

Wojciech SKRZECZANOWSKI

## BADANIA DZIEŁ SZTUKI PROWADZONE W IOE WAT ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII EMISYJNEJ WZBUDZANEJ LASEREM

**STRESZCZENIE** *Opisano zastosowanie spektroskopii emisyjnej wzbudzonej laserem (LIBS) w badaniach składu i struktury dzieł sztuki. Opisano istotne zjawiska fizyczne związane z LIBS, takie jak ewolucja czasowa promieniowania i poszerzenie linii widmowych. Omówiono charakterystyki eksploatacyjne wyposażenia badawczego. Przedstawiono rezultaty badań obrazów, rzeźb, zabytkowych militariów i starożytnych narzędzi uzyskane za pomocą różnych zestawów badawczych oraz interpretację uzyskanych wyników.*

**Słowa kluczowe:** *spektroskopia emisyjna, plazma, widmo liniowe, dzieła sztuki*

### 1. WSTĘP

---

Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym (dalej będzie używany skrót LIBS, pochodzący od angielskiej nazwy metody, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) służy do wyznaczania składu chemicznego i badania

---

**dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI**  
e-mail: [wskrzeczanowski@wat.edu.pl](mailto:wskrzeczanowski@wat.edu.pl)

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki  
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, tel. 22 6837717, fax 22 6668950

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 234, 2008

struktury różnych obiektów takich, jak np.: dzieła malarstwa sztalugowego, freski, zabytkowe rzeźby, materiały budowlane, minerały oraz różne obiekty o strukturze wielowarstwowej.

Metoda LIBS polega, w wielkim skrócie, na odparowaniu (za pomocą impulsu laserowego dużej mocy i energii) niewielkiej ilości badanego materiału oraz wytworzeniu plazmy emitującej promieniowanie ciągłe i liniowe. Analiza promieniowania liniowego emitowanego przez plazmę pozwala zidentyfikować pierwiastki występujące w badanej próbce.

Nazwę LIBS na język polski można różnie tłumaczyć, np. spektroskopia przebiecia laserowego, spektroskopia emisyjna wzbudzana impulsowym promieniowaniem laserowym itp. W niniejszym artykule dla wygody będzie używany krótki, ale niezbyt ścisły termin, spektroskopia laserowa lub skrót LIBS.

## 1.1. Charakterystyka zjawisk w eksperymencie LIBS

Pierwsza praca naukowa dotycząca metody LIBS została opublikowana w roku 1963 [1]. Do połowy lat 80-tych opublikowano niewiele prac na ten temat. Dopiero postęp technologiczny, jaki dokonał się pod koniec XX wieku spowodował burzliwy rozwój spektroskopii laserowej. Postęp ten nastąpił w trzech dziedzinach: komputery i oprogramowanie, dwuwymiarowe matryce CCD o wysokiej wydajności kwantowej i krótkim czasie ekspozycji oraz systemy laserowe. Pierwsze lasery powstały w latach sześćdziesiątych dwudziestego wieku, jednak dopiero w latach dziewięćdziesiątych opracowano technologie umożliwiające masowe produkowanie stosunkowo tanich laserów (ale wciąż jest to wydatek kilkudziesięciu lub kilkuset tysięcy zł) o wysokiej wydajności, trwałości i niezawodności, nadających się do szerokiego stosowania jako narzędzia o wszechstronnym przeznaczeniu.

W badaniach LIBS do wytworzenia plazmy wykorzystuje się impulsowe promieniowanie laserowe dużej mocy. Natężenie napromienienia wytwarzającego plazmę powinno przekroczyć przynajmniej  $0,1 \text{ GW/cm}^2$ . Promieniowanie o natężeniu minimalnym rzędu  $0,1 \text{ GW/cm}^2$  stosuje się jedynie podczas badania bardzo delikatnych i cennych obiektów, jak warstwy malarskie zabytkowych i wartościowych obrazów. Wówczas do rejestracji promieniowania liniowego o niskim natężeniu trzeba stosować złożone układy detekcyjne, co znacznie podnosi koszty. Jednak w większości przypadków wiązkę laserową ogniskuje się w taki sposób, aby natężenie osiągnęło wartość w zakresie  $1 - 10 \text{ GW/cm}^2$ . Energia impulsu używanego do wzbudzenia plazmy ma zwykle wartości od  $0,1$  do  $1 \text{ J}$ , a czas jego trwania najczęściej mieści się w zakresie od  $2$  do  $50 \text{ ns}$ .

Energia zaabsorbowanego promieniowania laserowego powoduje nagrzewanie, topnienie i parowanie ciała stałego (ale próbka może mieć też konsystencję cieczy lub gazu), a następnie dysocjację molekuł oraz jonizację atomów. Z odparowanego i zjonizowanego materiału próbki, zmieszanego z gazami otaczającej atmosfery, powstaje plazma, której temperatura osiąga wartości w zakresie od  $10^4$  do  $10^6$  K. W tak wysokiej temperaturze plazma emituje intensywne promieniowanie o charakterze ciągłym (hamowania i rekombinacyjne) oraz liniowe, charakterystyczne dla pierwiastków (atomów i jonów) tworzących plazmę. Analiza promieniowania liniowego pozwala zidentyfikować pierwiastki występujące w plazmie.

W ciągu pierwszych kilkuset nanosekund od momentu wytworzenia plazmy w widmie dominuje promieniowanie ciągłe. Promieniowanie liniowe jest emitowane głównie przez jony. Po czasie około 300 ns natężenie promieniowania ciągłego maleje, rośnie natomiast natężenie promieniowania liniowego jonów oraz pojawia się promieniowanie liniowe atomów. W miarę jak obniża się temperatura plazmy, stopniowo maleje natężenie promieniowania liniowego jonów i równocześnie najpierw rośnie, a potem także maleje natężenie promieniowania atomów. W widmie można także zidentyfikować promieniowanie charakterystyczne dla niektórych prostych molekuł, np. NO, OH, CO. Jednak najczęściej są to molekuły powstałe w wyniku reakcji chemicznych w plazmie, na ogół nie pochodzące z badanej próbki. Po 50 – 100  $\mu$ s znacznie spada temperatura i promieniowanie plazmy stopniowo zanika. Wreszcie po kilkudziesięciu milisekundach ustają wszelkie procesy ablacji i na powierzchni ciała stałego pozostaje tylko niewielki krater o średnicy rzędu 0,1 - 1 mm i głębokości rzędu 0,1 – 10  $\mu$ m.

