



Nowoczesne metody analizy instrumentalnej w badaniu obiektów zabytkowych

Małgorzata Iwona Szynkowska
*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej*

Nowoczesna aparatura naukowo-badawcza umożliwia postęp w wielu dziedzinach nauki i techniki, a także w ochronie zabytkowych zbiorów. Wykorzystanie jej pełnych możliwości zapewnia dokonanie analizy stanu zachowania obiektów oraz daje szansę profesjonalnego przeprowadzenia prac konserwatorskich. Obecnie bardzo istotne jest prowadzenie badań interdyscyplinarnych, łączących doświadczenie oraz wiedzę zarówno konserwatorów, chemików i fizyków.

W konserwacji zabytków pojawia się wiele problemów związanych z koniecznością potwierdzenia ich autentyczności, poznania struktury badanego obiektu czy też analizy składu elementów konserwowanego dzieła. Wymaga to zastosowania zaawansowanych metod instrumentalnych, wśród których należy wymienić instrumentalne techniki analityczne oraz metody badania powierzchni. Należy tu podkreślić, że w nowoczesnej analizie chemicznej coraz więcej uwagi poświęca się nie tylko na oznaczanie składu badanych obiektów, ale również na nieniszczący charakter prowadzonych badań. W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania archeometrią i chemią konserwatorską. Archeometria obejmuje szeroki zakres badań, w szczególności dotyczących analizy składu chemicznego badanej próbki, ustalenia pochodzenia surowca zastosowanego do produkcji obiektu oraz poznania procesu technologicznego. Chemia konserwatorska zajmuje się natomiast badaniem procesów starzenia materiałów, ustaleniem optymalnych procedur konserwatorskich obiektów zabytkowych oraz poszukiwaniem nowych sposobów ochrony zabytków.

Do metod badań stosowanych najczęściej w analizach struktury zabytków można zaliczyć m.in.:

- FTIR – (*Fourier transform infrared*) – fourierowska spektrofotometria w podczerwieni,
- GC-MS – (*gas chromatography/ mass spectrometry*) – chromatografia gazowa ze spektrometrią mas,
- NAA – (*neutron activation analysis*) – neutronowa analiza aktywacyjna,
- PLM – (*polarising light microscopy*) – mikroskop polaryzacyjny do światła przechodzącego
- PIXE – (*particle induced X-ray emission*) – spektralna analiza rentgenowska ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi,
- SEM-EDS – (*scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer*) – mikroskop skaningowy z urządzeniem do mikroanalizy rentgenowskiej,
- XRD – (*X-ray diffraction analysis*) – rentgenowska analiza dyfrakcyjna,
- XRF – (*X-ray fluorescence analysis*) – rentgenowska analiza fluorescencyjna.

Współczesne techniki analizy instrumentalnej w zastosowaniu do rozwiązywania problemów z zakresu konserwacji obiektów zabytkowych oraz zabezpieczania zbiorów powinny:

- charakteryzować się rzetelnością otrzymanych wyników,
- być metodami quasi-nieniszczącymi (wywoływać jak najmniejsze zmiany w obiekcie badanym),
- zapewniać jak największą ilość uzyskanych informacji,
- dawać możliwość przekazania próbki do dalszych badań [1].

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej w Laboratorium Analizy Śladowych Zawartości Pierwiastków oraz w Laboratorium Badań Powierzchni wykorzystuje się m.in. następujące techniki instrumentalne:

- ICP-AES – (*inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*) atomowa spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną,
- ICP-MS – (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie,
- ICP-TOF-MS – (*inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry*) spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem czasu przelotu,
- LA-ICP-MS – (*laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*) spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem kwadrupolowym i przystawką do odparowania laserowego,
- LA-ICP-TOF-MS – (*laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry*) spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem czasu przelotu i przystawką do odparowania laserowego,
- AAS – (*atomic absorption spectrometry*) spektrometria atomowa absorpcyjna,
- automatyczny analizator rtęci MERCURY SP-3D,
- ToF-SIMS – (*time-of-flight secondary ion mass spectrometry*) spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu,
- SEM-EDS – (*scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer*) skaningowa mikroskopia elektronowa z urządzeniem do mikroanalizy rentgenowskiej.

