong intensity, "++" medium intensity, "+" weak intensity, "-" no detection possible*

vzorek	metoda	Ag	Au	Al	Si	S	Cl	Fe	Ca	N	K	Zn	Cu	Pb	C	O	Ba	Na	Sr	Cr
6a	SEM/EDX (%)	3,1	60,5	0,9	0,9			1,4	1,2						18,7	13,3				
	LIBS 1	+	+++	+		-	-			-				++		-	+++	+++		
	LIBS 2	+	++	+		-	-		+++	-						-		+		
6b	SEM/EDX (%)	4,4	67,9	0,6	0,7			0,8	0,6						15,2	9,8				
	LIBS	+	++	+		-	-	+	+++	-			+	++		-		+		
6c	SEM/EDX 1 (%)	69,3		0,8	1,0	0,6	0,4	0,9	0,6	3,9		0,4			7,1	15,1				
	SEM/EDX 2 (%)	62,4		0,1	0,2	0,4			1,5	4,2					11,5	19,8				
	LIBS 1	+++		+		-	-		++	-						-				
	LIBS 2	+++		++		-	-	+	++	-		+		++		-	+++		+	+
6d	SEM/EDX (%)	3,3	53,8	1,4	1,6			2,0	6,5	1,5	0,2				15,1	14,5				
	LIBS	+	++	+		-	-		++	-				+++		-				
6e	SEM/EDX (%)	3,7	71,3	0,7	0,9			1,6	0,5						9,7	11,7				
	LIBS 1	++	+++			-	-	+	++	-					++	-		++		+
	LIBS 2					-	-		+++	-				++	+++	-		+++		++

Poslední metodou přípravy nekovových vzorků pro SEM/EDX analýzu je polepení povrchu vzorku vodivostní páskou. Tato technika byla použita pro SEM/EDX analýzu metalické vrstvy souvrství povrchové úpravy petrolejové lampy ze sbírek NTM (vzorek 7). Metalická vrstva je tvořena mědí, kterou identifikovaly obě metody (SEM/EDX i mikro-LIBS) s obdobnou přesností.

Při analýze zlacení, stříbření, falešného zlacení (použití slitin mědi) či obecné identifikaci kovů, slitin a metalických vrstev je metoda mikro-LIBS srovnatelná s metodou SEM/EDX, navíc je mnohem rychlejší, levnější, nevyžaduje žádnou úpravu vzorku a v kombinaci s optickým mikroskopem umožňuje snazší orientaci ve vzorku pro hledání vhodných míst měření.

