

Danuta Kunisz, Maria Ligęza

Zastosowanie mikroanalizy laserowej do badania dzieł sztuki

Ochrona Zabytków 23/4 (91), 320-324

1970

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

ność obrazów dyfrakcyjnych ceramiki i grafitu cejlońskiego pozwala, zdaniem autorów, zaliczyć znalezisko w Pleszowie do ceramiki grafitowej.

Próbie rozróżnienia masy ceramicznej zawierającej grafit od masy z sadzą podejmował również H. J. Schwing³ badając materiały ceramiczne okresu halsztacko-lateńskiego. Badacz ten nie podaje jednakże danych liczbowych i nie analizuje szczegółowo załączonych fotogramów elektronowych.

Odrębne zagadnienie stanowi problem ustalenia proporcji surowców dozowanych w masie ceramicznej, a przede wszystkim grafitu. Próby określenia ilości tego surowca drogą chemiczną są zwodnicze. Trudności wynikają stąd, że grafit dodawany był do masy garncarskiej nie w formie czystej, lecz w postaci rozdrob-

nionego łupku kwarcowo-grafitowego, w którym udział grafitu jest zmienny. W świetle tych spostrzeżeń wydaje się zrozumiałe znaczne różnicowanie ilości grafitu (dochodzące do około 25^{0/0}), występujące w przebadanych przez B. Czerską materiałach celtyckich z Nowej Cerkwi¹¹. Było to spowodowane zmienną zawartością grafitu w dodawanym surowcu grafitowym, a nie — jak to przypuszcza B. Czerska — celowo zróżnicowaną recepturą produkcji. Bardziej prawdopodobna jest interpretacja O. Pareta¹² głosząca, że do masy ceramicznej dodawano przeciętnie 50—60^{0/0} rozartego surowca skalnego zawierającego grafit.

dr inż. Barbara Kwiecińska
dr Maria Wirska-Parachoniak
doc. dr Włodzimierz Parachoniak
Akademia Górniczo-Hutnicza
Kraków

¹¹ B. Czerska *Późnolateńska ceramika grafitowa na Śląsku*, Archeologia Polski 1967, t. XII, z. 1, s. 119—136.

¹² O. Paret *Der Graphit in der Vorgeschichtlicher Europa „Sudeta“* T. V, 1929, s. 32.

APPLICATION OF THE TRANSMISSION ELECTRONIC MICROSCOPY FOR INVESTIGATIONS OF S.C. CELTIC GRAPHITE POTTERY

An attempt was undertaken by the authors to apply the transmission electronic microscopy for their studies on „Celtic” pottery. Typical in most findings representing the relics of the Celtic culture is the presence of pottery pieces manufactured from graphite material or soot. The authors subjected to examinations the broken sherds coming from a Celtic settle-

ment at Pleszów. The electronographic and X-ray method allowed to identify in an undisputable way the crystalline phase of graphite. In the case of fragments investigated it has been found beyond the doubt that the pottery mass contained natural graphite and no soot admixtures at all.