Interpretacja widma i identyfikacja pierwiastków musi być przeprowadzana z dużą ostrożnością. Natężenie widmowych linii analitycznych ulega dużym fluktuacjom nawet przy niewielkich zmianach natężenia promieniowania laserowego wzbudzającego plazmę i zależy też od warunków pomiaru takich, jak na przykład wilgotność powietrza i jego zapylenie. Niewielkie fluktuacje parametrów impulsu laserowego, czy też właściwości badanej próbki wywierają duży wpływ na temperaturę plazmy, koncentrację elektronów swobodnych, prawdopodobieństwo wzbudzenia atomów i jonów, a w końcu na natężenie analizowanych linii widmowych.

Stężenie pierwiastków w plazmie może być inne niż w próbce macierzystej, gdyż różne są ich parametry termodynamiczne takie jak ciepło parowania, ciepło właściwe czy energia jonizacji. Ponadto natężenie linii widmowej zależy nie tylko od stężenia i właściwości emitującego ją pierwiastka, ale także od stężeń pierwiastków towarzyszących, nawet w śladowych ilościach. Kolejną przyczyną fluktuacji natężenia linii widmowych jest samoabsorpcja, polegająca na tym, że zewnętrzne, chłodniejsze obszary plazmy otaczające

gorące obszary wewnętrzne mogą absorbować promieniowanie pochodzące z obszarów centralnych i zniekształcać w ten sposób rzeczywistą intensywność analizowanych linii widmowych.

Analizy ilościowe można wykonywać po przeprowadzeniu wzorcowania przyrządów pomiarowych za pomocą próbek materiałów wzorcowych, czyli materiałów o ściśle określonych zawartościach składników. Stężenie składników w próbce wzorcowej powinno być zadane z dokładnością 1 ppm, a czasami nawet wyższą. Jednak wynik takiego wzorcowania ma zakres stosowania ograniczony do wąskiej klasy materiałów, niewiele odbiegających składem chemicznym od materiału wzorca. Podczas pomiarów układ eksperymentalny powinien mieć dokładnie taką samą konfigurację i parametry (np. natężenie promieniowania impulsu laserowego, ciśnienie gazu otaczającego próbkę) jak podczas procesu wzorcowania. W niektórych przypadkach dopuszczalna jest zmiana stężenia tylko tego składnika próbki (np. węgla w określonym gatunku stali), dla którego przeprowadzono wzorcowanie. Stężenia innych składników zarówno w próbkach wzorcowych jak i badanych powinny być prawie takie same. W pewnych przypadkach nawet niewielki dodatek domieszki powoduje silną zmianę widma. Przykładem może być sód lub wapń, które emitują silne promieniowanie przy nieznacznym nawet stężeniu, a jednocześnie ich linie widmowe interferują z liniami wielu innych pierwiastków. Granica wykrywalności stężeń pierwiastków metodą LIBS zmienia się od wartości rzędu pojedynczych ppm do kilku procent.

## 1.2. LIBS w badaniach dzieł sztuki

Znajomość składu chemicznego substancji ma pierwszorzędne znaczenie w nieomal wszystkich dziedzinach analityki, włącznie z procesami sterowania i zapewnienia jakości w procesie produkcji.

Dokładne badania archeologicznych i historycznych znalezisk oraz dzieł sztuki, wymagają często znajomości makroskopowej i mikroskopowej struktury w głębi obiektu. Strukturę tę bada się m.in. za pomocą różnych fizycznych i chemicznych technik analitycznych [14]. W wielu przypadkach drogą szczegółowej charakteryzacji strukturalnej oraz identyfikacji kluczowych składników chemicznych można uzyskać ważne informacje o znaczeniu historycznym i artystycznym. Na przykład komunikacja, podział technologii i handel między starożytnymi miastami mogą zostać określone na podstawie podobieństw materiałów znalezionych na stanowiskach archeologicznych. Autentyczność obrazów może zostać zakwestionowana, jeśli pigmenty lub zastosowane lepiszcza nie zgadzają się z chronologicznym umiejscowieniem dzieła sztuki. Co więcej, kom-

pletne scharakteryzowanie fizycznej i chemicznej struktury dzieła sztuki czy np. pomnika jest niezmiernie ważne dla wyboru sposobu i metody ich konserwacji i renowacji.

W ostatnich dekadach, znaczny postęp w analityce i oprzyrządowaniu doprowadził do wzrostu zastosowania najnowocześniejszych technik analitycznych w dziedzinie konserwacji zabytków, dzieł sztuki i obiektów archeologicznych. Sukces analizy zależy jednak w wielkim stopniu od wyboru właściwej techniki, która powinna być przede wszystkim określona przez konkretny problem analityczny do rozwiązania oraz przez ograniczenia wynikające z typu i natury badanego obiektu oraz analitycznych możliwości i właściwości metody. Na przykład, technika analizy elementarnej, taka jak rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF) może być odpowiednia dla charakteryzowania pigmentów [15], lecz nie nadaje się do identyfikacji materiałów organicznych w lepiszczach lub werniksach, do czego lepiej się nadają spektroskopia podczerwieni lub chromatografia.

Dodatkowym, ale ważnym elementem do uwzględnienia przy analizie cennych obiektów jak obrazy, manuskrypty lub znaleziska archeologiczne jest zabezpieczenie ich integralności i walorów estetycznych. Wynika z tego, że próbkowanie, często konieczne dla wykonywania analizy, powinno być ściśle zabronione lub bardzo ograniczone w większości przypadków, ponieważ może prowadzić do trwałych uszkodzeń. W rezultacie użycie szeregu technik, które wymagają pobierania próbek staje się w wielu przypadkach niemożliwe. Ale nawet w tych przypadkach, gdzie dozwolone jest ograniczone próbkowanie, analiza może być wyjątkowo trudna i skomplikowana wskutek małej ilości materiału do analizy, a jej wynik reprezentatywny jedynie dla małej części obiektu. Zatem jest oczywiste, że techniki analityczne, które są *nieniszczące*, jak również nadające się do użycia bezpośrednio na obiekcie (*in situ*) – są najbardziej pożądane przy nieinwazyjnym badaniu dzieł sztuki.

