



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

APLIKACE ELEKTRICKÉHO VÝBOJE V KAPALINÁCH PRO ČISTĚNÍ NEKOVOVÝCH ARCHEOLOGICKÝCH PŘEDMĚTŮ

APPLICATION OF ELECTRIC DISCHARGE IN LIQUIDS FOR SURFACE CLEANING OF NON-METALLIC
ARCHAEOLOGICAL OBJECTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jitka Tihonová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1484/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Jitka Tihonová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Aplikace elektrického výboje v kapalinách pro čištění nekovových archeologických předmětů

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je studium čištění povrchů archeologických předmětů zhotovených ze skla pomocí audiofrekvenčně buzeného elektrického výboje buzeného ve vodných roztocích. Dílčí úkoly jsou následující:

1. Prostudujte v současnosti užívané postupy čištění archeologického skla
2. Charakterizujte podmínky výboje v použitém elektrodovém systému
3. Aplikujte plazma na vybrané vzorky za různých experimentálních podmínek
4. Charakterizujte účinnost čištění s ohledem na použité podmínky ošetření

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jitka Tihonová
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na čištění povrchu historického skla z 18. a 19. století s využitím nízkoteplotních elektrických výbojů v roztocích chloridu sodného a uhličitanu draselného a nalezení nejvhodnějšího nastavení podmínek procesu čištění. Pro tvorbu výboje využívajícího audiofrekvenční zdroj byla použita nerezová elektroda a speciálně vyrobený elektrodový systém s wolframovým drátem v kapiláře z křemenného skla.

Pro docílení vhodného posouzení očištění pocházely jednotlivé řady vzorků vždy ze stejného kusu historického skla, které bylo rozřezáno na menší části. Ošetřované vzorky byly vždy před čištěním a po čištění vyfoceny a byla vizuálně porovnána možná změna ošetřovaného místa. Následně byly vzorky analyzovány pomocí LA-ICP-MS s použitím liniového skenu plochy. Byly analyzovány ošetřené oblasti vzorků a porovnány s hodnotami analýz neošetřeného vzorku dané řady, jakožto referenčního složení nečistot na povrchu. Byly vybrány sledované izotopy prvků na základě pravděpodobného složení skla, korozních produktů a zeminy, ve které byly vzorky nalezeny. Analýzy byly dále normalizovány na standard NIST 610. Získané výsledky koncentrací prvků byly převedeny na oxidy. Jako klíčové oxidy pro rozhodování o nejúčinnějším čištění v každé řadě vzorků byly vybrány Na_2O , MgO , SiO_2 , P_2O_5 a K_2O . Jako nejúčinnější čištění vzorku bylo zvoleno to, kde byl největší rozdíl hodnot vybraných prvků mezi čištěným vzorkem a referenčním vzorkem.

Byly sestaveny čtyři řady těchto roztoků a pro každou z nich byla měněna jedna veličina. Jako proměnné byly vybrány složení a vlastnosti roztoků, frekvence zdroje napětí a doba opracování. Při proměnné době opracování byly tři vzorky očištěny bez přerušení působení výboje. Pro dva vzorky byla doba opracování rozdělena na intervaly působení výboje 30 sekund s dobou nepůsobení výboje po dobu 1 minuty. Tímto způsobem se zjišťovalo, zda se bude následná povrchová analýza kvalitou lišit vlivem difuze částic do vzorku. Pro všechna čištění byla zaznamenána frekvence zdroje vysokého napětí a vypočteny výkony dodávané do plazmatu.

Zároveň před samotným čištěním vzorků byla u řad roztoků s měnící se vodivostí proměřena emisní spektra. Měření na OES probíhalo při zapáleném výboji a emisní spektrum tak zobrazilo aktivní částice plazmatu, které se pravděpodobně zúčastňují čistícího procesu skla. Emisní spektra byla proměřena i po proběhnutí čištění, aby se zjistilo, zda se koncentrace aktivních částic změnily, nebo se objevily spektrální čáry látek, které byly odstraněny z povrchu skla.

Bylo zjištěno, že nejúčinnější čištění vzorku 1 (změna vodivosti NaCl) bylo v roztoku o vodivosti $900 \mu\text{S}/\text{cm}$. Nejúčinnější čištění vzorku 4 a vzorku 7 (změna vodivosti K_2CO_3) bylo v roztoku o vodivosti $600 \mu\text{S}/\text{cm}$. Nejúčinnější čištění vzorku 6 (změna frekvence) bylo při frekvenci $\nu = (15200 \pm 30) \text{ Hz}$. Nejúčinnější čištění vzorku 5 (změna doby opracování) bylo provedeno v rozsahu sedmi minut bez časové prodlevy.

V rámci dalšího výzkumu by bylo vhodné vyzkoušet kombinace těchto nejúčinnějších čištění na více vzorcích, aby se tak potvrdily zjištěné poznatky. Dále se výzkum může rozšířit o další roztoky nebo vyzkoušet čištění pomocí jiných plazmových zdrojů (např. mikrovlnných výbojů).

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the plasma surface treatment of historical glass from the 18th and 19th centuries by low temperature electrical discharges in solutions of sodium chloride and potassium carbonate and finding the most suitable settings of conditions for the surface cleaning. Stainless steel electrode and a specially designed electrode system with wolfram wire in the quartz glass capillary were used for the generation of discharge using an audio frequency power supply. Each line of samples was made from one piece of historical glass that was cut to smaller pieces. All cleaned samples were photographed before and after the cleaning so the possible changes of the cleaned area could be visually compared. Then the samples were analysed by LA-ICP-MS (line scanning of surface), where was analysed the cleaned area of samples, and values were compared to the analysis of the reference sample that was not cleaned. Examined isotopes of elements were selected on the basis of the supposed composition of glass, corrosion products, and soil at the place of discovery. Analyses were standardized by NIST 610. Acquired values were transferred to oxides. The most important oxides (Na_2O , MgO , SiO_2 , P_2O_5 a K_2O) were chosen for deciding the most effective cleaning settings. It was decided that the most effective setting for cleaning was the one where the biggest difference of values between sample and reference occurred.

Four series of these solutions were compiled and one parameter was changed for each of them. Solutions and their conductivity, frequency of the power supply, and time of cleaning were chosen as changing values. Three samples of different times of cleaning were cleaned without interruption. The time of cleaning was split into intervals of 30 seconds of cleaning and 1 minute of non-action for another two samples of this series. In this way we were trying to find out if the following surface analysis will be influenced by the diffusion of the particles into the sample, or not. The frequency of power supply was recorded and its dissipated power was calculated for each measurement.

Emission spectra of a series of different solution conductivity were measured before cleaning of samples. Measurement of OES was made with the ignition of discharge so the active species of plasma were shown in spectra. These species are probably participating in the cleaning process of glass. Emission spectra were also measured after cleaning to find out if values of active species were changed or unknown spectral lines appeared. These lines should be from dirt and corrosion products that were cleaned from the surface of the glass.

It was found out that the most effective cleaning of sample 1 (series where the conductivity of the NaCl solution was changed) was done in a solution of conductivity $900 \mu\text{S/cm}$. The most effective cleaning of sample 4 and sample 7 (series where the conductivity of the K_2CO_3 solution was changed) was done in a solution of conductivity $600 \mu\text{S/cm}$. The most effective cleaning of sample 6 (series where the frequency was changed) was done at frequency $\nu = (15200 \pm 30) \text{ Hz}$. The most effective cleaning of sample 5 (series of different cleaning times) lasted seven minutes without time delay.

The future research it should be appropriate to try a combination of these most effective cleaning settings on the surface of more samples, so the finding of this thesis will be confirmed. The research could be expanded with other solutions or other plasma sources (for example with microwave discharges).

KLÍČOVÁ SLOVA

Nízkoteplotní plazma, historické sklo, čištění povrchu, elektrický výboj ve vodných roztocích, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem spojená s laserovou ablací

KEY WORDS

Low temperature plasma, historical glass, surface cleaning, electrical discharge in water solutions, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry

TIHONOVÁ, Jitka. *Aplikace elektrického výboje v kapalinách pro čištění nekovových archeologických předmětů*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123835>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato diplomová práce byla vypracována samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Bc. Jitka Tihonová

Na tomto místě bych ráda poděkovala mému vedoucímu doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za veškerou pomoc a poskytnutí rad, ať už v laboratoři nebo při sepisování samotné práce. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Michaele Vašíňové Galiové, Ph.D. a Mgr. Petru Chrástovi za umožnění provedení analýz na LA-ICP-MS a pomoc při zpracovávání dat.

OBSAH

1. ÚVOD	9
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	11
2.1. Plazma.....	11
2.1.1. Vlastnosti plazmatu	11
2.1.2. Rozdělení plazmatu	12
2.1.3. Vznik a generace plazmatu.....	12
2.1.4. Výboje v kapalinách	13
2.1.5. Záření plazmatu a emisní spektra	14
2.2. Optická emisní spektroskopie (OES).....	15
2.3. Hmotnostní spektrometrie s laserovou ablací (LA-ICP-MS)	16
2.4. Sklo	20
2.4.1. Složení a vlastnosti skla	20
2.4.2. Historie skla.....	22
2.4.3. Koroze a degradace skla.....	23
2.4.4. Vzorky skla.....	24
2.5. Techniky čištění archeologických nálezů	26
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
3.1. Experimentální zařízení	28
3.1.1. Aparatura pro čištění vzorků a chemikálie.....	28
3.1.2. Aparatura pro měření emisních spekter.....	30
3.1.3. Aparatura pro pozorování výboje.....	30
3.1.4. Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s laserovou ablací	31
3.2. Použitý výboj	33
3.3. Způsob výpočtu a vyhodnocení spotřebovaného elektrického výkonu pro čištění	34
3.4. Závislost výkonu na vzdálenosti elektrod.....	36
3.5. Vzorky.....	37
3.5.1. Roztok a jeho vodivost	38
3.5.2. Frekvence (výkon).....	38
3.5.3. Doba opracování.....	39
3.6. Aktivní částice v roztocích.....	39
3.6.1. Emisní spektrum roztoku NaCl	40
3.6.2. Emisní spektrum roztoku K ₂ CO ₃	41
4. VÝSLEDKY	43
4.1. Řada změny vodivosti roztoku NaCl	43
4.2. Řada změny vodivosti roztoku K ₂ CO ₃	47
4.2.1. První série.....	47
4.2.2. Druhá série	50
4.3. Řada změny frekvence (výkonu)	53
4.4. Řada změna doby opracování	57
5. ZÁVĚR A DISKUZE.....	61

6.	LITERATURA.....	63
7.	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	67
	7.1.Seznam symbolů	67
	7.2.Seznam zkratk	67
8.	PŘÍLOHY.....	68
	8.1.Řada změny vodivosti roztoku NaCl (vzorek 1 a-e).....	68
	8.2.Řada změny vodivosti roztoku K ₂ CO ₃ (vzorek 4 a-e) – první série	68
	8.3.Řada změny vodivosti roztoku K ₂ CO ₃ (vzorek 7 a-e) – druhá série	69
	8.4.Řada změny frekvence (výkonu) zdroje vysokého napětí (vzorek 6 a-e).....	70
	8.5.Řada změny doby opracování (vzorek 5 a-e).....	71

1. ÚVOD

Historie výroby skla sahá až do poloviny 3. tisíciletí př. n. l., do té doby se používalo přírodní sklo, obsidián, vzniklé sopečnou činností. Kvůli počáteční složitosti výroby skla se nejprve využívalo pro drobné předměty, vsazovalo se do šperků, přezek a dekorací. Později se z něho vyráběly i číše, talíře či více praktické věci. V dnešní době jsou skleněné předměty každodenní součástí našeho života a vlivem globálního tlaku se opět vrací i do funkcí, kde byly před lety nahrazeny plasty [1], [2], [3].

Sklo je díky své struktuře a složení dostatečně odolným materiálem. Archeologové tak nalézají i velmi staré střepey, které konzervují. V nepříznivém prostředí, např. při působení kapaliny nebo vysoké vlhkosti na povrch předmětu, se na skle vytvoří vrstva korozních produktů, která sama o sobě působí jako určitý druh konzervace. Korozní vrstva ovšem nevypadá jako původní materiál a narušuje estetický vzhled předmětu. Skleněný předmět tak mnohdy bývá před konzervací i restaurován. Většina technik používaných v konzervátorství není příliš šetrná, protože zahrnují mechanické odstraňování nečistot a korozních vrstev z daných střepeů (předmětů), či zahrnují použití chemikálií. V obou případech může při neopatrné manipulaci docházet k poškození historického předmětu. Proto dává smysl hledat nové techniky čištění skla, které jsou efektivní pro čištění povrchu, a přitom ho nepoškodí [4], [5].

Ošetření povrchu plazmatem je využíváno v mnoha aplikacích od dezinfekce v medicíně až po předúpravy pro nanášení ochranných vrstev ve strojírenském průmyslu. Dlouhodobě jsou technologie ošetření plazmatem používány pro studování a čištění historických kovových předmětů. Tyto techniky se stále vyvíjí a vylepšují. Čištění skla pomocí plazmatu se příliš nevyužívá, nejspíše kvůli svým velmi rozdílným vlastnostem ve srovnání s kovy. Jediné nalezené zdroje o realizaci tohoto druhu čištění byly zaznamenány na Masarykově univerzitě a na naší fakultě, kde techniku čištění skla plazmatem studovala Ing. Lenka Hlochová, která používala diafragmový výboj v kapalinách generovaného multielektrodovým systémem Arthrocare vyvinutým v Belfastu [6], [7], [8].

V bakalářské práci jsem se zabývala čištěním historické keramiky pomocí elektrických výbojů v kapalinách. Vzhledem k tomu, že keramika je velmi nehomogenního charakteru, je možnost analýz dvou rozdílných míst vyloučená z důvodu rozdílného složení. Tím je zároveň omezen rámec použitelných technik na analýzu povrchu. Bylo by nutné použití nedestruktivních technik, aby mohlo být analyzováno stejné místo před i po vyčištění povrchu. Výběr analýz se ještě zužuje nekovovým charakterem materiálu.

Touto diplomovou prací navazuji na studium čištění skla pomocí plazmatu generovaného v kapalinách elektrickými výboji, ovšem s využitím jiného zdroje vysokého napětí, který je audiofrekvenční s možností úpravy frekvence střídavého napětí, a elektrodového systému. V této práci bylo vytvořeno několik řad vzorků, u kterých se vždy určila jedna proměnná. Jako kapalně prostředí byly vybrány roztoky solí NaCl a K₂CO₃ o různých vodivostech, které se pohybovaly v rozmezí 400 – 900 μS/cm. Tento interval byl vybrán z několika důvodů. Dolní hranice představuje nejnižší vhodnou vodivost pro zapálení výboje v roztoku K₂CO₃, při nižších hodnotách je výboj v kapalině velmi nestabilní, či se nezapálí vůbec. Horní hranice byla zvolena tak, aby nepřesáhla hodnotu 1000 μS/cm, jelikož zkušební experimenty byly realizovány v kohoutkové vodě, jejíž vodivost se pohybuje mezi 450 – 500 μS/cm. Vodivosti

byly vybrány tak, aby jednotlivé hodnoty pokryly rozmezí vodivosti kohoutkové vody, která se osvědčila. Zároveň je nutné dodat, že historické sklo je náchylné na velké teplotní výkyvy. Není vyloučeno, že při vyšší vodivosti (nad 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) by mohlo dojít k prasknutí skla vlivem vzniku většího množství aktivních částic a zvyšování teploty. Dalším rizikem použití vyšších vodivostí je vznik silnějších rázových vln, které by také mohly vzorek skla poškodit. Roztok NaCl byl zvolen, protože je často používán při generaci výbojů v kapalinách. Roztok K_2CO_3 dokud nebyl využit v této aplikaci. Protože se jedná o slabou sůl, stává se určitým protipólem k NaCl.

Doba opracování byla zvolena v daném intervalu tak, aby při nejnižší časové hodnotě došlo k dostatečnému opracování plochy a alespoň k částečné vizuální změně vzorku. Nejvyšší hodnota byla zvolena jako dvojnásobek neměnné doby opracování (10 minut) v ostatních řadách vzorků, jelikož byl předpoklad, že delší čas by byl kontraproduktivní vzhledem k získanému výsledku. Další dvě hodnoty časových intervalů obsahují časové prodlevy, kdy na vzorek plazma nepůsobí. V řadě, kde byla měněna frekvence zdroje vysokého napětí, šlo o pokrytí celé škály rozpětí nastavitelných frekvencí.

Jelikož sklo je na rozdíl od keramiky homogenní materiál, lze porovnávat dvě různá místa mezi sebou. Jako metoda analýzy povrchů očištěných vzorků byla vybrána LA-ICP-MS. Touto technikou se porovnávaly vzorky s vyčištěnou plochou a nečištěný referenční vzorek, tedy nečistoty a korozní produkty na povrchu, které byly čištěním z povrchu vzorků pravděpodobně odstraněny. Z každé řady vzorků bylo vybráno jako nejefektivnější nastavení čištění to, při kterém nastala největší změna prvků na povrchu oproti nečištěnému vzorku. V případě našeho sledování jde čistě o estetickou úpravu povrchu, kde samozřejmě nesmí dojít k jeho poškození.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Plazma

Plazma bývá označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Vyskytuje se v ionosféře a magnetosféře Země a ve vesmíru tvoří až 99 % známé hmoty. Plazma vzniká nejčastěji při dodání velkého množství energie, především ve formě tepla. Molekuly plynu disociují na atomy a následně se teplem naruší atomární vazby, čímž se ionizují, nebo dochází ke vzniku iontů. Hustota plazmatu se pohybuje v širokém rozmezí $10^{-20} - 10^{+20}$ g/cm³ [9], [10].

První zmínky o sledování plazmatu se datují do roku 1770. Slovo plazma bylo poprvé použito v roce 1923 *Irvingem Langmuirem* [9].

2.1.1. Vlastnosti plazmatu

Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, který obsahuje kladné i záporné ionty, elektrony a neutrální částice. Aby ionizovaný plyn byl považován za plazma, musí splňovat přesně stanovené podmínky. Celkově musí plazma obsahovat stejné množství záporných a kladných nábojů, ačkoliv mohou být v prostoru rozděleny nestejně. Kolem kladného náboje totiž převažují záporně nabitě částice, totéž platí i naopak. Tímto způsobem plazma generuje elektrická a magnetická pole, kterými ovlivňuje pohyb svých i okolních nabitých částic. Částice se pak společně pohybují stejným směrem. Vykazují tzv. kolektivní chování, které zapříčiňuje nehomogenitu intenzity elektrického pole [10].

Dále by měla platit podmínka Debyova poloměru. Plazma musí mít mnohem větší lineární rozměr l , než je délka elektrostatického odstínění, tzv. Debyeova poloměru λ_D ($l \gg \lambda_D$), pro který platí rovnice 1 [9], [10], [11]:

$$\lambda_D = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n_e}}, \quad (1)$$

kde T_e je teplota elektronů, n_e je koncentrace elektronů, k je Boltzmanova konstanta, ϵ_0 je permitivita vakua a e je velikost elementárního náboje.

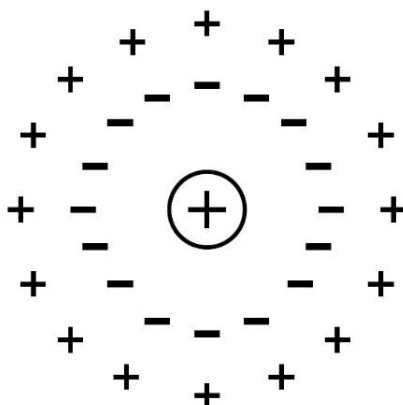
Celkový počet nabitých částic v Debyově kouli musí splňovat nerovnost $N_D \gg 1$, jelikož Debyovo stínění platí pouze, pokud v Debyově kouli o poloměru λ_D je dostatek částic (rovnice 2) [10].

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \cdot \lambda_D^3 \cdot n_e. \quad (2)$$

Pokud je do rovnovážného systému plazmatu vložen cizí náboj, dochází k polarizaci (obrázek 1) a vyrovnání náboje tak, aby si plyn zachoval svoji kvazineutralitu. Tento jev se nazývá Debyeovo stínění. Pokud je následně daný náboj odstraněn, částice se kmitavým pohybem vracejí do původních poloh tak, aby došlo k ustanovení rovnováhy. Tento pohyb lze vyjádřit plazmovou frekvencí Π (rovnice 3) [9].

$$\Pi = \sqrt{\frac{N_0 \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m}}, \quad (3)$$

kde N_0 je hustota částic, e je náboj elementárního náboje, ϵ_0 je permitivita vakua a m je hmotnost elektronu [10].



Obrázek 1: Polarizace plazmatu v okolí kladného náboje [10]

Další podmínkou ideálního plazmatu je, že plazmová frekvence musí být větší než srážková frekvence elektronů ($\omega_p > \nu_{eN}$), což je počet srážek elektronu s jinými částicemi za jednu sekundu [10].

2.1.2. Rozdělení plazmatu

Plazma může být rozděleno podle následujících kritérií. Jedním z nich je stupeň ionizace α , který vyjadřuje poměr ionizovaných částic k celkovému množství částic. Slabě ionizované plazma má jen velmi malou koncentraci ionizovaných částic, a naopak u silně ionizovaného plazmatu jejich koncentrace převládá. V termodynamické rovnováze je stupeň disociace závislý pouze na teplotě [6], [10], [11].

Koncentrace ionizovaných částic ovlivňuje elektrickou vodivost plazmatu. Slabě ionizované plazma zvyšuje elektrickou vodivost se zvyšující se koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic elektrická vodivost naopak klesá, a to s rostoucí teplotou elektronů. V případě silně ionizovaného plazmatu je elektrická vodivost nezávislá na koncentraci nabitých částic [10].

Další možné dělení je podle teploty, kdy je plazma buď vysokoteplotní, nebo nízkoteplotní. Hodnota, která může být považována za hranici mezi těmito dvěma typy, je střední energie částic 100 eV, což je teplota vyšší než 1 MK. Příklady vysokoteplotního plazmatu jsou reakce v astrofyzice či řízená termonukleární syntéza. S nízkoteplotním plazmatem se setkáváme běžně v průmyslu (mikroelektronika, syntéza a výroba polymerů, svařování apod.) nebo i každodenně v zářivkách, výbojkách či spotřební elektronice, jako jsou displeje a obrazovky [10], [12].

Poslední z hlavních kritérií je teplotní rovnováha plazmatu. Izotermické, tzv. rovnovážné, plazma je označení pro systém, v němž mají jednotlivé částice přibližně stejnou teplotu, tedy kinetickou energii. V případě neizotermického, tedy nerovnovážného, plazmatu se teplota částic liší podle jejich druhu. Obvykle mají elektrony řádově vyšší teplotu než ionty a neutrální částice. Teplotní rovnováhu silně ovlivňuje samotný způsob vzniku plazmatu [9], [10], [11].

2.1.3. Vznik a generace plazmatu

Pro vznik plazmatu je potřeba velké množství energie, kterou lze získat působením silného elektrického pole, ionizujícím zářením, nebo mechanickou energií. Částice v systému se tím

zrychlí, dochází ke srážkám, excitacím a chemickým reakcím. Částice se ionizují, molekuly se disociují či tvoří vysoce reaktivní radikály [9], [10].

V laboratorních podmínkách se plazma generuje pomocí plazmových reaktorů a zdrojů vysokého napětí. Napětí může být jak stejnosměrné, tak střídavé, a to v širokém rozsahu frekvencí od audiofrekvenční přes radiofrekvenční až po mikrovlnné, v režimu kontinuálním nebo pulzním. Plazma může být generováno v plynném nebo kapalném prostředí. Mnohdy je nutné upravit tlakové podmínky zařízení, protože některé druhy výboje nelze generovat při atmosférickém tlaku [9], [10], [11].

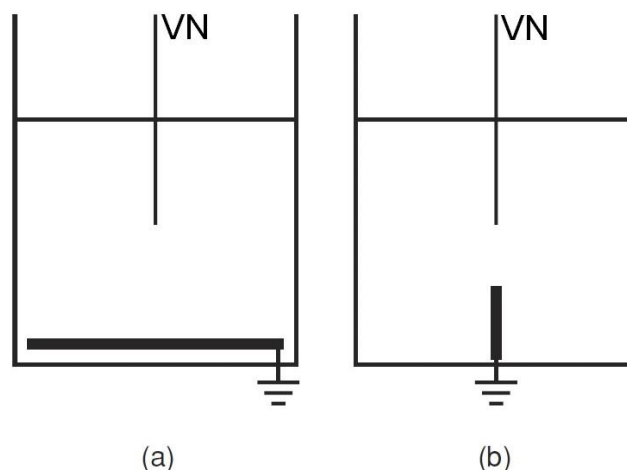
2.1.4. Výboje v kapalinách

Kapaliny mají obvykle vyšší hustotu než plyny, a proto dochází k více srážkám. Zároveň se nabitě částice pohybují pomaleji kvůli vyššímu odporu prostředí. Pohyblivost se liší i u samotných částic systému, jelikož elektrony mají díky své velikosti vyšší kinetickou energii než ionty. Je tedy nutné dodat více energie pro zapálení elektrického výboje, resp. je potřeba vyšší intenzita elektrického pole [13], [14].

Při aplikaci elektrického pole ve vodném prostředí se molekuly vody vlivem svého elektrického dipólového momentu orientují podle pole a tvoří v blízkosti elektrody elektrickou dvojrstvu. Nastává tak kolem elektrody nehomogenita hustoty prostředí a největší gradient elektrického pole je soustředěna u hrotu či ústí elektrody. Při narušení molekulárních vazeb mezi atomy obsaženými v systému vzniká plynné skupenství s volnými molekulami vody. Poté dochází k disociaci molekul, a rozpadu na volné atomy, elektrony a ionty a vzniká plazma [13], [15].

Důležitým parametrem kapalného prostředí je i jeho elektrická vodivost, protože pokud je tato hodnota příliš nízká, nedojde k zapálení výboje důsledkem nedostatečného množství reaktivních částic. Čím vyšší je vodivost roztoku, tím vyšší je protékající proud a napětí. Během hoření výboje nastává vlivem generace aktivních částic a tepla ke zvýšení elektrické vodivosti kapaliny [13], [14].