DANUTA KUNISZ, MARIA LIGĘZA

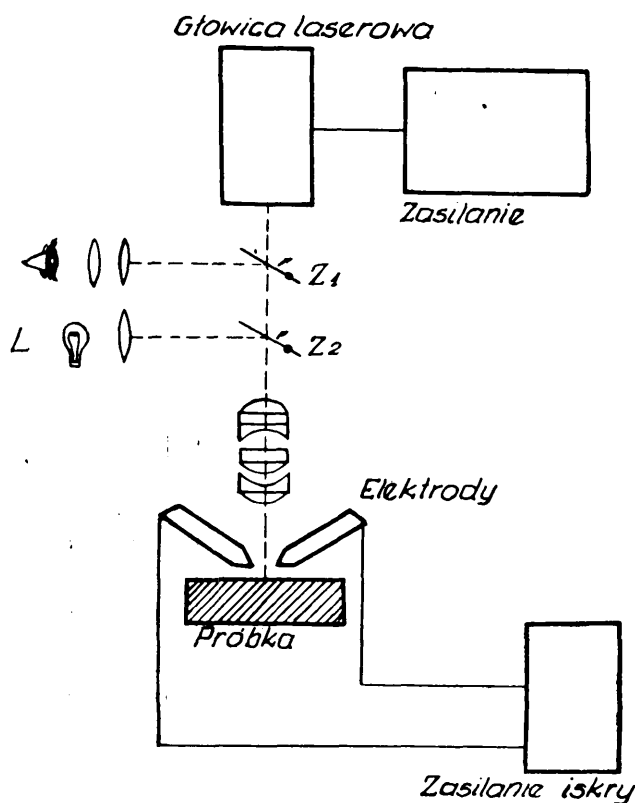
ZASTOSOWANIE MIKROANALIZY LASEROWEJ DO BADANIA DZIEŁ SZTUKI

Badanie dzieł sztuki przez historyka sztuki, technologa, konserwatora czy też archeologa wymaga między innymi określenia składu chemicznego substancji użytych do jego wykonania. Może ono być przeprowadzone drogą chemicznej analizy ilościowej i jakościowej lub też

przy zastosowaniu metod fizycznych: analizy spektralnej emisyjnej, rentgenowskiej lub aktywacyjnej. Istotną jednak sprawą jest to, by sposób przeprowadzania analizy zapewniał jej dużą czułość przy jednoczesnym możliwie minimalnym zużyciu substancji, które z koniecz-

ności wiąże się z niszczeniem obiektu. Sytuację pogarsza jeszcze to, że niejednokrotnie zachodzi konieczność wykonania analizy lokalnej, a w związku z tym pobierania próbek z różnych elementów powierzchni, czy też warstw badanego przedmiotu.

Spektralna analiza emisyjna przeprowadzona na podstawie próbek uprzednio pobranych z obiektu również wiąże się ze znacznym zużyciem substancji wynoszącej wg T. I. Berlin [3, 4] około 5 mg. Dlatego też specjalnie cenna jest opracowana w ostatnich latach mikroanaliza laserowa, umożliwiająca wykrywanie substancji zawartych w ilości $10 \div 100$ ppm na podstawie odparowania $(1 - 10) \times 10^{-7}$ g. Dodatkową zaletą tej metody jest to, że umożliwia ona wykonanie analizy lokalnej dla bardzo małych powierzchni, o średnicy w granicach $10 - 250 \mu\text{m}$. W tabeli 1 podane jest zestawienie rozmaitych metod stosowanych do analizy dzieł sztuki, z oznaczeniem ich czułości, stopnia zużycia próbki oraz ograniczeń stosowalności. Mikroanalizę laserową przeprowadza się za pomocą mikrosondy laserowej, która służy do lokalnego odparowania i ewentualnie wzbudzenia próbki, oraz spektrografu, w którym otrzymuje się widmo.



1. Mikrosonda laserowa, L — lampa oświetleniowa, Z_1 — zwierciadło, Z_2 zwierciadło półprzepuszczalne

1. Laser micro-probe; L — lamp, Z_1 — mirror, Z_2 — semi-transmitting mirror

1. MIKROSONDA LASEROWA

Laserowa sonda do mikroanalizy spektralnej (il. 1) składa się z głowicy laserowej wraz z urządzeniem zasilania lasera, z mikroskopu oraz z układu elektrod z oddzielnym generatorem zasilania iskry. Wiązka światła spójnego emitowanego przez impulsowy laser rubinowy lub neodymowy kierowana jest do mikroskopu i za jego pośrednictwem ogniskowana na badanym elemencie próbki. Obserwacja pól do sondowania odbywa się za pomocą bocznego ramienia mikroskopu złożonego z lampy oświetleniowej L, półprzepuszczalnego zwierciadła Z_2 oraz zwierciadła Z_1 , które w czasie świecenia lasera są wysuwane z biegu wiązki światła.

