FORUM 2025 / roč. XV / č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2025 / Vol. XV / 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. Mgr. art. Jakub Ďoubal, Ph.D.
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
Ing. Radka Šefců, Ph.D.
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, 2025
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

DOI 10.61574/FKR.2025.2.029

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ
METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

MOŽNOSTI ANALÝZY ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZŮ Z BRONZOVÝCH SLITIN METODOU MIKRO LIBS

Lucie Poláková · Ivana Kopecká

Národní technické muzeum Praha

Ing. Ivana Kopecká – po skončení studia na VŠCHT absolvovala ještě několik postgraduálních kurzů. Celou svou profesní kariéru se věnuje chemii restaurování památek. V současné době se v Národním technickém muzeu v Praze zabývá především identifikací přírodních barviv moderních materiálů metodami molekulové spektrální analýzy a preventivní konzervací.

Ing. Lucie Poláková – po skončení studia na VŠCHT pracovala několik let v Národním archivu v Oddělení péče o fyzický stav archiválií. V současné době se v Národním technickém muzeu v Praze zabývá především identifikací pigmentů a kovových materiálů elementární analýzou metodou laserové ablace (LIBS). (Lucie.Polakova@ntm.cz)

Předmětem studie jsou možnosti a limity kvalitativní elementární analýzy LIBS. Byla použita instrumentace – mikroskop Leica DM6 M spojený s modulem LIBS s jedním dusíkovým laserem o vlnové délce 337,1 nm pro analýzu archeologických nálezů z bronzových slitin. Citlivost byla ověřena na souboru modelových bronzových slitin o známém složení a dále na souboru 48 reálných vzorků – přibližně datovaných archeologických nálezů z Prahy a jejího okolí. Přibližně u 30% analyzovaných vzorků bylo možné porovnat výsledky analýz LIBS a XRF.
Klíčová slova: LIBS, XRF, analýza bronzových slitin, archeologické nálezy

EVALUATING THE POTENTIAL OF MICRO-LIBS FOR THE ANALYSIS OF BRONZE-ALLOY ARCHAEOLOGICAL FINDS

The possibilities and limitations of qualitative LIBS elemental analysis were investigated using a Leica DM6 M microscope coupled to a LIBS module with a single 337.1 nm nitrogen laser for the analysis of archaeological bronze alloy finds. The sensitivity was verified on a set of model bronze alloys of known composition and on a set of 48 real samples — approximately dated archaeological finds from Prague and its surroundings. For about 30 % of the samples analysed, it was possible to compare the results of the LIBS and XRF analyses.
Keywords: LIBS, XRF, analysis of bronze alloys, archaeological finds

V tomto příspěvku, který volně navazuje na článek Využití mikroskopu s analyzátorem LIBS pro průzkumy historických materiálů [Svobodová – Kopecká, 2022], jsme se pokusily studovat možnosti a limity použití instrumentace LIBS ve spojení s mikroskopem při studiu archeologických bronzových slitin.

Princip elementární analýzy LIBS (*laser induced breakdown spectroscopy*, v české terminologii spektroskopie laserem buzeného plazmatu) je takový, že vysoká energie laserového pulsu způsobí v místě analýzy ablaci analyzovaného materiálu s následnou generací plazmatu, resp. mikroplazmatu. To tvoří excitované částice (atomy, molekuly, ionty) vzorku. Mikroplazma se po skončení pulzu ochlazuje, excitované částice se vracejí na původní energetickou hladinu a přitom vyzařují elektromagnetické záření, charakteristické pro konkrétní prvky (obvykle v rozsahu 200–900 nm) [Anglos, 2019]. Toto záření je spektrometricky detekováno a vyhodnoceno.

Jedná se o analýzu mikrodestruktivní, která měla v přenosné verzi v oblasti restaurování památek a uměleckých děl uplatnění již v 90. letech minulého století při kontrole míry laserového čištění krust ze silikátových povrchů. Většinou se nepoužívá pro analýzu uměleckých artefaktů in situ, ale ve spojení s mikroskopem může být s úspěchem využita pro analýzu již odebraných vzorků, např. pro analýzu vrstev pokovení nebo pro potvrzení přítomnosti konkrétního kovu v pigmentu barevné vrstvy na nábrusech souvrství v příčném řezu. Nabízí se také využití této metody při studiu archeologických kovových artefaktů, o čemž svědčí i řada vědeckých publikací.

Různé instrumentace LIBS používají budicí lasery o rozdílných vlnových délkách, tedy lasery s různou energií, které jsou schopné odpařit do mikroplazmatu rozdílné množství vzorku. I proto mají různé instrumentace LIBS pro některé prvky rozdílnou citlivost a použití metody je převážně kvalitativní. Disproporce mezi stechiometrií prvků a spektrálními intenzitami se také přičítá selektivnímu odpařování složek během fáze ohřev–tavení–odpařování a prostorové nehomogenitě plazmatu.