Zmíněné vlastnosti kapalin omezují možnosti použitelných metod k vyvolání elektrického výboje. Plazma bývá generováno za atmosférického tlaku, za stejnosměrného nebo střídavého napětí. Bývá nízkoteplotní a neizotermické. Vhodné konfigurace pro tvorbu plazmatu v kapalinách jsou některé korónové, obloukové, bariérové a štěrbinové výboje, či různé hybridní systémy, které využívají jak kapalného, tak plynného prostředí. Uspořádání elektrod se může lišit. Jako příklad lze uvést hrot-rovina, hrot-hrot (obrázek 2), koaxiální uspořádání, nebo pin-hole [6], [13].



Obrázek 2: Příklady konfigurací elektrod: a) hrot-rovina, b) hrot-hrot [16]

Mechanismus zapálení elektrického výboje lze interpretovat dvěma způsoby. První je elektronová teorie, která je analogií Townsendovy teorie pro výboje v plynech. Popisuje se přímou ionizací molekul kapaliny pomocí elektronových lavin a platí především pro pulzní výboje stejnosměrného napětí. Pulzy musí být velmi krátké (subnanosekundové), aby nedocházelo ke vzniku bublin [13].

Druhá teorie, tzv. tepelná, či bublinová, tvrdí, že nejprve dochází k ohřevu a vypařování kapaliny (Jouleův efekt) a tvorbě bublin, což znamená, že primární zapálení výboje se uskutečňuje v plynné fázi. Následně jsou ionizovány molekuly kapaliny okolo bubliny [13], [15].

Během hoření elektrického výboje v kapalině dochází k různým chemickým dějům, jako je disociace a ionizace molekul vody a generují se reaktivní částice s krátkou dobou života (např. radikál vodíku, kyslíku, hydroxyly) a částice s dlouhou dobou života (např. ionty, peroxid vodíku, ozon). Všechny uvedené aktivní částice následně iniciují další reakce v systému. Dále může docházet k fyzikálním dějům. Patří sem např. UV záření, elektrolyza nebo rázové vlny. Při generaci plazmatu se většina přiváděné energie spotřebuje na tvorbu plazmového kanálu. Zbytek energie se může rozptýlit do okolí ve formě tepla, nebo rázových vln, které vznikají vlivem proudění, resp. přesunem hmoty v prostředí kapaliny. Čím vyšší je hustota prostředí a napětí přiváděného do systému, tím vyšší je pravděpodobnost výskytu rázových vln. UV záření v kapalině napomáhá vzniku aktivních radikálových částic [6].

Výboje v kapalinách slouží například pro rozklady organických látek, sterilizaci, dezinfekci vody, čištění povrchů, povrchové úpravy materiálů, tvorbu nanočástic a syntézu polymerů. Dále se mohou používat pro vytváření plazmatem aktivované vody, která nalézá využití v zemědělství a lékařství [6], [15], [16].

2.1.5. Záření plazmatu a emisní spektra

Záření plazmatu je ovlivněné jeho složením. Jestliže plazma obsahuje pouze protony a elektrony, jde o úplně ionizované plazma, neemituje žádné spektrální čáry. Vydává pouze elektromagnetické vlny šumového charakteru. Tyto vlny jsou následkem srážek částic a následným brzdným zářením fotonů, které se ve spektru projeví spojitě [9], [17].

Pokud plazma obsahuje i atomy a ionty s elektrony v obalu, vyzařuje čárové spektrum. Jelikož každý atom nebo iont má charakteristické spektrální čáry, lze určit prvkové složení

plazmatu a pomocí intenzit i kvantitu obsažených částic. Spektrální čáry jsou tím intenzivnější, čím pravděpodobnější je daný přechod. Ovšem při pozorování molekul nacházíme pásová spektra, která vznikají překryvem a rozmazáváním čar jednotlivých atomů v systému. Tyto spektra obsahují změny rotační, vibrační a elektronové energie molekuly. Interpretace spekter větších molekul může být velmi složitá a je vhodné použít více analytických metod ke zjištění jejich složení [9], [17].

Vlnová délka přechodu závisí na rozdílu základních a excitovaných energetických hladin. K excitaci vázaného elektronu dochází v případech nepružné srážky s volným elektronem, nebo pohlcením fotonu s vlnovou délkou odpovídající rozdílu hladin. Doba excitace trvá přibližně 10^{-8} sekund, následně se elektron vrací na původní hladinu s vyzářením příslušné vlnové délky [17].

2.2. Optická emisní spektroskopie (OES)

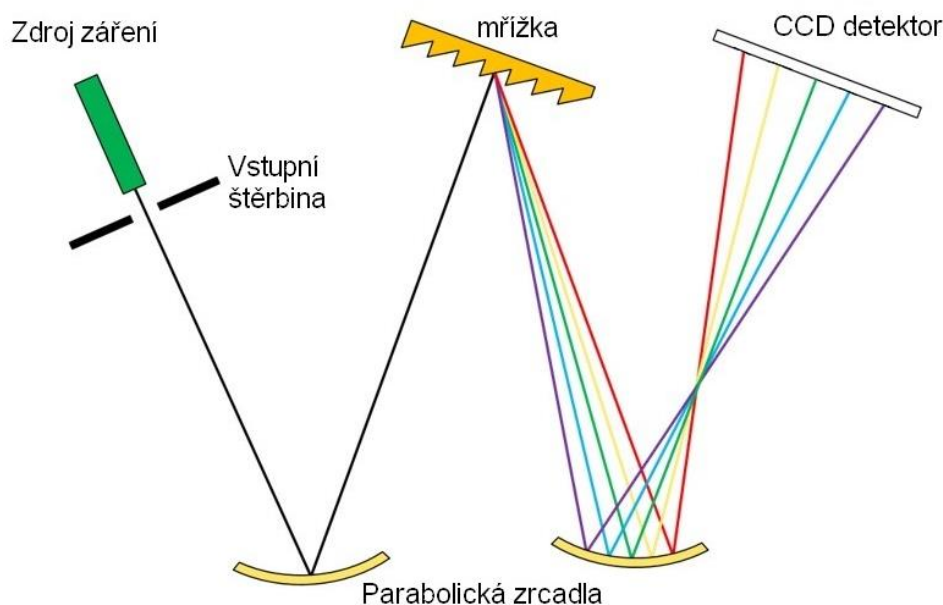
Pro zjišťování vlastností a parametrů plazmatu a průběhu plazmochemických procesů slouží diagnostika plazmatu. Jde o samostatný vědní obor, který využívá různých metod ke zjištění makroparametrů (tlak, intenzita elektrického pole, driftová rychlost částic, velikost elektrického proudu procházejícího plazmatem) a mikroparametrů (koncentrace daného druhu částic, teplota daného druhu částic, rozdělovací funkce či střední srážková frekvence) v plazmatu. Používané metody se dělí na spektrální (absorpční a emisní spektroskopie), sondové (Langmuirova jednoduchá, dvojná a trojná sonda) a korpuskulární (GC, MS) [6], [17], [18].

Optická emisní spektroskopie je jednou ze spektrálních metod diagnostiky plazmatu. V OES je sledována a analyzována emise záření excitovaných částic v plazmatu. Získávaná emisní spektra obsahují informace o fotonech vyjádřených relativními intenzitami v závislosti na příslušné vlnové délce. Intenzita závisí na počtu excitovaných částic, statistické váze stavu a pravděpodobnosti přechodu mezi vyšší a nižší energetickou hladinou částic. Intenzita spektrálních čar určuje kvantitu a vlnové délky fotonů kvalitu analyzovaných částic. Zobrazené spektrální čáry ve spektru jsou charakteristické pro daný prvek nebo částici [6], [17].

Výhodou OES je jednoduchost a dobrá realizace, zároveň patří mezi tzv. neinvazivní metody, což znamená, že během měření neovlivňuje generované plazma v systému. Lze takto sledovat různé druhy elektrických výbojů v prostředí plynu i kapaliny. Ovšem, jak už bylo výše uvedeno, emisní spektra některých složitějších molekul se velmi obtížně interpretují. Tím, že OES sleduje excitované atomární a molekulové stavy, je problém sledovat neutrální částice, které během sledování neemitují záření, a dostáváme o nich nekompletní informace [6], [17].

Instrumentace spektrometru se skládá ze tří základních částí – zdroje záření, difrakčního prvku a detektoru. V případě sledování emise plazmatu je spektrometr složen pouze z difrakčního prvku a detektoru, protože záření vydává plazma. Příklad možného uspořádání je zobrazen na obrázku 3. Ze zdroje vychází polychromatické záření, které je přiváděno optickým prvkem (kabelem) a prochází vstupní štěrbinou do spektrometru. Nejprve dopadá na první parabolické zrcadlo (nebo čočku) a je odraženo na disperzní prvek, tedy obvykle mřížku. Polychromatické záření je na mřížce rozloženo na monochromatické paprsky, které jsou vedeny na druhé parabolické zrcadlo. Tyto paprsky rozdílných vlnových délek jsou odraženy na výstupní štěrbinu, kde vybraná vlnová délka prochází skrz a dopadá na detektor. Výběr vlnové délky je nutný u jedнокanálových detektorů a lze jej realizovat pomocí natáčení difrakční mřížky. Spektrometr ale může obsahovat mnohokanálový detektor, který výstupní

štěrbinu nemá, a dopadají na něj různé vlnové délky najednou. Mřížka i zrcadla bývají pokryta tenkou vrstvou hliníku, zlata nebo platiny. Pro speciální aplikace se používají i jiné kovy (např. osmium) [18], [19].



Obrázek 3: Zobrazení možného uspořádání (zde Czerny-Turner) v emisním spektrometru [20]

CCD (charge-coupled device) je mnohakanálový detektor a je tedy možné detekovat větší množství vlnových délek současně. Jde o zařízení, které přeměňuje energii dopadajících fotonů na energii elektrického signálu, pracuje na principu fotoelektrického jevu. CCD může mít lineární nebo plošné uspořádání. Lineární uspořádání, tzv. diodové pole, je tvořeno mnoha malými diodami, obvykle až v počtu 3600 diod, ve formě čipu. Diody obsahují typy polovodičů p-n. Pokud fotony narazí na detektor, v příslušné diodě dojde k vyražení elektronů ve valenční vrstvě materiálu a vzniku děr. Tímto dochází ke změně elektrického náboje, který je měřen. Měřený elektrický proud je úměrný množství vzniklých volných elektronů a děr [18].

Plošné uspořádání CCD je tvořeno tzv. pixely, tedy buňkami citlivými na světlo, což jsou metaloxidové polovodiče (kondenzátory) na křemíkové bázi. Samotná vrstva oxidu křemičitého funguje jako izolant. Princip vzniku signálu je velmi podobný jako u lineárního uspořádání. Při vzniku volných nábojů se díry přesouvají v řadě pixelů až na konec řady, kde jsou převedeny na elektrický signál, který je dále zpracováván. CCD čip bývá většinou chlazen (např. tekutým dusíkem), čímž se snižuje šum pozadí detektoru [18], [21].

Dále lze použít vylepšený iCCD (intensified charge-coupled device) detektor, který vznikl spojením CCD detektoru a kanálového násobiče (zesilovače). ICCD v závislosti na množství dopadajících fotonů na pixely zobrazuje v počítači obraz s rozdílným kontrastem. Kanálový násobič napomáhá zesílení signálu, takže lze zaznamenat i nízké intenzity a krátké pulzy záření. ICCD detektor dosahuje vyšší rychlosti snímání, vyšší citlivosti a nižších hodnot šumu ve srovnání s CCD detektorem [6], [18], [21].

2.3. Hmotnostní spektrometrie s laserovou ablací (LA-ICP-MS)

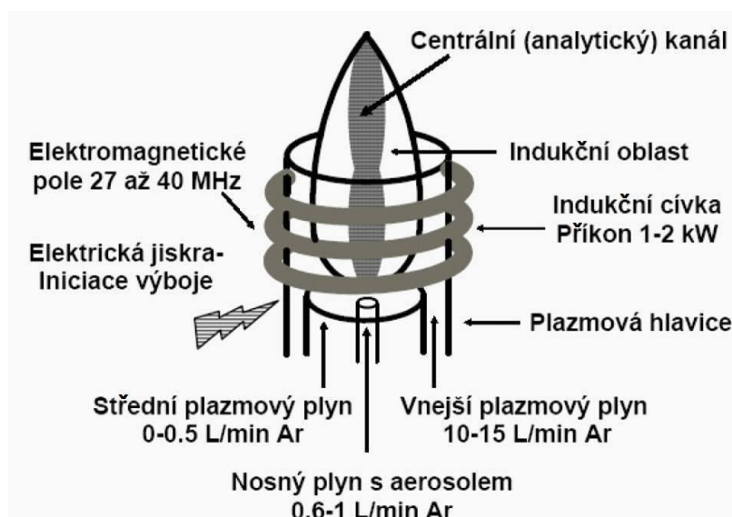
Hmotnostní spektrometrie je jednou z nejdůležitější a nejpoužívanějších analytických metod. Jedná se o separační techniku, při které dochází k separaci iontů pomocí elektromagnetického

pole. Získává se hmotnostní spektrum, což je zobrazení intenzity příslušných fragmentů na poměru hmotnosti ku náboji fragmentu (m/z). Ze spektra lze tedy určit jak kvantitu, tak kvalitu analyzovaných částic. Metodou lze studovat plynné, kapalné i pevné vzorky. Může se jednat o anorganické, organické, či organokovové sloučeniny. Obrovskou výhodou je schopnost analyzovat všechny „neumělé“ prvky, rozeznání izotopů a potřeba velmi malého množství vzorku [22].

Hmotnostní spektrometrie má široké uplatnění. Například pro analýzu materiálů (kovy, biologické, archeologické a geologické vzorky apod.), analýzy v potravinářství, v medicíně a pro různé forenzní aplikace (identifikace drog a výbušnin) [22], [23], [24], [25].

Hmotnostní spektrometr se skládá z iontového zdroje, analyzátoru, detektoru, vakuového systému a počítače. Tlak vakua by měl dosahovat hodnoty alespoň 10^{-3} Pa. Vakuum musí být ve všech částech spektrometru s výjimkou iontového zdroje, kde může být atmosférický nebo snížený tlak s inertní atmosférou. V iontovém zdroji jsou, jak už název napovídá, tvořeny ionty z vloženého vzorku, protože neutrální molekuly nelze v MS analyzovat. Způsob ionizace se liší podle skupenství vzorku. Nepřeberné množství ionizačních technik lze krátce rozdělit na tři druhy – měkké a tvrdé techniky a techniky pro prvkové analýzy. Tvrdé techniky štěpí molekuly na fragmenty a jsou určeny především pro plynné vzorky (např. elektronová ionizace). Molekula plynu je zavedena do iontového zdroje, kde se srazí s volným elektronem s vysokou kinetickou rychlostí. Vzniká z ní radikalkationt, který je nestabilní, a rozpadá se na neutrální molekuly a kationty, tzv. fragmenty. Měkké techniky naopak molekulu vzorku obohacují o malý iont jako je kationt vodíku nebo sodíku, nebo naopak molekule tuto malou částici odeberou. Tento druh technik je vhodný pro všechna skupenství vzorků (např. pro plynné – chemická ionizace, pro kapalné – elektrosprej, pro pevné – MALDI) [22].

Ionizační technikou pro prvkovou analýzu je indukčně vázané plazma (ICP, obrázek 4). Indukčně vázané plazma je generováno pomocí působení intenzivního elektromagnetického pole tvořeného indukční měděnou cívkou s radiofrekvenčním napětím. Plazmový plyn přiváděný do systému je působením pole ionizován. Jeho atomy s velkou energií do sebe naráží a dochází k jejich ionizaci, čímž vzniká plazma. Teplota v plazmovém hořáku pak dosahuje až 10000 K. Plynný vzorek, nebo kapalný vzorek ve formě aerosolu, je veden nosným plynem do hořáku, kde dochází k odpaření (pokud je přítomna kapalina), atomizaci vzorku a následné ionizaci. Ionizované atomy pak prochází do analyzátoru. Jako plazmový a nosný plyn je používán takový plyn, který je pro techniku inertní, např. argon, a tedy nenaruší a nezkrusí svou přítomností možné získané výsledky analýzy. Pro některé speciální aplikace se může do argonu přimíchávat malé množství jiných plynů, jako jsou dusík, kyslík, nebo helium [22].



Obrázek 4: Schéma indukčně vázaného plazmatu [26]

Jak už bylo řečeno, vzorek je do ICP vnášen ve formě aerosolu či plynné směsi, což se na první pohled nehodí pro analýzy pevných vzorků. Přesto lze tuto techniku ionizace použít i pro ně. Před samotné ICP se může přidat tzv. laserová ablace. Do komory (cely) laserové ablace se vloží vzorek a vhání se do ní argon. Velmi silný pulzní laser různých vlnových délek (nejčastěji např. Nd:YAG 1064 nm, 532 nm, 266 nm,) svým paprskem narazí na povrch vzorku. Vysoká energie atomy vzorku z povrchu vyrazí a způsobí jejich odpaření. Poté je vzorek v plynném skupenství veden argonem do ICP. Možné zapojení v systému s laserovou ablací zobrazuje obrázku 5 [22], [23].



Obrázek 5: Schéma možného uspořádání hmotnostního spektrometru s laserovou ablací [27]

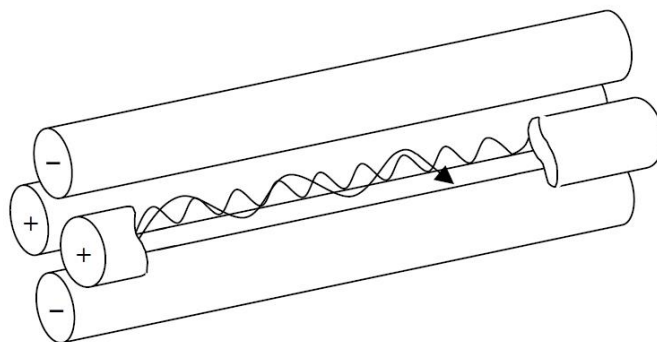
Ve spojení LA-ICP-MS se technika využívá k mapování povrchu anorganických pevných vzorků, kdy je možné využít několika různých módů skenování povrchu. Buď jsou vybírány přímo body, kde chceme analýzu provést, nebo je utvořená linie bodů větší plochy povrchu a jednotlivé hodnoty jsou zprůměrovány. Mód linie lze vést do kruhového nebo obdélníkového tvaru. Rozměr vytvořeného kráteru je v průměru jednotek až stovek μm a v hloubce několika nm. Jelikož tato změna povrchu není postřehnutelná, je tento způsob vhodný k analýzám povrchů historických předmětů. Navíc je možné analýzu lokálně opakovat, čímž dostáváme prvkové složení hloubkového profilu materiálu. Jelikož LA-ICP-MS ukazuje pouze prvkové složení, spektrum, které dostáváme, je zobrazením závislosti intenzity daného prvku v závislosti na čase [22], [23], [25], [28].

V každém spektrometru se mezi iontovým zdrojem a analyzátozem nachází tzv. iontové čočky, což jsou elektrostatické desky, které pomáhají přenášet nabitě částice do analyzátoru. Naopak neutrální částice a fotony odvádí ze spektrometru pryč. Od této části spektrometru pokračují ionty ve vakuu [22].

V některých přístrojích může být dále před analyzátozem přidána kolizní cela, která snižuje riziko interference některých plynných iontů a zároveň zvyšuje citlivost pro daný analyt. Jedná se o další typ filtru, podobně jako iontové čočky. Například společně s analytem se mohou přes iontové čočky dostat z ICP i různé druhy iontů nosného plynu (Ar^+ , ArX^+ , ArAr^+). Tyto ionty jsou v kolizní cele vyselektovány pomocí srážek těchto reaktivních iontů s atomy helia, které jsou v cele přítomny. Srážkami ztrácejí kinetickou energii a do analyzátoru neprojdou [22].

V analyzátozem dochází k separaci jednotlivých iontů na základě jejich poměru hmotnosti a náboje (m/z). Analyzátozem fungují na různých principech, obecně je lze rozdělit na statické a dynamické. Statické analyzátozem jsou založeny na působení elektrického, magnetického nebo elektromagnetického pole (např. elektrický sektorový a magnetický sektorový analyzátozem). Mezi dynamické analyzátozem patří např. sledování tzv. doby letu. Ionty jsou zde urychleny elektrickým polem k detektoru přes driftovací zónu, kde na ionty nepůsobí žádné pole. Jejich rozdílná hmotnost způsobí separaci na frakce iontů, díky které dopadají na detektor postupně, a ten je poté detekuje. Příkladem tohoto analyzátozem je průletový analyzátozem (TOF) [22].

Dalším principem dynamických analyzátozem je sledování působení elektromagnetického pole na ionty, které v poli určitým způsobem mění svou trajektorii a oscilují na základě jejich poměru m/z . Jejich dráha je vychylována ve směru pohybu (dvourozměrné působení), či v prostoru (trojrozměrné působení). K detektoru se tímto pohybem dostávají jen ionty s určitými poměry m/z . Opět se v závislosti na hmotnosti rozdělují a dopadají na detektor postupně. Ostatní ionty s nestabilní trajektorií dopadají na stěnu analyzátozem, což způsobí jejich vybití. Mezi tyto analyzátozem patří např. kvadrupól (Q, obrázek 6), jakožto dvourozměrný analyzátozem. Jde obvykle o čtyři tyče, na kterých je vloženo stejnosměrné a střídavé napětí, jejichž poměr hodnot můžeme měnit. Tyče bývají kruhového nebo hyperbolického průřezu a celková délka nepřesahuje 25 cm. Dvě protější tyče jsou vždy nabitě shodným nábojem, druhý pár má náboj opačný. Pokud iont vletí do kvadrupólu, přiblíží se k tyči, která ho přitahuje. Než dojde ke kolizi, obrátí se polarita tyčí, což způsobí změnu dráhy letu iontu směrem k tyči s opačnou polaritou vůči jeho náboji. Tímto oscilačním pohybem se iont postupně dostává k detektoru [22].



Obrázek 6: Průřez kvadrupólem a zobrazení oscilačního pohybu iontů [22]

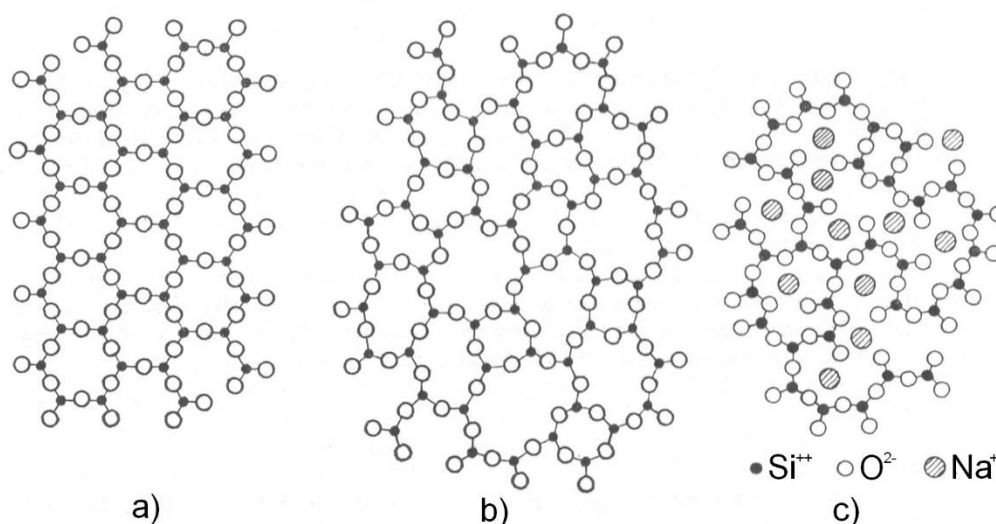
Detektor sbírá a detekuje ionty přicházející z analyzátoru a převádí intenzitu proudu iontů na elektrický signál přenášený dál do počítače. Nejdůležitější kritéria, která u detektorů sledujeme, jsou citlivost, přesnost, rozlišení a doba odezvy [22].

Nejpoužívanějším detektorem je elektronový násobič. Jde o zakřivenou nebo rovnou trubici. Uvnitř obsahuje mnoho konverzních dynod a jednu anodu. Při průletu elektronásobičem iont s vysokou kinetickou energií nejprve dopadá na polovodičovou plošku, tzv. konverzní dynodu, s vloženým elektrickým potenciálem, ze které vyraží sekundární elektron. Ten je urychlen na druhou dynodu a vyraží z ní alespoň jeden další elektron. Tímto způsobem je emise sekundárních elektronů vedena k dalším dynodám a proces je celkově opakován desetkrát až čtrnáctkrát. Počet elektronů se od dynody k dynodě zvyšuje, až nakonec emitované elektrony dopadnou na anodu na konci trubice, čímž dojde ke změně hodnoty protékajícího proudu v systému. Změna se zaznamenává a přenáší se ve formě signálu do počítače. Výsledkem výstupu je hmotnostní spektrum nebo v případě prvkové analýzy (ICP) závislost intenzity signálu na čase. Elektronový násobič má velmi rychlou odezvu. Dokáže detekovat nejen ionty, ale i elektrony a fotony. Dynody jsou obvykle vyrobeny z mědi, beryllia a slitin stříbra a hořčíku [22].

2.4. Sklo

Sklo je anorganická amorfní pevná látka zpravidla průhledného charakteru. Její struktura je homogenní, protože se jedná o neuspořádanou síť nesymetrických, nepravidelných tvarů složenou především z křemíku a kyslíku, což jsou tzv. oxidová skla. Mohou obsahovat i různé chemické příměsi pro zlepšení některé z jejich vlastností [4], [29], [30].

Sklo vzniká ochlazováním kapalného stavu (taveniny), aniž by krystalizovalo. Při tomto jevu, tzv. skelném přechodu, se materiál schladí tak rychle, že struktura ztuhne, aniž by se stihla uspořádat do pravidelných útvarů [4], [29], [30].