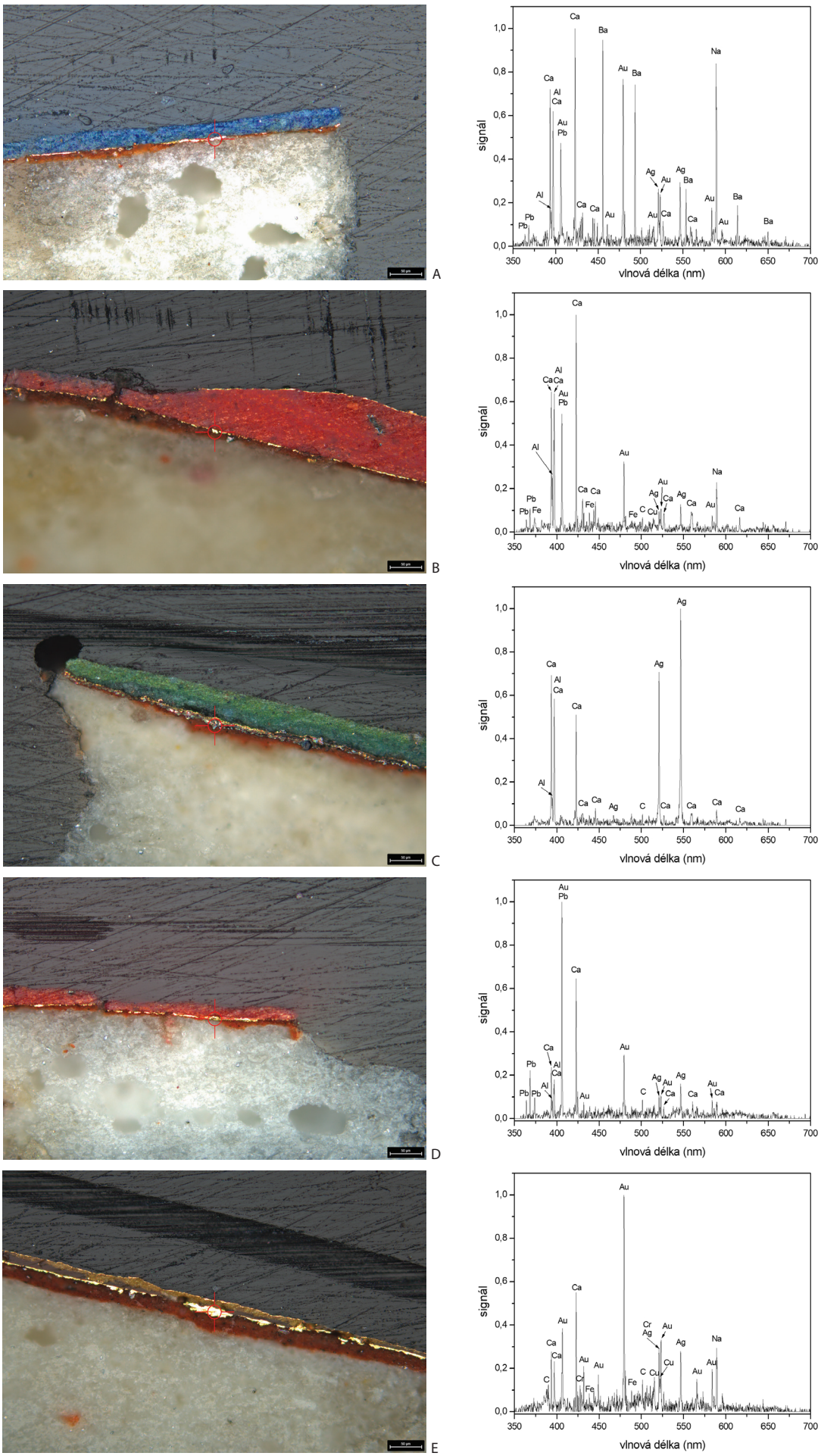
Rentgenofluorescenční analýza (XRF)

Tato metoda využívá k excitaci atomů, respektive k excitaci elektonů z nízkých hladin elektronového obalu atomů, rentgenova záření. Excitovaný elektron se po chvíli vrací zpět na původní energetickou hladinu, přičemž se uvolní záření o konkrétní energii (energetický rozdíl těchto dvou hladin), charakteristické pro daný prvek. Výsledkem je tedy opět čárové XRF spektrum, které přináší informaci o prvkovém složení měřeného vzorku (kvalitativní měření) současně s jeho hmotnostním procentem zastoupení ve vzorku (kvantitativní měření). Metoda XRF má oproti metodě SEM/EDX výhodu v tom, že pracuje za atmosférického tlaku a nevyžaduje úpravu vzorku. V současné době jsou i velmi rozšířené její mobilní ruční varianty, jejichž přesnost, možnost fokusace i cena se může zásadně lišit.

Srovnání metod mikro-LIBS a XRF bylo dokumentováno na dvou vzorcích kovových layerů (vzorky 8a, b). Kovové layery byly analyzovány oběma metodami bez úpravy vzorku pouze povrchově. Obě metody potvrdily s obdobnou přesností přítomnost stříbra v obou vzorcích. Ve vzorku 8a – zlatavý layer – bylo navíc identifikováno zlato. Jelikož se jednalo o povrchové měření, není jisté, zdali se jedná o slitinu stříbra a zlata s převahou stříbra, či zda se jedná o pozlacené stříbro. Metoda mikro-LIBS detekovala navíc lehčí prvky – vápník, sodík a uhlík, pravděpodobně se jedná o znečištění povrchu layerů. XRF spektrum obsahuje navíc rhodium a palladium, které pocházejí z konstrukce XRF spektrometru (spektrometr obsahuje rhodiovou výbojku a palladiový detektor). Metoda XRF navíc identifikovala malé množství železa, mědi, titanu a lokálně i zinku a olova. Pravděpodobně se jedná o zbytky tkaniny, respektive jejích povrchových úprav. Tabulka 5 shrnuje výsledky analýz z obou metod. Metoda mikro-LIBS je srovnatelná s metodou XRF.