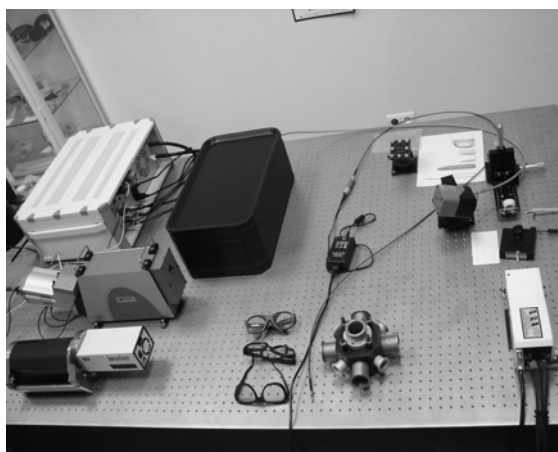
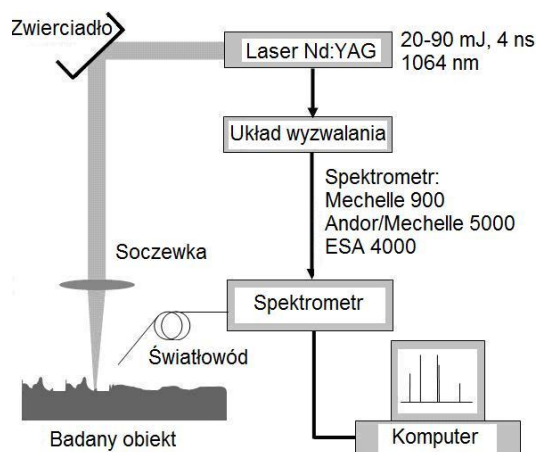
Stosowane dotychczas „konwencjonalne” techniki składają się zwykle z wielu etapów, poczynając od pobrania próbki, przetransportowania jej do laboratorium, przygotowaniu do analizy po ewentualne usunięcie wszystkich substancji zakłócających. Dopiero wtedy można określić rzeczywisty skład próbki, po czym konieczne może okazać się usunięcie we właściwy sposób resztek po takiej analizie. Te wielostopniowe procedury mogą być znacznie uproszczone poprzez użycie techniki umożliwiającej bezpośrednie pomiary *on-line* lub *in situ*. Idealne są tu techniki laserowe, ponieważ mają duże możliwości uproszczenia całej procedury przez wyeliminowanie etapów przed analizą oraz uniknięcie konieczności utylizacji pozostałości po analizie. Istnieje szereg różnych metod spektroskopowych, które wykorzystują typowe charakterystyki promieniowania laserowego przydatne do analizy składu chemicznego substancji lub do określenia jej stanu fizycznego.

Jedną z nich jest spektroskopia emisyjna wzbudzana laserem, której krótka charakterystyka została przedstawiona w podrozdziale 1.1. Jest to szybka analityczna technika elementarna, stosowana *in situ* i prawie nieniszcząca, która stanowi potencjalną alternatywę dla spektroskopii optycznej, technik rentgenowskich i spektroskopii masowej stosowanych w konserwacji dzieł sztuki i aplikacjach archeologicznych.

W niniejszym przeglądzie zostały zaprezentowane wybrane możliwości i przykłady zastosowań LIBS jako narzędzia analitycznego podczas laserowej konserwacji dzieł sztuki, w analizie i identyfikacji pigmentów w dziełach malarskich, materiałów w znaleziskach archeologicznych, militariów, ubiorów zabytkowych, czy wreszcie biżuterii.

## 2. UKŁAD EKSPERYMENTALNY

Badania prowadzono w układzie eksperymentalnym przedstawionym na rysunku 1. W pomiarach używano trzy różne spektrometry z siatkami dyfrakcyjnymi typu *echelle*. W tabeli 1 przedstawiono charakterystyki tych spektrometrów, zaś w tabeli 2 parametry eksperymentu po optymalizacji warunków pomiarowych.



Rys. 1. Schemat i widok układu eksperymentalnego

Do wytwarzania plazmy zastosowano impulsowy laser Nd:YAG firmy Quantel model Brio (100 mJ, 4 ns dla 1064 nm, 65 mJ, 4 ns dla 532 nm i 20 mJ, 4 ns dla 266 nm). Badania prowadzono z promieniowaniem o długości fali 1064 nm

ze względu na ryzyko uszkodzenia detektora promieniowaniem wyższych harmonicznych (266 lub 532 nm) oraz zakłócaniem widma plazmy przez rozproszone promieniowanie lasera z obszaru UV i VIS. Więcej szczegółów dotyczących układu eksperymentalnego można znaleźć w publikacjach [10–13].

**TABELA 1**

Najważniejsze charakterystyki zastosowanej aparatury pomiarowej.

Spektrometr	Widmowy zakres roboczy	Zdolność rozdzielcza	Badane obiekty
Mechelle 900	300 – 1000 nm	900	rzeźby, narzędzia z kości, tkaniny
Andor/Mechelle 5000	230 – 900 nm	4000	obrazy, narzędzia z kości
ESA 4000	200 – 785 nm	20000	biżuteria, narzędzia z kości, militaria, zabytkowe przedmioty użytkowe

**TABELA 2**

Parametry pomiaru.