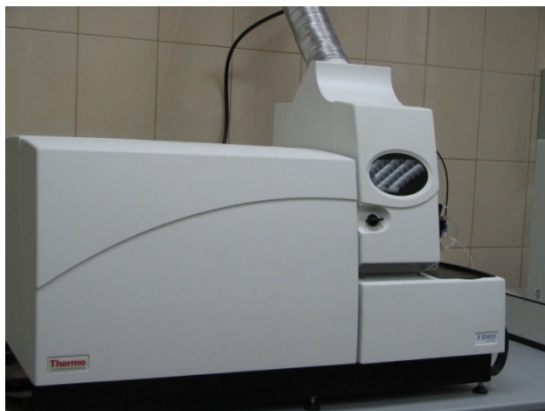
Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę wybranych metod pracujących w ww. laboratoriach Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej mających potencjalne możliwości zastosowania w badaniach obiektów zabytkowych.

1. Metoda LA-ICP-MS (ICP-Q₋MS, X-Series, Thermo Electron Corporation, Laser, New Wave Research) (rys. 1)

Do metod analitycznych wykorzystujących plazmę indukcyjnie sprzężoną ICP jako źródło wzbudzenia i jonizacji należy spektrometria mas ICP-MS.

W chwili obecnej zalicza się ona do najbardziej użytecznych metod analizy pierwiastków śladowych m.in. w materiałach biologicznych, geologicznych i środowiskowych. Do podstawowych zalet należy zaliczyć krótki czas analizy, dobrą precyzję i dokładność, niskie granice wykrywalności, szeroki zakres prostoliniowości krzywej kalibracyjnej oraz możliwość jednoczesnej analizy wielopierwiastkowej. Zastosowanie lasera umożliwia analizę próbek

stałych, np. archeologicznych bez konieczności ich wcześniejszego przygotowania Technika ta znalazła zastosowanie w badaniach obiektów zabytkowych gdyż jest to metoda *nie*-niszcząca, szybka i uniwersalna.



Za pomocą techniki LA-ICP-MS wykonano m.in. analizy szkła zabytkowego [2], roz-mieszczenia metali przejściowych w atramencie i podłożu papierowym [3], oraz opracowano sposób ratowania inkunabułu z 1495 roku [4].

2. Metoda LA-ICP-TOF-MS (ICP-ToF-MS, Optimass 8000, GBC, Laser, LA, LSX-500, Cetac) (rys. 2)



Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem czasu przelotu i przystawką do rozproszenia laserowego (ablacji laserowej) (LA-ICP-TOF-MS) jest unikalną i bardzo atrakcyjną techniką analityczną służącą do oznaczania śladowych ilości pierwiastków w próbkach stałych. Rezultatem oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki lasera z ciałem stałym jest odparowanie i usunięcie materiału w postaci neutralnych atomów i molekuł, dodatnich i ujemnych jonów z wystawionej na to promieniowanie powierzchni ciała stałego.