Pershin ve své studii navrhl matematickou korekci emisních spekter, která zajišťuje poměrně dobrou shodu mezi relativními intenzitami analytických čar LIBS (Cu I 510,55 nm; Zn I 472,22 nm; Sn I 286,35 nm; Pb I 405,81 nm) a stechiometrií slitiny pro pět vzorků čtyřsložkového bronzu měřených v různých režimech excitace plazmatu a detekce signálu [Pershin et al., 2006]. Řada prací se zabývá studiem této analytické metody v souvislosti s průzkumem historických slitin a zároveň zkoumá její možnosti kalibrace pro kvantitativní analýzu

[Abbass, et al., 2016; Gaspard et al., 2007; Cristoforetti et al., 2006; Albergina et al., 2011]. Většinou se však jedná o kvantifikaci jen jednoho, maximálně dvou prvků ve směsi nebo ve slitině [Simileanu, 2016], pro který byla předem vytvořena kalibrační křivka. Řada prací se zabývá analýzou historických bronzů, respektive možnostmi kvantifikace analytické metody LIBS a její přesností a citlivostí vůči všem předpokládaným složkám bronzové slitiny. [Albergina et al., 2011] identifikovali soubor spolehlivých parametrů LIBS pro kvantitativní analýzu mědi, cínu a zinku, ale nikoli minoritní složky, jako je olovo.
Zatímco většina citovaných prací usilovala o korelaci výsledků analýz s výsledky měření XRF různými variacemi instrumentace LIBS, s rozvojem možností výpočetní techniky se v poslední době vyvíjí jiný přístup – „CF-LIBS" (*calibration free LIBS*), založený pouze na matematické modelaci základních parametrů plazmatu, jako je teplota a hustota elektronů na základě předpokladu lokální termodynamické rovnováhy. Herman bezkalibrační LIBS analýze předpovídá zářnou budoucnost s tím, jak se budou dále zdokonalovat technické možnosti matematického modelování [Hermann et al., 2023].
Výše citované studie pracují s experimentálními instrumentacemi, které umožňují měnit energii budicího laseru nebo počet budicích pulsů a/nebo různá prostorová uspořádání měření, neboť pracují s optickými vlákny. Jedná se většinou o hledání optimálních podmínek analýzy jednoho artefaktu z hlediska citlivosti a reprodukovatelnosti.
Instrumentaci v laboratoři NTM tvoří mikroskop Leica DM6 M spojený s modulem LIBS s jedním dusíkovým laserem o vlnové délce 337,1 nm. Puls (jeden) má energii až 120 µJ a je fokusován do místa o průměru 15 µm. U kovových materiálů průměr plochy ablace materiálu z povrchu vzorku 15 µm skutečně nepřesáhne. LIBS analýza je zde spojena s velmi kvalitní optickou mikroskopií. Výhodou je možnost výběru místa elementární analýzy na základě detailního optického posouzení v mikroměřítku. Nevýhodou je fakt, že analyzovaný artefakt se musí vejít do vzorkového prostoru mikroskopu se stacionárně umístěným a přesně směrovaným laserem.
Cílem této práce bylo ověřit reálné možnosti této metody, konkrétně naší instrumentace při studiu archeologických kovových artefaktů. Byly analyzovány dva soubory reálných vzorků archeologických artefaktů z bronzových slitin, nalezené při archeologických průzkumech v Praze (ze sbírek Muzea hl. města Prahy) a v okolí Prahy (ze sbírek Středočeského muzea v Roztokách), které jsou přibližně datovány. Dále byly analyzovány relativně moderní vzorky z různých restaurovaných sochařských děl, pocházející převážně z minulého století, jejichž datace je známá.
Hledali jsme odpovědi na několik zásadních otázek:

JAKOU JEŠTĚ KONCENTRACI KOVŮ – SLOŽEK BRONZOVÉ SLITINY – JE MOŽNÉ TOUTO INSTRUMENTACÍ LIBS BEZPEČNĚ IDENTIFIKOVAT?