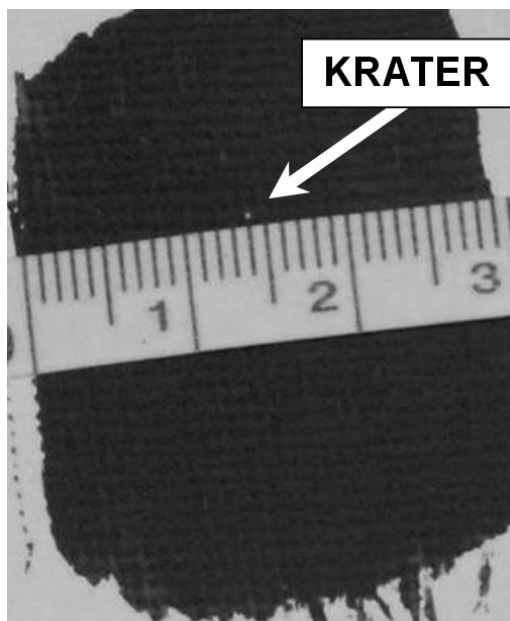
Parametr	Wartość	Jedn. miary
Czas opóźnienia rejestracji względem impulsu laserowego	2- 10	μs
Czas ekspozycji	5-10	μs
Liczba strzałów czyszczących	5-50	
Optymalna liczba strzałów	10-25	
Energia pojedynczego impulsu laserowego	20-90	mJ
Wzmocnienie detektora	2100-2500	
Odległość soczewka - próbka	f - (5÷10)*	mm

\*) f – ogniskowa soczewki ogniskującej promieniowanie na próbce. Dla f = 50 lub 100 mm odległość soczewka – próbka wynosiła - 5 mm, zaś dla ogniskowej f = 150 mm - 10 mm

### 3. POMIARY

Z zamieszczonego wcześniej opisu zjawisk towarzyszących oddziaływaniu promieniowania laserowego na próbkę wynika, że metoda LIBS zawsze powoduje uszkodzenie badanego obiektu. Jednak przy ostrożnym postępowaniu wytworzony krater może być tak mały, że będzie prawie niedostrzegalny nieuzbrojonym okiem. Na rysunku 2 zamieszczono zdjęcie krateru wytworzonego w delikatnej warstwie malarskiej przez 20 impulsów laserowych o energii

30 mJ każdy. Powstały krater ma średnicę nieprzekraczającą 0,3 mm i niewielką głębokość. Z zamieszczonego rysunku wynika, że nieuniknione uszkodzenia rzeczywiście mogą być nieznaczne i trudno dostrzegalne.



Rys. 2. Krater wytworzony w warstwie malarskiej przez 20 impulsów laserowych (każdy impuls miał energię 30 mJ i czas trwania 4 ns)

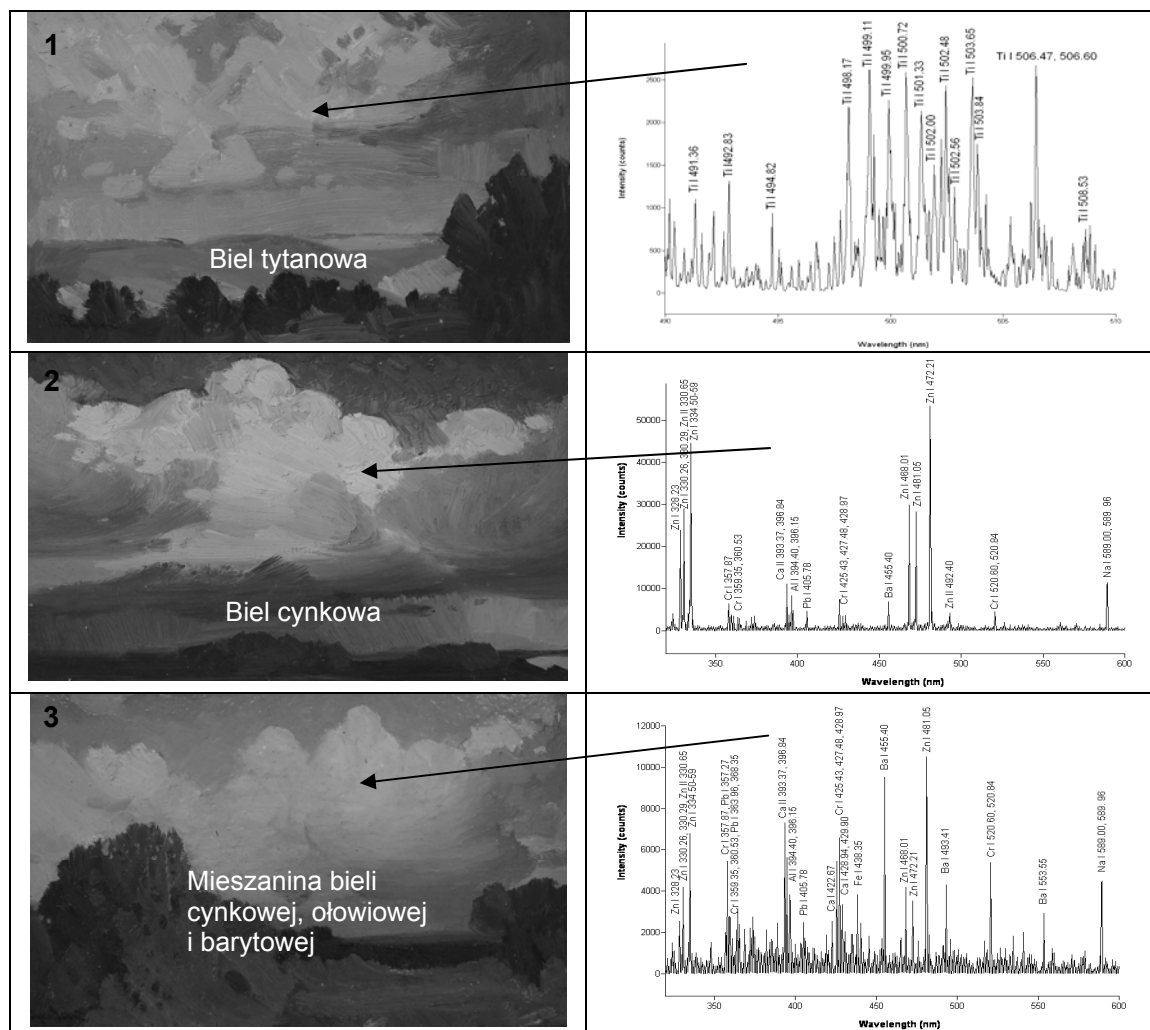
### 3.1. Badania obrazów

Na rysunku 3 pokazano wyniki badań obrazów Stanisława Żukowskiego (zbiory ASP w Warszawie), malarza żyjącego na przełomie XIX i XX wieku. Malarz pozostawił wiele obrazów, ale jego twórczość jest słabo udokumentowana. Dokonano próby identyfikacji niektórych pigmentów używanych przez malarza. I tak, patrząc od góry, na obrazie nr 1 do malowania chmur malarz użył bieli tytanowej, więc obraz musiał powstać po 1920 roku, w którym ten pigment został wynaleziony. Na drugim z obrazów chmury były malowane bielą cynkową, wynalezioną około 1830 roku, zaś do bieli na obrazie trzecim użył mieszaniny trzech pigmentów – bieli cynkowej, ołowiowej i barytowej, tj. pigmentów znanych już w I połowie XIX w. Prawdopodobnie malarz „eksperymentował” mieszając różne pigmenty lub wypróbowywał różne środki. Jednak ze względu na identyczną tematykę „tryptyku” można założyć, że trzy zaprezentowane tu obrazy zostały namalowane w latach dwudziestych XX wieku.