Tab. 5 *Srovnání výsledků prvkové analýzy kovových layerů (vzorků 8a, b) metodami XRF a mikro-LIBS. Zastoupení jednotlivých prvků je vyjádřeno pouze orientačně intenzitou nejvýraznějších čar spekter – „+++" silná intenzita, „++" střední intenzita, „+" slabá intenzita, „(+)" intenzita čar odpovídá šumu / Comparison of the results of elemental analysis of metal laminas (samples 8a, b) by XRF and micro-LIBS. Representation of individual elements is expressed only approximately by the intensity of the most prominent lines of the spectra - "+++" strong intensity, "++" medium intensity, "+" weak intensity, "(+)" line intensity corresponds to noise level*

vzorek	upřesnění	metoda	Ag	Au	Rh	Pd	Pb	Fe	Ca	Na	Zn	Cu	Ti	C
8a	menší kus	XRF	+++	++	(+)	(+)		+				+	+	
zlatavý		LIBS 1	+++	+					+	+				+
layer		LIBS 2	+++						+	+				+
	větší kus	XRF	+++	++	(+)	(+)		+				+	+	
		LIBS 1	+++	+					+	+				+
		LIBS 2	+++						+	+				+
8b	menší kus	XRF	+++		(+)	(+)		+			+	+	+	
stříbrný		LIBS 1	+++						+	+				+
layer		LIBS 2	+++						+	+				+
	větší kus	XRF	+++		(+)	(+)	+	+			+	+	+	
		LIBS	+++						(+)					



Obr. 5 *Mikroskopické snímky příčných řezů vzorků 6a–e s příslušnými LIBS spektry metalických vrstev získaných z měřených bodů, označených terčíkem / Microscopic images of cross-sections of the samples 6a–e with corresponding LIBS spectra of the metallic layers obtained from the measured spots, indicated with a target*

ZÁVĚR

Metoda mikro-LIBS v sestavě Leica DM6 M LIBS umožňuje analýzu kovů, slitin, kovových povlaků a anorganických pigmentů ve vzorcích, měřených jak plošně (z rubu, či líce), tak i ve vzorcích ve formě příčných řezů během několika vteřin za atmosférického tlaku. Ze srovnání metody mikro-LIBS s metodami SEM/EDX a XRF vyplynula řada výhod, kompenzovaná několika nevýhodami.

Výhody metody mikro-LIBS:

- Ve srovnání s metodou SEM/EDX lze získat stejnou a obdobně přesnou informaci o prvkovém složení vzorku (jedná-li se o identifikaci kovů), ale rychleji, bez úpravy vzorku a za atmosférického tlaku.
- Zařízení SEM/EDX je cca 2x dražší než Leica DM6 M LIBS, vyžaduje pracoviště se speciálními nároky i relativně vysoké provozní náklady.
- Pro řadu prvků přesnost LIBS analýzy sice nedosahuje přesnosti EDX (energiově disperzního) detektoru v elektronovém mikroskopu, ale odpovídá přesnosti XRF, a v případě těžkých prvků odpovídá i přesnosti EDX detektoru.
- Analýza LIBS trvá několik vteřin, analýza SEM/EDX včetně přípravy vzorku cca 2 hodiny.
- Oproti SEM/EDX a XRF lze metodou LIBS snáze identifikovat velmi lehké prvky.
- Výběr analyzovaného místa u metody mikro-LIBS je umožněn s plnou optickou informací (i o barvě materiálu), oproti SEM/EDX analýze, ve které je povrch vzorku zobrazován pouze v odstínech šedi.

