

Wojciech SKRZECZANOWSKI

BADANIA STAROŻYTNYCH MONET METODĄ SPEKTROSKOPII EMISYJNEJ ZE WZBUDZENIEM LASEROWYM

STRESZCZENIE *W pracy opisano badania starożytnych monet wykonanych ze stopów srebra, przeprowadzone za pomocą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym. Wyniki prac pozwoliły określić względną zawartość pierwiastków w monetach i skład warstw na różnych głębokościach na przykładzie jednej z monet greckich. Przedstawiono wyniki statystycznej analizy czynnikowej widm LIBS starożytnych monet.*

Słowa kluczowe: *spektroskopia emisyjna, widmo liniowe, starożytne monety*

DOI: 10.5604/01.3001.0012.1261

1. WSTĘP

Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym (dalej będzie używany skrót LIBS, z angielskiego, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) służy do wyznaczenia składu chemicznego i badania struktur różnych obiektów z ciała stałego, a także do badań cieczy i gazów. Metoda ta szczególnie przydatna jest w badaniach obiektów zabytkowych i dzieł sztuki, gdzie nie zawsze możliwe jest pobranie próbek.

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. Dalej w artykule dla wygody będzie używany skrót, ale niezbyt ścisły termin, *spektroskopia laserowa* lub skrót *LIBS*.

dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI
e-mail: wojciech.skrzeczanowski@wat.edu.pl

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki
ul. Gen. Witolda Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa, tel. 22 261837717, fax 22 6668950

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, ISSN-0032-6216, LXV, zeszyt 278, 2018

1.1. Charakterystyka zjawisk w eksperymencie LIBS

Pierwsza praca naukowa dotycząca metody LIBS została opublikowana w roku 1963 [1]. Do połowy lat osiemdziesiątych 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 setek 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 promieniowania wytwarzającego plazmę powinno przekroczyć przynajmniej $0,1 \text{ GW/cm}^2$. 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 J , a czas jego trwania najczęściej mieści się w zakresie od 2 do 50 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 $50 - 100 \mu\text{s}$ 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 $0,1 - 1 \text{ mm}$ i głębokości rzędu $0,1 - 10 \mu\text{m}$.

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

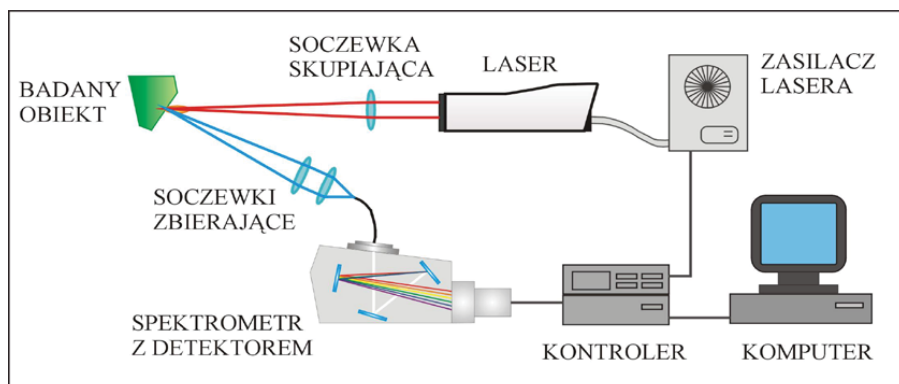
powietrza i jego zapylenie. Niewielkie fluktuacje parametrów impulsu laserowego, czy też właściwości badanej próbki wywierają duży wpływ na temperaturę plazmy, koncentrację elektronów swobodnych, prawdopodobieństwo wzbudzenia atomów i jonów, a w końcu na natężenie analizowanych linii widmowych.

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 rzeczywiste natężenie 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 nieznanym 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. Wyczerpujące informacje dotyczące charakterystyk metody LIBS i jej aplikacji można znaleźć w wielu monografiach i artykułach poświęconych tej dziedzinie [2–10]

2. UKŁAD EKSPERYMENTALNY

Badania prowadzono w układzie eksperymentalnym przedstawionym na rysunku 1. W tabeli 1 przedstawiono parametry eksperymentu po optymalizacji warunków pomiarowych. 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 266 nm w celu zwiększenia przestrzennej zdolności rozdzielczej przy badaniach stratygraficznych. Więcej szczegółów dotyczących układu eksperymentalnego można znaleźć w publikacjach [11–13].