Zamieszczony przykład ilustruje jedno z charakterystycznych zastosowań metody LIBS w badaniu malarstwa – identyfikację pigmentów. Historycy sztuki dysponując wiedzą o pigmentach znajdujących się w warstwie malarskiej



mogą wykrywać ewentualne fałszerstwa czy określić przybliżoną datę powstania dzieła. W tych badaniach w wielu przypadkach wystarczająca jest informacja jakościowa.



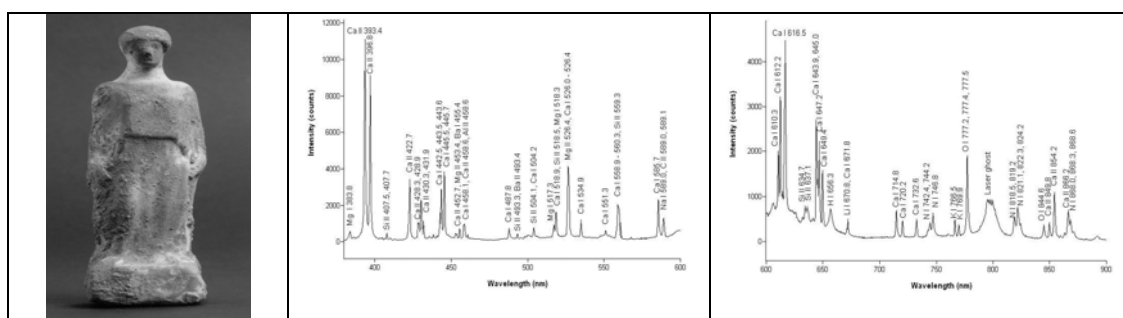
Rys. 3. Wyniki badań obrazów S. Żukowskiego metodą LIBS (Andor/Mechelle 5000)

### 3.2. Badania rzeźb

Metodę LIBS zastosowano także do badań rzeźb. Badano figurkę postaci ludzkiej (prawdopodobnie z terakoty) z początków naszej ery, pochodzącej ze zbiorów Muzeum Archeologicznego w Poznaniu. Na rysunku 4 przedstawiono fotografię badanego obiektu i jego widmo LIBS.

Widma LIBS statuetki terakotowej umożliwiły konserwatorom stosującym klasyczne techniki konserwacji i czyszczenia dokonanie wyboru odpowiedniej

metody konserwacji dla odrestaurowania zabytku. Identyfikacja pierwiastków w materiale rzeźby i nawarstwieniach wymagających usunięcia pozwoliła ustalić, jakie związki chemiczne mogą, a jakie na pewno nie mogą występować w badanych próbkach, a w konsekwencji umożliwiła wybór najodpowiedniejszej metody konserwacji.

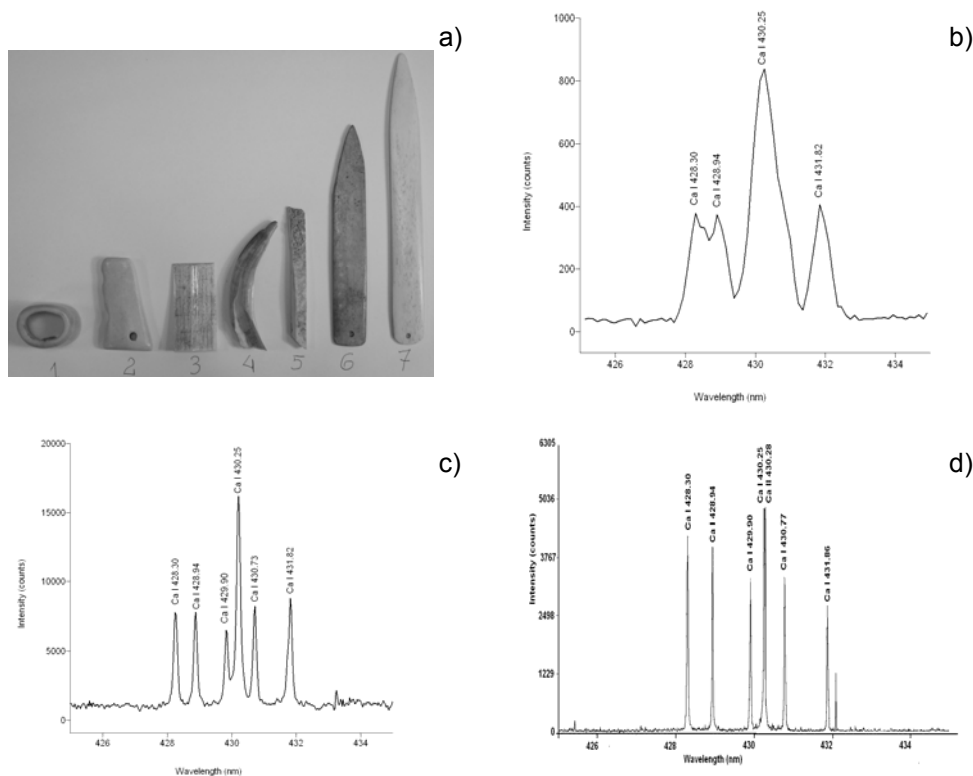


Rys. 4. Fotografia statuetki nieznannej postaci ludzkiej i jej widma LIBS (Mechelle 900)

