

ARCHEOLOGIA TECHNICA

30 / 2019 / ODBORNÉ RECENZOVANÉ PERIODIKUM

ZKOUMÁNÍ VÝROBNÍCH OBJEKTŮ A TECHNOLOGIÍ ARCHEOLOGICKÝMI METODAMI
EXAMINATION OF PRODUCTION FACILITIES AND EQUIPMENT BY THE ARCHAEOLOGICAL METHODS

SESTAVIL / EDITED BY

Mgr. Ondřej Merta

REDAKČNÍ RADA / EDITORIAL BOARD

Mgr. Marián Čurný

Mgr. Petr Holub

Ing. Jiří Hošek, Ph.D.

doc. Mgr. Petr Hrubý, Ph.D.

Bc. Matěj Kmošek

Mgr. Ondřej Merta

Mgr. Pavla Stöhrová (tajemnice RR)

ODBORNÉ RECENZE / REVIEWED BY

Ing. Martin Barák

Mgr. et Mgr. Tereza Kuchaříková Blažková, PhD.

Mgr. Petr Holub

Ing. Jiří Hošek, Ph.D.

doc. Mgr. Petr Hrubý, Ph.D.

Mgr. Václav Kolařík

Mgr. Petr Kos

PhDr. Irena Loskotová, Ph.D.

Mgr. Ondřej Merta

PhDr. Petra Mertová, Ph.D.

PhDr. Věra Souchopová, CSc.

Mgr. Dominik Talla, Ph.D.

Mgr. Antonín Zúbek, Ph.D.

REDAKČNÍ PŘÍPRAVA A TISK / EDITORIAL COOPERATION, PRINT

Mgr. Pavla Stöhrová, Sandra Strapková, Igor Řezáč, Reprocentrum Blansko

Archeologia Technica is systematically peer-reviewed publication dealing with various topics related to „examination of the production facilities and technologies by the archaeological methods“, industrial archaeology and practical experiments. The ambition of the publisher is to present and solve problems related to the archaeological research of technical and technological equipment, documentation and preservation of industrial heritage as well as the results of practical experiments performed in reconstructions of old production facilities.

© TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ, 2019

Technické muzeum v Brně / Purkyňova 105, 612 00 Brno

Tel.: 541 421 416 / www.tnbrno.cz

ISSN 1805-7241

ISBN 978-80-87896-77-8

Reprodukování snímků a materiálů uveřejněných v této publikaci je možné pouze se souhlasem vydavatele a jejich vlastníků, autorů a správců.

MOŽNOSTI A OMEZENÍ RUČNÍCH XRF ANALYZÁTORŮ PŘI ANALÝZÁCH BRONZŮ

Karel Malý¹, Michal Daňa¹, Jaroslav Kapusta²

1 Muzeum Vysočiny Jihlava, p.o

2 Přírodovědecká fakulta UP Olomouc

Bylo připraveno 10 standardů slitin Cu-Sn (bronzů) pro ověření činnosti ručních XRF analyzátorů při jejich analýze. Standardy mají složení od 0 hmot. % Sn až do 45 hmot. % Sn; množství Sn vzrůstá po 5 hmot. %. Standardy byly analyzovány laboratorním WD-XRF přístrojem, dvěma typy ručních ED-XRF analyzátorů a s pomocí elektronového mikroskopu s připojeným EDX analyzátozem. Bylo zjištěno, že ruční XRF analyzátoři poskytují při analýze bronzů kvalitní výsledky s absolutní chybou stanovení mezi 0,5 až 1 hmot.%; chybu lze dále korigovat s pomocí statistických metod (vytvořením kalibrační křivky). Mezi jednotlivými typy ručních XRF analyzátorů však mohou být podstatné rozdíly v kvalitě změřených dat. Přesnost při měření je dobrá (směrodatná odchylka 0,076); na přesnost měření nemá zásadní vliv použitá doba měření (doba načítání spektra). Nižší přesnost měření byla zjištěna při použití kolimátoru. Zcela zásadní vliv na přesnost a relevantnost měřených hodnot má homogenita měřeného vzorku a kvalita jeho povrchu (oxidační produkty na jeho povrchu). Ruční XRF analyzátoři poskytly použitelné výsledky i při analýze pilin odebraných ze standardů v množství jen kolem 0,1 g. Při nízkých obsazích Sn (do 5 až 10 hmot.%) jsou však chyby analýzy poměrně vysoké (absolutní chyba až kolem 5 hmot. %).