Citlivost naší instrumentace jsme ověřovali v první řadě analýzou modelových bronzových slitin o známém složení. V tabulce 1 jsou uvedeny výsledky analýzy SEM/EDS (SVÚOM s.r.o.) a LIBS modelových slitin historických bronzů. Měď, tvořící ve všech případech minimálně 85 % slitiny, byla LIBS identifikována vždy. Cín byl LIBS ve slitině identifikován v podílu 5 %, ale už ne v podílu 4 % a méně. Olovo nebylo (s jednou výjimkou) možné identifikovat v podílu menším než 5 %[1] ve slitině, zatímco zinek byl LIBS identifikován vždy, i v podílu ve slitině 1,5 %. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

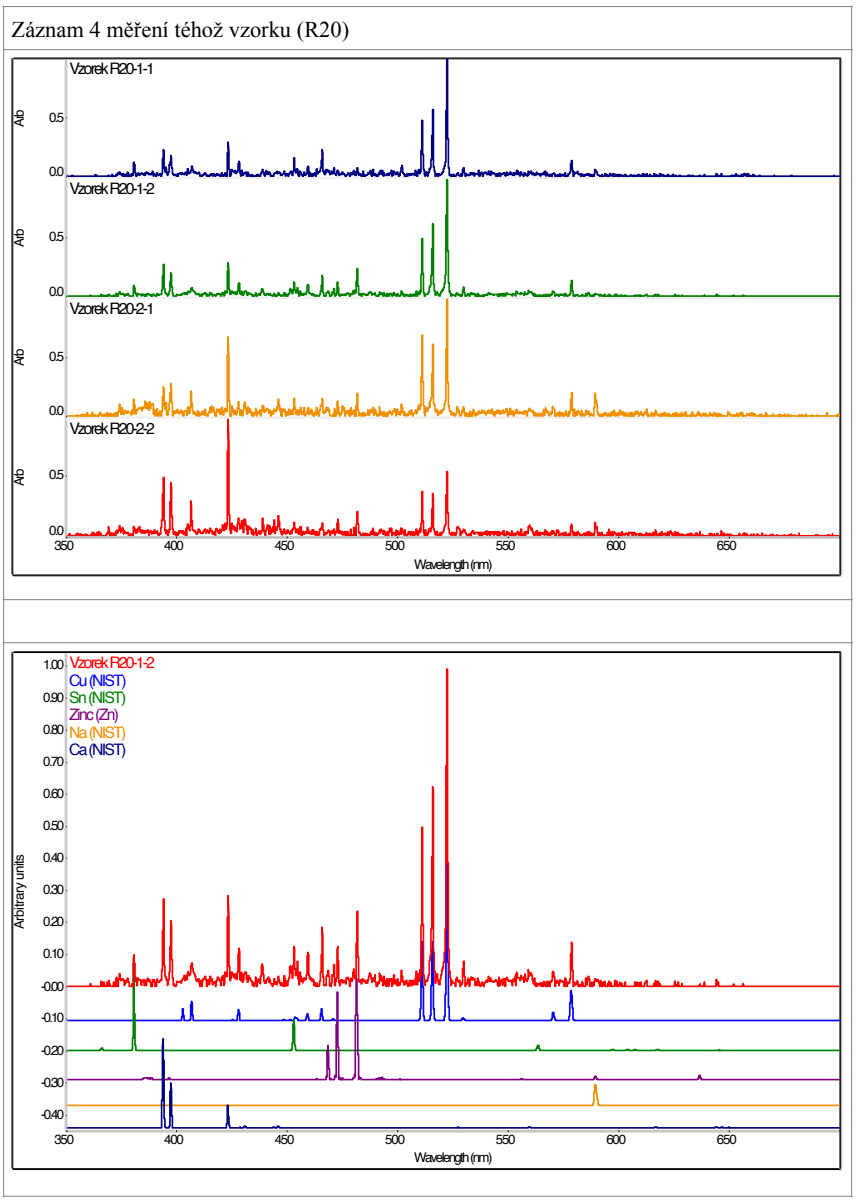
Dále jsme analyzovali celkem 48 reálných archeologických vzorků z bronzových slitin pocházejících z nálezů na území Prahy a jejího okolí. Výsledky cca 30 % těchto analýz (14) jsme měli možnost porovnat i s výsledky jejich XRF analýzy[2] [A. Kozánková Kypetová]. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.
Kvalitativní výsledky identifikace kovů v souboru nejstarších artefaktů (1950–1600 před Kr.) byly pro LIBS i XRF stejné, jednalo se však pouze o měď a cín, přitom podíl cínu se podle měření XRF pohyboval kolem 30 %. Rozdíl mezi výsledky obou metod byl patrný až u mladších nálezů (knovízská kultura, mladší doba bronzová, 1200–1000 před Kr.). Měď i cín byly opět potvrzeny oběma metodami, avšak analýza XRF potvrdila ve dvou vzorcích i přítomnost olova (1–3 %), které metodou LIBS identifikováno nebylo. Obdobně i cín, nalezený XRF v moderních slitinách v množství menším než 5 % (Ardo a Triton), nebyl metodou LIBS identifikován. V souboru datovaném 0–200 po Kr. nebyla shoda měření u vzorku R17 – LIBS nebyl identifikován zinek (XRF 1 % Zn) a ve vzorku R20 nebylo LIBS identifikováno olovo (XRF 5 % Pb).