### 3.3. Badania narzędzi z kości

Prowadzono również badania starożytnych narzędzi z kości. Narzędzia te zostały znalezione na terenie naszego kraju i pochodzą z pierwszego tysiąclecia naszej ery. Na rysunku 5 przedstawiono kilka narzędzi z kości wołowej, dzika i kości słoniowej oraz widma LIBS pierścienia wykonanego a kości wołowej. Widma te przedstawiają ten sam obszar spektralny i otrzymano je za pomocą wszystkich trzech spektrometrów. Widać wyraźnie, jak decydujący wpływ na jakość widma ma zdolność rozdzielcza spektrometru. Porównując widma 5b) i 5d) oczywiste jest, że interpretacja wyników uzyskanych za pomocą spektrometru Mechelle 900 jest obciążona bardzo dużym błędem – przy rozdzielczości  $\lambda/\Delta\lambda = 900$  jednemu zarejestrowanemu pikowi odpowiadać może nawet kilkadziesiąt przejść i tylko od doświadczenia badacza zależy, czy prawidłowo określi pierwiastki odpowiedzialne za otrzymany przebieg. W widmach kości zidentyfikowano przede wszystkim wapń, ale także stront, magnez, fosfor, potas oraz inne domieszki. Co do zakresu występujących pierwiastków skład narzędzi z kości jest taki sam, natomiast w poszczególnych kościach elementy występują w różnych koncentracjach. Jest to najprawdopodobniej spowodowane różnym rodzajem pożywienia. Dalsze badania o charakterze ilościowym będą prowadzone za pomocą systemu ESA 4000 ze względu na najlepszą

zdolność rozdzielczą, minimalizującą ryzyko błędnej identyfikacji pierwiastków i nieprawidłowego określenia składu chemicznego badanego obiektu.

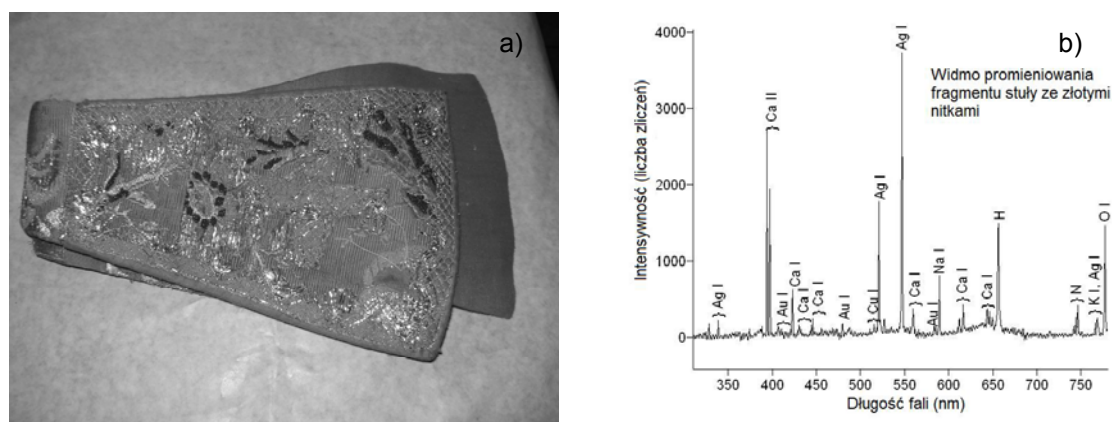


**Rys. 5. Narzędzia z kości badane metodą LIBS.**

a) kość wołowa (1, 5, 6, 7), kość słoniowa (2, 3) i kość z dzika (4); b), c), d) ten sam fragment widma narzędzia w formie pierścienia zarejestrowane spektrometrem Mechelle 900 (b), Andor/Mechelle 5000 (c) i ESA 4000 (d)

### 3.4. Badania zabytkowych tkanin

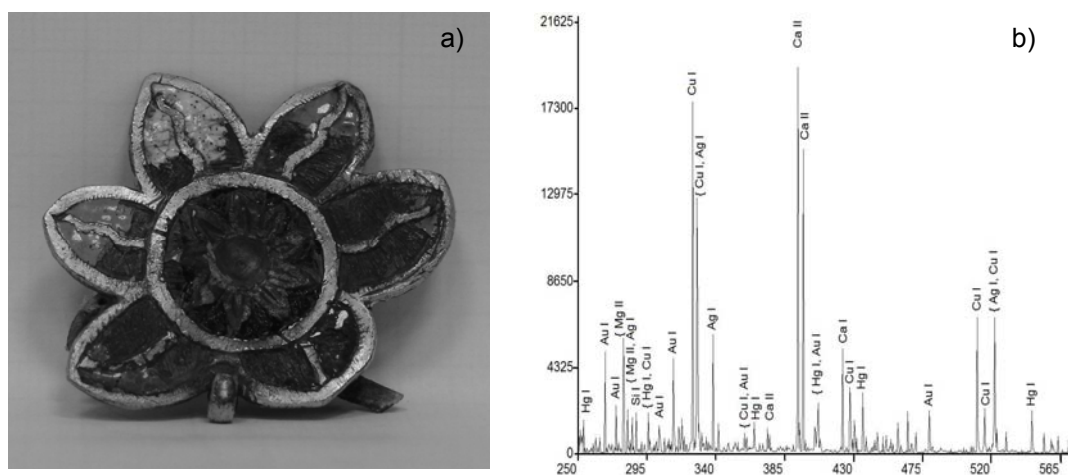
Sprawdzono przydatność metody LIBS do badania tkanin. Na rysunku 6 przedstawiono fotografię stuły, pochodzącą z kościoła pod wezwaniem św. Krzyża w Warszawie, z 2 poł. XVII wieku. Badania LIBS, prowadzone za zgodą Stołecznego Konserwatora Zabytków pozwoliły określić skład chemiczny „złoty” nitek, którymi wyszywana była stuła (głównie Ag, Au i trochę Cu). Wyniki badań przedstawiono na rysunku 6. Należy zaznaczyć, że naświetlanie promieniowaniem laserowym nie spowodowało uszkodzenia tkaniny.