Nevýhody metody mikro-LIBS:

- Metoda je mikrodestruktivní, neboť laserový pulz do vzorku vypálí stopu. Tato stopa je však minimální (průměr i hloubka odpovídá řádově jednotkám či desítkám µm) a je srovnatelná s následky použití jiných analytických technik. Vzorek napařený uhlíkem nebo zlatem pro elementární analýzu v SEM/EDX je pro další eventuální použití nutno očistit a jemně přebrousit. Obdobnou stopu do vzorku může vypálit také laser při aplikaci Ramanovy mikrospektrometrie. V případě mikro-LIBS analýzy se nejedná o poškození díla, ale vzorku, který již byl odebrán.
- CCD detektor LIBS modulu v sestavě Leica DM6 M LIBS analyzuje spektrální rozsah pouze v rozmezí 360–700 nm, a proto tato sestava neumožňuje identifikaci prvků, emitujících záření o vlnové délce mimo tento rozsah. Instrumentace Leica DM6 LIBS tak neumožňuje identifikaci arsenu, síry ani antimonu. Detekce křemíku je problematická – je možná až od koncentrace řádově desítek procent.
- Pro správnou a úplnou identifikaci kovových slitin a keramických materiálů, které jsou velmi heterogenní, je potřeba vetšího počtu mikro-LIBS měření v různých místech povrchu (měřená plocha má průměr 15 µm).
- Metoda LIBS je pouze kvalitativní, software k sestavě Leica DM6 M LIBS neumožňuje kvantitativní analýzu.

PODĚKOVÁNÍ

Autorky článku děkují RNDr. Lubomíru Kopeckému (FSV ČVUT v Praze), Mgr. Liborovi Turkovi (SVÚOM s.r.o.) a Ing. Lence Zamrazilové (AVU Praha) za provedení či zajištění analýz metodou SEM/EDX. Ing. Lence Zamrazilové autorky dále děkují za poskytnutí snímků příčných řezů vzorků 3a, b; 4a, b a za provedené analýzy kovových layerů metodou XRF. Článek vznikl za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národní technické muzeum (DKRVO, MK000023299).

POZNÁMKY

[1] Pro měření v elektronovém mikroskopu musejí být vzorky zpravidla opatřeny vodivou vrstvou (nejčastěji bývají napařeny tenkou vrstvičkou uhlíku, mědi či zlata nebo polepeny vodivostní páskou.) Pouze v případě environmentálního elektronového mikroskopu není potřeba vzorky nijak upravovat.

[2] Ve vzorcích mělo být potvrzeno, či vyvráceno zlacení. Laboratoř SVÚOM, kde SEM-EDX analýza probíhala, byla vybavena pouze pro naprašování mědí či zlatem. Proto byla k pokovení vzorků použita měď.

[3] Databáze Národního institutu standardů a technologie (National Institute of Standards and Technology, NIST) – laboratoře měřicích standardů při ministerstvu obchodu USA.

[4] Mohou být analyzovány také kapky kapalin na příslušné podložce o známém složení.

[5] Toto omezení se týká pouze konkrétní instrumentace v NTM, nikoli metody LIBS obecně.

[6] LIBS spektra byla normalizována. Intenzita nejvýraznější spektrální čáry specifické pro daný prvek v LIBS spektru byla označena počty plusových znamének. „+++“ silná intenzita, „++“ střední intenzita, „+“ slabá intenzita.

[7] Výsledkem je tabulka přítomných prvků ve vzorku společně s jejich hmotnostním zastoupením v procentech.

[8] Není to ale nezbytně nutné, vyhodnocovací softwary k SEM/EDX obsahují korekce koncentrace prvků, kterými jsou vzorky naprašovány.

[9] Procentuální zastoupení identifikovaných prvků metodou SEM/EDX nebylo k dispozici.

[10] Kvantifikace obsahu mědi ve vzorku byla v případě metody SEM/EDX automaticky korelována (od zjištěného procentuálního zastoupení mědi ve vzorku bylo odečteno pomědění povrchu vzorku).

[11] Dle možností velikosti vzorkového prostoru – tedy ideálně ploché předměty o maximální velikosti 10 x 10 x 6 cm (š/h/v).