ZÁVISÍ VÝSLEDEK ANALÝZY NA HOMOGENITĚ (ČISTOTĚ A MÍŘE DEGRADACE) ARCHEOLOGICKÉHO VZORKU?

Každý vzorek byl analyzován v různých místech minimálně 3–4×. Pro většinu analyzovaných vzorků platilo, že LIBS spektra jednotlivých měření téhož vzorku byla téměř identická. V takových případech byly identifikovány pouze kovy – součásti bronzu či mosazi. I když byly všechny archeologické artefakty očištěny a konzervovány, spektra uvnitř několika souborů analýz pro jeden vzorek se navzájem lišila nejen mírou šumu, ale i přítomností nebo výškou čar charakteristických pro některé součásti slitiny. V těch případech byly i v „nejlepších" spektrech (s minimálním šumem) kromě kovů – součástí bronzu – identifikovány ve vysoké míře i nečistoty (hliník a sodík), jejichž bohatá spektra znesnadňují interpretaci výsledku. Předpokládáme, že se mohlo jednat o slitinu nehomogenní, možná silně korodovanou. Nehomogenitě vzorku lze pravděpodobně přičíst i rozdíly ve výsledku analýz LIBS a XRF vzorku R18. V tomto případě LIBS nebyl naměřen zinek, ale i hodnoty podílu zinku nalezené XRF při opakovaném měření se v tomto případě dosti lišily; pravděpodobně se jedná o vzorek velmi heterogenní.

EXISTUJE NĚJAKÁ RELACE MEZI SLOŽENÍM BRONZU A PŘEDPOKLÁDANÉ DOBĚ JEHO VZNIKU? A POKUD ANO, LZE TUTO SKUTEČNOST NĚJAK ZOBECNIT A ČASOVĚ ZAŘADIT?

U nejstarších nálezů z obou souborů, které jsme analyzovali (1950–1600 před Kristem), byla identifikována pouze měď a cín, lokálně i zbytky stříbření, které však o složení bronzové slitiny nevypovídá. Až u artefaktů datovaných do mladších dob (nejdříve u dvou nálezů časově zařazených 1200–1000 před Kristem) byly XRF nalezeny i menší podíly olova. Zinek byl součástí analyzovaných slitin nejdříve v nálezech datovaných do středověku a u většiny slitin datovaných do pozdější doby.



Obr. 1 *Je zřejmé, že výška čar charakteristických pro jednotlivé prvky značně kolísá; olovo nebylo identifikováno ani v jednom měření a v jednom měření (R-1-1) nebyl zaznamenán ani zinek. K obdobně kolísajícím výsledkům však dospěla i analýza XRF: Cu 72 %, Sn 11 % nebo 9,5 %, Zn 7,8 % nebo 8,7 %, Pb 5,16 %. Na kolísání naměřených hodnot má pravděpodobně v tomto případě podíl i nehomogenita vzorku / It is evident that the height of the lines characteristic of individual elements varies considerably; lead was not identified in any measurement and in one measurement even zinc was not recorded (R-1-1). XRF analysis, however, produced similarly fluctuating results: Cu 72 %, Sn 11 % or 9.5 %, Zn 7.8 % or 8.7 %, Pb 5.16 %. In this case, the inhomogeneity of the sample probably contributes to the fluctuation of the measured values*

Tab. 1 *Modelové slitiny historických bronzů (SVÚOM) spolu s výsledky měření XRF a LIBS. Všechny vzorky byly měřeny LIBS na různých místech 4×. „X" prvek byl metodou LIBS ve spektru identifikován / Model alloys of historical bronzes (SVÚOM – State Research Institute for Materials Protection) together with the results of XRF and LIBS measurements. All samples were measured by LIBS at different locations 4×. The "X" element was identified in the spectrum by LIBS method*