Obrázek 7: Struktura a) křemene (krystal), b) skelného SiO_2 , c) sodnokřemičitého skla [4]

2.4.1. Složení a vlastnosti skla

Základní struktura je založena na síťotvorném oxidu, který vytváří síť neuspořádaných tetraedrických jednotek spojených pouze vrcholy z kyslíkových atomů, kdy se úhel Si-O-Si

pohybuje v rozmezí 120° až 180°. Do sítě se mohou zapojit i další druhy oxidů [4], [29], [30], [5]:

- síťotvorné oxidy tvoří základní síť skla. Jde např. o oxid křemičitý, germaničitý, boritý, či fosforečný. SiO₂ bývá ve struktuře zastoupen alespoň 50 %.
- modifikátory – ruší nebo mění strukturu sítě, např. oxid litný, sodný, draselný, vápenatý, nebo barnatý. Podle jejich počtu a velikosti se pak síť rozšiřuje nebo smršťuje, jelikož kationty mohou být umístěny v dutinách křemičitanové sítě. Kationty alkalických kovů působí jako taviva, takže sklo lze pracovat při nižších teplotách, ale hůře pak odolává dlouhodobým vlivům vody a vzdušné vlhkosti [4],
- přechodné – mohou se projevovat oběma uvedenými způsoby, a je to např. oxid hlinitý, olovnatý, zinečnatý a titaničitý [29].

Křemenné sklo vyniká dielektrickými vlastnostmi, je tepelně stálé a propouští UV záření. Má nízkou měrnou tepelnou a elektrickou vodivost. Používá se pro výrobu žárovek, optických přístrojů a optických vláken. Křemenné sklo je ovšem velmi drahé, jelikož je právě kladen důraz na jeho vysokou čistotu [29].

Nejběžnějším typem skla je sodnokřemičité (Na₂O-SiO₂), či sodno-vápenaté (Na₂O-CaO-SiO₂), které tvoří až 90 % veškeré produkce, jelikož se používá jako ploché či obalové sklo. Sodno-vápenaté sklo má uplatnění především ve stavebnictví. Dále může obsahovat příměsi oxidu hlinitého nebo draselného. Důležitým typem skla je také borokřemičité (Na₂O-B₂O₃-SiO₂), tzv. tepelně odolné sklo (PYREX, SIMAX), které dobře odolává chemikáliím, a proto se používá na výrobu laboratorního skla. Ještě vyšší odolnosti lze dosáhnout zabudováním CaO, MgO nebo Al₂O₃. Přidáním oxidu olovnatého se zvyšuje index lomu, což se využívá pro optická a dekorativní skla a dříve se také používalo pro výrobu televizních obrazovek. Pro další speciální účely se existují i skla fluoridová, fosforečná, halogenidová, chalkogenidová [4], [29].

Tabulka 1: Příklady složení různých druhů skel [4]

Druh skla	Složení ve hm. %										
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	SO ₃	Jiné
Tabulové	72,2		1,0	0,10	3,6	7,1	14,8	0,2		0,50	
Obalové bezbarvé	72,4		1,7	0,05	1,7	9,6	13,8	0,6		0,18	0,2 BaO
Lahvové hnědé	73,4		2,0	0,22	3,0	8,0	13,0	0,4			
Tepelně odolné	80,0	12,8	2,3				3,5	1,2			
Běžné užitkové	75,6		0,4	0,02	2,6	3,7	13,5	4,1			
Olovnatý křišťál	59,0						2,0	12,0	25,0		1,5 ZnO

Příměsi se také používají pro nabarvení či zakalení skla. Mezi tyto barvotvorné kationty patří např. kobalt Co²⁺ (modrofialová), chrom Cr³⁺ (zelená) a nikl Ni²⁺ (fialová) ve formě oxidů.

Po přidání částic zlata vzniká tzv. rubínové sklo, které je sytě červené až rudé. Vápenatý a sodný iont ve formě fluoridu způsobuje zakalení skla. Pro funkci ochrany zraku se do skla přidávají kationty železnaté a železité, které jsou schopny pohlcovat ultrafialové i infračervené záření. Sklo může obsahovat také zbytky látek odbarvujících a čeřících z výrobních procesů, či rozpuštěné plyny CO₂, H₂O a SO₃ [4], [29].

2.4.2. Historie skla

Nejstarší archeologické nálezy skla pocházejí z Mezopotámie z poloviny 3. tisíciletí př. n. l. Sloužilo především jako dekorace. Chemicky se jednalo o sodnovápenaté sklo s velkým množstvím nečistot. První technika tvarování skla probíhala pomocí namotávání rozžhavené skleněné hmoty na hliněné jádro. Od 1. století př. n. l. se k tvarování skla používala sklářská píšťala, čímž se technologie velmi posunula. Starověké a antické civilizace si skla vážily stejně jako drahých kovů [1], [2], [3].

Sklo na českém území

Česko má dlouhou historii výroby a zpracování skla. Jeden z faktorů, který produkci ovlivnil, je dispozice zásob velmi kvalitních sklářských písků. Známa je především produkce užitkového i uměleckého skla [31].

První skleněné předměty se na české území dostaly s obchodníky z Blízkého východu, byly to malé různobarevné ozdoby a korálky nedokonale protaveného sklovitého materiálu. S příchodem keltské kultury na naše území, přibližně od roku 400 př. n. l., se začalo s tavbou skla, ačkoliv stále existují podezření, že „keltské“ sklo bylo pouze importem ze zahraničí. Archeologickými výzkumy bylo prokázáno, že toto sklo, složením sodnovápenaté, bylo na svou dobu kvalitní, homogenní a barvami velmi pestré [1], [2], [3], [31].

Vlivem neklidného období stěhování národů (4. až 6. století) přicházeli na naše území osadníci znalí sklenářského řemesla, které zde začali praktikovat. Ve Velkomoravské říši v 9. a 10. století se u šlechty používaly tzv. gombíky, tedy ozdoby podobné knoflíkům, které byly vyráběny buď z různých kovů, nebo ze skla. Dále z tohoto období byly nalezeny skleněné číše, talířky a jiné skleněné nádoby, u kterých podle stylu tvorby můžeme říct, že se jednalo částečně o luxusní zboží ze zahraničí. Ale archeologické průzkumy ukázaly, že se sklo tavnolo i přímo na našem území [1], [3], [32].

První písemný záznam o sklářství na našem území pochází až z poloviny 12. století. Téměř čiré draselnovápenaté sklo se zabarvením do žluta nebo zelena bylo taveno od poloviny 14. století a byly z něj vyráběna kostelní okna, číše a poháry (s charakteristickými tzv. přílepníky), které si ovšem nemohl dovolit každý. Za vlády Karla IV dochází k rozmachu tvorby barevných vitráží kostelů a klášterů. V období gotiky se užívání skla rozšířilo i na tvorbu imitací drahokamů a korálků pro růžence, užitkové a technické sklo pro lékařství, lékárenství a alchymii. V této době vznikla nová technika foukání a tvarování skla, která velmi urychlila a zlevnila výrobu a pomoci. S její pomocí se zhotovovala barevná chrámová okna. Obecně v porovnání s německým sklem zbarveným do zelena bylo české sklo světlejší, protože procházelo během výroby bělením, a později dalo vzniknout českému křišťálu. Skláři začali používat techniku rytí skla pro dekorativní předměty. Na konci 17. století se české sklo dostalo mezi nejžádanější skleněné výrobky v Evropě [1], [2].

18. a 19. století

I přes vliv průmyslové revoluce se sklářství a sklenářství stále zaměřovalo na ruční produkci, ale zlepšovaly se techniky procesu výroby skloviny. Začaly se vyrábět honosně zdobené skleněné lustry. V druhé polovině 18. století se k výrobě a vývozu klasického rytého skla přidalo i opálové sklo v rokokovém stylu, které bylo inspirováno porcelánem. Zdobená skla mívala charakter suvenýrů, nebo vyobrazovala přírodní motivy, či dokonce podobiznu panovníka. Vzrostla obliba skleněných lahvíček na alkohol, které bývaly často zdobeny emailovou malbou. V první polovině 19. století dopomohl oblíbenosti českého skla i vynález barevných sklovin, např. žluté a červené lazury, opálu, černého a červeného hyalitu. Ve 30. letech 19. století bylo vyrobeno první chemicky odolné sklo [1], [2].

20. století a současnost

Na začátku 20. století dochází na našem území k založení několika věhlasných značek zpracovatelů skla, z nichž některé existují dodnes, mezi ně patří například Moser. Ve 20. a 30. letech se obchod se sklem soustředil na výrobky módního funkcionalistického stylu, ať už šlo o stavební ploché sklo a skleněné tvárnice nebo jen dekorativní předměty. České výrobky se vyvážely jak po Evropě, tak i do Ameriky [1], [2].

Po druhé světové válce se sklářství orientovalo především na trhy v socialistických zemích. Od 50. a 60. let se rozvíjel výzkum nových skleněných materiálů, díky čemuž vznikly nové technologie tavení křemene, skleněná vlákna, pěnová skla, nová optická skla a chemicky a tepelně odolná skla značky Simax. V 70. a 80. letech bylo Československo jednou ze sklářských velmocí [1], [2].

Dnes je sklo používáno velmi hojně a stalo se nedílnou součástí našeho každodenního života, i když do určité míry bylo pro některé aplikace nahrazeno plastem.

2.4.3. Koroze a degradace skla

Koroze je pojem popisující změnu kvality materiálu a ztrátu jeho vlastností. U skla to mohou být transparentnost, barevnost či index lomu. Během koroze dochází k výměně alkalických iontů za ionty vodíku a následně k rozpouštění povrchu skla, čímž vznikají korozní produkty. Takové narušování může postupně zasahovat hlouběji do objemu, a tím dochází k částečnému nebo mnohdy úplnému zničení materiálu [5].

Sklo obecně dobře odolává působení ovzduší, vody, vodných roztoků a kyselému či alkalickému prostředí. Velmi ovšem záleží na přesném složení skla, které určuje náchylnost k podlehnutí uvedeným vlivům okolního prostředí a k následné korozi projevující se většinou šedobílým povlakem a degradací. Při nevhodném chemickém složení může být sklo náchylné i k dlouhodobému působení vzdušné vlhkosti [4], [5].

Odolnost skla vůči roztokům závisí na jejich pH. Při velmi vysokém pH jsou roztoky schopné sklo rozpustit, jelikož strukturu skla narušují odjímáním alkalických příměsí pomocí difuze k povrchu. Při pH neutrálním nebo kyselém tento vliv působí na alkalické příměsi na povrchu a tvoří vrstvu, která průběh koroze a degradace zpomaluje. Zároveň platí, že čím vyšší je obsah alkalických příměsí ve skle, tím náchylnější je sklo na působení vody, opět vlivem difuze. Z kyselin sklo špatně odolává zejména HF a H₃PO₄, které způsobují rozklad struktury skla. Vliv kyselin závisí též na množství oxidu vápenatého a hlinitého obsaženého v materiálu [4], [5].

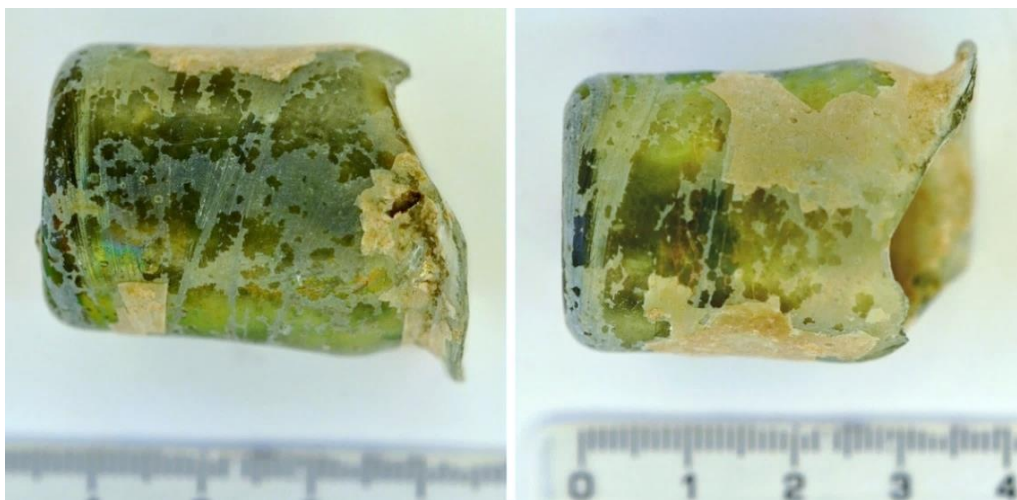
Dalšími vlivy působícími na sklo jsou okolní podmínky, např. teplota, vlhkost vzduchu a složení okolního prostředí. Jako příklad lze uvést, že pokud by byl nalezen vzorek historického skla v zemi, rozhoduje o jeho zachování pH a vlhkost dané půdy. Degradaci mohou za určitých podmínek vyvolat i biologičtí činitelé, např. plísně či mikroorganismy, které svou aktivitou produkují kyseliny, a tím sklo korodují. Tomuto působení podléhá nejvíce sklo s obsahem esenciálních biologických prvků (K, Ca, Fe a Mn) [5].

Na některé druhy skla má vliv i UV záření, které sklo postupně zbarvuje do fialova nebo žluto-zelena. Jedná se o tzv. solarizaci, která vzniká chemickou změnou, např. oxidací, ve struktuře zapříčiněnou výchozími surovinami skla. Solarizaci je možné teoreticky zvrátit zahřátím skla na vyšší teplotu, asi na 350 °C, jelikož se jedná o vratný děj [5].

Obecně se koroze historického skla projevuje zmatněním povrchu, tvorbou bílé nebo černé vrstvy různé intenzity a tloušťky, které jsou vytvořeny směsí rozpustných a nerozpustných solí, především uhličitanů, síranů, dusičnanů, chloridů a fosforečnanů. Rozpustné soli jsou schopné nadále reagovat a mohou tak způsobovat větší škody v delším časovém úseku než soli nerozpustné. Dále to mohou být prasklinky, kdy jejich zvětšováním může docházet i k rozpadu historických předmětů, či důlková koroze, která se nachází u draselných skel [5].

2.4.4. Vzorky skla

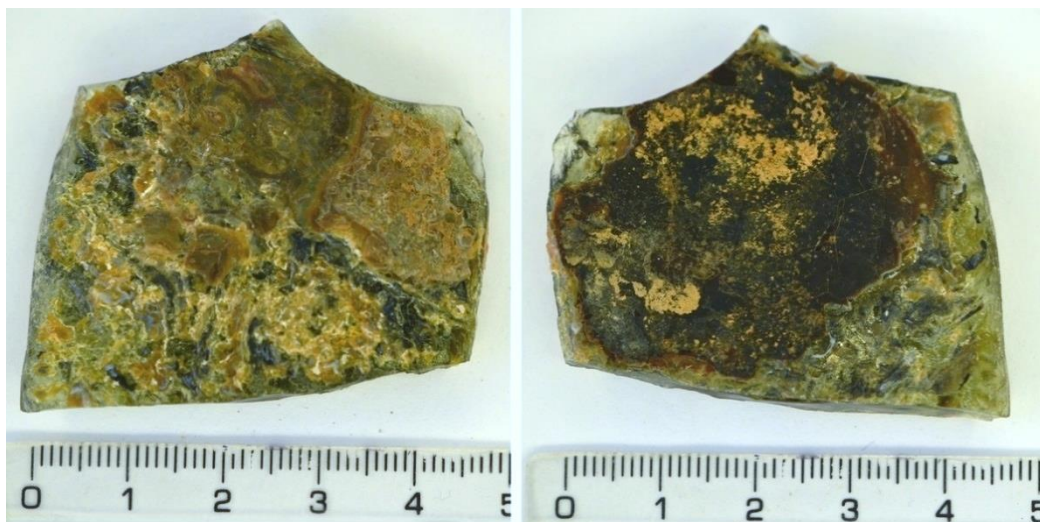
Vzorky skla, které byly použity v této práci, byly nalezeny na ulici Trnitá v areálu továrny Vlněna v Brně v rámci výkopových prací před zahájením stavby v roce 2017. Vzorky jsou velmi různorodého charakteru, protože v areálu byla objevena naleziště z několika různých historických období. Obdržené vzorky skla pochází z 18. a 19. století.



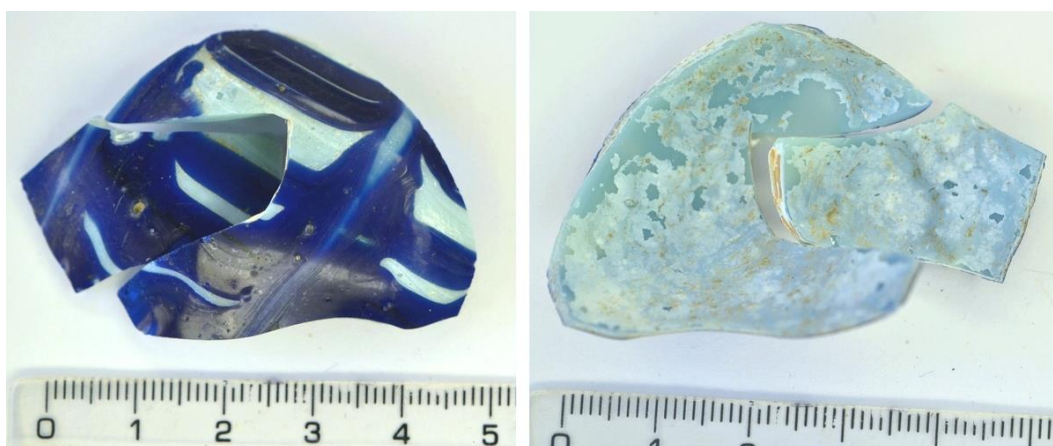
Obrázek 8: Vzorek 1



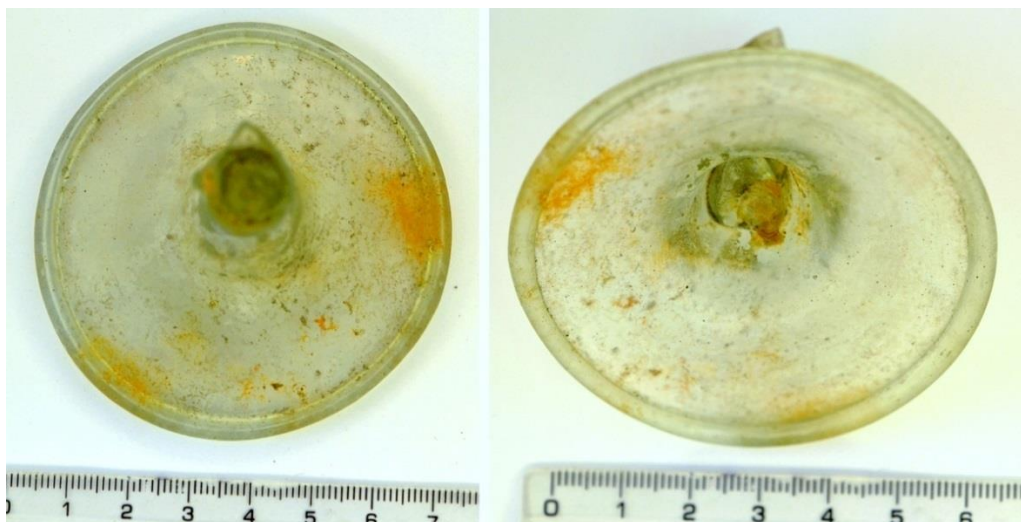
Obrázek 9: Vzorek 1 – pohled z boku



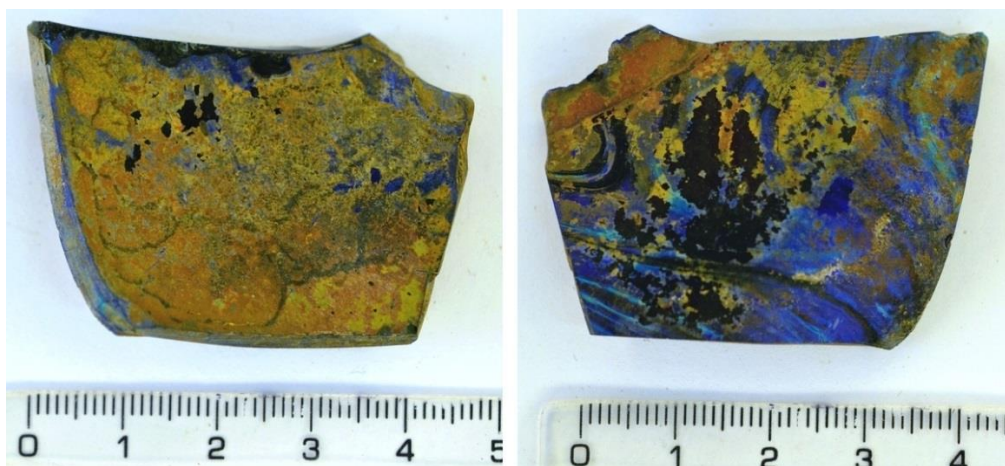
Obrázek 10: Vzorek 2



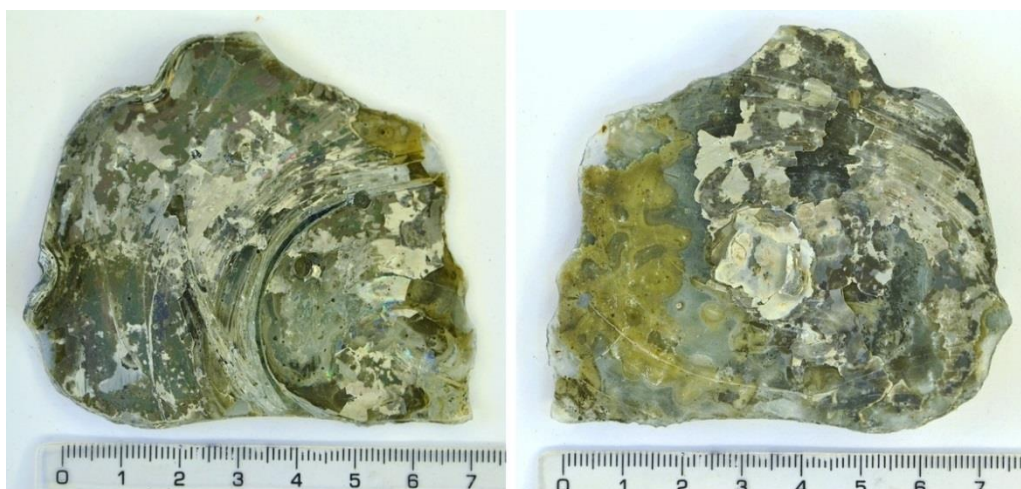
Obrázek 11: Vzorek 3



Obrázek 12: Vzorek 4



Obrázek 13: Vzorek 5



Obrázek 14: Vzorek 6

2.5. Techniky čištění archeologických nálezů

Při archeologických nálezech je především důležité, aby nalezené předměty nebyly poškozeny špatnou manipulací. Sklo se ponechává v podmínkách, které jsou pokud možno co nejbližší podmínkám jeho nálezů, aby nedošlo k jeho znehodnocení. S předměty se manipuluje pouze

v bavlněných rukavicích. Základní očištění je prováděno vatovými tampony namočenými v destilované vodě s neionogenními tenzidy. Poté může proběhnout čištění několika úrovní podle rozsahu a charakteru koroze. Celkově lze rozdělit korozní vrstvy na dvě skupiny. Jsou to buď korozní vrstvy, které jsou součástí materiálu, nebo naopak vrstvy materiálu, které ke sklu přímo nepatří. Jako vrstvy nepatřící k původnímu materiálu se označují korozní produkty vysrážené na povrchu skla [5], [31].

Další možné rozdělení je dle stupně rozšíření koroze. První stupeň se projevuje zakalením skla vlivem difuze alkalií na povrch. Pro odstranění tohoto druhu koroze stačí omytí v destilované vodě. Pokud se jedná o sůl nerozpustnou ve vodě, provádí se umytí v roztoku kyseliny chlorovodíkové. Druhý stupeň je popsán jako zmatnění povrchu, které je vodou neodstranitelné. Pokud je však předmět uložen ve vhodných podmínkách, je poškození stabilizováno a nerozšiřuje se. Třetí stupeň, tzv. iridiscence, způsobuje změnu barvy duhového charakteru. Tato vrstva se také neodstraňuje, ale více zasažené předměty je nutno konzervovat. Ve čtvrtém stupni se již vrstvy samy odlupují, a proto se musí chemicky zafixovat. Do této skupiny spadá i např. důlková koroze, která se při vhodném uložení předmětu nemusí konzervovat. Posledním stupněm je úplná koroze skla. Takový nález je nutné zakonzervovat. Koroze pátého stupně bývá rozdílného složení a zpravidla je vícevrstvá [5], [31].

Čištění pomocí plazmových technologií

Plazmochemické úpravy a čištění povrchů se používají na různé druhy materiálů. Již delší dobu jsou zkoušeny na kovech. Korozní vrstva, která je odstraňována, může být uměle vytvořena aplikací činidel, nebo vznikla přirozenou cestou. Na naší fakultě se například plazmochemické technologie aplikovaly na bronz, cín, železo, měď či mosaz a nově i na olovo [33], [34], [35], [36], [37].

Ovšem o čištění nekovových materiálů existuje mnohem méně článků. Ve většině případů jde o polymerní materiály pro biologické či biomedicínské aplikace, kde se jedná o dezinfekci povrchu. Sklo není obvyklým materiálem pro opracovávání elektrickými výboji, protože nehomogenita teploty plazmatu by mohla způsobit popraskání skla. V plynném prostředí se uplatňují úpravy smáčivosti moderního skla. To se ovšem netýká toho historického, které je mnohem křehčího charakteru. Avšak v kapalinách výboje využít lze, jelikož kapalina sama o sobě funguje jako chladicí médium. Poprvé bylo historické sklo čištěno Mgr. Milošem Klímou, Ph.D., který použil tzv. plazmovou tužku. Čištění skla pomocí plazmochemie se na naší fakultě věnovala Ing. Lenka Hlochová, která ve své diplomové práci studovala diafragmový výboj v kapalinách a ve své dizertační práci ho aplikovala na úpravu povrchu skla. Část jejích výsledků byla prezentována v článku *Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archeological objects*. Tato práce tak bezprostředně navazuje na práci Ing. Lenky Hlochové, ovšem s využitím jiného zdroje napájení i odlišné elektrodové konfigurace [6], [7] [8].