Rys. 1. Schemat i widok układu eksperymentalnego

TABELA 1

Parametry pomiaru

Parametr	Wartość	Jedn. miary
Czas opóźnienia rejestracji względem impulsu laserowego	0,5	μs
Czas ekspozycji	1	μs
Liczba strzałów czyszczących	0	
Energia pojedynczego impulsu laserowego	12	mJ
Wzmocnienie detektora	3000	
Odległość soczewka – próbka	$f - 5^*)$	mm

^{*)} f – ogniskowa soczewki ogniskującej promieniowanie na próbce. Dla $f = 100$ mm odległość soczewka – próbka wynosiła $f - 5$ mm = 95 mm

3. POMIARY

Z zamieszczonego wcześniej opisu zjawisk towarzyszących oddziaływaniu promieniowania laserowego na próbkę wynika, że metoda LIBS zawsze powoduje uszkodzenie badanego obiektu. Dlatego badając monety wiązkę laserową kierowano na „grzbiet” monety (pobocznicę walca), nie uszkadzając dzięki temu ani awersu, ani rewersu monet.

3.1. Opis badanych obiektów

Badano 4 monety – 3 greckie sprzed około 2500–2200 lat (tetradrachma, oktodrachma i dekadrachma) oraz jedną monetę rzymską z końca II wieku naszej ery (Domna Julia – prawdopodobnie okres panowania Marka Aureliusza). Widok monet przedstawiono na rysunku 2.

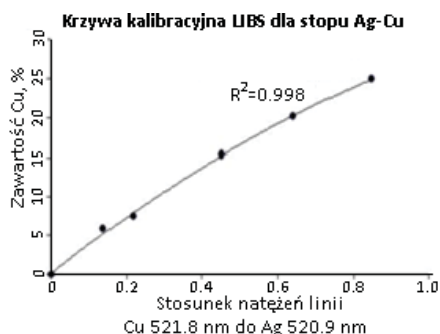
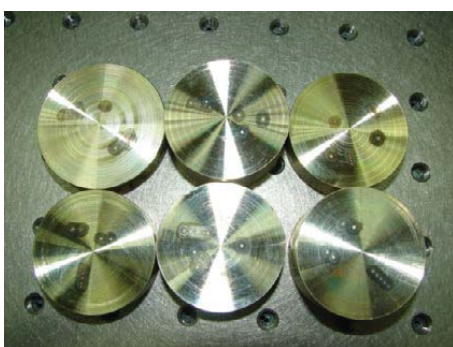


Rys. 2. Awersy i rewersy badanych monet greckich i rzymskich

Uwagę zwracają nacięcia na rewersie oktodrachmy, wykonywane wielokrotnie jakimś ostrym narzędziem prawdopodobnie w celu upewnienia się, czy moneta nie jest przypadkiem fałszywa.

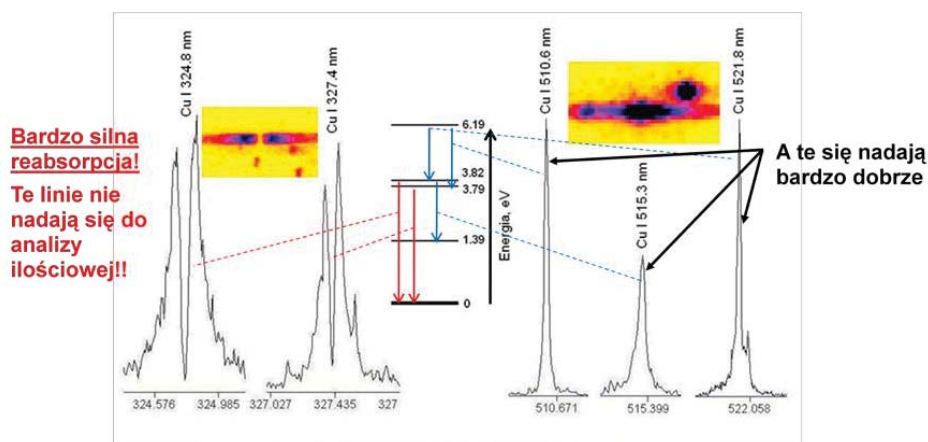
3.2. Krzywa kalibracyjna i wybór linii widmowych

Jednym z celów badań było wyznaczenie składu chemicznego badanych monet. Dlatego też, po wstępnej, jakościowej identyfikacji składników stopów, z których wykonano monety, do pomiarów ilościowych zastosowano wzorce stopów miedzi i srebra. Na rysunku 3 przedstawiono zestaw stopów srebro-miedź o znanym składzie i krzywą kalibracyjną, dzięki której mierząc stosunek intensywności wybranych linii widmowych Cu i Ag można było określić skład badanego stopu (krzywe kalibracyjne wiążą koncentrację składników stopu z wielkością sygnału LIBS (stosunku intensywności odpowiednich linii widmowych)). Do analizy składu wybrano linię miedzi Cu I 521,82 nm oraz linię srebra Ag I 520,92 nm.