Klíčová slova: bronz – zvonovina – XRF analýza

POTENTIAL AND LIMITATIONS OF HAND-HELD XRF ANALYZERS FOR THE ANALYSES OF BRONZE

Ten standards of Cu-Sn alloys (bronzes) were prepared to verify the performance of hand-held XRF analyzers for their analysis. The standards contain from 0 to 45 wt% Sn; the Sn content increases in 5wt% increments. The standards were analyzed by a laboratory WD-XRF instrument, two types of hand-held ED-XRF instruments and using an electron microscope with an attached EDX analyzer. It could be determined that the hand-held XRF analyzers provide good results with an absolute error of 0,5 to 1,0 wt%; the error can further be lowered by statistical methods (deriving and using a calibration curve). There may, however, be a substantial variation in the quality of the measured data between various hand-held devices. The precision of the measurement is good (standard deviation 0,076); the measurement time has no important impact on the measurement quality. A somewhat lower measurement precision was obtained using a collimator. Sample homogeneity and its surface quality have a major impact on the measurement precision (oxidation products on the sample surface). The hand-held XRF spectrometers provided useful results even when measuring filings drilled from the standards in an overall quantity of but 0,1 g. The absolute analytical error (up to 5 wt%) is quite high in case of low Sn contents (5–10 %).

Key Words: bronze – bell metal – XRF analysis

Ruční XRF (X-ray fluorescence) analyzátoři se v průběhu posledních asi deseti let dočkaly řady technických vylepšení. Dnes se standardně jedná o přístroje nízké hmotnosti (běžně do 1,5 kg), s možností dlouhodobé práce na baterie, s jednoduchou a intuitivní obsluhou, která nevyžaduje žádné hlubší analytické znalosti. Přístroje umožňují stanovit obsah většiny prvků periodické tabulky počínaje (obvykle) Mg, a to od stopových obsahů (obvykle desítky až stovky ppm) až po obsahy v desítkách hmotnostních procent. Moderní přístroje jsou bezkalibrační, jejich obsluha a provoz jsou bezpečné. Je proto pochopitelné, že ruční XRF analyzátoři se dnes stávají relativně běžným vybavením nejen v průmyslu, ale i v řadě vědních oborů a to včetně archeologie. Právě archeologie využívá ruční XRF analyzátoři pro rychlé, dostatečně přesné a zejména nedestrukční materiálové analýzy.

Relativně bezproblémový a jednoduchý průběh měření ručními XRF analyzátoři však v sobě skývá velké riziko metodicky chybného přístupu při získávání dat i nekritického způsobu jejich interpretace. Také pro potřeby analýz archeologického materiálu jsou proto přístroje testovány (např. Hunt – Speakmann 2015). Cílem předloženého textu je prezentovat výsledky ověření výpočetních možností ručních XRF analyzátorů při analýzách bronzů. Autoři prvotně vycházeli z potřeby analyzovat bronzové předměty při řešení projektu „Kampanologické památky Vysočiny“. V projektu je mj. řešeno také chemické složení bronzů historických i moderních zvonů (tj. zvonoviny s cca 20–25 hmot. % Sn). Jako nejvýhodnější metoda se ukázalo právě využití ručních XRF analyzátorů (analýza je rychlá, nedestrukční, přístroj je přenosný a malých rozměrů, které umožňují měření i ve stísněných podmínkách zvonic). Bronzy

s nižším obsahem Sn jsou však také běžnou součástí archeologických nálezů od pravěku po novověk – testování ručních XRF přístrojů se proto zaměřilo na bronzы také s nízkým obsahem Sn. V textu jsou řešeny otázky přesnosti a správnosti stanovení složení Cu-Sn slitiny při analýze pomocí ručních XRF analyzátorů a dále problematika nastavení optimálních parametrů přístroje při analýze.