Obiektów ogniskuje na wybranym elemencie próbki promieniowanie laserowe w postaci plamki świetlnej, której promień r zależy od kąta rozwartości wiązki laserowej α i ogniskowej f obiektywu: $r = f \tan \alpha$. W praktyce osiąga się wartości promienia zgodne z przewidywanymi na podstawie powyższej zależności przy stosowaniu laserów o impulsie gigantycznym, podczas gdy dla zwykłych laserów uzyskuje się większe wartości. Do ogniskowania wiązek laserowych używa się zwykle normalnych obiektywów mikroskopowych o możliwie dużej ogniskowej, przy czym czas eksploatacji takich obiektywów jest mały ze względu na ciemnienie pod wpływem promieniowania o dużej gęstości energii balsamu kanadyjskiego, którym są sklezione soczewki tego obiektywu. Próby zastosowania do tego celu soczewek nieklejonych, jak wynika z pracy S. D. Raspberry'ego, B. F. Scribnera, M. Margoshesa [11], również nie doprowadziły do pożądanych rezultatów, wskutek uszkodzeń samych soczewek. Nasuwa się więc wniosek o konieczności konstruowania specjalnych obiektywów do ogniskowania światła laserowego.

Za pomocą mikrosondy laserowej można zogniskować promieniowanie o gęstości mocy $(10^8 - 10^{13}) \text{ W/cm}^2$ na powierzchni od $80 \mu\text{m}^2$ do $0,05 \text{ mm}^2$ co powoduje gwałtowne parowanie badanej próbki. W wyniku tego tworzy się krater, którego wymiary w sposób istotny zależą od termicznych własności próbki, energii i mocy wiązki laserowej oraz ogniskowej obiektywu co zostało przebadane w pracy H. Klocke'a [6]. Okazało się, że najmniejszą średnicę miały krateru uzyskane za pomocą wiązki laserowej małej mocy zogniskowanej przez silne, dwudziestokrotne obiektywy, podczas gdy stosowanie obiektywów słabych, dziesięciokrotnych i wiązek laserowych dużej mocy prowadzi do wytworzenia kraterów o dużej średnicy. Stosowanie laserów o modulowanej dobroci umożliwia uzyskanie kraterów płytszych o głębokości około kilku μm , zaś lasery ze swobodną generacją powodują powstanie kraterów bardzo głębokich.

Gigantyczny impuls laserowy wytwarza parę wzbudzoną, a emitowane przez nią widmo jest na tyle intensywne, że może być zarejestrowane fotograficznie. Jednakże linie tego widma, wzbudzonego bezpośrednio promieniowaniem laserowym, wykazują znaczne poszerzenie [11], asymetryczną samoabsorpcją, oraz występują na tle silnego widma ciągłego, co znacznie utrudnia, a czasem wręcz uniemożliwia analizę. Z tego właśnie powodu stosuje się niezależny proces wzbudzania iskrowego powodujący zwiększenie natężenia uzyskanego widma, przy jednoczesnym zmniejszeniu szerokości i samoabsorpcji obserwowanych linii [5, 11]. Elektrody węglowe wzbudzenia iskrowego ustawia się pod kątem 30 — 60° do próbki w odległości 1 — 2 mm nad jej powierzchnią. Kształt końcówek elektrod, długość przerwy iskrowej oraz parametry obwodu elektrycznego iskry dobiera się eksperymentalnie, zależnie od wielkości obszaru sondowanego. E. S. Beatrice, I. Harding-Barlow i D. Glick [2] zastosowali elektrody o zakończeniu stożkowym odpowiednio ściętym dzięki czemu udało się im ograniczyć wyładowanie do obszaru o średnicy 10 — 25 μm i uniknąć wypalania przez iskrę przyległych sfer próbki.

W warunkach pracy opisywanej tu mikrosondy laserowej niecały materiał odparowany z krateru wytworzonego przez promieniowanie laserowe jest wykorzystany jako źródło badanego promieniowania. Część substancji wyparowanej spada z powrotem na próbkę, tworząc na niej pierścieniowaty depozyt. Celem pełniejszego wykorzystania badanej próbki O. I. Putrenko i A. A. Jankowski [10] zastosowali rurkę węglową, na której ściankach osiadała badana substancja, wzbudzana następnie w łuku prądu przemiennego i analizowana metodami zwykłej emisyjnej analizy spektralnej. Innym rozwiązaniem tego problemu było, zastosowanie przez M. D. Adamsa i S. C. Tonga [1] oraz A. A. Żukowa, E. F. Nikiforowej i A. N. Kokora [14], osadzenie materiału wyparowanego na szkiełkach zegarkowych i poddanie go następnie neutronowej analizie aktywacyjnej lub też analizie za pomocą spektrometru masowego.