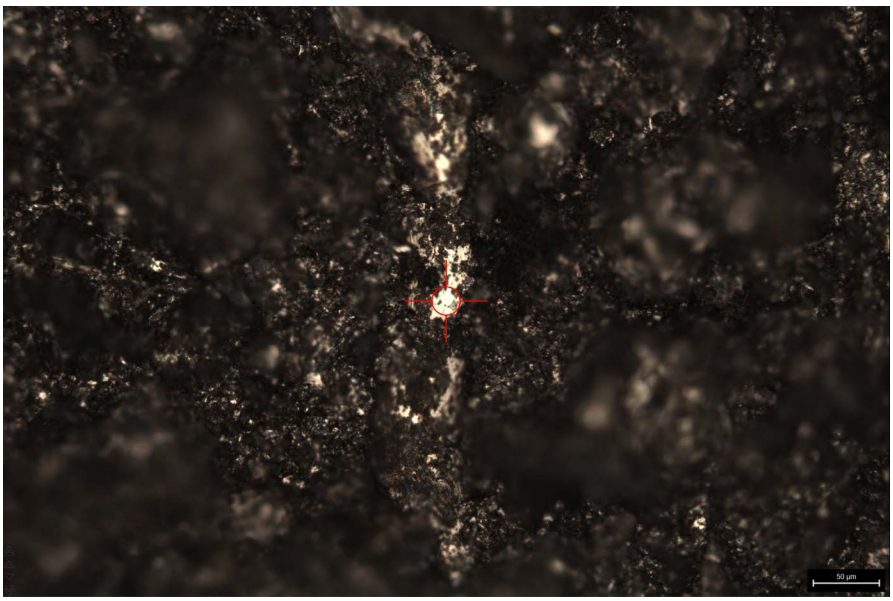
Č. vz.	Cu		Sn		Pb		Zn		Pozn.: další přítomné kovy
	LIBS	XRF [%]	LIBS	XRF [%]	LIBS	XRF [%]	LIBS	XRF [%]	
1	X	85	X	5	X	5	X	5	–
6	X	87,24	X	9,50					–
7	X	86,33	X	7,76	–	3			–
8	X	86,33	X	7,76					(+Si)
9	X	87	X	4,4	–	3,3	X	2,9	(+Si, Ni, Fe)
11	X	87,9	–	4	X	0,8	X	4,9	(+Si, Ni, Fe)
12	X	86,4	X	9,2	–	0,8	X	1,5	

Tab. 2 *Výsledky identifikace prvků v archeologických nálezech z bronzových slitin ze sbírek Muzea hl. m. Prahy (označení Vz)* a ze sbírek Středočeského muzea Roztoky (označení R)* metodou LIBS ve srovnání s výsledky analýz XRF některých nálezů ze sbírek Středočeského muzea Roztoky (označení vzorků analyzovaných XRF je podbarveno tmavším odstínem). Identifikované kovy jsou v obou případech označeny x, homogenita měření LIBS; pro srovnání analýz výsledků LIBS a XRF „moderních" plastik (kůň Ardo a Triton) byly použity výsledky měření XRF SVÚOM / Results of identification of elements in archaeological finds of bronze alloys from the collections of the Museum of Prague (marked Vz)* and from the collections of the Central Bohemian Museum in Roztoky (marked R)* by the LIBS method in comparison with the results of XRF analyses of some findings from the collections of the Central Bohemian Museum in Roztoky (marking of samples analyzed by XRF is colored in a darker shade). The identified metals are in both cases marked with x, homogeneity of LIBS measurements; for comparison of LIBS and XRF analyses of "modern" sculptures (the horse Ardo and Triton), the results of XRF measurements by SVÚOM (State Research Institute for Materials Protection) were used*