METODY

Testovány byly ruční ED XRF (energieově disperzní XRF) analyzátorů dvou typů:

- 1) starší typ Delta Profesional, výrobce Olympus; přístroj z katedry geologie UP Olomouc. Tento přístroj byl už dlouhodobě a intenzivně používán (odhadem několik desítek tisíc měření)
- 2) nový typ Vanta VCR, výrobce Olympus; přístroj z Muzea Vysočiny Jihlava. Na přístroji bylo provedeno pouze několik set analýz.

Na obou přístrojích probíhalo měření v režimu pro analýzy kovových slitin; výsledky byly přepočteny na 100% obsahu Cu+Sn (není-li uvedeno jinak). Doba načítání spektra byla standardně 10 s a nebylo použito kolimátoru (analyzovaná plocha má tvar kruhu o průměru cca 9 mm). Detekční limity u obou přístrojů jsou závislé na složení matrice, pohybují se obvykle kolem 10 ppm u Cu a 20 ppm u Sn. Jako srovnávací bylo použito měření na laboratorním WD-XRF (vlnově disperzním XRF) přístroji S4 Pioneer, Bruker (katedra geologie UP Olomouc) a dále EDX-EMPA analýzy (electron mikroprobe analysis) na elektronovém mikroskopu JEOL JSM-6490LV s EDX analyzátořem Oxford instruments (katedra geologie UP Olomouc) – měření představuje průměr z pěti „plošných“ analýz.

Pro měření byly připraveny standardy odlitím z chemicky čisté mědi a cínu (čistota p.a. – *pro analysis*). Tavba probíhala indukčním ohřevem v grafitovém kelímku; odlití bylo provedeno do formy z vypálené keramické hlíny a to do podoby válce o průměru 25 mm a výšce kolem 15 mm. Odlity byly standardy z čisté mědi a dále bronzы s 5 až 45 hmot. % Sn (obsah Sn byl zvyšován po 5 hmot. % – celkem tedy bylo připraveno 10 standardů).

Z připravených odlitků byly obvyklým způsobem zhotoveny metalografické nábrusy. V několika případech bylo při přípravě nábrusu zjištěno, že slitina není zcela homogenní (obsahovala vlasové trhliny nebo drobné dutiny) – v takovém případě byl vzorek obráběn tak dlouho, až byl v celém profilu makroskopicky zcela homogenní.