Mikrosondę laserową można stosować jako urządzenie do pobierania próbek nie tylko dla celów spektralnej analizy emisyjnej, lecz również w połączeniu z innymi fizycznymi metodami analitycznymi, co pozwoli na znaczne zwiększenie dokładności tych metod oraz umożliwi przeprowadzanie analiz lokalnych.

2. ANALIZA JAKOŚCIOWA I ILOŚCIOWA WIDMA LASEROWO-ISKROWEGO.

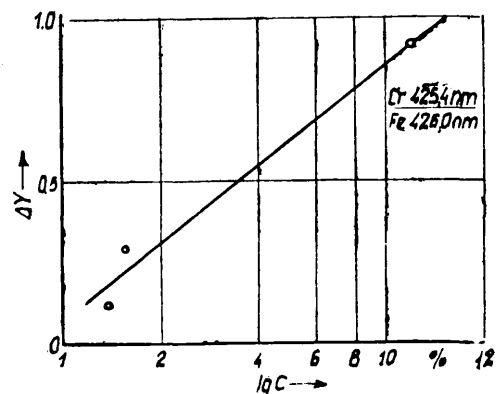
Analizę spektralną światła emitowanego przez parę wytworzone przez mikrosondę laserową, a wzbudzone do świecenia za pomocą dodatkowej iskry, przeprowadza się stosując przyzma-

tyczny lub siatkowy spektrograf o możliwie dużej sile światła, w którym otrzymuje się i fotografuje widmo. W przypadku specjalnie małych obszarów badanych, a stąd słabych natężeń światła, korzystne jest stosowanie spektrometrów z detekcją fotopowielaczową, charakteryzujących się specjalnie dużą czułością.

Jakościowa mikroanaliza laserowa jest przeprowadzana zwykłymi metodami analizy spektralnej na podstawie pomiaru długości fali analitycznych linii widmowych oraz identyfikacji pierwiastków odpowiedzialnych za ich emisję. Metodą tą można wykryć obecność w próbce prawie wszystkich pierwiastków chemicznych. W tabeli 2 podane są długości fal linii widmowych, na których podstawie identyfikuje się niektóre pigmenty.

Ilościowa mikroanaliza laserowa związana jest z poważnymi trudnościami wynikającymi z konieczności dokładnego zachowania parametrów elektrycznych zasilania lasera oraz obwodu iskrowego, jak również geometrii ustawienia wiązki laserowej i iskry przy fotografowaniu badanej próbki i wzorca. Jak wynika z cytowanej już pracy S. D. Raspberry'ego i współpracowników [11] stosunkowo dobrą odtwarzalność wyników otrzymuje się przy stosowaniu laserów o regulowanej dobroci.

Specjalnie trudnym zagadnieniem jest uzyskanie wzorców w postaci homogenicznych ciał stałych o budowie zbliżonej do struktury analizowanej próbki. Technologia ich produkcji jest opanowana jedynie w odniesieniu do substancji przewodzących prąd elektryczny. Dodatkowe trudności, prowadzące do fałszowania wyników analizy ilościowej, spowodowane są przez silną samoabsorpcję linii widma laserowo-iskrowego.



2. Krzywa analityczna do oznaczania zawartości chromu w stali (w/g poz. bibl. 7)

2. Analytical curve for determining the chromium content in steel (cf. Bibliography, item 7)

Przy mikroanalizie ilościowej fotografuje się widmo uzyskane w kilku (do 10) kolejnych impulsach świecenia laserowego [7], ogniskując promieniowanie laserowe w miarę możliwości na sąsiadujące ze sobą punkty próbki, lecz nie na ten sam punkt. Na il. 2 jest pokazana krzywa analityczna dla określenia zawartości chromu w stali, sporządzona przy pomocy mikroanalizatora laserowego LMA 1 [7]. Odchylenie standardowe wynosiło 2,5⁰%. W innych pracach uzyskiwano większe odchylenia.