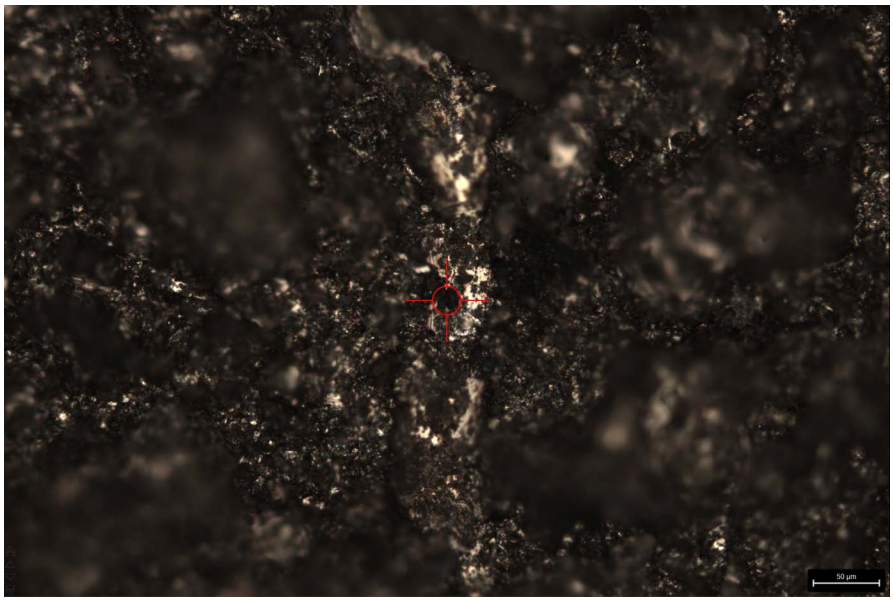
Homogenita měření	**Časové období**	**Cu**		**Sn**		**Zn**		**Pb**		**Fe**	
	1950–1600 př. Kr.	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF
**	R1 Bronzová únětická jehlice s ouškem, ZAV Holubice 2014, č. s. 163, př. č. 7/2014	x	x	x	x						
**	R2 Bronzový náramek, ZAV Holubice 2014, č. s. 216, př. č. 7/2014	x	x	x	x						
***	R3 Bronzová únětická jehlice s ouškem, ZAV Holubice 2014, č. s. 218, př. č. 7/2014	x	x	x	x						
*	R4 Bronzová/Cu spirálová záušnice, ZAV Holubice 2014, č. s. 159, př. č. 7/2014	x	x								
*	R5 Bronzová /Cu trubička, ZAV Tursko 2015, č. s. 075, př. č. P90, i. č. As15/28/90	x	x								
min. obsah kovu	Vz19 Náramek, Stodůlky, Nové Butovice, A8/2023	x									
min. obsah kovu	Vz20 Náramek, Stodůlky, Nové Butovice, A8/2023	x									
*	Vz21 Únětická jehlice, Stodůlky, Nové Butovice, A8/2023	x									
*	Vz22 Únětická jehlice, Stodůlky, Nové Butovice, A8/2023	x									
**	Vz23 Dýka, Stodůlky, Nové Butovice, A8/2023	x									
***	Vz24 Náramek, Ruzyně, A14/2008	x		x							
**	Vz25 Náramek, Ruzyně, A14/2008	x		x							
	1400–1000 př. Kr										
***	Vz1 Kornoutovitý plechový závěsek, Veleslavín, Pod Dvorem, A 20/2015, č. 543 364	x		x							
*	Vz2 Kónická nášivka, Veleslavín, Pod Dvorem, A 20/2015, č. 543 369	x		x							
**	Vz3 Zlomek náramku/nánožníku, Veleslavín, Pod Dvorem, A 20/2015, č. 543 372	x		x							
***	Vz4 Rukojeť nože/břitvy, Veleslavín, Pod Dvorem, A 20/2015, č. 543 384 (383)	x		x							
*	Vz5 Jehlice, Veleslavín, Pod Dvorem, A 20/2015, č. 543 387	x		x							
	knovízská kultura, mladší doba bronzová cca 1200–1000 př. Kr.										
*	R6 Bronzová tyčinka, ZAV Tuchoměřice – GL 2005, T 31, př. č. 4/2005	x		x							
*	R7 Bronz. jehlice, ZAV Tuchoměřice – GL 2005, VR: 0–20, př. č. 40 4/02005	x	x						x		
**	R8 Bronzová jehlice bez hlavice, ZAV Tuchoměřice – GL 2005, T 24, př. č. 4/2005	x	x	x	x				x		
**	R9 Bronz. náramek, ZAV Tuchoměřice – Synalord 2005, č. s. 64, př. č. 8/2005	x	x	x	x						
*!	R10 Bronz. jehlice, ZAV Tuchoměřice – Synalord 2005, č. s. 60, i. č. As 5/8/17	x		x							

Homogenita měření	Časové období	Cu		Sn		Zn		Pb		Fe	
	1950–1600 př. Kr. laténská kultura, mladší doba železná, Lt B–C1, 390–200 př. Kr.	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF
**	R11 Bronz. nánožník, ZAV Hostivice–Palouky–dálnice 2006, č. s. 2350, př. č. 2/2006	x		x							
**	R12 Bronz. náramek, ZAV Hostivice–Palouky–dálnice 2006, č. s. 1373, př. č. 2/2006	x		x							
**	R13 Bronz. náramek, ZAV Hostivice –Palouky–dálnice 2006, č. s. 2344, př. č. 2/2006	x		x							
*	R15 Bronz. kování, ZAV Hostivice–Palouky–dálnice 2006, č. s. 147, i. č. As 6/2/2319	x	x								x
	250–50 př. Kr.										
*	Vz9 Náramek, Čakovice, Tupolevova, A 79/2023, 596 709	x									
*	Vz10 Spona, Čakovice, Tupolevova, A 79/2023, 596									x	
	40–5 př. Kr.										
***	Vz6 Puklicovitě prohnutý kotouč, Bubeneč, Juarézova, A 94/2023, 596 703	x									
*	Vz7 Zdobené plechové kování, Bubeneč, Juarézova, A 94/2023, 596 705	x		x							
	0–200 po Kr.										
**	R16 Bronz. spona, Holubice – Kozákova zahrada 2006, č. s. 24, i. č. As 17/16/24	x	x	x	x			x	x		
***	R17 Bronz. atašé vědra, Holubice – Kozák. zahrada 2008, č. s. 26, i. č. As 17/16/155	x	x	x	x		x				
***	R18 Mosaz. jehlice, Holubice – Kozákova zahrada 2010, č. s. 155, i. č. As 17/16/155	x	x				x				
***	R19 Fragment spony, A 68–72, Holubice – Kozák. zahr. 2012, č. s. 281, i. č. As 17/16/281	x	x			x	x				
*	R20 Bronz. pokovená spona, Holubice – 2017, č. s. 474, inv. č. As 17/16/473	x	x	x	x	x	x		x		
**	Vz13 Spona, Modřany, Zlochova, A 76/2023, A 78/2023	x				x				x	
	50–150 po Kr.										
**	Vz11 Závlačka do dveří, Stodůlky, Malá Ohrada, 76/2002	x		x							
*	Vz12 Spona, Stodůlky, Nové Butovice, A 158/2002	x									
*	**300–420 po Kr.**										
	Vz8 Spona, Ruzyně, Ztracená, A 95/2023, 596 706	x		x							
	1750–1920										
**	Vz14 Číslice z rakve, kování, držadlo, Karlín, Pernerova, A 73/2017 (1860)	x									
nesourodá	Vz15 Zákolník?, Karlín, Pernerova, A 73/2017 (1813)	x				x				x	
*	Vz16 Aplikace z rakve, držadla, Karlín, Pernerova, A 73/2017 (1800–1900)	x				x					
**	Vz17 Křížek (sv. Šebestián), Karlín, Pernerova, A 73/2017 (1753–1850)	x				x					
***	Praha, Národní divadlo, Schnirch, Trigy (1883)	x				x					
***	Poděbrady, Schnirch, jezdecká socha Jiřík Poděbradský (1891)	x				x					
***	Myslbek, hřebec Ardo (1899)	x	x		x	x	x	x	x		
***	Karlovy Vary, fasáda paláce Atlantic, Powolny, andílci (1914)	x		x		x					
***	socha Triton (Adrian de Vries) – kopie z 19. st.	x	x		x	x	x	x	x		