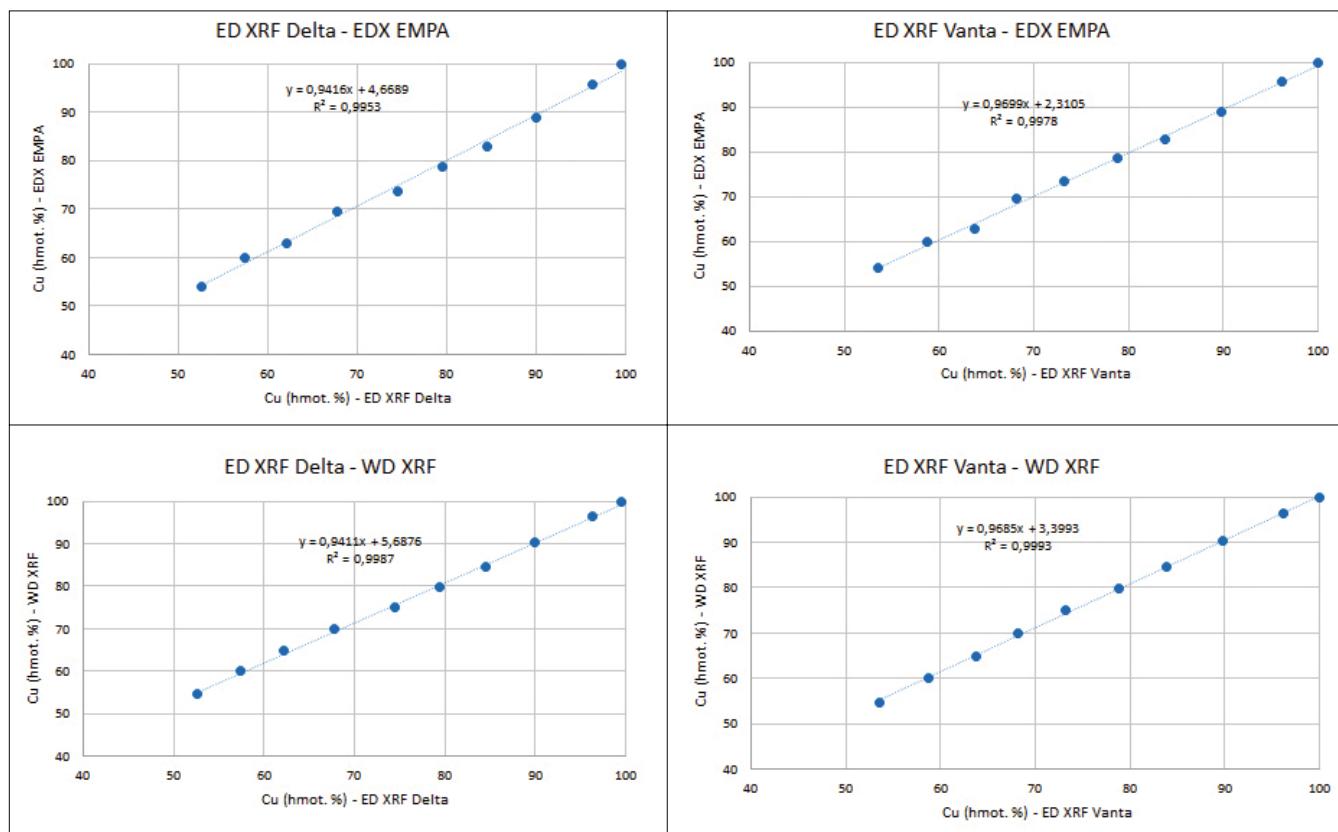
VÝSLEDKY

Výsledky analýz standardů pomocí dvou typů ručních XRF přístrojů (Delta a Vanta), laboratorního WD-XRF přístroje a EDX-EMPA shrnuje tab. 1. Kalibrační křivky mezi výsledky získanými různými metodami jsou na obr. 1 (stanovení obsahu Cu) – statisticky nejlepší shoda je mezi výsledky získanými ručním XRF analyzátořem Vanta a výsledky získanými s pomocí WD-XRF analýzy.

Pro posouzení vlivu doby načítání spektra na kvalitu získaných dat byl standard č. 5 (79,87 hmot. % Cu a 20,13 hmot. % Sn podle měření WD-XRF) opakovaně měřen. Měření proběhlo na ručním XRF přístroji Vanta s časy měření od 3 do 60 s. Výsledky shrnuje tab. 2. U časů měření delších než 10 s byl přístrojem dále ve standardech zjištěn Ti (v množství do 0,16 hmot. %), Sb (v množství do 0,02 hmot. %) a Pb – (Pb pouze při měřícím čase 60 s, v množství 0,01 hmot. %)