PODSUMOWANIE

Mikroanaliza laserowa dzięki swojej lokalności została z dużym powodzeniem zastosowana do analizy malowideł ściennych i sztalugowych między innymi w ZSRR [3] i w Bułgarii [9]. Pobranie próbek w postaci proszku z poszczególnych warstw malowidła o grubości około

20 μm bez naruszenia warstw sąsiednich nie było możliwe. Badania przeprowadzono na przekrojach poprzecznych malowidła, określając skład każdej warstwy i zaprawy oddzielnie. Wykorzystano do tego celu mikroanalizator laserowy LMA 1 produkcji firmy C. Zeiss-Jena, dostępny również w Polsce.

W ostatecznym podsumowaniu należy stwierdzić, że mikroanaliza laserowa jest młodą, nie dopracowaną jeszcze w szczegółach metodą analityczną. Ma ona tę wyższość nad innymi metodami, że dzięki zastosowaniu lasera do wytworzenia plazmy wyładowania jest związana z 10^3 – 10^4 razy mniejszym zużyciem próbki, a przy tym stwarza możliwość przeprowadzenia analizy lokalnej. Wydaje się jednak, że dalszy rozwój w tej dziedzinie winien prowadzić do bardziej ekonomicznych sposobów

Porównanie metod analitycznych stosowanych do analizy dzieł sztuki

Tabl. 1

Nazwa metody	Czy powodu je naruszenie struktury obiektu	Minimalna ilość zużytej substancji	Stopień lokalności analizy – średnica analizowanego obszaru	Czułość	Ograniczenia stosowalności
chemiczne metody mikroanalizy	tak	mg–g	mm	0,1%	
spektralna analiza emisyjna	tak	mg	mm	0,0001%	przeprowadzana w obszarze widzialnym i bliskim nadfioletu, umożliwia wykrycie prawie wszystkich pierwiastków z wyjątkiem O, P, S, N, F, Cl, Br, H
lokalna spektralna analiza emisyjna	nieznaczne	mg	0,1–0,5 mm	0,01%	–,–
elektronowa mikrosonda	tak	ng–pg	0,5–750 μm	0,01%	wyniki analizy w dużym stopniu zafalszowane przez wpływ podłoża; ograniczenia w zależności od Z
fluorescencja X	nie	–	mm	0,02%	–,–
dyfrakcja X	tak	mg	mm		–,–
spektrofotometria w podczerwieni	tak	μg	mm		
neutronowa analiza aktywacyjna	tak nie	μg		0,00001%	ograniczenia w zależności od Z
mikroanaliza laserowa	nieznaczne	μg	10–250 μm	0,001%	

Uwaga: wartości czułości metody analitycznej podane w tabeli można traktować jedynie jako orientacyjne, ponieważ w znacznym stopniu są one zależne od przedmiotu konkretnej analizy oraz od warunków, w jakich jest ona przeprowadzana.

Tabl. 2

Nazwa pigmentu	Barwa	Struktura chemiczna	Linie analityczne
azuryt	niebieska	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Cu 324,754; 327,396 nm
ultramaryna	niebieska	$\text{Na}_8-_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$	Al 308,215; 309,271 nm
cynober	czerwona	HgS	Hg 253,652; 296,728; 312,567 nm
minia	czerwona	Pb_3O_4	Pb 280,200; 283,307; 287,332 nm
malachit	zielona	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu 324,754; 327,396 nm
zieleń szmaragdowa	zielona	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Cr 283,563; 284,324; 284,983 nm
realgar	żółta	As_2S_3	As 286,044; 289,871 nm
żółć kadmowa	żółta	CdS	Cd 326,105; 340,365 nm
biel cynkowa	biała	ZnO	Zn 330,259; 330,294; 334,502 nm
biel tytanowa	biała	TiO_2	Ti 318,645; 319,199; 319,992 nm

wzbudzenia wytworzonej przez laserową mikrosondę plazmy. Wyładowanie łukowe lub iskrowe stosowane do tego celu obecnie ma dwie zasadnicze wady, a mianowicie: prowadzi do bezpowrotnej utraty rozpylonej substancji; nadto jest źródłem widma, którego linie mają dużą szerokość rzędu 10^{-2} , a nawet 10^{-1} nm,