**** = maximální*
** pro snadnou orientaci kolegů z Muzea hl. m. Prahy a ze Středočeského muzea v Roztokách bylo ponecháno jejich původní značení a číslování*



Obr. 2a *Foto před analýzou / Photo before analysis*



Obr. 2b *Foto po analýze / Photo after analysis*

ZÁVĚR

Stacionární instrumentaci – mikroskop Leica DM6 M / LIBS s jedním dusíkovým laserem o vlnové délce 337,1 nm – lze použít pro kvalitativní analýzu mosazných slitin. Pro kvalitativní stanovení všech přítomných složek bronzové slitiny vyhovuje pouze za předpokladu, že bronz obsahuje 5 a více % olova. Základním předpokladem pro jakoukoli analýzu je velikost či geometrické uspořádání vzorku, které dovoluje umístit jej do vzorkového prostoru mikroskopu. Pro kvantitativní analýzu různých kovů v oblasti sbírkových historických, uměleckých či památkových objektů tato metoda vhodná není. Kalibrace, byť jen pro jeden kov, by pravděpodobně byla vhodná pro velkou sérii vzorků o kvalitativně stejném složení. S takovým zadáním se setkáme v průmyslu, ale nikoli v oblasti průzkumu předmětů kulturního dědictví, kde jsou vzorky velmi různorodé. Tato instrumentace je naopak velmi vhodná a úspěšná při analýze lokálních zbytků pokovení povrchu (zlacení, stříbření), neboť umožňuje fokusovat laser i na extrémně malé cíle. Svou roli v reprodukovatelnosti analýzy hraje určitě i nehomogenita vzorku, což je zřejmé při srovnání spekter několika měření téhož vzorku archeologické bronzové slitiny a bronzu z konce 19. století. Literatura uvádí i výhody kombinace XRF a LIBS analýzy při průzkumu archeologických nálezů, kdy XRF analyzuje povrch vzorku včetně korozních povlaků a krust; naopak opakovaným měřením LIBS v jednom bodě lze docílit postupné ablace korozních produktů a posléze analyzovat původní kov či slitinu ještě před konzervací nálezu. I. Donate uvádí [Donate, I. et al., 2024], že zatímco XRF pomáhá zodpovědět dotazy spojené s konzervací a restaurováním kovových předmětů, LIBS může pomoci řešit otázky týkající se složení jejich jádra a metalurgických technik použitých při jejich výrobě.

PODĚKOVÁNÍ

Autorky článku děkují především kolegům Ing. Jindřišce Drozenové (Muzeum hl. m. Prahy), paní Aleně Havlínové (Středočeské muzeum Roztoky) a panu Ivanu Houskovi za poskytnutí reálných vzorků, dále Ing. Kateřině Kreislové, Ph.D., (SVÚOM s.r.o.) za poskytnutí modelových slitin bronzů a jejich SEM/EDS analýz a Ing. Alexandře Kozánkové Kypetové (Středočeské muzeum Roztoky) za poskytnutí výsledků XRF analýzy některých archeologických nálezů ze sbírek Roztockého muzea.
Článek vznikl za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národní technické muzeum (DKRVO, MK000023299).