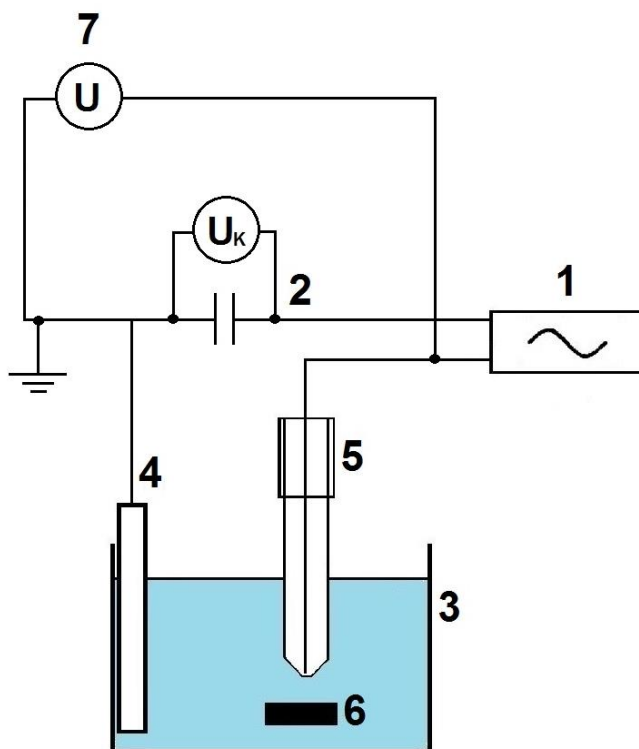
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Experimentální zařízení

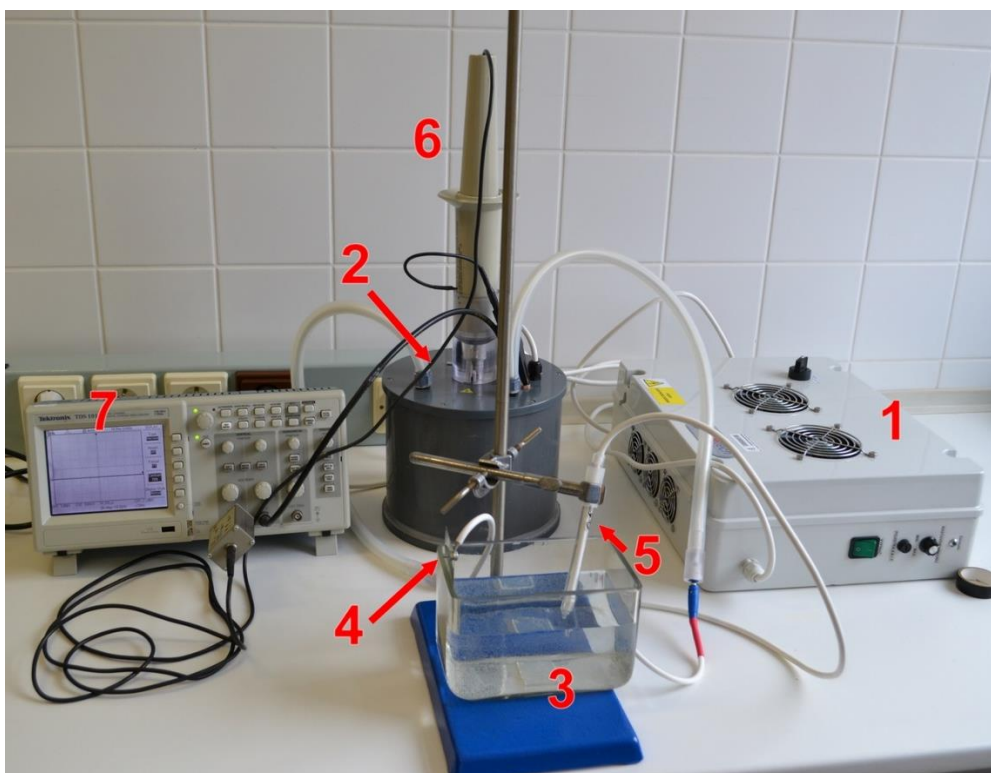
3.1.1. Aparatura pro čištění vzorků a chemikálie

Používaná aparatura (na obrázku 16 a její schéma na obrázku 15) obsahuje:

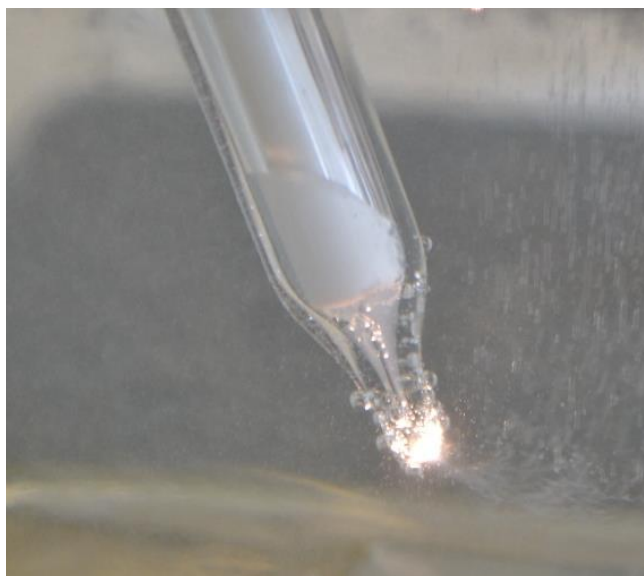
- zdroj vysokého napětí – audiofrekvenční zdroj pro generaci plazmatu v kapalinách, na kterém je možnost nastavení různé frekvence,
- transformátor VN 700 W se zabudovaným kondenzátorem,
- nádoba o rozměrech 16 x 10 x 10,2 cm³ (tloušťka skla 0,6 cm),
- kovová elektroda – plíšek z leštěné nerez, který je napojen na uzemněný vývod zdroje,
- elektrodový systém s wolframovým drátem o průměru 0,5 mm v kapláře z křemenného skla (bližší pohled na obrázku 17),
- vysokonapěťová sonda (Tektronic 6015A) s parametrem 1:1000, napojena na kanál 1 (CH1),
- osciloskop (Tektronix TDS 10128) – zapojení a zobrazení: (CH1) kanál 1 – napětí, (CH2) kanál 2 – napětí kondenzátoru



Obrázek 15: Schéma aparatury: 1. zdroj vysokého napětí, 2. transformátor (s kondenzátorem), 3. nádoba, 4. kovová elektroda, 5. elektrodový systém, 6. vzorek, 7. vysokonapěťová sonda



Obrázek 16: Aparatura: 1. zdroj vysokého napětí, 2. transformátor s kondenzátorem, 3. nádoba, 4. kovová elektroda, 5. elektrodový systém, 6. vysokonapěťová sonda, 7. osciloskop



Obrázek 17: Bližší pohled na elektrodový systém se zapáleným výbojem

Používané chemikálie:

- uhličitan draselný K_2CO_3
- chlorid sodný $NaCl$
- destilovaná a kohoutková voda

Používané pomůcky:

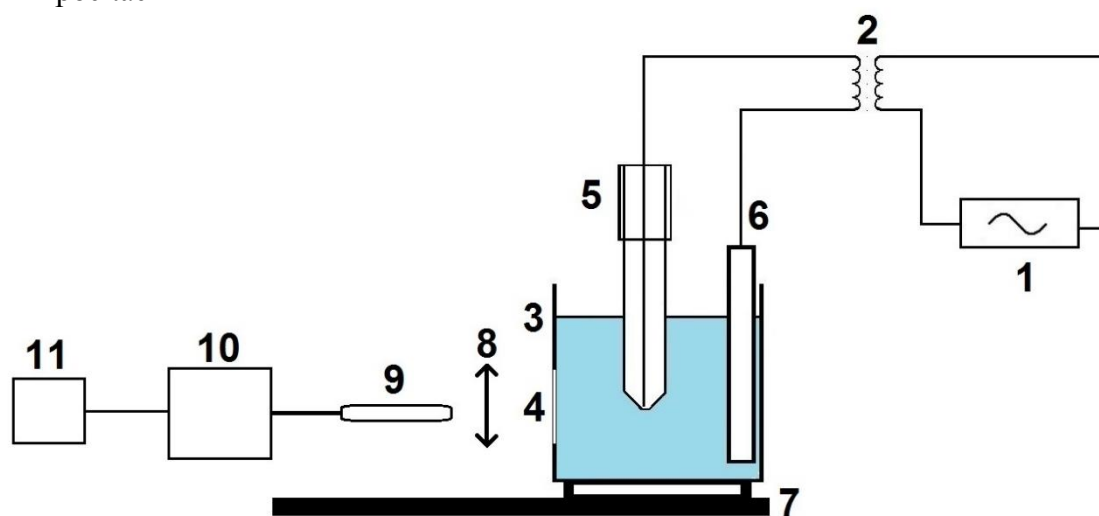
- konduktometr
- pH metr

- laboratorní sklo
- umělohmotná pinzeta
- USB flesh disk

3.1.2. Aparatura pro měření emisních spekter

Používaná aparatura (obrázek 18) obsahuje:

- zdroj vysokého napětí – audiofrekvenční zdroj pro generaci plazmatu v kapalinách, na kterém je možnost nastavení různé frekvence,
- transformátor VN 700 W s kondenzátorem,
- polykarbonátová cela o rozměrech 10 x 10 x 9 cm³ (tloušťka skla 0,9 cm) s křemenným okénkem pro měření
- kovová elektroda – plíšek z leštěné nerez, který je napojen na uzemněný vývod zdroje,
- elektrodový systém s wolframovým drátem o průměru 0,5 mm v kapláře z křemenného skla,
- nastavitelná optická lavice,
- křemenná čočka (spojka) s ohniskovou vzdáleností 100 mm,
- optický kabel,
- optický emisní spektrometr (Jobin-Yvon TRIAX 550, 1200 čar/mm) s CCD detektorem (1024 x 256 pixelů)
- počítač



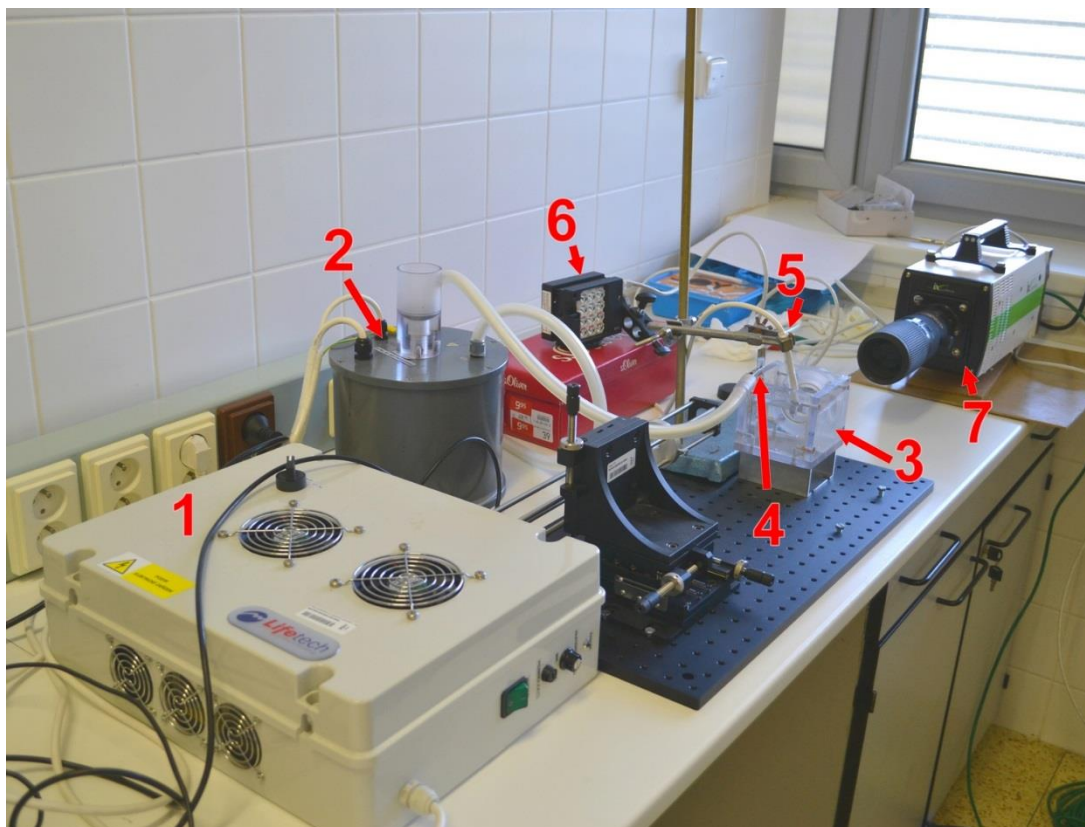
Obrázek 18: Schéma aparatury pro optické emisní měření: 1. zdroj vysokého napětí, 2. transformátor s kondenzátorem, 3. nádoba, 4. optické okénko, 5. elektrodový systém, 6. kovová elektroda, 7. optická lavice, 8. křemenná čočka, 9. optické vlákno, 10. optický emisní spektrometr, 11. počítač

3.1.3. Aparatura pro pozorování výboje

Používaná aparatura (na obrázku 19) obsahuje:

- zdroj vysokého napětí – audiofrekvenční zdroj pro generaci plazmatu v kapalinách, na kterém je možnost nastavení různé frekvence,
- transformátor VN 700 W s kondenzátorem,
- polykarbonátová cela o rozměrech 10 x 10 x 9 cm³ (tloušťka skla 0,9 cm) s křemenným okénkem pro měření

- kovová elektroda – plíšek z leštěné nerez, který je napojen na uzemněný vývod zdroje,
- elektrodový systém s wolframovým drátem o průměru 0,5 mm v kapláře z křemenného skla,
- vysoce svítivý LED reflektor s čočkou 15°,
- vysokorychlostní kamera (i-SPEED 726),
- počítač



Obrázek 19: Aparatura pro pozorování výboje: 1. zdroj vysokého napětí, 2. transformátor s kondenzátorem, 3. nádoba, 4. kovová elektroda, 5. elektrodový systém, 6. LED reflektor, 7. vysokorychlostní kamera

3.1.4. Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem ve spojení s laserovou ablací

Používaný spektrometr se skládá z:

- laserového ablačního systému Analyte Exite⁺ (Teledyne, Photon machine, obrázek 20) s excimerovým laserem (193 nm),
- kvadrupólového ICP hmotnostního spektrometru Agilent 7900 (Agilent technologies, obrázek 22) obsahujícího:
 - iontový zdroj – indukčně vázané plazma (ICP),
 - vakuový systém,
 - kolizní celu,
 - kvadrupólový analyzátor (Q),
 - detektor – elektronový násobič

Používané plyny:

- LA: ArF, He, N₂ a He (v rozdílné čistotě)
- ICP-MS: Ar a He



Obrázek 20: Laserový ablační systém Teledyne, Photon Machine – Analyte Excite⁺ [38]



Obrázek 21: Držák na vzorky v laserové ablační cele

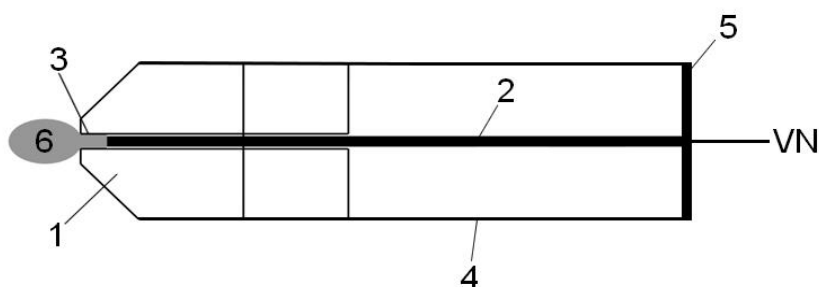


Obrázek 22: ICP-hmotnostní spektrometr Agilent 7900 [39]

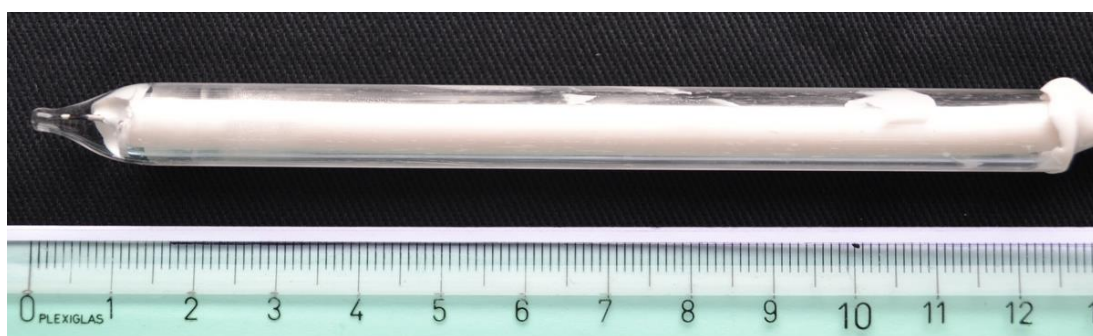
3.2. Použitý výboj

Elektrický výboj je v kapalině generován střídavým napětím audiofrekvenčního zdroje vysokého napětí za atmosférického tlaku v kapalinách. Tvorba výboje probíhá v elektrodovém systému (mikrotrysce), která je tvořena kapilárou z křemenného skla s rovným koncem vnějšího průměru 1 mm. Válcovým podélným otvorem v kapiláře je umístěna a zatěsněna kovová elektroda (wolframový drát) tak, že v ústí elektrody byl vytvořen volný prostor. Schéma elektrodového systému je ukázáno na obrázku 23 a reálné zobrazení je na obrázku 24. Jako uzemnění elektrického výboje slouží kovový plíšek z leštěné nerezové oceli mimo elektrodový systém [40].

Elektrodový systém byl patentován doc. RNDr. Františkem Krčmou, Ph.D. a patří do vlastnictví Vysokého učení technického v Brně [40].



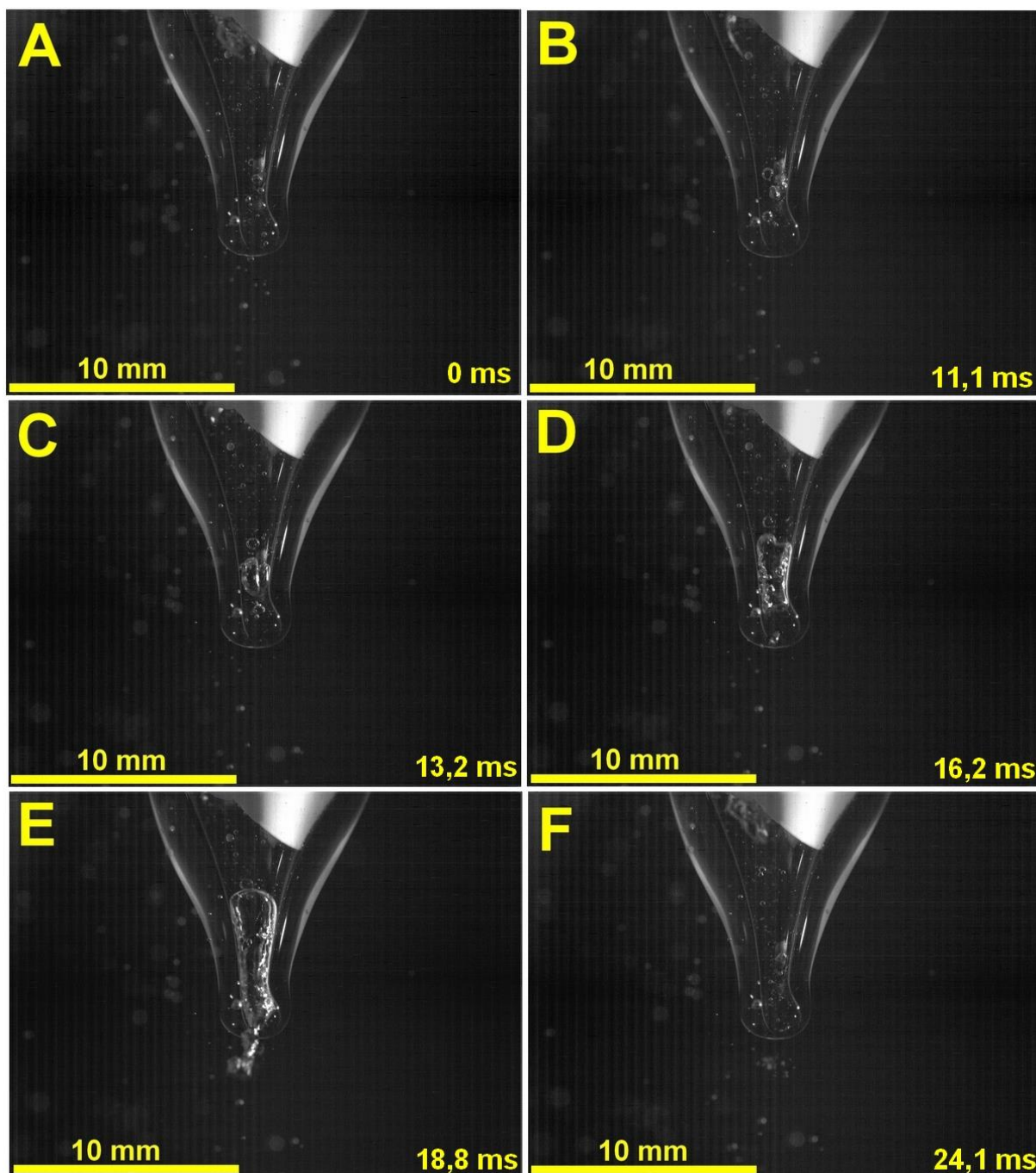
Obrázek 23: Schema elektrodového systému: 1 – ústí elektrody, 2 – wolframový drát, 3 – volný prostor, 4 – kapilára z křemenného skla, 5 – silikonové těsnění, 6 – plazma (bublinka plynu) [40]



Obrázek 24: Elektrodový systém

K zapálení výboje dochází ve volném prostoru nad ústním skleněné kapiláry, kdy se tvorba výboje odehrává podle bublinové teorie. Cyklus bubliny (obrázek 25) při zapálení výboje začíná tvorbou malých bublinek (A, B), které se následně shlukují do jedné větší (C). Ta poté roste a zabírá více prostoru ve volném prostoru elektrodového systému (D, E), kdy takto několik mikrosekund setrvává. Nakonec bublina praská (F) a cyklus se opakuje. Celkový čas jednoho cyklu bubliny trvá přibližně 24 ms. Při zapálení a hoření je výboj charakteristický dvěma střídavými výboji uvnitř elektrodového systému – jeden přímo vprostřed skleněné kapiláry na wolframovém drátu a druhým u vnitřní strany stěny skleněné kapiláry [40].

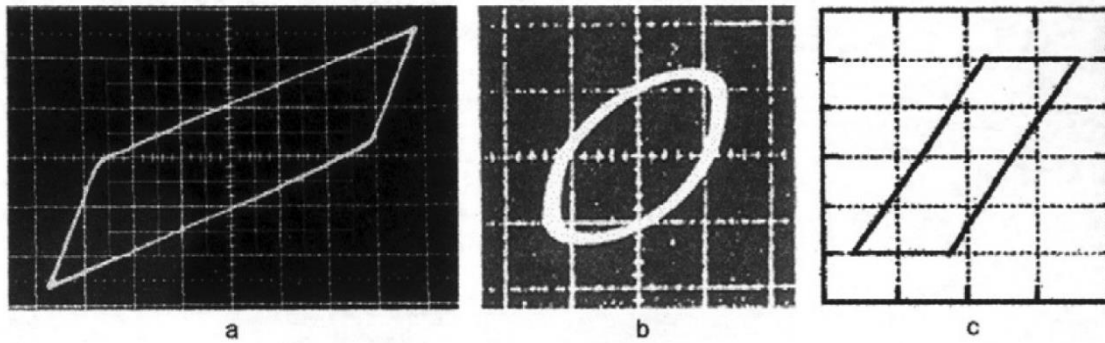
Měření vysokorychlostní kamerou (obrázek 19) bylo provedeno na řadách roztoků K_2CO_3 a $NaCl$ s měnící se vodivostí a na řadě roztoků $NaCl$ s měnící se frekvencí.



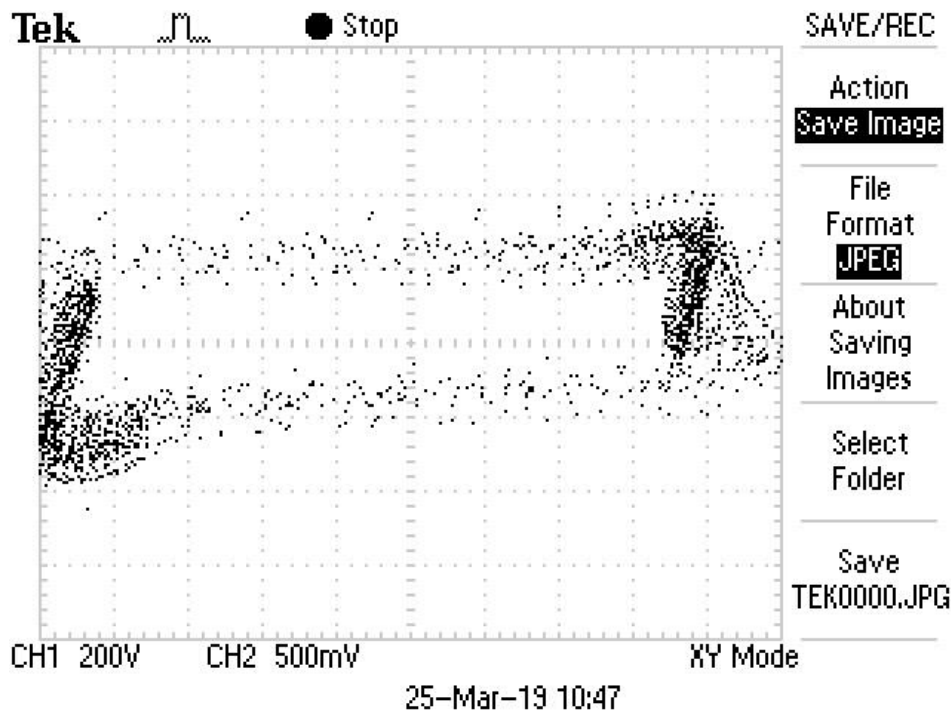
Obrázek 25: Zobrazení cyklu tvorby bubliny během zapáleného výboje v roztoku NaCl o vodivosti 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pomocí vysokorychlostní kamery

3.3. Způsob výpočtu a vyhodnocení spotřebovaného elektrického výkonu pro čištění

Osciloskop umožňuje zobrazení časových průběhů jako závislost veličiny na čase (XT/YT), nebo závislost dvou veličin, tedy CH2 na CH1 (XY), v tomto případě jde o závislost napětí na kondenzátoru na celkovém napětí. Jelikož používané napětí je střídavé, osciloskop zobrazuje v zobrazení XY) tzv. Lissajousovy obrazce (paralelogramy), které mohou nabývat různých tvarů podle podmínek, jak je ukázáno na obrázku 26, ale v našem ukázkovém případě zobrazují čtyřúhelníkový útvar (Obrázek 27) [41], [42], [43], [44].