co znakomicie obniża wykrywalność pierwiastków. Wydaje się właściwe opracowanie takich technik mikroanalizy laserowej, w których plazmę wytworzoną przez sondę laserową można by gromadzić w lampie typu katody wnękowej lub też rurek do wyładowań wysokiej częstotliwości.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Adams M. D., Tong S. C. *Laser-Microscope System as a Microsampling Device*, „Analytical Chemistry” 40, 1762 (1968).
- [2] Beatrice E. S., Harding-Barlow I., Glick D. *Electric Spark Cross-Excitation in Laser Microprobe Emission Spectroscopy for Samples of 10 — 20 μ Diameter* „Applied Spectroscopy” 23, 257 (1969).
- [3] Berlin T. I. *Primienienije spiektralnowo analiza dla issledowanija pigmentow i krasok żiwopisi* „Żurnal Prikladnoj Spiektroskopiji” 10, 899 (1969).
- [4] Berlin T. I. *Spiektralnyj analiz małych prob wziętych iz bronzowych przedmiotow prikladnowo iskustwa i skulptury* „Żurnal Prikladnoj Spiektroskopiji” 10, 510 (1969).
- [5] Kasatkin W. I., Tagilow K. I., *O niekotorych osobiennostrych primienienija spiektrow opticzeskowo kwantowo gienieratora w monoimpulsnom režimie dla analiticeskich celej* „Żurnal Prikladnoj Spiektroskopiji” 8, 223 (1968).
- [6] Klocke H. *Untersuchungen zum Materialabbau durch Laser-strahlung*, „Spectrochimica Acta” 24 B, 263 (1969).
- [7] Moenke H., Moenke L. *Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse*, Leipzig 1968, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.
- [8] Peppers N. A., Scribner E. J., Alterton L. E. i in. *Q-switched Ruby Laser for Emission Microspectroscopic Elemental Analysis* „Analytical Chemistry” 8, 1178 (1968).
- [9] Pjetkova A. P., Sawow A., Pjetkowa L. G. *Lazzerjen lokaljen spiektraljen analiz na mnogostojni*

żiwopisi swojeweje u storinni stjenopisi, „Muzeji i Pamjetnici na kulturutu” 2, 25 (1969).

[10] Putrenko O. I., Jankowskij A. A. *Powyszenije efektiwnosti issledowanija wieszczestwa pri spiektralnom analizie s primienienijem opticzeskich kwantowych gienieratrow* „Żurnal Prikladnoj Spiektroskopiji” 8, 500 (1968).

[11] Raspberry S. D., Scribner B. F., Margoshes M. *Laser Probe Excitation in Spectrochemical Analysis I. Characteristics of the Source, II Investigation of Quantitative Aspects*, „Applied Optics” 6, 81 (1967).

[12] Runge E. F., Bonfiglio S., Bryan F. R., *Spectrochemical Analysis of Molten Metal Using a Pulsed Laser Source* „Spectrochimica Acta” 22, 1678 (1966).

[13] Whitehead A. B., Heady H. H. *Laser-Spark Excitation of Homogeneous Powdered Materials* „Applied Spectroscopy” 22, 7 (1968).

[14] Żukow A. A., Nikiforowa E. F., Kokora A. N. *Kombinirowanyj metod lokalowo spiektralnowo analiza s ispolzowanijem opticzeskich kwantowych gienieratorow* „Żurnal Prikladnoj Spiektroskopiji” 6, 590 (1967).

doc. dr Danuta Kunisz
Instytut Fizyki
Uniwersytetu Jagiellońskiego

mgr Maria Ligęza
Studium Konserwacji Dziej Sztuki
Akademia Sztuk Pięknych
Kraków

APPLICATION OF THE LASER MICROANALYTIC METHOD FOR EXAMINATION OF THE WORKS OF ART

The spectral microanalytic method using laser has been described in the article with a particular stress put on its aspects having essential importance for examination of the objects of art. Basic procedure is being reported on an example furnished by applica-

tion of the laser microanalyser, model LMA-1 manufactured by the East-German firm C. Zeiss, Jena. Critical remarks are supplied by the author with regard to advantages of the qualitative and quantitative laser analysis in comparison with other analytical methods.