LITERATURA

- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE AMCTB No. 91. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in cultural heritage. Analytical Methods, 2019, vol. 11, no. 45, s. 5833–5836
- ANGLOS, D. Laser-induced breakdown spectroscopy in heritage science. Physical Sciences Reviews, 2019, vol. 4, no. 7
- ARAFAT, A. – NA'ES, M. – KANTARELOU, V. – HADDAD, N. – GIAKOUMAKI, A. – ARGYROPOULOS, V. – ANGLOS, D. – KARYDAS, A. Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan. Journal of Cultural Heritage, 2013, vol. 14, no. 3, s. 261–269
- BERTOLINI, A. – CARELLI, G. – FRANCESCONI, F. – FRANCESCONI, M. – MARCHESINI, L. – MARSILI, P. – SORRENTINO, F. – CRISTOFORETTI, G. – LEGNAIOLI, S. – PALLESCHI, V. – PARDINI, L. – SALVETTI, A. Modì: a new mobile instrument for in situ double-pulse LIBS analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, vol. 385, no. 2, s. 240–247
- BOTTO, A. – CAMPANELLA, B. – LEGNAIOLI, S. – LEZZERINI, M. – LORENZETTI, G. – PAGNOTTA, S. – POGGIALINI, F. – PALLESCHI, V. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, vol. 34, no. 1, s. 81–103
- BRAI, M. – GENNARO, G. – SCHILLACI, T. – TRANCHINA, L. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy applied to natural and artificial materials from cultural heritages – A comparison with micro-X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta Part B, 2009, vol. 64, no. 10, s. 1119–1127