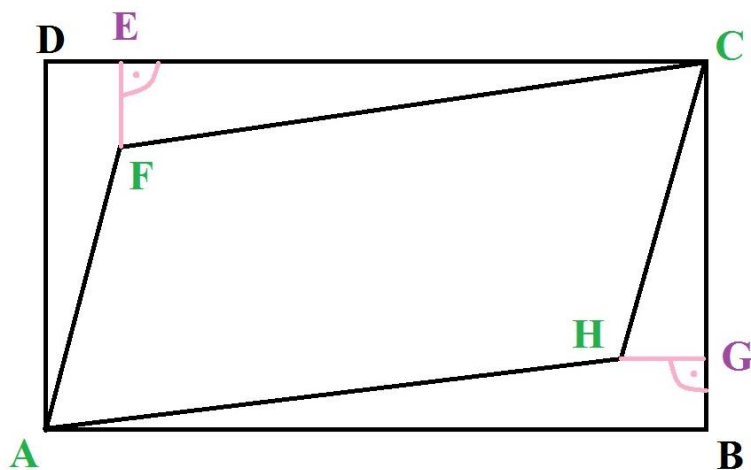


Obrázek 26: Ukázky různých tvarů Lissajousových obrazců – příklady v plynech: a) ozónová trubice při 1 kHz, b) CO₂ laser při 50 kHz, c) plazmový displej při 100 kHz [41]

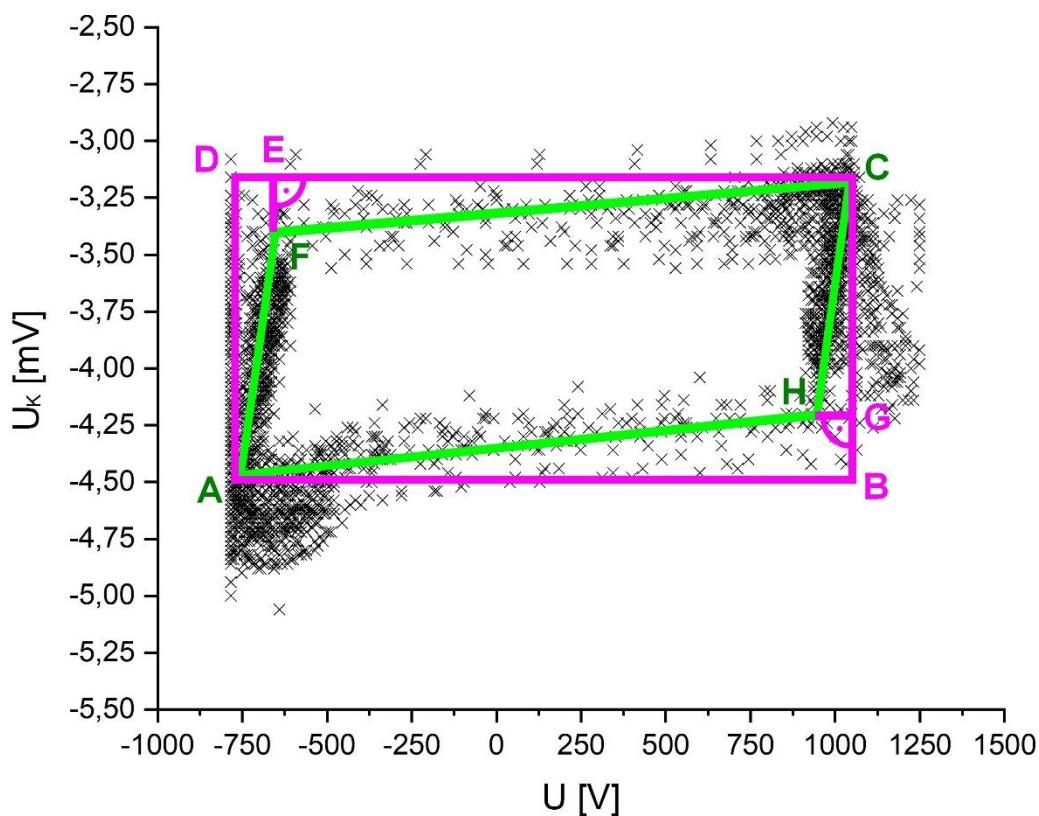


Obrázek 27: Příklad zobrazení XY na obrazovce osciloskopu

Následně byl pomocí importu těchto dat do programu Origin sestaven graf. K výpočtu energie bylo nutné získat plochu daného čtyřúhelníku. Ta byla zjištěna pomocí aproximace jednotlivých vrcholů čtyřúhelníku jakožto souřadnice bodů, následně byly zjištěny vrcholy a plocha pomyslného obdelníku ohraničující čtyřúhelník a odečtením ploch okolních trojúhelníků a pravoúhlých lichoběžníků. Obecné rozkreslení jednotlivých obrazců ukazuje obrázek 28 a graf se zakreslením obrazců zobrazuje obrázek 29.



Obrázek 28: Obecné rozkreslení plochy na jednotlivé obrazce



Obrázek 29: Závislost napětí kondenzátoru na (celkovém) napětí s rozkreslením jednotlivých ploch v grafu (na příkladu kohoutkové vody)

Následně byl vypočten výkon z rovnice 4:

$$P = S \cdot \nu \cdot C_k, \quad (4)$$

kde S je plocha obrazce, ν je frekvence a C_k je kapacita kondenzátoru ($C_k = 9,61 \cdot 10^{-7}$ F).

3.4. Závislost výkonu na vzdálenosti elektrod

Před hlavním měřením se vzorky se bylo potřeba ujistit, zda výkon zdroje ve vodném prostředí nezávisí na vzdálenosti elektrod, protože během úpravy povrchů vzorků se s elektrodovým

systemem aktivně manipuluje. Proto byl změřen a vypočítán výkon zdroje ve 4 různých vzdálenostech elektrod (2,5; 7,5; 9; 13 cm). Jako vodné prostředí byl zvolen roztok NaCl o vodivosti 205 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a objemu 700 ml. Výsledky skutečně potvrdily, že výkon zdroje je v rámci odchylky nezávislý na vzdálenosti elektrod. Pro příklad výsledků jsou uvedeny tabulky pro vzdálenosti elektrod 13 cm (tabulka 2) a pro vzdálenost 2,5 cm (tabulka 3).

Tabulka 2: Příklad naměřených a vypočtených dat ve vzdálenosti elektrod 13 cm

č. měření	ν [Hz]	P [W]
1	12370	24,7
2	12310	22,4
3	12360	25,3
4	12580	22,6
5	12300	24,1
\bar{P}		23,8
ΔP		1,2

Zjištěný výkon pro vzdálenost 9 cm: $P = (23,8 \pm 1,2)$ W

Tabulka 3: Příklad naměřených a vypočtených dat ve vzdálenosti elektrod 2,5 cm

č. měření	ν [Hz]	P [W]
1	12210	23,4
2	12250	22,8
3	12290	25,0
4	12260	23,2
5	12000	22,2
\bar{P}		23,4
ΔP		0,9

Zjištěný výkon pro vzdálenost 2,5 cm: $P = (23,4 \pm 0,9)$ W

3.5. Vzorky

Byly vytvořeny řady o pěti vzorcích, kdy byla měněna jedna z možných proměnných veličin: roztok a jeho vodivost, frekvence (resp. výkon) zdroje, či doba opracování. Vzorky jedné řady vždy pocházely ze stejného historického skleněného předmětu, střepu, aby bylo zajištěno stejné prvkové složení pro následné porovnávání. Opracovávaná plocha byla přibližně o rozloze $\frac{1}{4}$ až $\frac{1}{2}$ vzorku v závislosti na jeho celkové velikosti. Vzorky, které byly vybrány: 1 (obrázek 8), 4 (obrázek 12), 5 (obrázek 13) a 6 (obrázek 14).

Po očištění byly vzorky analyzovány na LA-ICP-MS. Společně se vzorky byl podroben analýze i referenční vzorek každé řady vzorků, který čištěn nebyl. Velikost analyzované plochy byla různá, nejčastěji šlo o plochu $150 \times 150 \mu\text{m}^2$, rychlost posunu laseru byla 50 mm/s. Jako standardy skla byly použity certifikované standardy NIST 610, NIST 612 a USGS BCR-2G, které se liší svým složením. NIST 610 zastupuje standard klasického silikátového skla, obsahuje prvky ve stovkách mg/kg. NIST 612 je stejně jako 610 silikátové sklo, ale obsahuje prvky v desítkách mg/kg. USGS BCR-2G je bazaltové sklo, jehož matrice má vysoké zastoupení železa a hliníku. Měřené izotopy byly: ^6Li , ^7Li , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{29}Si ,

^{31}P , ^{34}S , ^{35}Cl , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{47}Ti , ^{49}Ti , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{68}Zn , ^{95}Mo , ^{97}Mo .

3.5.1. Roztok a jeho vodivost

Ze solí byly vybrány NaCl, jakožto sůl ze silné kyseliny a zásady, a K_2CO_3 , což je sůl slabé kyseliny a silné zásady. Následně bylo namícháno pět roztoků každé soli o vodivostech uvedených v tabulce 4. U každé vodivosti byla zaznamenána frekvence a spočítán výkon (tabulka 5). Jelikož čištění vzorků v roztoku potaše nebylo vizuálně prokazatelné, byla tato řada naměřena opakovaně, naměřené výkony jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 4: Hodnoty vodivostí vybraných solí

č. měření	σ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]				
	1	2	3	4	5
NaCl	400	500	600	800	900
K_2CO_3	400	500	600	800	900

Tabulka 5: Hodnoty příslušných výkonů pro vybrané vodivosti solí

č. měření	1	2	3	4	5
P_{NaCl} [W]	23,9	23,7	23,1	22,9	22,3
ΔP_{NaCl} [W]	1,2	1,0	1,4	1,3	1,7
$P_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [W]	24,9	24,9	24,0	22,2	21,2
$\Delta P_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [W]	0,7	1,6	1,0	2,5	1,7

Jako stálé hodnoty byly nastaveny: $\nu_{\text{NaCl}} = (16890 \pm 50)$ Hz; $\nu_{\text{K}_2\text{CO}_3} = (16840 \pm 60)$ Hz; $t = 10$ min.

Tabulka 6: Naměřené hodnoty pro opakovanou řadu roztoku K_2CO_3

č. měření	1	2	3	4	5
$P_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [W]	24,2	23,2	22,9	22,6	22,3
$\Delta P_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ [W]	0,9	2,0	3,0	3,7	1,5

Jako stálé hodnoty byly nastaveny: $\nu_{\text{K}_2\text{CO}_3} = (16780 \pm 30)$ Hz; $t = 10$ min.

3.5.2. Frekvence (výkon)

Bylo vybráno pět frekvencí a vypočteny příslušné výkony (tabulka 7), kdy se začínalo s maximální frekvencí (tedy nejnižším výkonem). Všechny hodnoty byly proměřovány pětkrát a byl následně spočten jejich průměr.

Tabulka 7: Hodnoty frekvencí a příslušných výkonů

č. měření	1	2	3	4	5
ν [Hz]	27300,0	20630,0	16940,0	15220,0	14740,0
$\Delta\nu$ [Hz]	90,0	40,0	50,0	30,0	20,0
P [W]	13,2	20,0	24,2	25,0	27,3
ΔP [W]	0,8	0,5	0,7	1,1	1,0

Jako stálé hodnoty byly nastaveny: roztok NaCl o $\sigma = 600 \mu\text{S}/\text{cm}$; $t = 10$ min.

3.5.3. Doba opracování

Byly určeny čtyři doby opracování předmětu bez jakékoliv časové prodlevy (tabulka 8) a dvě doby opracování s intervaly působení plazmatu a s určitými časovými prodlevami (tabulka 9), aby se zjistilo, zda má delší časové rozložení vliv na konečnou kvalitu úpravy předmětu a zda se bude vůbec lišit.

Tabulka 8: Hodnoty doby opracování bez prodlevy

č. měření	1	2	3
t [min]	7	10	20

Tabulka 9: Hodnoty doby opracování s prodlevou

č. měření	4	5
t_{celkem} [min]	10,0	7,0
t_{prodleva} [min]	1,0	1,0
t_{interval} [min]	0,5	0,5

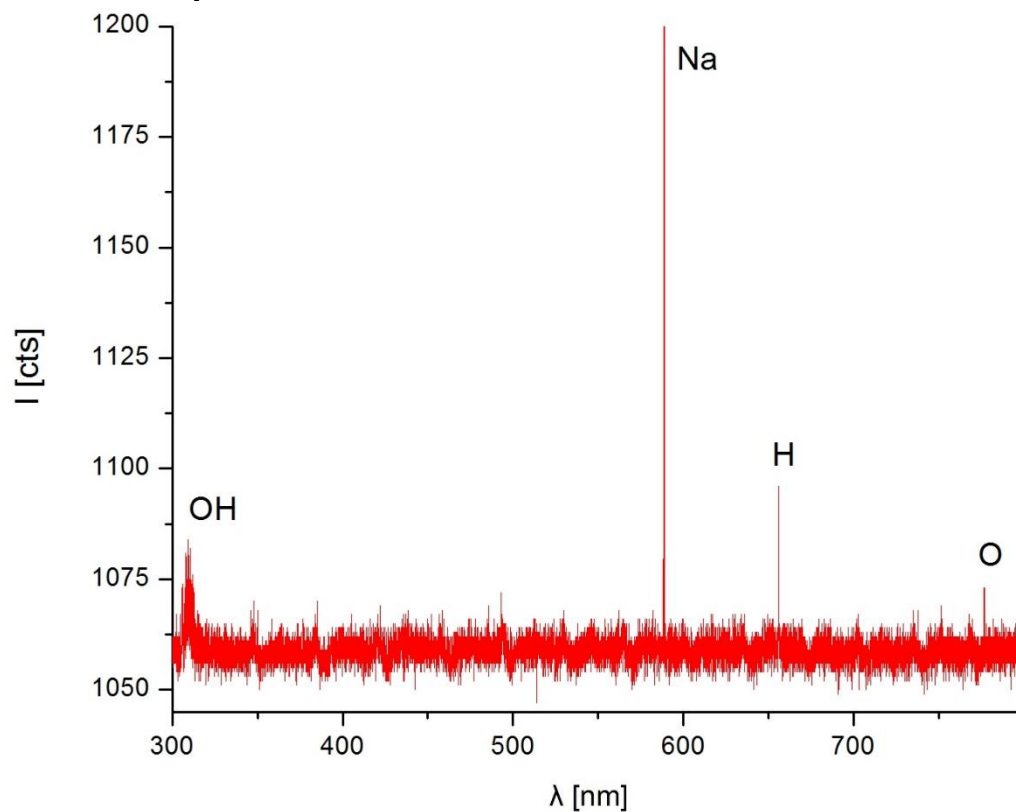
Jako stálé hodnoty byly v obou případech nastaveny: roztok NaCl o $\sigma = 600 \mu\text{S/cm}$; $\nu = (16790 \pm 20) \text{ Hz}$; $P = (22,9 \pm 0,6) \text{ W}$.

3.6. Aktivní částice v roztocích

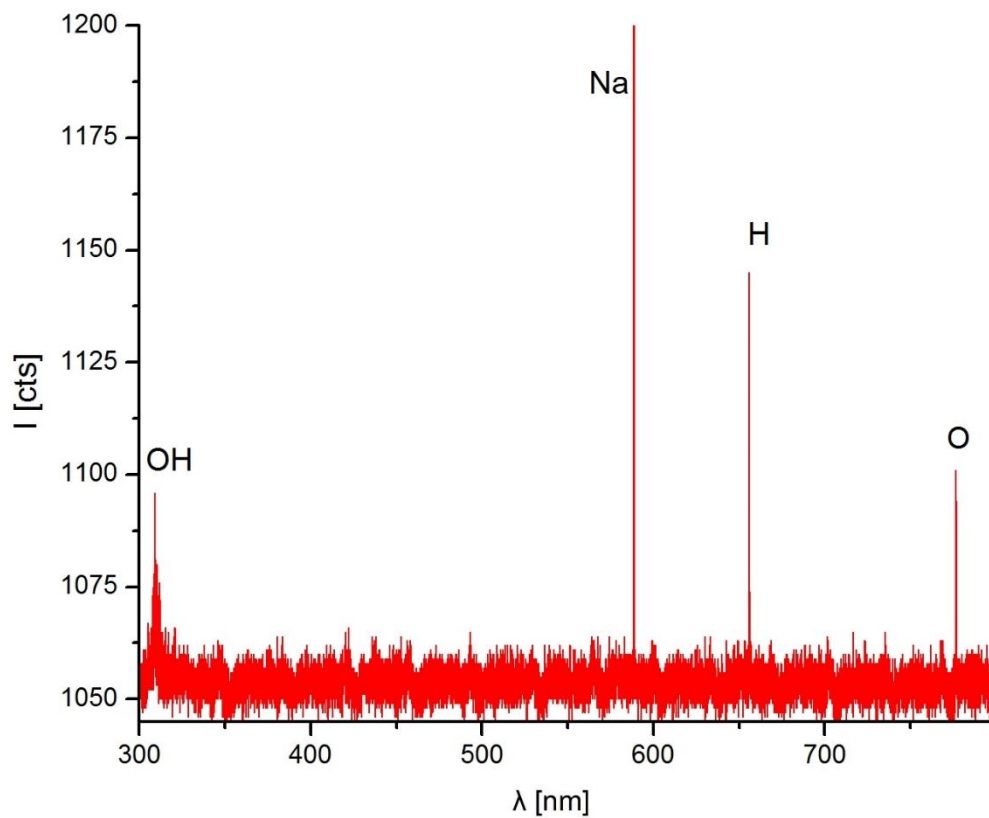
Pomocí OES byly zjištěny aktivní částice v roztocích používaných solí při spuštěném výboji před samotným čistícím procesem. Po provedení čištění vzorků byly roztoky opět podrobeny OES. Pro OES byly vybrány řady se změnou vodivosti (jak NaCl, tak K_2CO_3). Pro vyloučení rušivých jevů (např. vliv osvětlení místnosti, denní světlo) během měření bylo měření vždy provedeno pod černou plachtou a bylo opakovaně provedeno i se žlutým filtrem.

Byla použita optická mřížka 1200 čar/mm, čas expozice byl nastaven na 30 s a vzdálenost mezi optickým okénkem a optickým kabelem byla 10 cm. Rozmezí vlnových délek bylo nastaveno od 300 nm do 800 nm.

3.6.1. Emisní spektrum roztoku NaCl



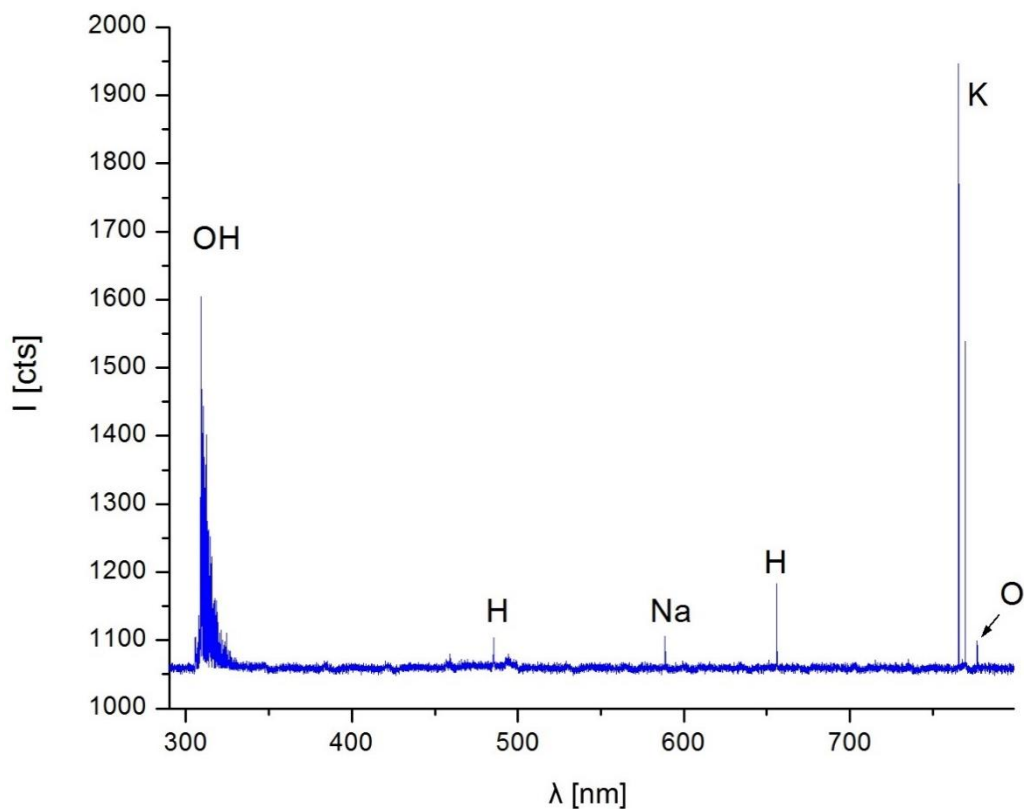
Obrázek 30: Emisní spektrum roztoku NaCl s vodivostí 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ před čištěním



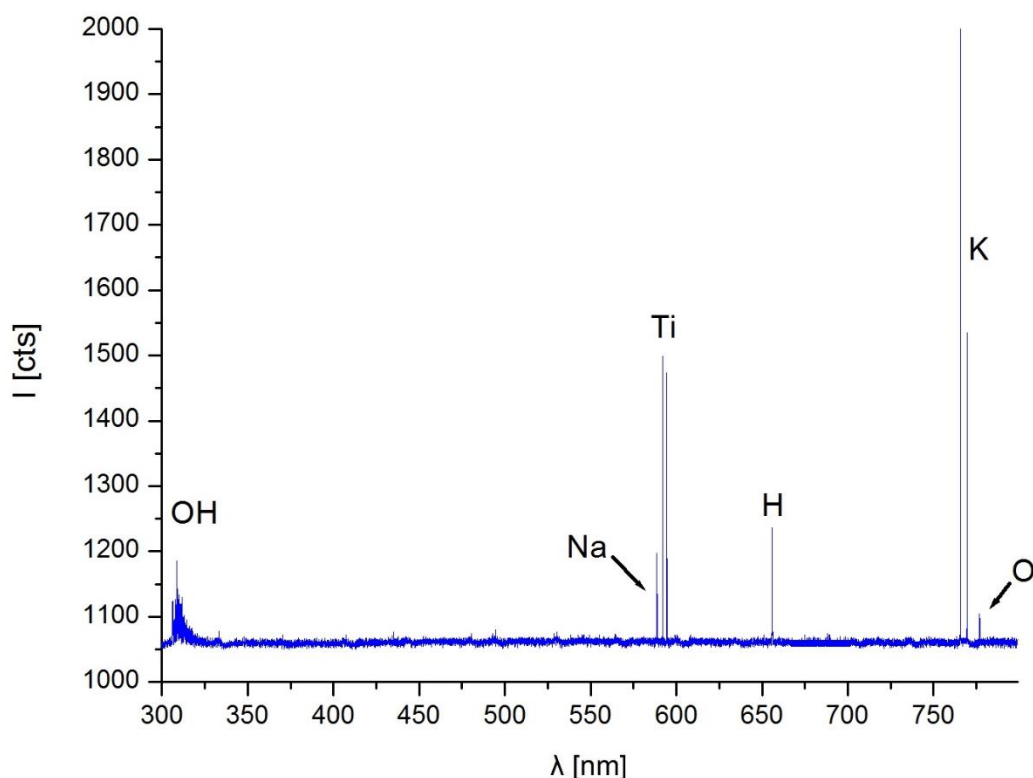
Obrázek 31: Emisní spektrum roztoku NaCl s vodivostí 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ po čištěním

Při porovnání emisních spekter roztoků NaCl o vodivosti $600 \mu\text{S/cm}$ na obrázku 30 a obrázku 31 je skutečně vidět, že intenzita sodíku, vodíku, kyslíku i hydroxylové skupiny v roztoku po čištění se oproti hodnotám před čištěním zvýšila. To může být způsobeno zvýšením vodivosti po čištění vzorku a uvolněním vyjmenovaných částic ze vzorku do roztoku. Ve spektru se nevyskytují žádné spektrální čáry látek, které mohly být vyčištěny ze vzorku skla.

3.6.2. Emisní spektrum roztoku K_2CO_3



Obrázek 32: Emisní spektrum roztoku K_2CO_3 s vodivostí $600 \mu\text{S/cm}$ před čištěním (druhá série)



Obrázek 33: Emisní spektrum roztoku K_2CO_3 s vodivostí $600 \mu S/cm$ po čištění (druhá série)

Při porovnání emisních spekter roztoků K_2CO_3 o vodivosti $600 \mu S/cm$ na obrázku 32 a obrázku 33 je vidět, že intenzita sodíku, vodíku, draslíku a kyslíku se po čištění mírně zvýšila. Sodík se v roztoku vyskytuje pravděpodobně proto, že sůl potaše může obsahovat určité množství znečištění sodíkem, či toto znečištění bylo způsobeno elektrodovým systémem, který na sobě obsahoval určité množství soli z předchozího měření (tedy zbytky roztoku $NaCl$). Čára vodíku na vlnové délce $485,41 \text{ nm}$ se ve spektru po čištění již nevyskytuje, což může být způsobeno nestabilitou výboje, a tedy že v moment měření nebyl zaznamenán daný přechod částic vodíku. Nestabilitou výboje lze vysvětlit i snížení intenzity hydroxylové skupiny v roztoku po čištění.