**Rys. 6. Badania stuy z II połowy XVII;**  
a) widok, b) – widmo LIBS (Mechelle 900)

### 3.5. Badania militariów i przedmiotów z metalu

Za zgodą Muzeum Lubelskiego w Lublinie przebadano ozdobną spinkę stanowiącą element czapraka tureckiego z drugiej połowy XVII w. Spinka ma kształt wykonanej z pozłacanej miedzi rozety, której poszczególne listki wypełnione zostały emalią o różnej barwie. Badania miały na celu oznaczenie pigmentów użytych do zabarwienia emalii oraz identyfikacji składu pozłacanej matrycy spinki. Na rysunku 7 przedstawiono widok spinki czapraka oraz widmo pozłacanej matrycy spinki. Zwraca uwagę fakt obecności w widmie stosunkowo dużej ilości rtęci, użytej do wytworzenia amalgamatu dającego złotą barwę spince. W tabeli 3 z kolei przedstawiono zidentyfikowane pigmenty barwiące emalię w poszczególnych listkach spinki czapraka.



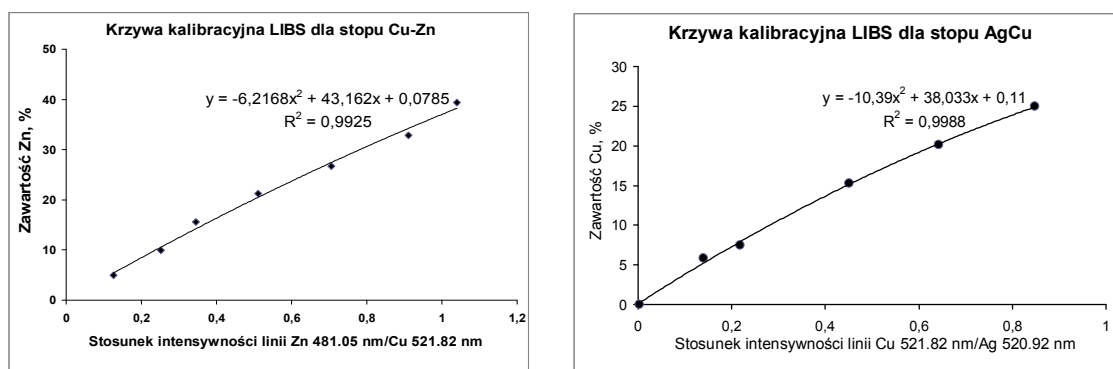
**Rys. 7. Spinka czapraka a) i b) widmo złotej matrycy spinki (ESA 4000)**

**TABELA 3**

Identyfikacja pigmentów w emaliowanych listkach rozety.

Barwa emalii	Zidentyfikowane pierwiastki	Prawdopodobne pigmenty
Biała	Pb, Ba, Al, Si,	Biel ołowiowa, biel barytowa
Czarna	Fe, Mn, Al, Si, C	Czerń żelazowa i roślinna lub kostna
Granatowa	Co, Fe, Ni, Cu, Al, Si	Błękit kobaltowy, błękit miedziowy, czerń żelazowa
Jasnoniebieska	Pb, Al, Si, Cu, Na, Mg	Błękit miedziowy, biel ołowiowa
Żółta	Fe, Pb, Al, Si, Na, Mg, As	Zółcień marsowa, masykot, ugier żółty, aury pigment?
Zielona	Cu, Al, Si, Al, Mg, Sb	Zieleń górską, zieleń hiszpańska

W badaniach zabytkowych przedmiotów metalowych podjęto próby analiz ilościowych. Wykorzystano do tego celu zestawy wzorców stopów miedzi z cynkiem i srebrem. Na rysunku 8 przedstawiono krzywe kalibracyjne wiążące koncentracje cynku w stopie Cu Zn i miedzi w stopie AgCu z wielkością sygnału LIBS (stosunku intensywności odpowiednich linii widmowych).

**Rys. 8. Krzywe kalibracyjne LIBS dla stopów CuZn i AgCu****Rys. 9. Widok zabytkowego dzbanka, podstawki i biżuterii**

W oparciu o te krzywe określono skład chemiczny wybranych przedmiotów użytkowych i biżuterii. W badaniach zastosowano system pomiarowy ESA 4000. Widok tych obiektów przedstawiono na rysunku 9.

Stwierdzono, że dzbanek inkrustowany miedzią składa się z mosiądzu o składzie około 58% Cu i 42% Zn, mosiężna podstawa zawiera prawie 67% miedzi i ponad 33% cynku, zaś elementy biżuterii, chociaż z pozoru bardzo podobne i zdobione takimi samymi kamieniami, wykonane są z dwóch różnych stopów. Bransoletka zawiera ponad 95% srebra (reszta to miedź), natomiast naszyjnik został wykonany ze stopu ołowiu z niklem i miedzią. Dokładniejsze dane dotyczące składu badanych obiektów przedstawiono w tab. 4.

**TABELA 4**

Wyniki badań składu chemicznego przedmiotów metalowych.

Badany obiekt	Skład chemiczny, %	Odch. stand.
Dzbanek	Cu – 57,89, Zn – 42,11	3,62 (8.60 %)
Podstawa	Cu – 66,85, Zn – 33,15	1,95 (5.88 %)
Bransoletka	Ag – 96,16, Cu – 3,84	2,17 (30.4 %)
Naszyjnik	Pb, Ni, Cu – nie wyznaczano składu ilościowego	

## 4. PODSUMOWANIE

Ogromną zaletą metody LIBS jest to, że przy jej stosowaniu na ogół nie ma potrzeby pobierania ani preparowania próbki do badań. Jedynym wymaganiem umożliwiającym wykonanie badań jest kontakt optyczny z powierzchnią obiektu. W związku z tym metoda LIBS nadaje się szczególnie do badania dużych lub wartościowych obiektów zabytkowych. Przy ostrożnym postępowaniu krater powstający na powierzchni obiektu może być na tyle mały, że będzie trudno dostrzegalny gołym okiem.

W pracy zastosowano układ pomiarowy o uniwersalnym przeznaczeniu. Może on służyć do badania dowolnych próbek. Wykonane pomiary potwierdziły przydatność metody LIBS do badań różnych obiektów muzealnych, czy też, bardziej ogólnie, dzieł sztuki. Badania LIBS bez większych kłopotów umożliwiają jakościowe określenie składu chemicznego badanych próbek, datowanie obrazów. Należy jednak preferować użycie aparatury o jak najlepszej zdolności rozdzielczej, gdyż minimalizuje to niepewność interpretacji. Pomiar składu ilościowego wymaga uprzedniego wykonania badań kalibracyjnych za pomocą próbek wzorcowych o ściśle określonych charakterystykach. W przypadku nie-

znanych obiektów może to stanowić trudny problem, który trzeba rozwiązać w celu uczynienia z LIBS metody ilościowej, ponieważ wpływ tzw. czynnika głównego (efektu matrycy) powoduje, że widma LIBS są silnie zależne od niewielkich nawet zmian w składzie pierwiastkowym analizowanej próbki.