W analizie chemicznej, impulsowy laser na bazie ciała stałego, jak np. laser neodymowy Nd:YAG, okazał się niezwykle użyteczny, gdyż umożliwia bezpośrednie wprowadzenie próbek ciał stałych do plazmy. Wykorzystuje się go, jako źródło bardzo dużej energii o specjalnych właściwościach. Może być użyty do analizy różnych materiałów stałych (przewodzących i nieprzewodzących), o różnej wielkości i kształcie, gdzie wiązka lasera z wyjątkowo dokładną lokalizacją może być zogniskowana na bardzo małej powierzchni próbki, a odparowany materiał może być natychmiast analizowany. Zastosowanie w metodzie ICP-MS analizatora czasu przelotu TOF pozwala na jednoczesne wykrycie wszystkich pierwiastków zawartych w badanej próbce. Obecnie metoda ta znajduje coraz szersze zastosowanie w analizie różnego rodzaju próbek, między innymi: geologicznych, środowiskowych, kryminalistycznych, tekstylnych, jak również w analizie i ochronie dzieł sztuki ponieważ umożliwia uzyskanie maksymalnej ilości informacji przy znikomym uszkodzeniu próbki. Za pomocą metody LA-ICP-TOF-MS wykonano analizy składu pierwiastkowego arrasów wawelskich [5-8]. Oprócz obecności pierwiastków standardowo występujących w próbkach wełny i lnu (podstawowy surowiec arrasów) stwierdzono duże ilości rtęci występującej w tkaninie. Potwierdzono również obecność złotych i srebrnych nici wpłatanych często w strukturę tapiserii. Zaobserwowano odwrotną korelację Hg z Au - rtęć głównie jest obecna w tkaninie, a nie w niciach złotych. Może to być związane z dawnym procesem konserwacji, w którym stosowano związki rtęci jako środek antybakteryjny, bądź też akumulacją rtęci przez wieki w tkaninie, na skutek jej parowania ze złotych nici, najprawdopodobniej wytwarzanych metodą amalgamacji rtęci.

Metodę tę zastosowano również do różnicowania materiałów pisarskich oraz podłoży papierowych [9].

3. Metoda ToF-SIMS (ION-TOF) (rys. 3)



Metoda polega na bombardowaniu badanej próbki krótkimi seriami jonów pierwotnych: Ga^+ , Cs^+ , Au_n^+ , Bi_n^+ , Ar^+ , Xe^+ i wybijaniu z powierzchni ciała stałego jonów wtórnych pierwiastków lub molekuł. Analiza mas wybijanych jonów, pierwiastków i molekuł lub

bardziej dokładnie określenie ładunku do masy jonów wtórnych dostarcza informacji o składzie chemicznym monowarstw leżących najbliżej bombardowanej powierzchni. Informacja ta uzyskiwana jest na podstawie pomiaru czasu przelotu pomiędzy powierzchnią badanej próbki, a detektorem cząstek naładowanych. Wybite jony docierają do detektora po czasie ściśle związanym z ich masą. Metoda ta umożliwia:

- uzyskanie widm mas jonów wtórnych,
- badanie rozkładu jonów na powierzchni,
- badanie poszczególnych warstw próbki,
- badanie przekroju próbek,
- analizę quasi-nieniszczącą.

Zalety ToF-SIMS w badaniu dzieł sztuki m.in. [10,11]:

- identyfikacja pigmentów (pigmenty datujące),
- identyfikacja pigmentów w mieszaninach (palety),
- badania składu chemicznego przekroju warstw malarskich,
- badanie autentyczności składu chemicznego warstwy malarskiej.

Technikę tę wykorzystano do badania drewnianych boków stalli gotyckich z płasko-rzeźbionymi przedstawieniami świętych z kościoła parafialnego pw. św. Augustyna w Bratoszewicach [8].

4. Metoda SEM-EDS (HITACHI S-4700, EDS ThermoNORAN) (rys. 4)



Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) jest cenną metodą badawczą, która umożliwia badania powierzchni różnorodnych ciał stałych dzięki swej wysokiej rozdzielczości i dużej głębi ostrości. Cechy te umożliwiają bezpośrednią obserwację rozwiniętych powierzchni w dużym zakresie powiększeń od 20 do 500 000 razy. Sygnały elektronów SE i BSE są wykorzystywane do wytworzenia obrazu morfologii próbki, natomiast za pomocą urządzenia EDS można analizować jakościowy skład pierwiastkowy powierzchni (widmo promieniowania rentgenowskiego) dla wszystkich pierwiastków o liczbie atomowej większej niż bor oraz rozkład tych pierwiastków na badanym obszarze próbki (mapy rozkładu EDS). Większość pierwiastków jest wykrywana przy stężeniach rzędu 0,1%.