V roztoku po čištění vzorku 7c (obrázek 46) se vyskytují dvě nové spektrální čáry na vlnových délkách $592,06$ a $594,41 \text{ nm}$, které mohou patřit některému strukturně složitějšímu kovu. Velmi pravděpodobný byl titan, či molybden. Proto byly oba prvky zahrnuty do analýzy na LA-ICP-MS. Bylo zjištěno, že druhá série vzorku v roztoku potaše skutečně obsahovala titan a molybden. Molybdenu ovšem bylo jen stopové množství, a proto je pravděpodobnější, že spektrální čáry patří titanu, který byl v nečištěném referenčním vzorku obsažen v řádu desetin procent. Toto tvrzení je navíc podpořeno faktem, že množství titanu (ve formě oxidu) je v tomto uvedeném vzorku nejnižší z dané řady vzorků. Titan se tedy procesem čištění uvolnil do roztoku ze vzorku. Podrobnější výsledky a shrnutí této konkrétní analýzy lze najít na straně 50, či v souhrnné tabulce výsledků (tabulka 17) v příloze této práce.

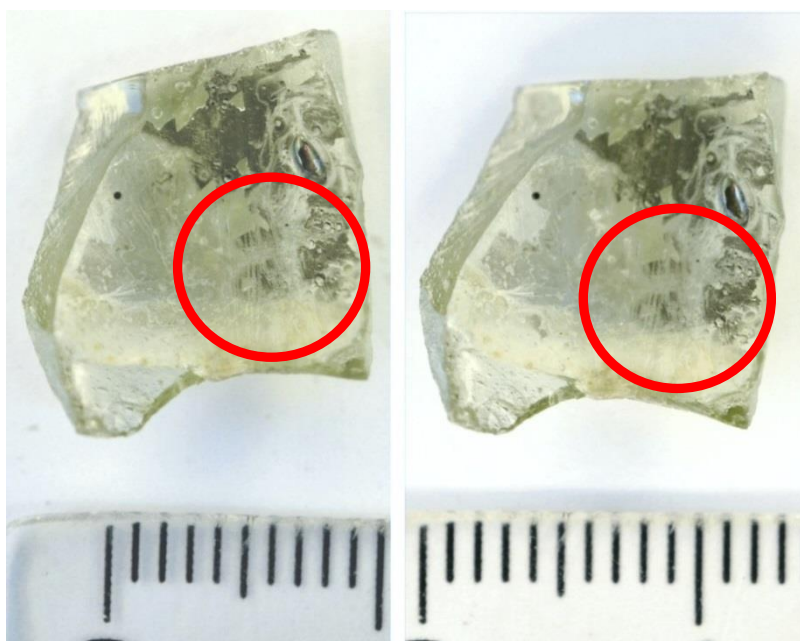
4. VÝSLEDKY

Byly porovnány fotografie vzorků před čištěním a po čištění. Následně byla provedena prvková analýza povrchu pomocí LA-ICP-MS, kdy se porovnávala očištěná oblast vzorku s referenčním (neочиštěným) vzorkem pocházejícím ze stejného kusu historického skla jako daná řada vzorků. Konečné výsledky analýz byly normalizovány pomocí standardu NIST 610, z prvků s více stabilními izotopy byly vybrány do konečné tabulky složení ty, které jsou v přírodě procentuálně více zastoupeny. Prvky byly nakonec převedeny do formy oxidů (kromě chloru), které celkově udávají složení vzorku v hodnotě 99 %. Zbylé 1 % jsou prvky, které nebyly do analýzy zadány (např. baryum, kobalt), nebo nemohly být naměřeny (např. vodík, fluor), či jsou pravděpodobně ve vzorcích obsaženy jen ve stopovém množství (např. lanthanoidy). Všechny souhrnné tabulky výsledků analýz jsou uvedeny na straně 68.

4.1. Řada změny vodivosti roztoku NaCl

Pro tuto řadu byl zvolen vzorek 1, který byl rozdělen na pět menších (a-e) vzorků.

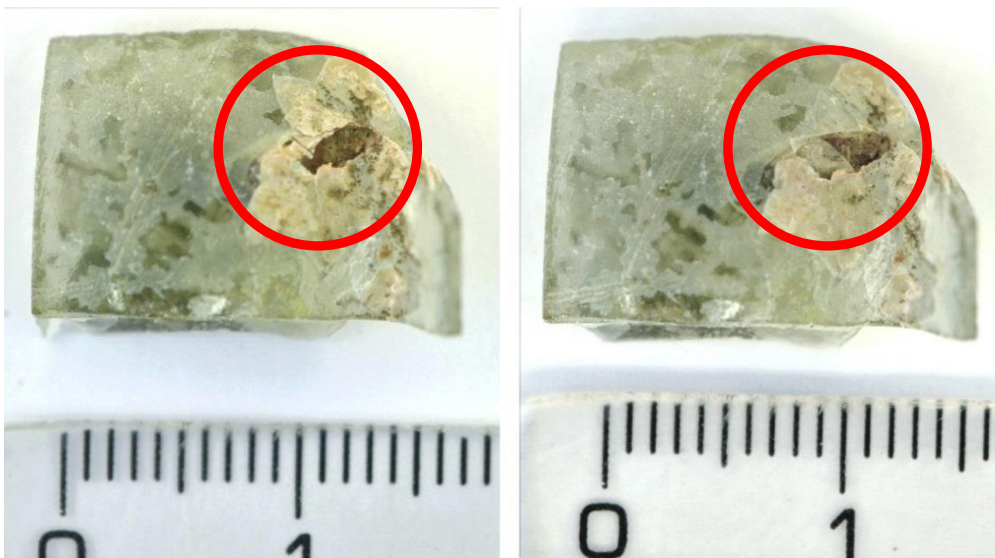
Vzorek 1a



Obrázek 34: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 1a v roztoku NaCl o vodivosti 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Vodivost se po čištění navýšila z 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ z 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 422 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vzorek po procesu zůstal zjevně beze změny. Je možné, že se na vzorku nevyskytovala dostatečná vrstva nečistot, která by byla výbojem odstraněna, což je zároveň i možný důvod velkých rozdílů mezi tímto a referenčním vzorkem v hodnotách analýz, nebo došlo k velmi efektivnímu čištění. Ovšem nelze prokázat, že tyto hodnoty jsou skutečně důsledkem čištění.

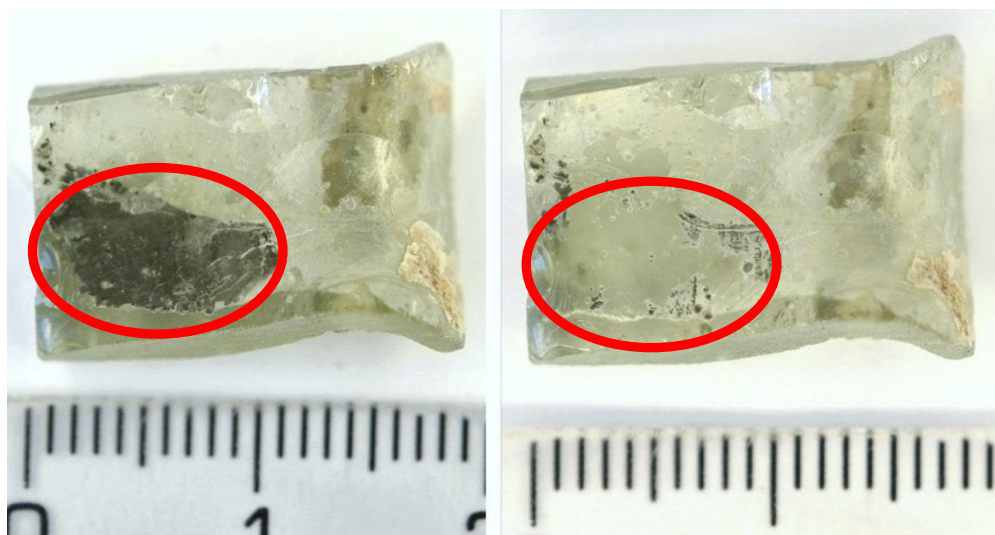
Vzorek 1b



Obrázek 35: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 1b v roztoku NaCl o vodivosti 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Vodivost se po čištění navýšila z 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 531 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku je vidět částečné odstranění vrstvy nečistot, které začaly ze vzorku odpadat až ke konci doby opracování (cca 9. minuta). Ze získaných analýz vyplývá, že čištění v tomto roztoku bylo druhé nejučinnější, protože rozdíly hodnot mezi tímto a referenčním vzorkem jsou velmi vysoké. Lze například vyzdvihnout hodnoty MgO, Al₂O₃, K₂O či P₂O₅, které měly v celé řadě vzorků nejvyšší rozdíly hodnot v porovnání s referenčním vzorkem.

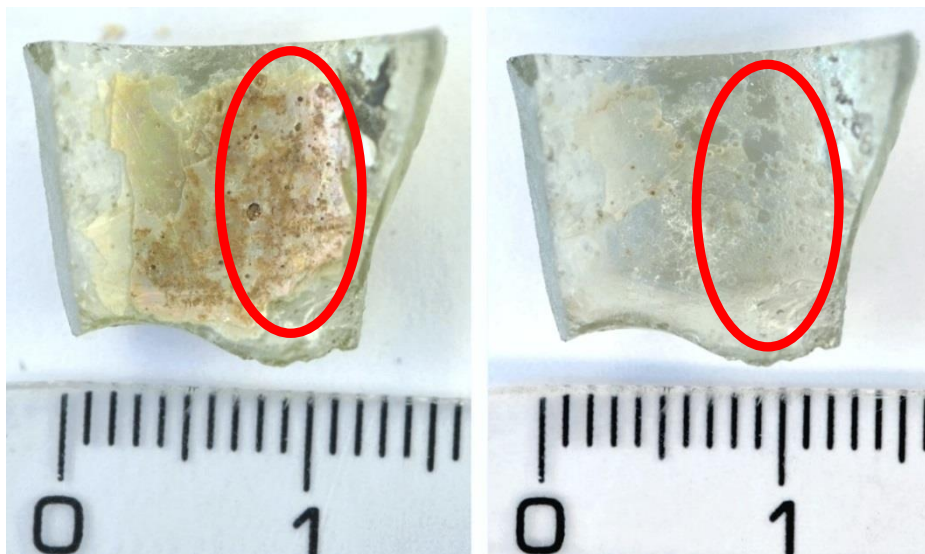
Vzorek 1c



Obrázek 36: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 1c v roztoku NaCl o vodivosti 600 μS

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 635 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ze vzorku byly odstraněny nánosy nečistot, které soustavně odpadávaly od 6. minuty opracování. I přestože došlo k velké vizuální změně, výsledky analýz ukazují v porovnání s ostatními vzorky obecně střední hodnoty. Lze tedy pouze konstatovat, že k určitému procesu čištění došlo.

Vzorek 1d

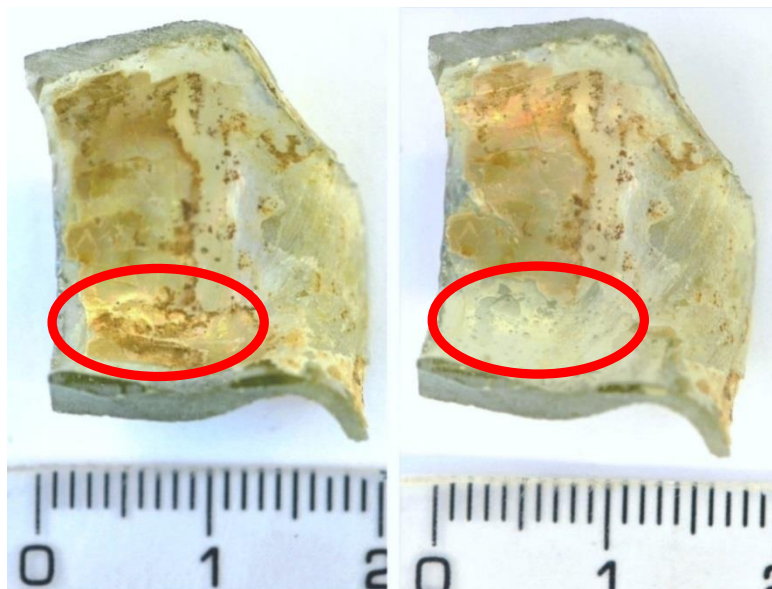


Obrázek 37: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 1d v roztoku NaCl o vodivosti $800 \mu\text{S}/\text{cm}$

Vodivost se po čištění navýšila z $800 \mu\text{S}/\text{cm}$ na $854 \mu\text{S}/\text{cm}$. Nečistoty začaly odpadávat z povrchu po 4. minutě čištění. Je vidět, že vyčištění dané plochy od vrstvy nečistot se povedlo, ovšem během čištění sjela vrstva nánosů z celého povrchu, tedy i na místech kde nebyl aplikován výboj. To může být důsledek vyšší vodivosti, kdy větší obsah částic soli v roztoku zesílil efekt čištění vlivem generace vyššího množství aktivních částic. Další možností je, že působení výboje se dostalo i na část plochy, kam nebyl aktivně aplikován. Vyjmenovanými důsledky byla vrstva nečistot a korozních produktů z povrchu vzorku uvolněna, a jelikož je vrstva a samotné sklo rozdílné struktury, tak přilnavost mezi nimi byla rozrušena.

Stejně jako předchozí vzorek 1c i v tomto případě analýzy ukazují pouze průměrnou změnu hodnot. K čištění tedy došlo, ale není efektivní.

Vzorek 1e



Obrázek 38: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 1e v roztoku NaCl o vodivosti 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Vodivost se po čištění navýšila z 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 995 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ze vzorku byly odstraněny nánosy nečistot, které soustavně odpadávaly od 3. minuty čištění. Analýzy prokázaly, že čištění v tomto roztoku bylo nejefektivnější, protože došlo celkově k největším rozdílům hodnot mezi tímto vzorkem a referenčním. K nejvyšším rozdílům hodnot došlo například u SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O a FeO . U MgO a K_2O vykazovaly hodnoty druhý nejvyšší rozdíl.

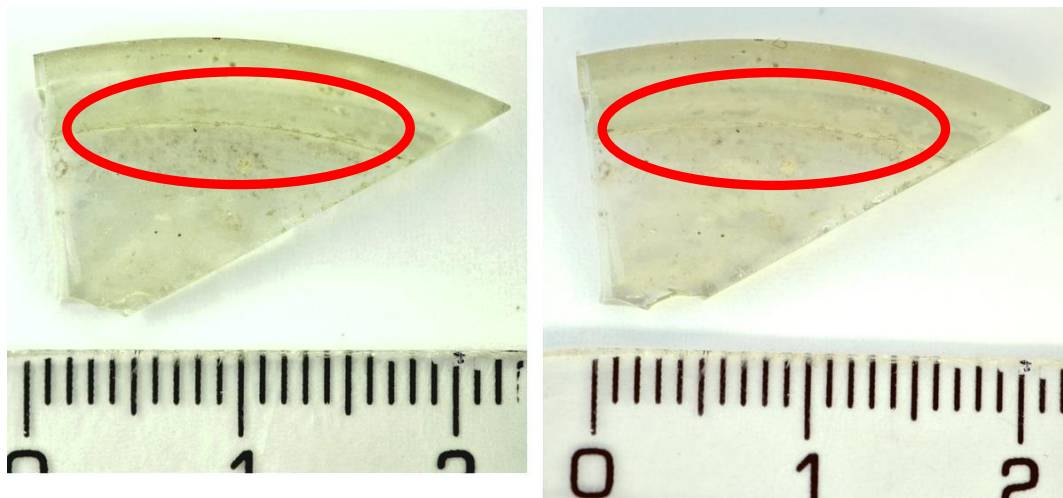
Pro rozhodování o efektivitě čištění se nejvíce přihlíželo k oxidům, které jsou ve vzorcích zastoupeny vyššími hodnotami, což jsou: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 a K_2O . Hodnota SiO_2 u všech vzorků oproti referenčnímu vzorku poklesla, což může být zapříčiněno obsahem tohoto oxidu v nečistotách, které byly odstraněny. Hodnoty koncentrací Na_2O , MgO , P_2O_5 a K_2O , Li_2O , CaO a MnO_2 se v porovnání s referenčním vzorkem ve všech případech zvýšily, protože všechny tyto sloučeniny jsou obsaženy ve skle. Naopak hodnoty B_2O_3 , CO_2 , Al_2O_3 , Cl , FeO , CuO a ZnO jsou ve všech případech nižší, protože pravděpodobně tyto látky byly obsaženy v odstraněných nečistotách. Nejefektivnější čištění v této řadě nastalo v případě vzorku 1e. Všechny výsledky analýz v souhrnné tabulce jsou uvedeny v příloze na straně 68.

4.2. Řada změny vodivosti roztoku K_2CO_3

4.2.1. První série

Pro tuto řadu byl vybrán vzorek 4, který byl rozdělen na pět částí (a-e) vzorků.

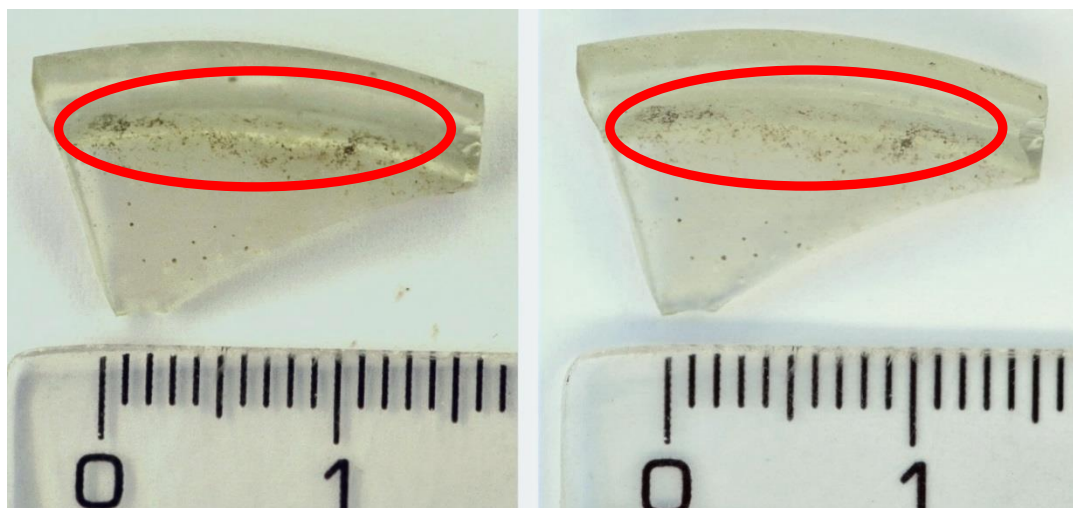
Vzorek 4a



Obrázek 39: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 4a v roztoku K_2CO_3 o vodivosti $400 \mu S/cm$

Vodivost se po čištění navýšila z $400 \mu S/cm$ na $410 \mu S/cm$. Na vzorku po čištění nejsou vidět zjevné změny povrchu. Tento vzorek vykazoval v analýzách nejlepší výsledky, a proto lze toto čištění označit za nejefektivnější z této řady vzorků. Nejvyšší změna hodnot nastala u Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CO_2 a FeO . U oxidů B_2O_3 a NiO došlo k druhé nejvyšší změně hodnot.

Vzorek 4b

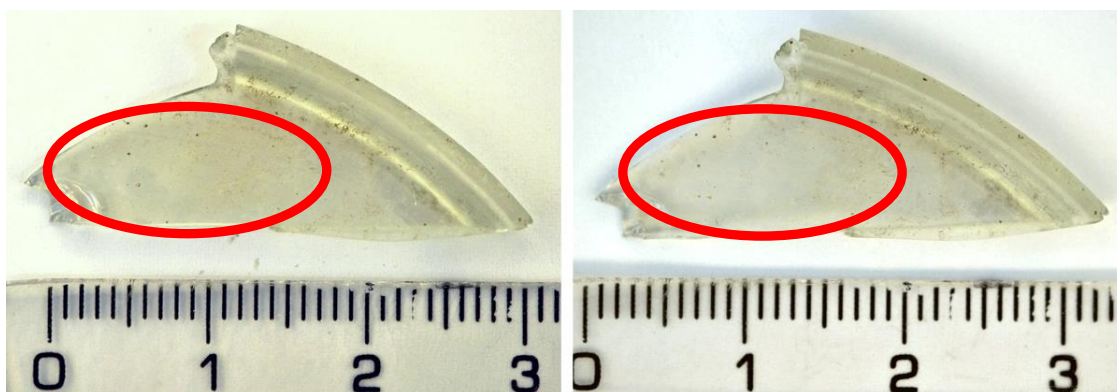


Obrázek 40: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 4b v roztoku K_2CO_3 o vodivosti $500 \mu S/cm$

Vodivost se po čištění navýšila z $500 \mu S/cm$ na $515 \mu S/cm$. Na vzorku po čištění nejsou vidět zjevné změny povrchu. Analýzy vzorků ukázaly, že výsledky čištění jsou v porovnání s ostatními vzorky dané řady spíše průměrné. K nejvyšším změnám hodnot v porovnání

s referenčním vzorkem docházelo u P_2O_5 , Li_2O , B_2O_3 , MgO , CaO a MnO . Ovšem vzorek 4c vykazoval celkově lepší výsledky čištění, především u klíčových složek skla.

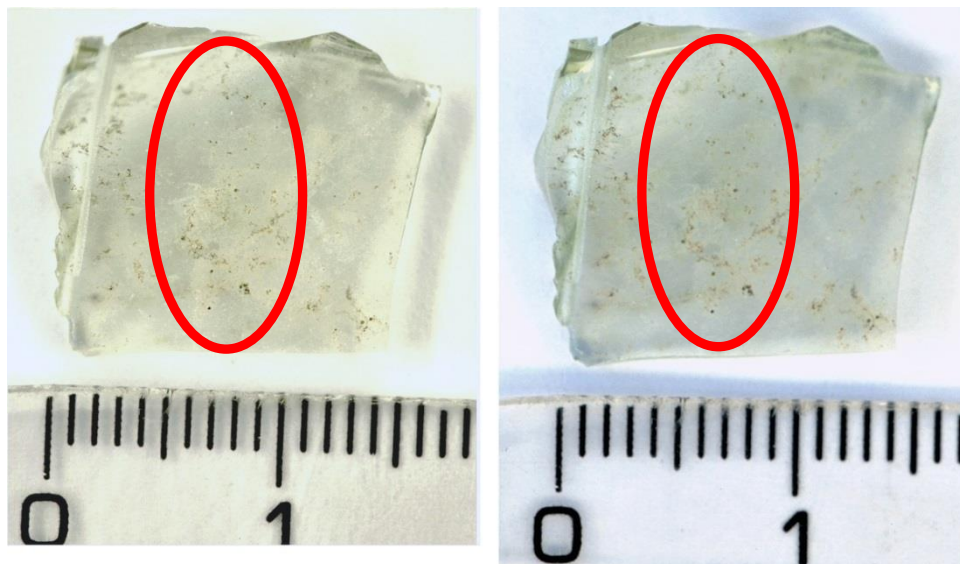
Vzorek 4c



Obrázek 41: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 4c v roztoku K_2CO_3 o vodivosti $600 \mu S/cm$

Vodivost se po čištění navýšila z $600 \mu S/cm$ na $622 \mu S/cm$. Na vzorku po čištění nejsou vidět zjevné změny povrchu. Toto čištění bylo vyhodnoceno jako druhé nejefektivnější v této řadě vzorků. Analýzy vzorku ukazují druhý nejvyšší rozdíl hodnot v porovnání s referencí u Li_2O , CO_2 , Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O a CuO . Celkově tedy vykazuje lepší výsledky než předchozí vzorek 4b, obzvláště u základních složek skla.

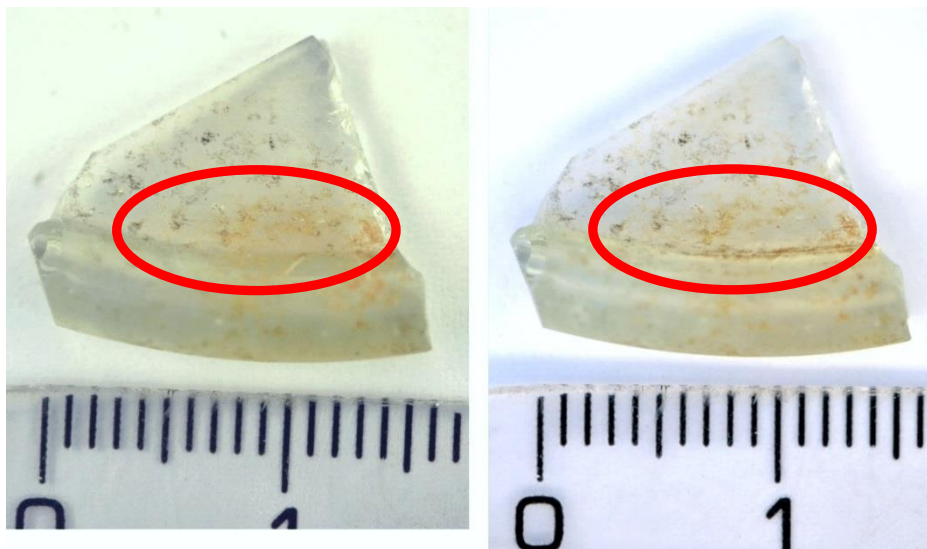
Vzorek 4d



Obrázek 42: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 4d v roztoku K_2CO_3 o vodivosti $800 \mu S/cm$

Vodivost se po čištění navýšila z $800 \mu S/cm$ na $829 \mu S/cm$. Na vzorku po čištění nejsou vidět zjevné změny povrchu. Výsledky analýz se u tohoto vzorku ukázaly jen průměrnou úspěšnost čištění. K čištění tedy došlo, ale nebylo natolik efektivní jako u jiných vzorků této řady. Vyzdvihnout se mohou hodnoty K_2O , CuO a MoO_3 , u kterých dokázelo k nejvyšším rozdílům hodnot v porovnání s referenčním vzorkem.

Vzorek 4e



Obrázek 43: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 4e v roztoku K_2CO_3 o vodivosti $900 \mu S/cm$

Vodivost se po čištění navýšila z $900 \mu S/cm$ na $935 \mu S/cm$. Na vzorku po čištění nejsou vidět zjevné změny povrchu. Analýzy ukázaly, že většina hodnot vzorku 4e se liší od závislosti hodnot ostatních vzorků. To může být způsobeno vybráním místa na pomezí očištěné a neočištěné oblasti, nebo analyzované místo nebylo dostatečně očištěno.