POZNÁMKY

[1] Analýzy byly provedeny elektronovým rastrovacím mikroskopem Tescan Vega II s EDX detektorem X-Max 50 SDD od Oxford Instruments.

[2] Průzkum byl proveden neinvazivní rentgen-fluorescenční metodou pro analýzu slitin kovů za pomocí ručního ED XRF spektrometru Elva Prospektor 3 Max s těmito parametry:

a) digitálně řízená Rh rentgenka s budícím napětím do 50 kV, výkon rentgenky minimálně 5 W,
b) SSD detektor s grafenovým okénkem s využitou aktivní plochou min 40 mm^2 a rozlišením 140 eV na čáře MnKa při 200 000 cps,
c) rozsah analyzovaných prvků od Na, Mg po U,
d) digitální procesor pulzů ve spojení s detektorem zpracovává min. 800 000 impulzů za 1 s při mrtvém čase max 35 %,
e) byl použit kolimátor s ozařovanou plochou 40 mm^2 nebo větší,
f) integrovaná CCD kamera pro zobrazení měřené plochy s přesným zobrazením velikosti ozařované plochy dle zvoleného kolimátoru,
g) integrovaný SW umožňuje bezkalibrační analýzu slitin kovů, obecná bezkalibrační metoda s automatickým dopočtem lehké matrice,
h) doba jednoho měření cca 22 s.

LITERATURA

- ABBASS, Quaswer; AHMED, Nasar; AHMED, Rizwan et al.: A Comparative Study of Calibration Free Methods for the Elemental Analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Plasma Chem Plasma Process*. 2016, 36, s. 1287–1299. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s11090-016-9729-y.
- ALBERGHINA, Maria; BARRACO, Rosita Maria Luisa; BRAI, Maria; SCHILLACI, TIZIANO A TRANCHINA, Luigi. Comparison of LIBS and micro-XRF measurements on bronze alloys for monitoring plasma effects. *Journal of Physics, Conference Series*. 2011, p. 275. Dostupné z: https://doi.org/10.1088/1742-6596/275/1/012017.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE AMCTB No. 91. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Cultural heritage; Analytical Methods*. 2019, vol. 11, no. 45, s. 5833–5836.
- ANGLOS, Demetrios. Laser-induced breakdown spectroscopy in heritage science. *Physical Sciences Reviews*. 2019, vol. 4, no. 7.
- AYSEN, Elsen Aydin. *A preliminary archaeometallurgical examination of some bronze coins from Comana.* Thesis, 2019. Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University. Dostupné z: https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12624302/index.pdf.
- DONATE, Immaculada; DÍAZ, Soledad; GARCÍA, Emma; BUESO, Miriam; MARTÍN, Margarita; OUJJA Mohamed, MARTÍNEZ-WEINBAUM, Marina a CASTILLEJO, Marta. License LIBS vs XRF on underwater heritage: The silver coins of "Nuestra Señora de las Mercedes". In: SIANO a CIOFINI (ed.). *Lasers in the Conservation of Artworks XIII.* 2024. ISBN 978-1-032-47995-8. Dostupné z: www.taylorfrancis.com, CC BY-NC-ND 4.0; https://doi.org/10.1201/9781003386872-6.
- GASPARD, Sollene; OUJJA Mohamed; REBOLLAR ESTER a CASTILLEJO, Marta. Application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to cultural heritage. In: SAIZ-JIMENEZ, C. a ROGERIO, M. A (ed.). COALITION, *Newsletter No. 14.* July 2007. ISSN 1579-8410.
- HERMANN, Jörg. Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. In: SINGH, Vivek K.; TRIPATHI, Durgesh Kumar; YOSHIHIRO, Deguchi a WANG, Zhenzhen. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Concepts, Instrumentation, *Data Analysis and Applications.* Volume 1, pp. 89–121. Wiley, 2023. ISBN 9781119758402. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/9781119758396. ff10.1002/9781119758396.ch5ff. ffhal-03855585.
- PERSHIN, Sergey M.; COLAO, Francesco a SPIZZICHINO, Valeria. Quantitative analysis of bronze samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): A new approach, model, and experiment. *Laser Phys*. 2006, 16, s. 455–467. Dostupné z: https://doi.org/10.1134/S1054660X06030066.
- SIMILEANU, Monica. LIBS quantitative analyses of bronze objects for cultural heritage applications. Romanian Reports in Physics. 2016, vol. 68, no. 1, s. 203–209.
- SVOBODOVÁ EVA a KOPECKA, IVANA. Využití mikroskopu s analyzátorem LIBS pro průzkumy historických materiálů. Fórum pro konzervátory-restaurátory. 2022, roč. XII, č. 1, s. 62–72.