std číslo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
slítek - teoreticky										
Cu	100,00	94,83	90,00	84,65	79,78	74,83	69,95	64,77	59,84	55,01
Sn	0,00	5,17	10,00	15,35	20,22	25,17	30,05	35,23	40,16	44,99
ED XRF - Vanta										
Cu	99,99	96,14	89,75	83,88	78,85	73,19	68,12	63,70	58,73	53,57
Sn	0,00	3,86	10,24	15,99	21,14	26,62	31,87	35,99	41,05	46,15
ED XRF - Delta										
Cu	99,48	96,24	89,94	84,44	79,46	74,46	67,74	62,17	57,44	52,58
Sn	0,00	3,75	10,06	15,56	20,53	25,51	32,15	37,74	42,51	47,41
WD XRF										
Cu	100,00	96,36	90,18	84,68	79,87	74,95	70,08	64,79	60,10	54,80
Sn	0,00	3,64	9,82	15,32	20,13	25,05	29,92	35,21	39,90	45,20
EDX EMPA										
Cu	100,00	95,66	88,79	82,81	78,60	73,54	69,59	62,99	59,88	54,12

Tab. 1: Srovnání výsledků analýz standardů (obsahy v hmot. %)



Obř. 1: Kalibrační křivky obsahů Cu získané při analýzách standardů různými metodami (vysvětlení v textu)

Přesnost analýzy provedené pomocí ručního XRF přístroje Vanta byla posouzena opakovaným měřením standardu č. 5 na různých místech (79,87 hmot. % Cu a 20,13 hmot. % Sn podle měření WD-XRF); doba načítání spektra byla 10 s. Obdobně bylo provedeno měření s použitím kolimátoru – průměr analyzované plochy tím byl zmenšen na cca 3 mm. Výsledky shrnuje tab. 3.

Aby mohl být posouzen vliv nedokonalě očištěného povrchu na kvalitu získaných analytických dat, byly standardy vystaveny působení směsi zředěné kyseliny dusičné a chlorovodíkové. Po 24 hodinách se na leštěném povrchu standardů vytvořila nehomogenní kůra zelenomodrých oxidačních produktů o proměnlivé tloušťce do 1–2 mm. Standardy byly analyzovány přes tuto oxidační vrstvu na přístroji Vanta, doba měření byla 10 s. Výsledky jsou v tab. 4. U řady archeologických nálezů z bronzu není žádoucí očištění větší plochy od oxidačních produktů pro potřeby analýzy. Přípustné však je odebrání malého vzorku pilin z předmětu odvrtáním. Zda i takto odebraný materiál je možno s adekvátními výsledky analyzovat ručním XRF přístrojem, bylo testováno na přístroji Vanta, doba načítání spektra byla 10 s. Ze všech standardů byly odebrány vzorky buď odvrtáním s pomocí modelářské brusky a ocelového vrtáku o průměru 1,5 mm (standardy 1 až 5) nebo odbroušením pomocí karborundového brusného tělíska (standardy 6 až 10). Množství jemných špon nebo pilin bylo malé (0,X g) a měření bylo proto provedeno s pomocí stativu a polyetylenových nádobek s folií v měřícím okénku (jedná se o standardní příslušenství přístroje Vanta). Výsledky prezentuje tab. 5.

čas (s)	Cu	Sn
3	78,75	21,25
5	78,81	21,17
10	78,80	21,02
20	78,87	20,98
40	78,78	21,04
60	78,80	21,02

Tab. 2: Výsledky měření s různými časy (obsahy v hmot. %, vysvětlení v textu)

č. měření	Cu	Sn	Cu	Sn
	bez kolimátoru		s kolimátorem	
1	78,83	21,01	78,70	21,22
2	78,72	21,12	78,37	21,63
3	78,84	21,15	78,41	21,59
4	78,69	21,14	77,71	22,22
5	78,61	21,20	78,49	21,37
6	78,84	21,15	78,49	21,33
7	78,87	20,95	78,60	21,39
8	78,77	21,08	78,77	21,21
9	78,78	21,06	78,67	21,18
10	78,77	21,08	78,92	21,07
prům	78,77	21,09	78,51	21,42
med	78,78	21,10	78,55	21,35
sm. odch.	0,08	0,07	0,31	0,31