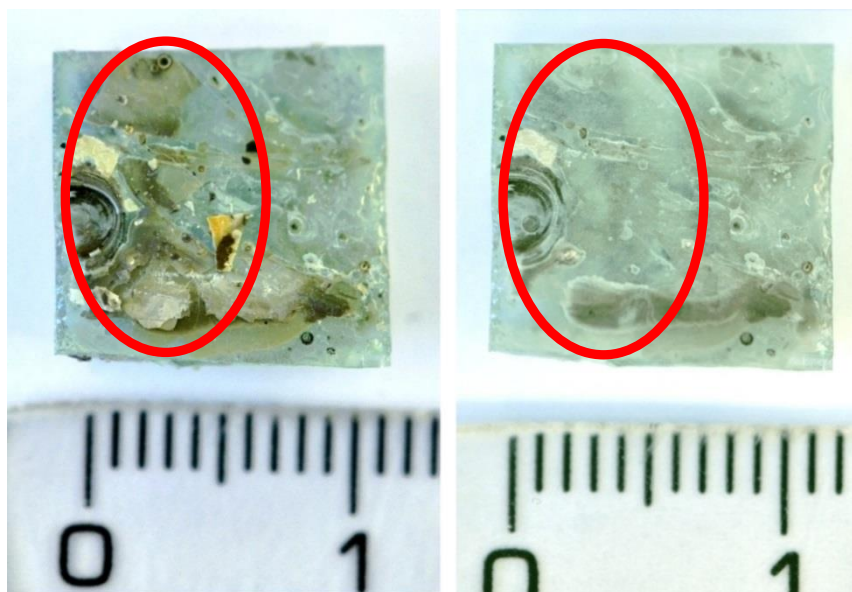
Pro rozhodování o efektivitě čištění se nejvíce přihlíželo k oxidům, které jsou ve vzorcích zastoupeny vyššími hodnotami, což jsou: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 a K_2O a MnO . Hodnoty SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , MgO , P_2O_5 , K_2O , Li_2O , CaO a MnO byly v porovnání s referenčním vzorkem obvykle vyšší, protože všechny tyto sloučeniny jsou obsaženy přímo ve skle. Naopak u CO_2 , Al_2O_3 , FeO , CuO , NiO , SO_3 a MoO_3 byly hodnoty obvykle nižší, protože pravděpodobně byly tyto látky obsaženy v odstraněných nečistotách. Nejefektivnější čištění v této řadě nastalo u vzorku 4a. Všechny výsledky analýz jsou uvedeny v souhrnných tabulkách v příloze na straně 68.

Jelikož změna povrchů vzorků vlivem čištění nebyla dostatečně názorná a nebylo možné skutečně prokázat efektivitu čištění (především vizuálně), byl experiment zopakován na jiné řadě vzorků. Nová série pochází ze stejného kusu skla jako řada změny frekvence (vzorek 6), který byl pro přehlednost označen jako vzorek 7.

4.2.2. Druhá série

Pro tuto řadu byl vybrán vzorek 7 (resp. druhá polovina vzorku 6), který byl rozdělen na pět částí (a-e) vzorků.

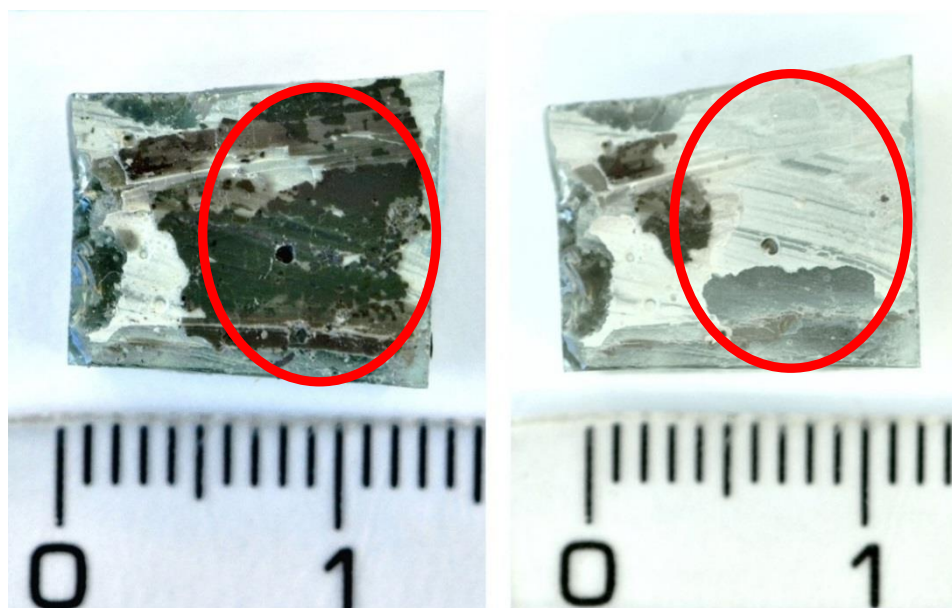
Vzorek 7a



Obrázek 44: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 7a v roztoku K_2CO_3 o vodivosti $400 \mu S/cm$

Vodivost se po čištění navýšila z $400 \mu S/cm$ na $405 \mu S/cm$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 5. minutě čištění. Výsledky analýz vykazují nižší hodnoty čištění, a proto lze říct, že k určitému čištění došlo, ale nebylo efektivní. Jediná hodnota, kterou lze zmínit, je FeO , u kterého je rozdíl s referenčním vzorkem největší.

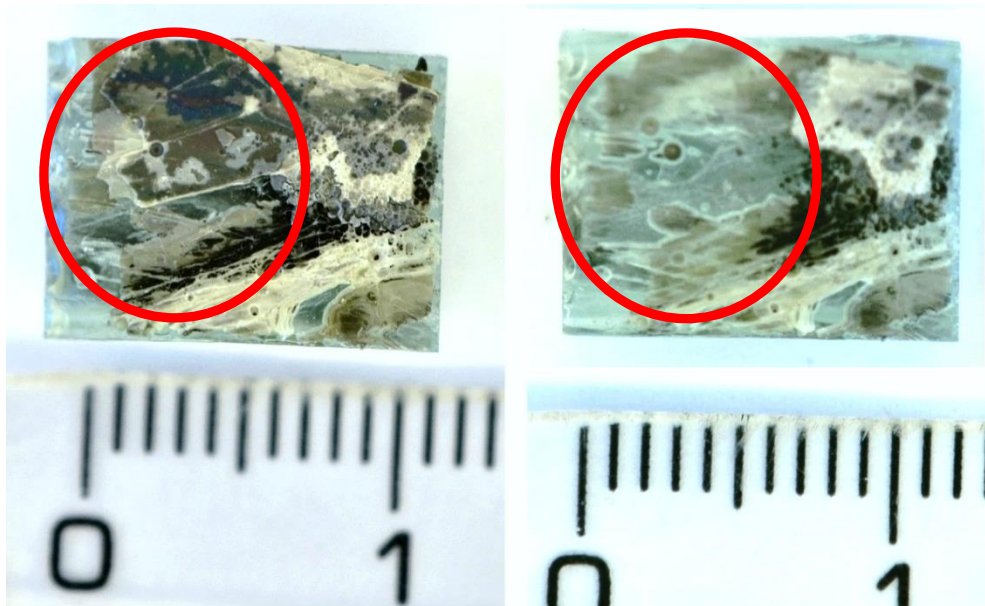
Vzorek 7b



Obrázek 45: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 7b v roztoku K_2CO_3 o vodivosti $500 \mu S/cm$

Vodivost se po čištění navýšila z 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 516 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 3. minutě čištění. U vzorku 7b byly provedeny dvě analýzy očištěného povrchu – jedna přímo na očištěném skle (v tabulce značeno jako 7b_T) a druhá na bílém povlaku (označeno jako 7b_S), který na očištěné oblasti zůstal. Výsledky mezi 7b_T a 7b_S jsou velmi rozdílné, což může být způsobeno tím, že bílý povlak je zbytek původní pigmentové vrstvy nanesené na skle, jeho složení je tedy rozdílné od složení samotného skla. V mnohých hodnotách tak vykazuje opačný trend než ostatní vzorky v porovnání s referenčním vzorkem. Hodnoty analýz 7b_T ukázaly jen průměrnou úspěšnost čištění, přesto lze uvést hodnoty Al_2O_3 , Cl, či P_2O_5 , u kterých došlo k největší změně v porovnání s referencí.

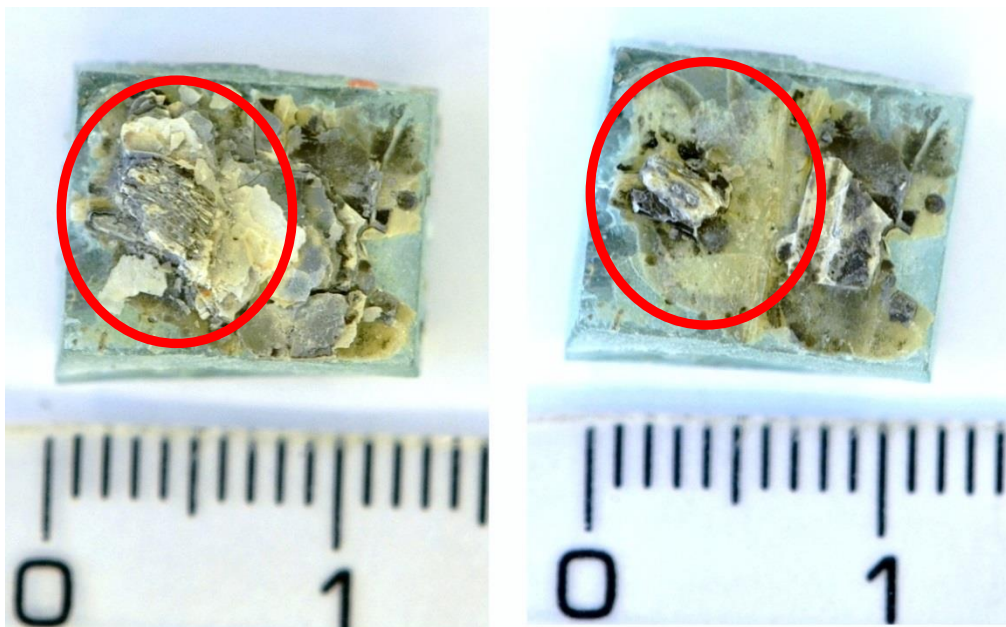
Vzorek 7c



Obrázek 46: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 7c v roztoku K_2CO_3 o vodivosti 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 635 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 4. minutě čištění. V analýzách se ukázalo, že toto čištění bylo z dané řady vzorků nejefektivnější. Vykazuje nejvyšší změny hodnot Li_2O , CO_2 , MgO , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 , Cr_2O_3 a MnO v porovnání s referencí. Zároveň byl úbytek titanu dokázán pomocí emisní optické spektroskopie (obrázek 32 a obrázek 33), kdy se uvolněný titan ze vzorku objevil v emisním spektru roztoku po čištění.

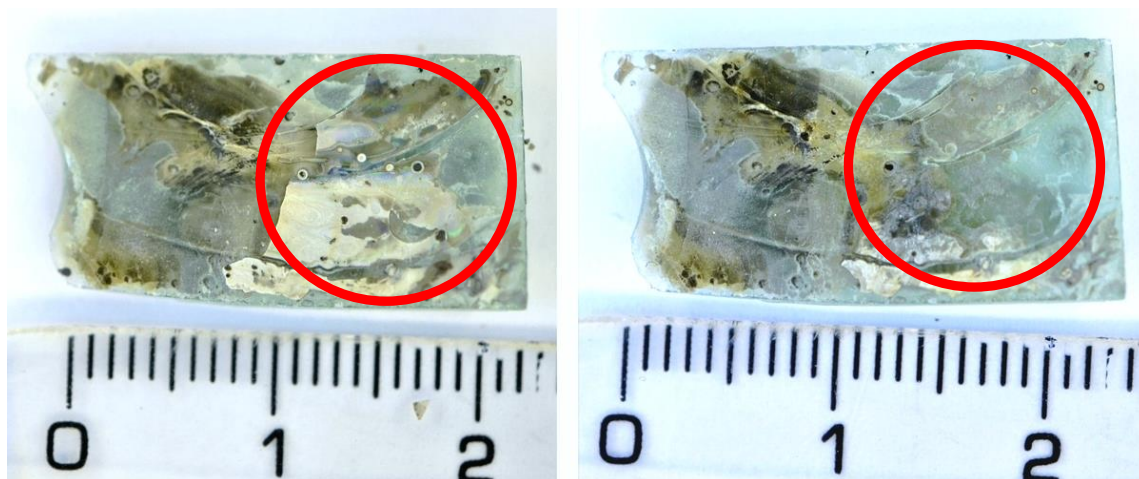
Vzorek 7d



Obrázek 47: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 7d v roztoku K₂CO₃ o vodivosti 800 μS/cm

Vodivost se po čištění navýšila z 800 μS/cm na 839 μS/cm. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat již během první minuty čištění. Vzorek 7d vykazuje z této řady nejhorší výsledky analýz, navíc mnoho hodnot se vymyká závislosti ostatních vzorků v řadě. Jediné hodnoty, které lze zmínit a jejich rozdíly jsou v porovnání s referenčním vzorkem druhé nejvyšší, jsou B₂O₃ a Na₂O.

Vzorek 7e



Obrázek 48: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 7e v roztoku K₂CO₃ o vodivosti 900 μS/cm

Vodivost se po čištění navýšila z 900 μS/cm na 962 μS/cm. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat již během první minuty čištění. Hodnoty analýzy ukazují, že očištění tohoto vzorku je druhé nejefektivnější. Vzorek vykazuje

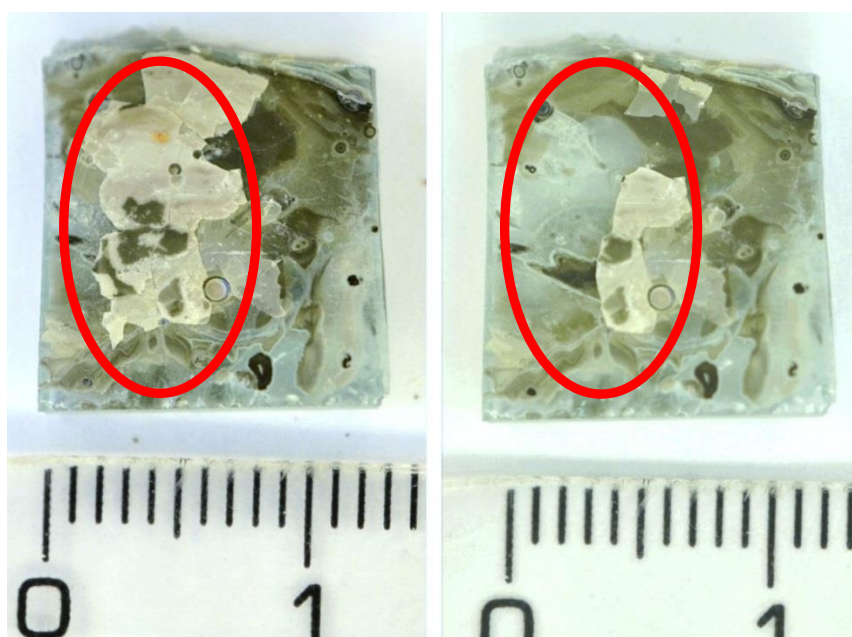
sice pouze jednu nejvyšší změnu oproti referenční hodnotě (pro CuO), ale dosahuje několika druhých nejvyšších změn hodnot, a to u Li₂O, MgO, SiO₂, K₂O, CaO, MnO a ZnO.

Pro rozhodování o efektivitě čištění se nejvíce přihlíželo k oxidům, které jsou ve vzorcích zastoupeny vyššími hodnotami, což jsou: Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O a MnO. Hodnoty SiO₂ u všech vzorků oproti referenčnímu vzorku poklesly, což může být zapříčiněno obsahem tohoto oxidu v nečistotách, které byly odstraněny. Hodnoty koncentrací MgO, K₂O, CaO a MnO se v porovnání s referenčním vzorkem ve většině případech zvýšily, protože všechny tyto sloučeniny jsou obsaženy ve skle. Naopak hodnoty B₂O₃, Na₂O, CO₂, Al₂O₃, FeO, CuO a ZnO jsou ve většině případů nižší, protože pravděpodobně tyto látky byly obsaženy v odstraněných nečistotách. Některé hodnoty, které se vymykají trendům většiny vzorků, mohou být způsobeny nedostatečně očištěným analyzovaným místem. Nejefektivnější čištění v této řadě nastalo v případě vzorku 7c. Všechny výsledky analýz v souhrnných tabulkách jsou uvedeny v příloze na straně 69.

4.3. Řada změny frekvence (výkonu)

Pro tuto řadu byl vybrán vzorek 6, který byl rozdělen na pět částí (a-e) vzorků.

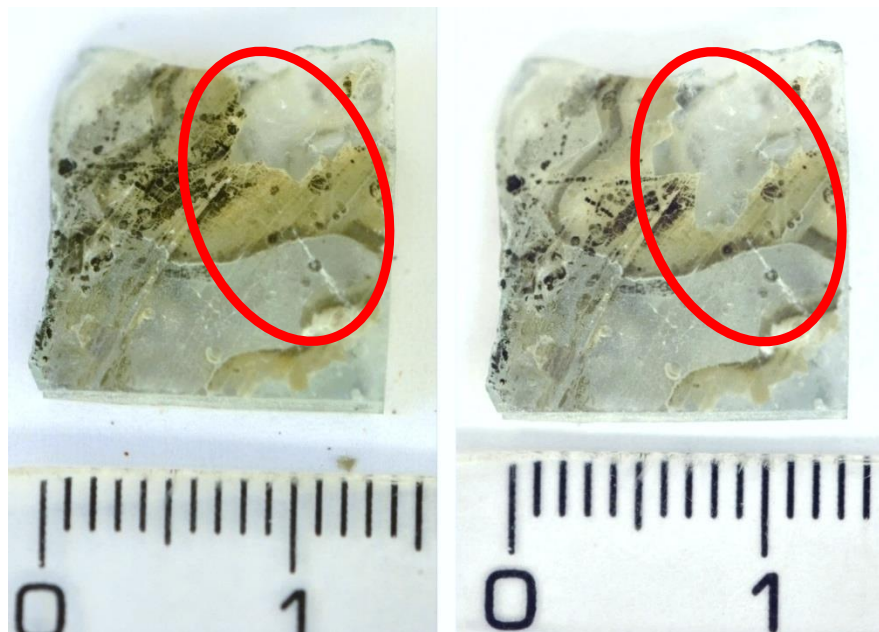
Vzorek 6a



Obrázek 49: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 6a v roztoku NaCl s frekvencí $\nu = (27300 \pm 90) \text{ Hz}$, $P = (13,2 \pm 0,8) \text{ W}$

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S/cm}$ na 623 $\mu\text{S/cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat až po 9. minutě čištění. Přesto během poslední minuty čištění se povrch změnil celkem zjevně, protože nečistoty odpadávaly po relativně velkých kusech. Tato frekvence čištění byla vyhodnocena podle analýz jako druhá nejefektivnější, i přestože byl při této frekvenci výboj nestabilnější než u ostatních čištění. Nejvyšší rozdíly koncentrací v porovnání s referenčním vzorkem byl u MgO, P₂O₃, K₂O, CaO a MnO a druhý nejvyšší rozdíl hodnot u Li₂O či K₂O.

Vzorek 6b



Obrázek 50: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 6b v roztoku NaCl s frekvencí $\nu = (27600 \pm 40) \text{ Hz}$, $P = (20,0 \pm 0,5) \text{ W}$

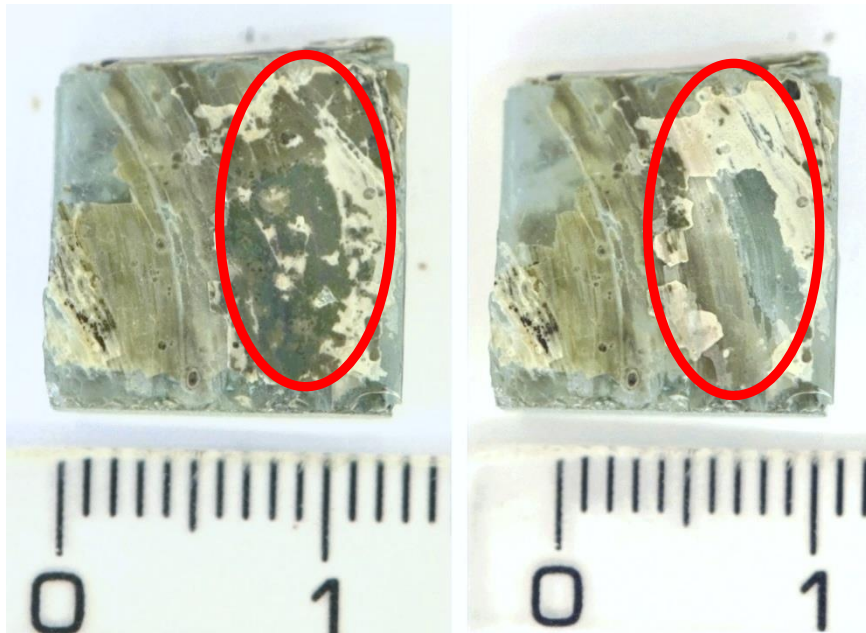


Obrázek 51: Snímek linie laseru (celkový rozměr linie $150 \mu\text{m}$) na vzorku 6b pod optickým mikroskopem (LCD MIKRO 5MP, BRESSER) se čtyřnásobným přiblížením

Vodivost se po čištění navýšila z $600 \mu\text{S/cm}$ na $632 \mu\text{S/cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu, i když nejsou tak zřejmé jako u předchozího vzorku (6a). Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 8. minutě čištění. Na obrázku 51 lze vidět linii laseru z LA-ICP-MS na vzorku 6b, která byla vyfocena pomocí optického mikroskopu. Výsledky analýz ukázaly

průměrnou kvalitu čištění vůči ostatním vzorkům v řadě. Hodnoty, které lze vyzdvihnout, jsou pouze druhé nejvyšší rozdíl hodnot P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO a CuO .

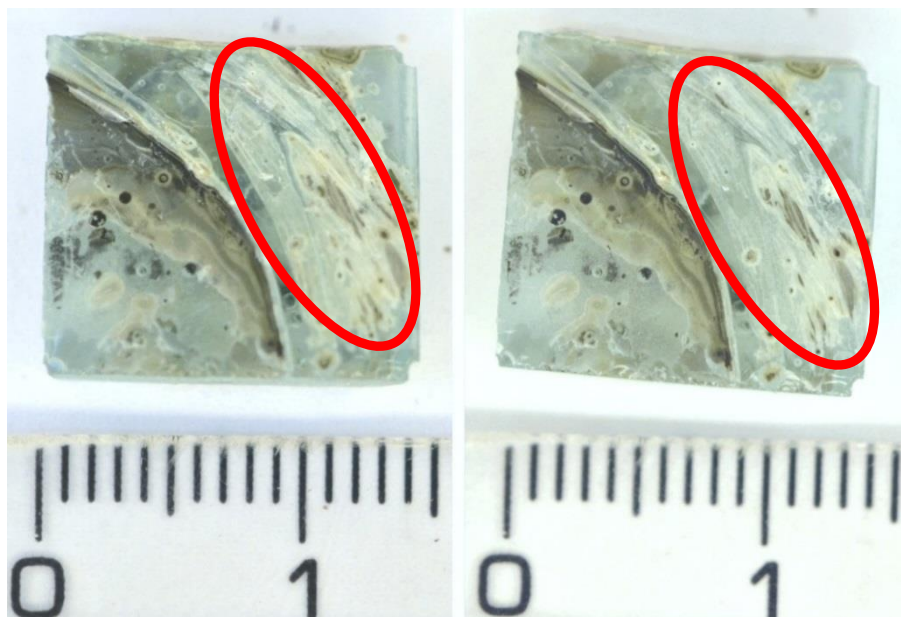
Vzorek 6c



Obrázek 52: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 6c v roztoku NaCl s frekvencí $\nu = (16900 \pm 50) \text{ Hz}$, $P = (24,2 \pm 0,7) \text{ W}$

Vodivost se po čištění navýšila z $600 \mu\text{S}/\text{cm}$ na $635 \mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 4. minutě čištění. Výsledky analýz tohoto vzorku prokázaly průměrné hodnoty, přesto lze zmínit nejvyšší rozdíl hodnot látek SO_3 , Cr_2O_3 , NiO a CuO .

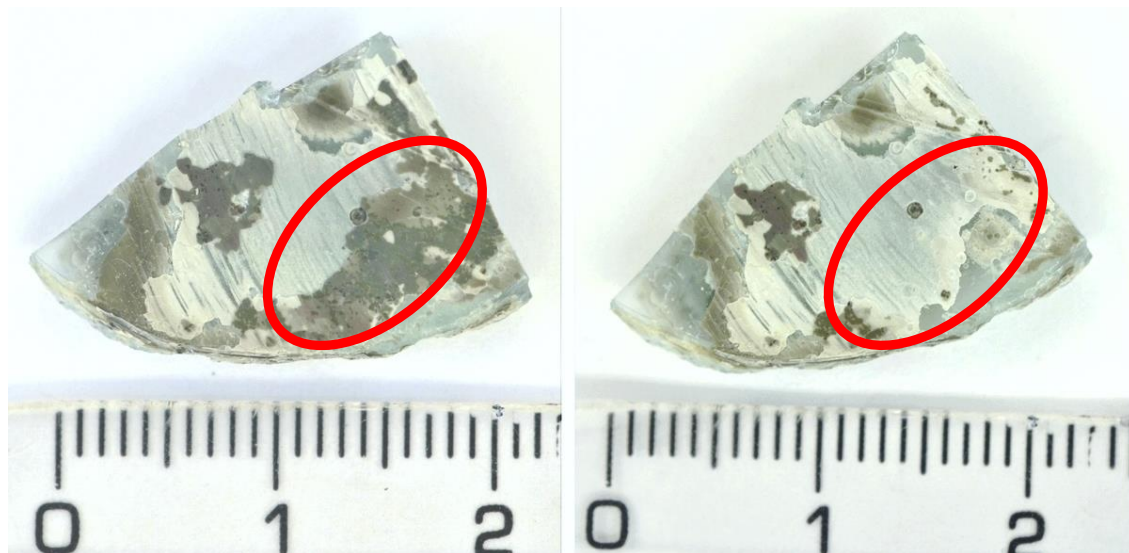
Vzorek 6d



Obrázek 53: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 6d v roztoku NaCl s frekvencí $\nu = (15200 \pm 30) \text{ Hz}$, $P = (25,0 \pm 1,1) \text{ W}$

Vodivost se po čištění navýšila na 637 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu, i když nejsou tak zřejmé jako u předchozích vzorků (6a a 6c). Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 6. minutě čištění. Podle výsledků analýz bylo čištění tohoto vzorku nejefektivnější. Došlo zde k nejvyšším změnám koncentrací Li_2O , Na_2O , SiO_2 , K_2O a TiO_2 . Vzorek vykazuje také druhé nejvyšší rozdíly koncentrací MgO , SO_3 , CaO , NiO a ZnO .