Rys. 3. Zestaw wzorcowych stopów Ag-Cu i krzywa kalibracji stopu srebra z miedzią

W pomiarach ilościowych bardzo istotny był wybór linii widmowych – nie można było do obliczeń wybierać linii, które łatwo ulegają samoabsorpcji (na przykład linii rezonansowych, tzn. przejść z pierwszych wzbudzonych poziomów na poziom podstawowy). Przykład wizualizacji obrazu promieniowania plazmy na detektorze (matryca CCD), ukazującej efekt samoabsorpcji przedstawiono na rysunku 4. Generalnie, do obliczeń wybierane są linie o kształcie zbliżonym do profilu Gaussa.

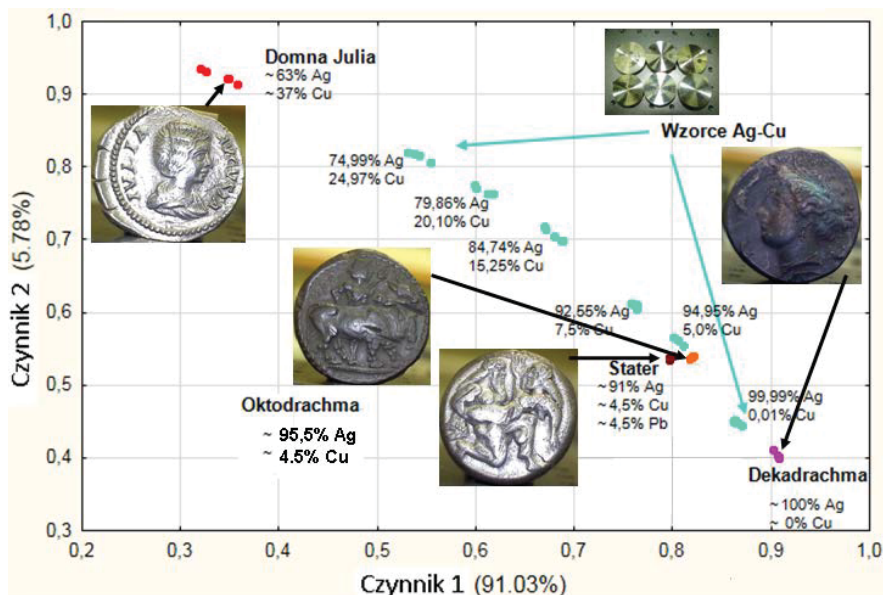


Rys. 4. Wpływ reabsorpcji na profil linii widmowych na przykładzie linii miedzi (żółte wstawki na rysunku pokazują rozkład promieniowania na matrycy CCD (detektorze))

3.3. Badanie składu chemicznego monet

Wyznaczanie składu chemicznego monet przeprowadzono na układzie eksperymentalnym przedstawionym na rysunku 1. Warunki eksperymentalne (parametry lasera, rejestracji widma oraz geometria pomiaru) badania monet i wzorcowych stopów miedź – srebro były takie same (tab. 1). Dzięki temu do określenia składu chemicznego nie była potrzebna znajomość stałych atomowych rejestrowanych przejść liniowych w atomach miedzi i srebra. Zbiorcze wyniki pomiaru składu chemicznego badanych monet przedstawiono na rysunku 5 wykorzystując do ich prezentacji statystyczną analizę czynnikową. Podane wartości zawartości poszczególnych składników monet dotyczą pierwotnego składu monet, czyli składu na pewnej głębokości pod ich powierzchniami.