W badaniach obiektów zabytkowych SEM-EDS była wykorzystana m.in. w procesie konserwacji zabytkowych jedwabi [12], do identyfikacji związków nieorganicznych w obrazach (głównie pigmentów) [13]. Substancje organiczne (barwniki organiczne, spoiwa werniksy) określane są za pomocą chromatografii gazowej. Metoda SEM pozwoliła również na obserwację budowy morfologicznej próbek papieru pobranego z inkunabułu, natomiast zastosowanie mikros sondy rentgenowskiej umożliwiło oznaczenie głównych składników tych próbek [4].

Literatura

- [1] B. Wagner, Jak analizować zabytki, Sztuka Konserwacji 2009, Muzeum Archeologiczne, 3.04.2009, Warszawa.
- [2] A. Nowak, B. Wagner, E. Bulska, Analiza pierwiastkowa szkielek historycznych: możliwości i ograniczenia spektrometrii mas z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (LA ICP MS, VIII konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”, Warszawa, grudzień 2008.
- [3] B. Wagner, E. Bulska, Zastosowanie nowoczesnych metod instrumentalnych w badaniach zabytków rękopiśmiennych, I konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”, Warszawa, 1999.
- [4] A. Szlasa-Byczek, B. Orłowska, B. Wagner, Dramatyczne skutki zabiegów chemicznych na obiektach zabytkowych. Analiza chemiczna, jako pomoc w doborze sposobu ich ratowania, VIII konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”, Warszawa, grudzień 2008.
- [5] M.I. Szyrkowska, K. Czerski, T. Paryczak, E. Rybicki, A. Włochowicz, “Testing Textiles Using the LA-ICP-MS-TOF Method”, FIBRES&TEXTILES in Eastern Europe, October/December 2006, vol. 14, No. 4 (58), 87.
- [6] M.I. Szyrkowska, K. Czerski, T. Paryczak, E. Rybicki, A. Włochowicz, LAB, 2006, (5), 24.
- [7] M.I. Szyrkowska, K. Czerski, T. Paryczak, E. Rybicki, A. Włochowicz, Badanie arrasów techniką ICP-TOF-MS z ablacją laserową, Prace i materiały historyczne Archiwum Archidiecezjalnego w Łodzi i Muzeum Archidiecezji Łódzkiej, tom IV, 2007, ISBN 978923283-8-4.
- [8] M.I. Szyrkowska, A. Flynn Saint, Potencjalne możliwości zastosowania metod TOF-SIMS i LA-ICP-MS-TOF w badaniach dzieł sztuki, V konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”, Warszawa, grudzień 2005.
- [9] M.I. Szyrkowska, A. Pustelnik, K. Czerski, M. Kunicki, T. Paryczak, A. Parczewski, „Różnicowanie materiałów pisarskich w oparciu o metodę LA-ICP-TOF-MS”, XII Konferencja Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej, 29-30 listopad, Łódź 2007, Materiały konferencyjne str. 39, ISBN 978-83-924591-3-2.
- [10] K. Keune, J.J. Boon, Imaging secondary mass spectrometry of a paint cross section taken from an Early Netherlandish Painting by Roger van der Vayden, Anal. Chem. 2004, 76(5), 1374.
- [11] G. Spotto, Secondary mass spectrometry in art and archeology, Thermochim. Acta 2000, 365, 157.
- [12] A. Potocka, Użyteczność metod elektronomikroskopowych (SEM) w procesie konserwacji zabytkowych jedwabi, III konferencja „Analiza chemiczna w ochronie zabytków”, Warszawa, grudzień 2003.
- [13] S. Roascio, A. Zucchiatti, P. Prati, A. Cagnana, Study of the pigments in medieval polychrome architectural elements of “Veneto-Byzantine” style, Journal of Cultural Heritage 2002,3, 289.