- CAMPANELLA, B. – GRIFONI, E. – HIDALGO, M. – LEGNAIOLI, S. – LORENZETTI, G. – PAGNOTTA, S. – POFFIALINI, F. – RIPOLI, L. – PALLESCHI, V. Multi-technique characterization of madder lakes: A comparison between non- and micro-destructive methods. Journal of Cultural Heritage, 2018, vol. 33, s. 208–212
- CASTILLEJO, M. – MARTÍN, M. – OUJJA, M. – REBOLLAR, E. – DOMINGO, C. – GARCÍA-RAMOS, J. V. – SÁNCHEZ-CORTÉS, S. Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood. Journal of Cultural Heritage, 2003, vol. 4, no. 3, s. 243–249
- CASTILLEJO, M. – MARTÍN, M. – OUJJA, M. – SANTAMARÍA, J. – SILVA, D. – TORRES, R. – MANOUSAKI, A. – ZAFIROPULOS, V. – VAN DEN BRINK, O. F. – HEEREN, R. M. A. – TEULE, R. – SILVA, A. Evaluation of the chemical and physical changes induced by KrF laser irradiation of tempera paints. Journal of Cultural Heritage, 2003, vol. 4, Supp. 1, s. 257S–263S
- CAVALCANTI, G. H. – TEIXEIRA, D. V. – LEGNAIOLI, S. – LORENZETTI, G. – PARDINI, L. – PALLESCHI, V. One-point calibration for calibration--free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. Spectrochimica Acta Part B, 2013, vol. 87, s. 51–56
- GOLOVLEV, V. V. – GRESALFI, M. J. – MILLER, J. C. – ANGLOS, D. – MELESANAKI, K. – ZAFIROPULOS, V. – ROMER, G. – MESSIER, P. Laser characterization and cleaning of 19th century daguerreotypes II. Journal of Cultural Heritage, 2003, vol. 4, Supp., s. 134S–139S
- GRONLUND, R. – LUNDQVIST, M. – SVANBERG, S. Remote imaging laser-induced breakdown spectroscopy and remote cultural heritage ablative cleaning. Optics Letters, 2005, vol. 30, no. 21, s. 2882–2884
- GUIRADO, S. – FORTES, F. J. – LASERNA, J. J. Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system. Talanta, 2015, vol. 137, s. 182–188
- KASZEWSKA, E. A. – SYLWESTRZAK, M. – MARCZAK, J. – SKRZECZANOWSKI, W. – IWANICKA, M. – SZMIT-NAUD, E. – ANGLOS, D. – TARGOWSKI, P. Depth-Resolved Multilayer Pigment Identification in Paintings: Combined Use of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Optical Coherence Tomography (OCT). Applied Spectroscopy, 2013, vol. 67, no. 8, s. 960–972
- KLEIN, S. – HILDENHAGEN, J. – DICKMANN, K. – STRATOUDAKI, T. – ZAFIROPULOS, V. LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass. Journal of Cultural Heritage, 2000, vol. 1, Supp. 1, s. S287–S292
- LAZIC, V. – VADRUCCI, M. – FANTONI, R. – CHIARI, M. – MAZZINGHI, A. – GORGHINIAN, A. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for cultural heritage: A comparison with X-ray Fluorescence and Particle Induced X-ray Emission techniques. Spectrochimica Acta Part B, 2018, vol. 149, s. 1–14
- MENDES, N. F. C. – OSTICIOLI, I. – STRIOVA, J. – SANSONETTI, A. – BECUCCI, M. – CASTELLUCCI, E. Versatile pulsed laser setup for depth profiling analysis of multilayered samples in the field of cultural heritage. Journal of Molecular Structure, 2009, vol. 924–926, s. 420–426
- PESSANHA, S. – MANSO, M. – CARVALHO, M. L. Application of spectroscopic techniques to the study of illuminated manuscripts: A survey. Spectrochimica Acta Part B, 2012, vol. 71–72, s. 54–61
- RAKOVSKÝ, J. – ČERMÁK, P. – MUSSET, O. – VEIS, P. A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. Spectrochimica Acta Part B, 2014, vol. 101, s. 269–287
- RANERI, S. – PAGNOTTA, S. – LEZZERINI, M. – LEGNAIOLI, S. – PALLESCHI, V. – COLUMBU, S. – NERI, N. F. – MAZZOLENI, P. Examining the reactivity of volcanic ash in ancient mortars by using a micro--chemical approach. Mediterranean Archaeology and Archaeometry, 2018, vol. 18, no. 5, s. 147–157
- SALLE, B. – MAUCHIEN, P. – MAURICE, S. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. Spectrochimica Acta Part B, 2007, vol. 62, no. 8, s. 739–768
- SENESI, G. S. – HARMON, R. S. – HARK, R. R. Field-portable and handheld laser-induced breakdown spectroscopy: Historical review, current status and future prospects. Spectrochimica Acta Part B, 2021, vol. 175, 106013
- SIMILEANU, M. LIBS quantitative analyses of bronze objects for cultural heritage applications. Romanian Reports in Physics, 2016, vol. 68, no. 1, s. 203–209
- SINGH, P. – MAL, E. – KHAR, A. – SHARMA, S. A study of archaeological pottery of Northeast India using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Journal of Cultural Heritage, 2018, vol. 33, s. 71–82
- STAICU, A. – APOSTOL, I. – PASCU, A. – URZICA, I. – PASCU, M. L. – DAMIAN, V. Minimal invasive control of paintings cleaning by LIBS. Optics and Laser Technology, 2016, vol. 77, s. 187–192
- SYVILAY, D. – DETALLE, V. – WILKIE-CHANCELLIER, N. – TEXIER, A. – MARTINEZ, L. – SERFATY, S. Novel approach of signal normalization for depth profile of cultural heritage materials. Spectrochimica Acta Part B, 2017, vol. 127, s. 28–33
- SYVILAY, D. – BAI, X. S. – WILKIE-CHANCELLIER, N. – TEXIER, A. – MARTINEZ, L. – SERFATY, S. – DETALLE, V. Laser-induced emission, fluorescence and Raman hybrid setup: A versatile instrument to analyze materials from clutural heritage. Spectrochimica Acta part B, 2018, vol. 140, s. 44–53
- YIN, Y. – SUN, D. – YU, Z. – SU, M. – SHAN, Z. – SU, B. – DONG, C. Influence of particle size distribution of pigments on depth profiling of murals using laser-induced breakdown spectroscopy. Journal of Cultural Heritage, 2021, vol. 47, s. 109–116
- ZHANG, T.-T. – WAN, X. – SHU, R. – LIU, P.-X. The Progress in Remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, vol. 35, no. 7, s. 2007–2011
- ZHAO, C. – ZHANG, Y. – WANG C.-C. – HOU, M. – LI, A. Recent progress in instrumental techniques for architectural heritage materials. Heritage Science, 2019, vol. 7, no. 1, 36
- ZHENG, L.-P. – WANG, L.-Q. – ZHAO, X. Research Progress of Microspectral Analysis Technologies in Protecting Pigments of Cultural Relics. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, vol. 41, no. 8, s. 2357–2363