Na rysunku 5 zaznaczono położenia widm LIBS symbolizowanych punktami w układzie współrzędnych, tzw. czynników, wyznaczanych metodą głównych składowych. Idea analizy czynnikowej FA sprowadza się do redukcji wielu zmiennych wejściowych, które mogą być ze sobą skorelowane nie zawsze w jasny sposób do znacznie mniejszej liczby nowych, nieskorelowanych zmiennych – czynników. Redukcja zmiennych odbywa się niestety kosztem zmniejszenia zasobu informacji wnoszonych przez dane wejściowe, co oznacza że pierwsze, najważniejsze czynniki nie opisują całej zmienności danych wejściowych, nie mniej jednak mogą dobrze opisywać zasoby zbioru wejściowego. Ale zawsze suma wariancji wszystkich nowych zmiennych równa



Rys. 5. Analiza czynnikowa widm LIBS badanych monet

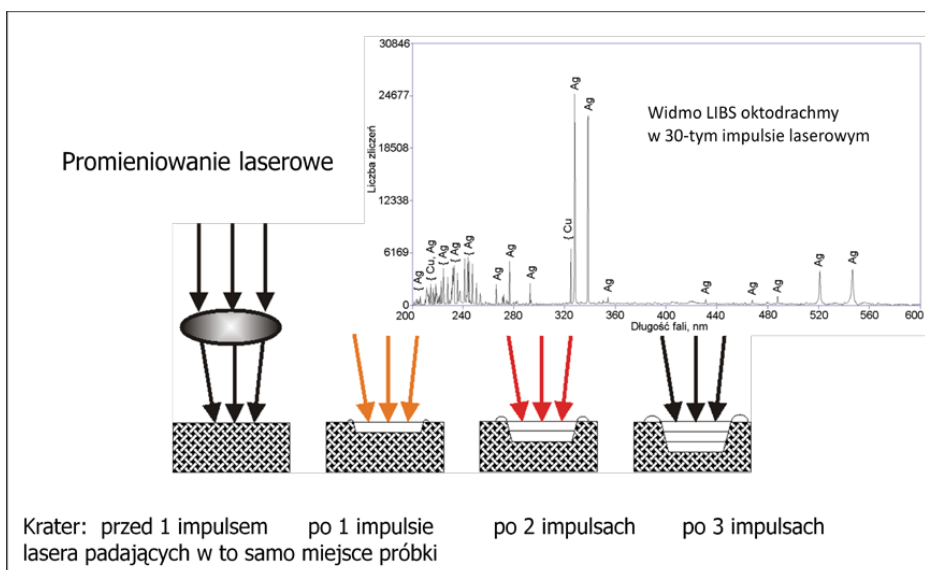
się sumie wariancji zbioru wejściowego. Procedura transformacji prowadząca do wyznaczenia nowych zmiennych jest skonstruowana tak, żeby pierwsza zmienna wyjaśniała największy zakres zmienności danych wejściowych, następna nieco mniejszy zakres, itd. Dzięki temu, przy dużej liczbie zmiennych wejściowych (w naszym przypadku widm LIBS) można ich podobieństwa czy też różnice łatwo zobrazować za pomocą dwóch, trzech nowych zmiennych. Przyjmuje się, że aby poprawnie opisać zbiór danych wejściowych, dwa pierwsze czynniki powinny opisywać powyżej 70% zmienności (wariancji) zbioru wejściowego [14–16]. W analizie wielowymiarowej nowe zmienne, to jest czynniki, nie zawsze muszą posiadać interpretację fizyczną – tworzą one niejako wirtualną przestrzeń, w której nowe zmienne i dane wejściowe dają się prościej opisać i w której można łatwiej wykryć ich strukturę, podobieństwo oraz wzajemne współzależności. W naszym przypadku czynnikowi 1 można przypisać zawartość (stężenie) srebra, zaś czynnikowi 2 – zawartość miedzi. Analizę czynnikową widm LIBS i jej wyniki przedstawione na rysunku 5 wykonano za pomocą programu STATISTICA v.10 PL. Jako dane wprowadzono macierz zawierającą ponad 2 miliony elementów i poddano obróbkę zgodnie z wielowymiarową analizą czynnikową. Tę macierz stanowiło około 40 odpowiednio zmodyfikowanych widm LIBS, po 4 dla każdego stopu (monety i wzorce). Analiza czynnikowa umożliwia dokonywanie klasyfikacji danych wejściowych, co oznacza, że poprzez obróbkę danych otrzymujemy w nowym układzie współrzędnych punkty pomiarowe reprezentujące poszczególne widma w całości, zaś ich położenie wyznacza stopień podobieństwa (lub identyczności) widm.