Tab. 3: Srovnání přesnosti měření s kolimátorem a bez kolimátoru (obsahy v hmot. %, vysvětlení v textu)

č. std	Cu	Sn	Sn podle WD-XRF
1	99,89	0,00	0,00
2	95,6	4,32	3,64
3	90,68	9,31	9,82
4	85,74	14,21	15,32
5	78,46	21,44	20,13
6	78,72	21,14	25,05
7	69,61	30,39	29,92
8	68,62	31,38	35,21
9	67,36	32,12	39,90
10	44,28	55,38	45,20

Tab. 4: Vliv oxidačních produktů na správnost výsledků (obsahy v hmot. %, vysvětlení v textu)

č. std	Cu	Sn	Sn podle WD-XRF
1	99,95	0,00	0,00
2	97,76	2,01	3,64
3	95,15	4,84	9,82
4	91,03	8,68	15,32
5	79,24	20,05	20,13
6	79,26	20,70	25,05
7	69,90	29,98	29,92
8	63,28	36,01	35,21
9	58,72	41,08	39,90
10	52,32	46,84	45,20

Tab. 5: Analýza vzorků pilin (špon) odebraných ze standardů (obsahy v hmot. %, vysvětlení v textu)

DISKUZE A SHRUTÍ

Při přípravě standardů je třeba počítat s tím, že množství kovů odvážených do „vsázky“ nebude po odlití odpovídat reálnému složení připravené slitiny. Vliv na tyto změny bude mít jak oxidace použitých kovů (zejména Sn), tak interakce taveniny se stěnami tavicího kelímku a odlévací formy.

Teoretické složení připravených standardů opravdu přesně neodpovídá složení slitin tak, jak bylo zjištěno čtyřmi navzájem nezávislými analytickými metodami. Nejlépe odpovídají teoretickému složení standardů výsledky získané metodou WD-XRF: s výjimkou standardů č. 2 a 3 (tj. standardů s nejnižšími obsahy Sn) je absolutní rozdíl ve zjištěných obsazích Sn do 0,26 hmot. %, obvykle však do 0,1 hmot. % (tzn. relativní rozdíl se pohybuje v 0,X %). U standardu č. 2 lze však předpokládat, že reálné složení slitiny odpovídá pravděpodobněji složení zjištěnému pomocí analýzy než složení teoretickému – i další použité analytické metody vykázaly u tohoto vzorku podobné výsledky.

Výsledky analýzy standardů získané pomocí ručního XRF přístroje zn. Vanta odpovídají s přiměřenými odchylkami teoretickému složení resp. složení určenému pomocí WD-XRF. Budeme-li považovat složení slitin určené pomocí WD-XRF za reálné („správné“), jsou absolutní rozdíly ve stanovení obsahu Sn obvykle v 0,X hmot. %, maximálně pak 1,95 hmot. % (relativní chyba stanovení je tak obvykle 2-4%, maximálně 6%). Přístroj Vanta obsah Sn ve standardech systematicky nadhodnocuje. Přístroj Vanta lze tedy s pomocí standardů kalibrovat (kalibrační křivky uvedené na obr. 1 však dokumentují průběh kalibračních přímek pouze ve zkoumaném rozsahu poměrů Cu/Sn).

Konstrukčně velmi podobný typ ručního XRF analyzátoru (zn. Delta) poskytl méně spolehlivé výsledky (absolutní rozdíl ve stanovení Sn až 2,61 hmot. % a největší relativní chyba přes 7%). Nelze ale rozhodnout, zda horší výsledky jsou způsobeny jiným konstrukčním příp. softwarovým řešením přístroje nebo jeho intenzivním a dlouhodobým používáním.