Istniejące tzw. metody bezkalibracyjne wymagają z kolei bardzo precyzyjnego utrzymywania określonych warunków pomiarowych, warunkujących poprawność zastosowania modeli równowagi termodynamicznej do opisu zjawisk w plazmie. Niezapewnienie na przykład warunku, że plazma jest optycznie cienka powoduje obliczenie niewłaściwej wartości temperatury, co dalej prowadzi do wyznaczenia nierzeczywistych koncentracji składników. Aktualnie w WAT prowadzone są prace nad praktycznym wdrożeniem bezkalibracyjnej metody LIBS do wyznaczania ilościowego składu chemicznego próbek. W pracach tych na bieżąco wykorzystywane są dotychczas zebrane doświadczenia w badaniach prowadzonych metodą LIBS.

*Autor dziękuje dr inż. Antoniemu Sarzyńskiemu za pomoc we wdrażaniu metody LIBS w WAT i współpracę w początkowej fazie badań.*

## LITERATURA

1. Debras-Guedon J., Liodec N., De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par emission induite de rayonnement (laser a rubis), comme source energetique pour l'excitation des specters d'emission des elements, 1963, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 257, 3336-3339
2. Adrain R.S., J.Watson, Laser microspectral analysis: a review of principles and applications, Journal of Applied Physics, 1984, 17, 1915-1940,
3. D.A. Cremers, Radziemski L.J., T.R.Loree, Spectrochemical analysis of liquids using laser spark, Applied Spectroscopy, 1984, 38, 721-726,
4. Radziemski L.J., Cremers D.A., Spectrochemical analysis using laser plasma excitation, Chapt. 7 in Laser-induced Plasmas and Applications, 1989, Eds. L.J. Radziemski and D.A. Cremers, Marcel Dekker, New York: 303-325,
5. Radziemski L.J., Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation, Microchemical Journal, 1994, 50, 218-234,
6. Lee Y.I. et.al., Laser induced plasmas for analytical atomic spectroscopy, Chapt. 5 in Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy, 1997, Eds. J. Sneddon, T.L. Thiem and Y.I. Lee, VCH, NY: 197-235,
7. Rusak D.A. et.al., Fundamentals and applications of laser induced breakdown spectroscopy, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1997, 27, 257-290,
8. Tognoni E. et.al., Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57, 115-1130,
9. Lee W.B. et.al., Recent applications of laser induced breakdown spectrometry: a review of material approaches, Applied Spectroscopy Rev., 2004, 39, 27-97,

10. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Marczak J., Zastosowanie spektrometru Mechelle 900 do badania składu piaskowca, MKM'04, XXXVI Międzyuczelniana Konferencja Metrologów, 2004, pp. 151-158,
11. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Marczak J., Rycyk A., Spektrometr Mechelle 900 z kamerą SensiCamFS do badań impulsowych źródeł światła, COE2004, VIII Konferencja Naukowa, CZUJNIKI OPTOELEKTRONICZNE I ELEKTRONICZNE, 2004, pp. 275-278
12. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Marczak J., Colorimetry, LIBS and Raman Experiments on Renaissance Green Sandstone Decoration During Laser Cleaning of King Sigismund's Chapel in Wawel Castle Cracow, Poland, LACONA VI, 6th International Congress on Lasers in the Conservation of Artworks, 2005, p. 39
13. Skrzeczanowski W., Sarzyński A., Rycyk A., Koss A., Marczak J., Strzelec M., Ostrowski R., Preliminary LIBS and colorimetry experiments during laser renovation of King Sigismund's Chapel at Wawel Castle, COST G7, Artwork Conservation by Lasers, Xth Management Committee Meeting, IXth Working Groups Meeting and Workshop, 2004, p. 30
14. Ciliberto E. and Spoto G., Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, Editors. Chemical Analysis, a series of monographs on analytical chemistry and its applications, J.D. Winefordner, Ed. (Wiley, NY, 2000), vol. 155.
15. Klockenämper R., van Bohlen A., and Moens L., X-Ray Spectrometry, 29, 119, (2000).

*Rękopis dostarczono, dnia 04.04.2008 r.*

**Opiniował: prof. dr hab. inż. Władysław Dybczyński**

IVESTIGATIONS OF ARTWORKS  
USING LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY  
CARRIED OUT AT THE IOE MUT

Wojciech SKRZECZANOWSKI

**ABSTRACT** *LIBS applications in analysis of chemical composition of selected museum objects and artworks are described in the paper. In the introduction a review of typical physical phenomena present in LIBS experiments is given, problems related to correct interpretation of LIBS emission spectra are shortly discussed, and a brief comparison of various experimental techniques used in artwork diagnostics is also shown. Next part of the paper is devoted to short description of experimental setup and its essential components. In the Chapter 3 works on determination of pigments used in selected paintings are presented, results of analysis of chemical composition of mineral sculptures and ancient tools made of bones are shown, qualitative measurements of antique textures and trappings clasp are discussed and results of first attempts to quantitative measurements of metallic objects are shortly described. Summary includes authors' opinion on presented results and a short comment on problems related to quantitative LIBS measurements.*



**Dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI**, specjalista z dziedziny spektroskopii optycznej, metrologii laserowej i systemów zarządzania jakością. Kierownik projektu „Kompleksowy zestaw nieniszczących diagnostyk optoelektronicznych do badań i konserwacji obiektów muzealnych w Polsce”. Współtwórca przenośnego wzorca jednostki energii impulsowego promieniowania laserowego, nagrodzonego złotym medalem z wyróżnieniem w Brukseli na wystawie EUREKA '99. Specjalista w zakresie badań metodą LIBS w Instytucie Optoelektroniki WAT. Autor i współautor ponad 100 artykułów i referatów prezentowanych w czasopiśmie i na konferencjach naukowych.