Rezultaty przedstawione na rysunku 5 wskazują, że położenia widm monet układają się wzdłuż krzywej wyznaczonej przez widma LIBS wzorców (zielone punkty na wykresie). Dzięki temu można było wyznaczyć skład poszczególnych monet. Widma monety rzymskiej (Domna Julia) znajdują się poza zakresem stężeń wyznaczonych

przez wzorce Ag-Cu, jednak ekstrapolując krzywą można było w przybliżeniu wyznaczyć jej skład. Zwraca uwagę fakt, że zawiera ona znacznie mniej srebra niż znaczne starsze drachmy greckie. Można to potraktować jako przykład funkcjonowania znanego prawa Kopernika – Greshama (choć monety są oddzielone dość dużym przedziałem czasu). Wszystkie monety wykonane były ze stopu srebra z miedzią, przy czym spośród nich tetradrachma (używa się również nazwy stater) zawierała najwięcej ołowiu i dlatego na wykresie przedstawionym na rysunku 5 znalazła się nieco poniżej krzywej dla stopów srebro – miedź.

3.4. Analiza stratygraficzna oktodrachmy

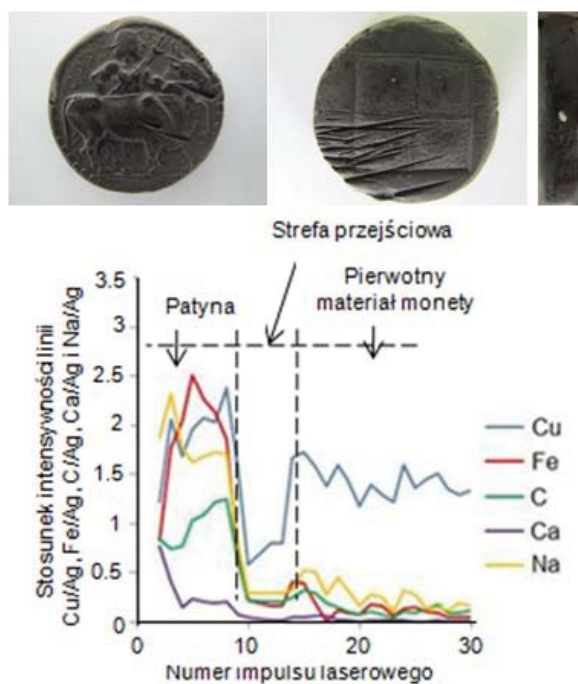
Fotografie monet przedstawione na rysunku 2 wskazują, że część z nich pokryta jest grubą warstwą patyny. Ponieważ dane, na podstawie których wyznaczono składy chemiczne dotyczą pierwotnego materiału monet, to niezbędne w tym wypadku okazało się zastosowanie metody stratygraficznej. Polegała ona na rejestracji widm LIBS z kolejnych warstw leżących coraz dalej od powierzchni monety – widma te uzyskiwano ogniskując kolejne impulsy lasera w tym samym punkcie badanego obiektu. Zasadę stratygraficznych pomiarów LIBS przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Zasada pomiaru stratygraficznego w badaniach LIBS starożytnych monet

Z informacji dotyczących oktodrachmy wiadomo było, że przez wiele (być może setki) lat znajdowała się pośród przedmiotów (monet) z żelaza, stąd widoczna gruba warstwa patyny. Stosując podejście przedstawione na rysunku 6 wyznaczono względne rozkłady stratygraficzne natężeń miedzi, żelaza, węgla, wapnia i sodu (w odniesieniu do srebra) – pierwiastków obecnych w widmach LIBS rejestrowanych na kolejnych głębokościach od powierzchni oto drachmy. Rozkłady te przedstawiono na rysunku 7.

W górnej części rysunku przedstawiono ponownie awers i rewers monety oraz jej grzbiet z widocznym śladem oddziaływania 30 kolejnych impulsów lasera, które odkryło spod warstwy patyny główny materiał (matrycę) monety – stop srebra i miedzi. Poniżej pokazano przebiegi względnych w stosunku do srebra natężeń wybranych pierwiastków w funkcji numeru impulsu laserowego, który charakteryzuje względną głębokość stratygraficzną. Podczas eksperymentu 1 impuls laserowy wytwarzał krater o głębokości od 3 do 5 μm . Jak widać pod grubą warstwą patyny, tuż nad powierzchnią czystej monety znajduje się warstwa przejściowa, w której natężenia zanieczyszczeń wyraźnie spadają, po czym po około 15 – 20 impulsach laserowych dominuje sygnał tylko dwóch pierwiastków – Ag i Cu.