Přesnost měření ručním XRF analyzátozem (zn. Vanta) je velmi dobrá: směrodatná odchylka při opakovaném měření obsahu

Sn v bronz, který přibližně odpovídá složením typické zvonovně, je pouze 0,07. Přesnost měření je nižší při použití kolimátoru, rozdíl však není (vzhledem k potřebám interpretace analýz) nijak zásadní (směrodatná odchylka při použití kolimátoru je 0,31).

Nebylo zjištěno, že by doba měření (načítání XRF spektra) podstatným způsobem ovlivňovala kvalitu získaných dat. Při použití měřících časů mezi 3 a 60 s nebyly zjištěny podstatné rozdíly – při použití delších časů je přístroj pouze schopen stanovit i ty prvky, jejichž obsahy jsou na hranici detekčních možností použité metody.

Velmi podstatný vliv na použitelnost získaných dat má při analýzách s pomocí ručního XRF analyzátoru očištění povrchu zkoumaného předmětu od oxidačních produktů. Výrobce přístroje Vanta udává, že přístrojem emitované RTG záření proniká do analyzovaného předmětu do hloubky kolem 0,X až X0 μm (je-li předmět složen převážně z relativně těžších kovů). Už minimální povlak oxidačních produktů proto může výsledky analýzy ovlivnit. Absolutní rozdíl při stanovení obsahu Sn na oxidovaném bronzu byl ve srovnání se správnou hodnotou i přes 10 hmot. % (přístroj množství Sn systematicky podhodnocuje). Výsledky naznačují, že nejproblematičtější jsou v tomto ohledu bronz s vysokým obsahem Sn. Lze ale předpokládat, že u bronzových předmětů z reálných archeologických situací bude situace opačná – analýza na oxidovaném povrchu u nich vykáže vyšší obsahy Sn, než má vlastní bronz. Rozdíl je dán tím, že pro potřeby tohoto výzkumu byla oxidační vrstva připravena takovým způsobem, že z bronzu přednostně oxidovala Cu a oxidační vrstva jí byla proto relativně nabohacena. Zatímco na přirozeně a dlouhodobě oxidovaných bronzových předmětech je Cu v oxidačních podmínkách podstatně mobilnější než Sn, Cu proto migruje do okolního prostředí a povrch bronzu bude tedy o Cu relativně ochuzen (nepublikovaná data autora KM).

Bylo zjištěno, že ruční XRF analyzátor poskytuje problematické výsledky při analýze vzorků bronzů získaných odvrátáním (odbrúšením). Přístroj obsah Sn ve slitině podhodnocuje, nejproblematičtější jsou vzorky s nízkým obsahem Sn (u nich byl zjištěn absolutní rozdíl ve stanovení obsahu Sn až kolem 5 hmot. %, relativní chyba je pak až kolem 50 %). Příčinou je pravděpodobně velmi malé množství materiálu použitého k analýze. Otázkou dalšího výzkumu

je určení minimálního množství vzorku, které ještě poskytuje relevantní výsledky. Případně pak i to, zda na kvalitu získaných dat má vliv charakter částic měřeného materiálu: bronzы s nejnižšími obsahy Sn byly měřeny v podobě jemných špon po vrtání, kdežto bronzы s vyšším obsahem Sn byly měřeny v podobě prachových pilin po odbroušení (protože bronzы s vyšším obsahem Sn nelze pro jejich tvrdost odvrátat běžným ocelovým vrtákem). Ověření si zaslouží i možnost slisování špon (pilin) do kompaktnějšího objektu a jeho následné měření.

PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme kolegům, kteří při diskuzi na semináři AT 2019 přispěli ke zkvalitnění předloženého textu. Obdobné poděkování patří oběma recenzentům. Výzkum je součástí projektu Kampanologické památky Vysočiny, reg. č. DG18P02OVV056, který je podpořen z programu NAKI II Ministerstva kultury.

LITERATURA

Hunt, A. M. W. – Speakman R. 2015: Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, 53, 626–638.