Rys. 7. Stratygrafia nawarstwień oktodrachmy

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 wartościowych obiektów zabytkowych, z których nie można pobierać próbek. Przy ostrożnym postępowaniu krater powstający na powierzchni obiektu może być na tyle mały, że będzie trudno dostrzeżalny gołym okiem.

W pracy zastosowano układ pomiarowy o uniwersalnym przeznaczeniu. Może on służyć do badania dowolnych obiektów. Badania LIBS bez większych kłopotów umożliwiają jakościowe określenie składu chemicznego badanych próbek. 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 wzorców o ściśle określonych charakterystykach. W przypadku nieznanymi 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 (patrz rys. 3) powoduje obliczenie niewłaściwej wartości temperatury, co dalej prowadzi do wyznaczenia nierzeczywistych koncentracji składników.

Wykonane pomiary potwierdziły celowość użycia metody LIBS do badań monet z epoki grecko – rzymskiej. Określono ich skład chemiczny, za pomocą wzorcowych stopów srebro – miedź wyznaczono koncentracje składników. Metoda wykazała dużą przydatność w analizie stratygraficznej powierzchniowych nawarstwień pokrywających badaną monetę.

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. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 257, pp. 3336-3339, 1963.
2. Miziolek A., Pallechi V., Schechter I.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
3. Noll R.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Fundamentals and Applications. Springer-Verla Berlin and Heidelberg GmbH & Co.KG, 2012.
4. Cremers D.A., Radziemski L.J.: Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Second Edition, Wiley & Sons, 2013.
5. Cremers D.A., Radziemski L.J., Loree T.R.: Spectrochemical analysis of liquids using laser spark, Applied Spectroscopy, 38, pp. 721-726, 1984.
6. Radziemski L.J., Cremers D.A.: Spectrochemical analysis using laser plasma excitation, Chapt. 7 in Laser-induced Plasmas and Applications, Eds. L.J. Radziemski and D.A. Cremers, Marcel Dekker, New York: 303-325, 1989.
7. Radziemski L.J.: Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation. Microchemical Journal, 50, pp. 218-234, 1994.
8. Lee Y.I. et al.: Laser induced plasmas for analytical atomic spectroscopy, Chapt. 5 in Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy, Eds. J. Sneddon, T.L. Thiem and Y.I. Lee, VCH, NY: pp. 197-235, 1997.

9. Rusak D.A. et al.: Fundamentals and applications of laser induced breakdown spectroscopy. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27, pp. 257-290, 1997.
10. Tognoni E. et al.: Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, pp. 115-1130, 2002.
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, pp. 275-278, 2004.
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, pp. 39, 2005.
13. Pawlak A., Skrzeczanowski W., Czyż K.: LIBS, optical and multivariate analyses of selected 17th-century oil paintings from the Museum of King Jan III's Palace at Wilanów, Lasers in Conservation of Artworks XI, Proceedings of LACONA XI, P. Targowski et. al. (Eds.), NCU Press, DOI: 10.12775 3875-4.13, pp. 191-204, Toruń 2017.
14. Balicki A.: Statystyczna analiza wielowymiarowa i jej zastosowania społeczno-ekonomiczne. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2009.
15. Frątczak E., Gołata E., Klimanet T., Ptak-Chmielewska A., Pęczkowski M.: Wielowymiarowa analiza statystyczna. Teoria – przykłady zastosowań z systemem SAS. Szkoła Główna Handlowa w Warszawie. Warszawa, 2009.
16. Panek T.: Statystyczne metody wielowymiarowej analizy porównawczej. Szkoła Główna Handlowa w Warszawie. Warszawa, 2009.

Przyjęto do druku dn. 26.03.2018 r.

INVESTIGATIONS OF ANCIENT COINS USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Wojciech SKRZECZANOWSKI

ABSTRACT *LIBS applications in analysis of chemical composition of selected ancient coins 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. 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 chemical composition of Greek and Roman coins are presented. Results of analysis of chemical composition of the coins using calibration LIBS approach with the aid of statistical multivariate factorial analysis are shown. For octodrachm a stratigraphy method was applied which revealed a complex structure of superficial encrustations covering the coin surface. Summary includes author's opinion on presented results and a short comment on problems related to quantitative LIBS measurements.*

Keywords: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, line spectrum, ancient coins*



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. Specjalista w zakresie badań metodą LIBS w Instytucie Optoelektroniki WAT. Autor i współautor ponad stu artykułów i referatów prezentowanych w czasopismach i na konferencjach naukowych.