Vzorek 6e



Obrázek 54: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 6e v roztoku NaCl s frekvencí $\nu = (14700 \pm 20) \text{ Hz}$, $P = (27,3 \pm 1,0) \text{ W}$

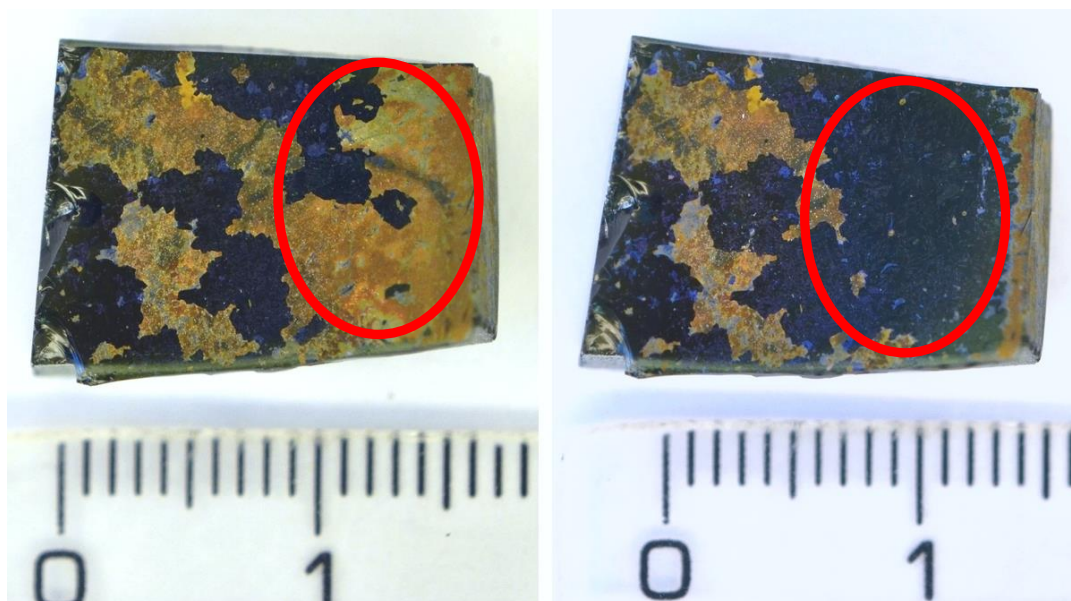
Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 645 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 1. minutě čištění. Analýzy ukázaly u tohoto vzorku celkem průměrné hodnoty, lze zmínit pouze nejvyšší rozdíl koncentrací FeO a ZnO a druhý nejvyšší rozdíl pro hodnotu Na_2O .

Pro rozhodování o efektivitě čištění se nejvíce přihlíželo k oxidům, které jsou ve vzorcích zastoupeny vyššími koncentracemi, což jsou: Na_2O , MgO , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O a MnO . Hodnoty SiO_2 a Al_2O_3 nevykazovaly žádnou závislost, což může být způsobeno velmi členitým povrchem některých očištěných vzorků. Hodnoty Li_2O , Na_2O , P_2O_5 , K_2O a MnO se v porovnání s referenčním vzorkem ve většině případů zvýšily, protože všechny tyto sloučeniny jsou obsaženy ve skle. Naopak hodnoty SO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , FeO , NiO , CuO a ZnO byly ve většině případů nižší, protože pravděpodobně tyto látky byly obsaženy v odstraněných nečistotách. Některé hodnoty, které se vymykají trendům většiny vzorků, mohou být způsobeny nedostatečně očištěným analyzovaným místem. Nejefektivnější čištění v této řadě nastalo u vzorku 6d. Všechny výsledky analýz v souhrnných tabulkách jsou uvedeny v příloze na straně 70.

4.4. Řada změna doby opracování

Pro tuto řadu byl vybrán vzorek 5, který byl rozdělen na pět částí (a-e) vzorků.

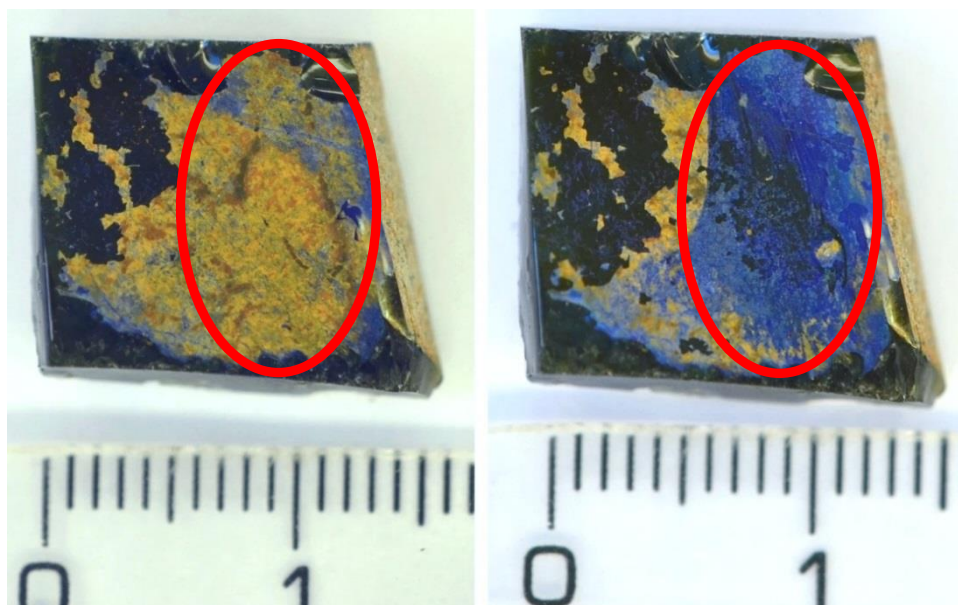
Vzorek 5a



Obrázek 55: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 5a v roztoku NaCl s dobou opracování 7 minut

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 622 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 4. minutě čištění. Hodnoty analýz ukázaly, že čištění tohoto vzorku je nejefektivnější z této řady vzorků. Nejvyšší rozdíly hodnot v porovnání s referencí jsou u B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 a SO_3 . Dále vykazuje druhé nejvyšší rozdíly hodnot Li_2O , CO_2 , SiO_2 , FeO , NiO a CuO .

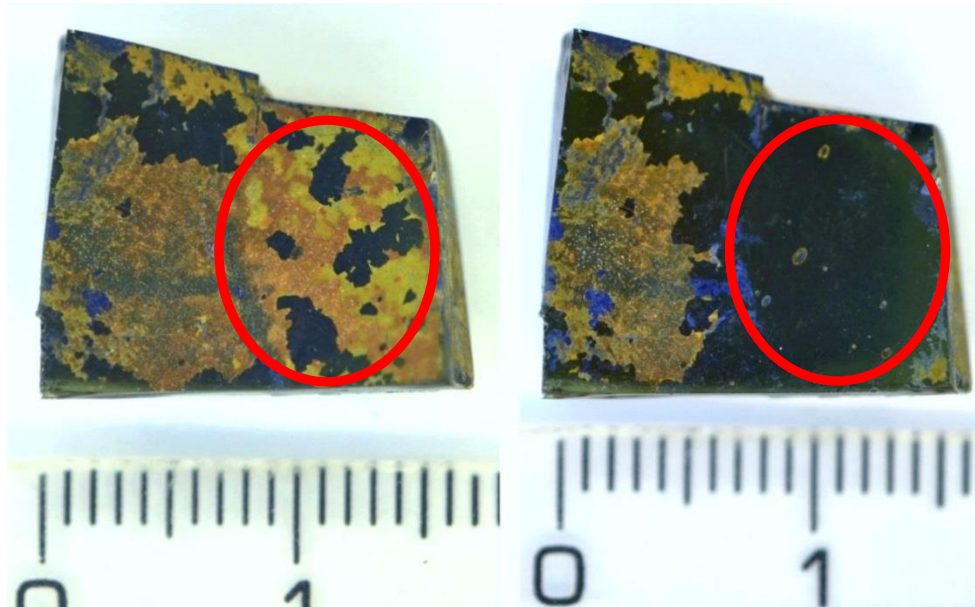
Vzorek 5b



Obrázek 56: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 5b v roztoku NaCl s dobou opracování 10 minut

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 639 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 4. minutě čištění a čištění probíhalo zhruba do 8. minuty čištění, poté už na vzorku neprobíhaly žádné změny. Výsledky analýz ukázaly pouze průměrné změny hodnoty. Nejvyšší změny hodnot ve srovnání s referencí se vyskytovaly u CO_2 , SiO_2 , FeO a MoO_3 . Druhé nejvyšší změny hodnot vyšly pro Na_2O a SO_3 .

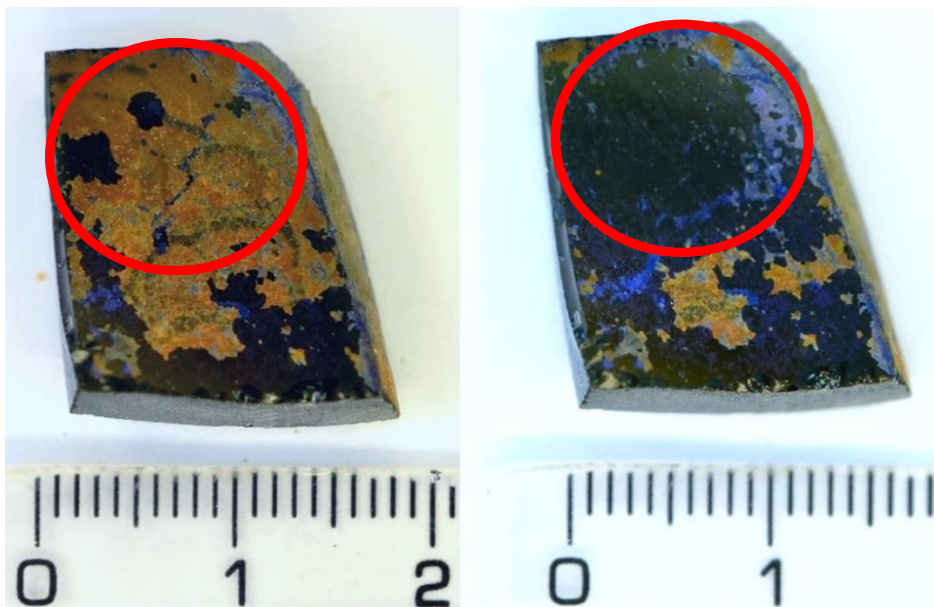
Vzorek 5c



Obrázek 57: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 5c v roztoku NaCl s dobou opracování 20 minut

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 680 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 2. minutě čištění a čištění probíhalo zhruba do 7. minuty čištění, poté už na vzorku neprobíhaly žádné viditelné změny. Lze tedy říct, že tato doba čištění je již zbytečně dlouhá. Totéž potvrzují i analýzy, jelikož výsledky hodnot jsou pravděpodobně nejhorší z řady vzorků. Lze zde přesto najít nejvyšší rozdíly hodnot NiO a CuO a druhý nejvyšší rozdíl hodnoty Al_2O_3 v porovnání s referencí.

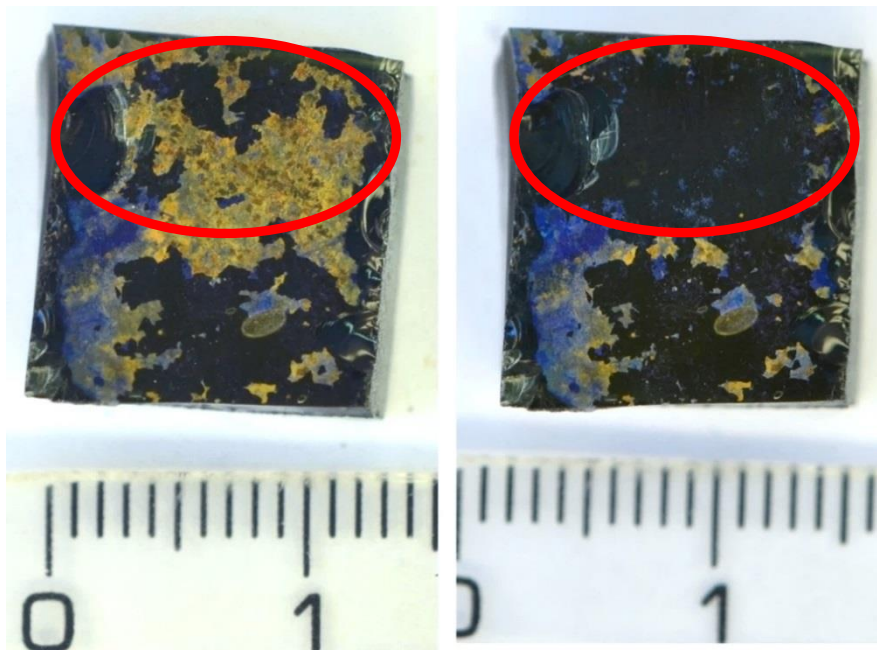
Vzorek 5d



Obrázek 58: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 5d v roztoku NaCl s dobou opracování 10 minut s intervaly opracování po 30 sekundách

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 663 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 4. minutě čištění. Čištění probíhalo zhruba do 8. minuty čištění, poté už na vzorku neprobíhaly žádné viditelné změny. Výsledky analýz jsou pouze průměrné, přesto vykazují nejvyšší změny hodnot Na_2O a ZnO a druhé nejvyšší změny hodnot pro MgO , MnO a K_2O .

Vzorek 5e



Obrázek 59: Porovnání před (vlevo) a po (vpravo) ošetření vzorku 5e v roztoku NaCl s dobou opracování 7 minut s intervaly opracování po 30 sekundách

Vodivost se po čištění navýšila z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 648 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na vzorku jsou vidět změny po čištění povrchu. Korozní produkty a nečistoty začaly odpadávat po 3. minutě čištění a proces probíhal zhruba do 6. minuty čištění, poté se už na vzorku neprojevovaly žádné viditelné změny. Tato doba opracování byla vyhodnocena analýzami jako druhá nejefektivnější z této řady vzorků. Lze zde nalést nejvyšší změny hodnot Li_2O , MgO , K_2O , MnO a zároveň druhé nejvyšší změny hodnot B_2O_3 , P_2O_5 , ZnO a MoO_3 .

Pro rozhodování o efektivitě čištění se nejvíce přihlíželo k oxidům, které jsou ve vzorcích zastoupeny vyššími hodnotami, což jsou: Na_2O , MgO , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O a MnO . Hodnoty SiO_2 vykazovaly velmi blízké hodnoty, převažovaly hodnoty vyšší než obsah SiO_2 v referenci. Hodnoty Li_2O , B_2O_3 , Na_2O , MgO , P_2O_5 , K_2O a MnO , NiO , ZnO a CuO byly v porovnání s referenčním vzorkem ve většině případů vyšší, protože všechny tyto sloučeniny jsou pravděpodobně obsaženy ve skle. Naopak hodnoty SO_3 , CO_2 , Al_2O_3 , FeO a MoO_3 jsou ve většině případů nižší, protože pravděpodobně tyto látky byly obsaženy v odstraněných nečistotách. Nejefektivnější čištění v této řadě nastalo v případě vzorku 5a. Všechny výsledky analýz v souhrnných tabulkách jsou uvedeny v příloze na straně 71.

5. ZÁVĚR A DISKUZE

Cílem této diplomové práce bylo studium čištění povrchů historického skla pomocí audiofrekvenčně buzeného elektrického výboje ve vodných roztocích. Byly prostudovány v současnosti užívané postupy čištění historického skla, ať už klasickými restaurátorskými metodami, či technikami z okruhu plazmochemie. Při studiu a hledání odborných publikací o čištění skla pomocí generovaných výbojů bylo zjištěno, že sklo není příliš studovaným materiálem v této oblasti a stále jsou pro vědecké účely atraktivnější materiály kovového charakteru. Byly charakterizovány podmínky výboje v použitém elektrodovém systému, což bylo provedeno vybráním rozmezí vodivosti zvolených roztoků, frekvencemi zdroje vysokého napětí a dobou opracování skla u jednotlivých řad vzorků. Pro všechna čištění byl vypočten výkon zdroje vysokého napětí pomocí zaznamenané frekvence. Výkon s rostoucí vodivostí roztoku mírně klesal, což může být způsobeno přítomností většího množství aktivních částic, které pak do sebe častěji narážejí, čímž ztrácejí energii, a tím snižují výkon systému. Změna, resp. snížení, výkonu zde ovšem není zásadní, protože se pohybuje v rámci stanovené tolerance, nebo ji mírně překračuje (tabulka 5, tabulka 6 a tabulka 7). Použitá vodivost tedy výkon čištění neovlivňuje, či je její vliv celkově zanedbatelný.

Po očištění vybraných oblastí vzorků byla provedena prvková analýza na LA-ICP-MS. Prvky pro analýzu byly zvoleny podle předpokládaného složení skla, korozních produktů skla a nečistot na povrchu. Výsledné hodnoty prvků byly normalizovány na standard NIST 610 a následně převedeny na oxidy v procentuálním zastoupení.

Nejlepší zvolenou vodivostí roztoku NaCl v řadě vzorku 1 byla vodivost 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (vzorek 1e, obrázek 38). Toto nastavení prokázalo nejefektivnější čištění, jelikož jeho hodnoty dosahovaly nejvyšších rozdílů hodnot v porovnání s referenčním vzorkem. V emisních spektrech těchto roztoků došlo pouze k navýšení intenzit obsažených jednotlivých aktivních částic (sodíku, vodíku, kyslíku a hydroxylové skupiny). Ovšem žádné neznámé spektrální čáry, které by mohly patřit nečistotám uvolněným ze vzorků, nebyly ve spektrech nalezeny.

Řada se změnou vodivosti roztoku K_2CO_3 se měřila na dvou různých sériích vzorků, protože na první sérii (vzorek 4) nedošlo k prokazatelné vizuální změně vzorků. K druhé sérii byla použita druhá polovina vzorku 6, který byl pro tuto sérii pojat jako vzorek 7. V sérii vzorků 4 bylo vyhodnoceno jako nejefektivnější prostředí pro čištění vodivost 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (vzorek 4a, obrázek 39) a jako druhé nejefektivnější prostředí vodivost 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (vzorek 4c, obrázek 41). U druhé série vzorku 7 roztoku K_2CO_3 bylo zjištěno jako nejefektivnější prostředí vodivost 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (vzorek 7c, obrázek 46) a jako druhé nejefektivnější prostředí vodivost 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (vzorek 7e, obrázek 48). Pokud sjednotíme výsledky obou těchto sérií, vychází jako nejefektivnější nastavení pro vodivost 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, protože se vyskytuje v obou sériích roztoku K_2CO_3 (jako nejefektivnější a druhé nejefektivnější nastavení). Zároveň se v této vodivosti u vzorku 7 potvrdilo vyčištění povrchu od titanu, jelikož hodnoty TiO_2 v analýzách poklesly v porovnání s referenčním vzorkem, a právě v případě vzorku 7c byla hodnota titanu nejnižší z celé řady. Odstraněný TiO_2 se potom pravděpodobně objevil ve formě dvou spektrálních čar (592,06 a 594,41 nm) v emisním spektru roztoku tohoto vzorku po procesu čištění (obrázek 33).

V řadě vzorku 6 se změnou frekvence v roztoku NaCl bylo vyhodnoceno jako nejefektivnější nastavení frekvence $\nu = (15200 \pm 30)$ Hz a výkonu $P = (25,0 \pm 1,1)$ W

(vzorek 6d, obrázek 53), kdy opět výsledky dosahovaly nejvyšších rozdílů v porovnání s referenčním vzorkem. Jelikož řady vzorku 6 a vzorku 7 pocházejí ze stejného kusu historického skla, byl použit stejný referenční vzorek pro obě řady.

Jako nejefektivnější doba opracování skla v roztoku NaCl s vodivostí 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ u vzorku 5 vyšla doba sedmi minut bez časové prodlevy (vzorek 5a, obrázek 55). Druhé nejlepší výsledky vykazala doba sedmi minut s časovou prodlevou jedné minuty po intervalech třiceti sekund působení na vzorek výbojem (vzorek 5e, obrázek 59). Lze tedy říci, že pro danou vodivost roztoku NaCl je delší doba opracování vzorku zbytečná. Vzorky, které byly opracovány stejnou dobu, tedy bez časové prodlevy a s ní, ukázaly v mnoha případech velmi podobné hodnoty. Např. vzorek 5a a 5e (tedy sedm minut bez časové prodlevy a s prodlevou) vykazovaly velmi blízké hodnoty Li_2O , B_2O_3 , Na_2O , P_2O_5 , CaO a TiO_2 . Část hodnot se ovšem lišila, což může být způsobeno rozdílným složením nečistot a korozních produktů skla, nebo nestejným vyčištěním některého z analyzovaných míst. Další možností může být vznik difuze v případě čištění bez časových prodlev, celkově má tento jev ale zanedbatelné účinky na efektivitu čištění.

Jelikož byly zjištěny jednotlivé nejúčinnější podmínky a nastavení pro čištění skla na různých řadách vzorků, jistě by bylo vhodné nadále vyzkoušet jejich kombinace na řadě vzorků. Šlo by tedy o jednotné nastavení podmínek čištění na několika vzorcích pocházejících z jednoho kusu historického skla. Pokud by pak tyto vzorky vykazovaly stejnou efektivitu čištění a podobné hodnoty prvkové analýzy, lze jednoznačně potvrdit, že dané podmínky zkoumané plazmochemické techniky jsou skutečně vhodné pro čištění historického skla. Následně by se ošetření dalo aplikovat na větší kusy střepů, či celé předměty. Lze například vyzkoušet i další roztoky jako vodné prostředí pro generaci výboje. Dále se výzkum může rozšířit o aplikaci čištění skel pomocí jiných plazmových zdrojů (např. mikrovlnných výbojů).

6. LITERATURA

- [1] VONDRUŠKA, V. *Sklářství*. 1.vydání. Praha: Grada, 2002. Řemesla, tradice, technika. ISBN 80-247-0261-4.
- [2] LANGHAMER, Antonín. *Legenda o českém skle*. První vydání. Zlín: Tigris, 1999. ISBN 80-860-6202-3.
- [3] PODZEMNÁ, A. *Historie výroby skla* [online]. Zlín, 2016 [cit. 2020-05-13]. Dostupné z:
<http://ads.fmk.utb.cz/Contexts/atelier/Documents/Historie%20v%C3%BDroby%20skla.pdf>. Učební text. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [4] J., Hlaváč. *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydání. Praha: SNTL, 1988, 520 s.
- [5] ROHANOVÁ, D. *Koroze a degradace skel* [online]. Praha, b.r. [cit. 2020-03-08]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/12127952-2-2-koroze-a-degradace-skel.html>. Kapitola skript. VŠCHT.
- [6] HLOCHOVÁ, Lenka. *Studium plazmatu výboje ve vodných roztocích a jeho použití v konzervátorství*. Brno, 2014. Pojednání k dizertační práci. Fakulta chemická, VUT Brno. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, PhD.
- [7] HLOCHOVÁ, L. *Diagnostika plazmatu výboje ve vodných roztocích a jeho aplikace* [online]. Brno, 2011 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=37067. Diplomová práce. Chemická fakulta, VUT Brno. Vedoucí práce Doc. Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.
- [8] KRČMA, F., L. BLAHOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ et al. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. vol. 565. 2014, **565**, 9 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1088/1742-6596/565/1/012012. ISSN 1742-6596. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/565/1/012012>
- [9] AUBRECHT, Vladimír. *Fyzika a diagnostika plazmatu*. Brno, b.r. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT Brno.
- [10] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učební text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [11] JANČA, J., V. KUDRLE, M. ELIÁŠ a L. ZAJÍČKOVÁ. *Fyzika plazmatu I*. Brno, 2003. Skriptum. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně.
- [12] AUBRECHT, Vladimír. *Technické aplikace plazmatu: Plasma technology : současný stav, trendy vývoje a výuka : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Teoretická elektrotechnika*. 1. vydání. Brno: VUTIUM, 2003. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. ISBN 80-214-2517-2.
- [13] YANG, Y., A. FRIDMAN a Y.I. CHO. *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications*. 1st Edition. New York: CRC Press, 2012. ISBN 1-4398-6623-6.

- [14] FRIDMAN, Alexander. *Plasma chemistry*. 1st Edition. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008. ISBN 978-0-521-84735-3.
- [15] KRČMA, F, Z KOZÁKOVÁ, V MAZÁNKOVÁ, J HORÁK, L DOSTÁL, B OBRADOVIĆ, A NIKIFOROV a T BELMONTE. Characterization of novel pin-hole based plasma source for generation of discharge in liquids supplied by DC non-pulsing voltage. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. vol. 27. 2018, **27**(6) [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1088/1361-6595/aac521. ISSN 1361-6595. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/aac521>
- [16] KAWAI, Y., H. IKEGAMI, N. SATO, A. MATSUDA, K. UCHINO, M. KUZUYA a A. MIZUNO. *Industrial Plasma Technology: Applications from Environmental to Energy Technologies*. 1st Edition. Mörlenbach: Wiley-VCH, 2010. DOI: 10.1002/9783527629749. ISBN 978-3-527-62974-9.
- [17] KUBEŠ, P. *Impulsní silnoproudé výboje a jejich diagnostika: Studijní text pro doktorské studium*. Praha, 2004. Skripta. FEL ČVUT.
- [18] KUNZE, H. J. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. 1st Edition. New York, USA: Springer, 2009. ISBN 978-3-642-02232-6.
- [19] SVANBERG, S. *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications*. 3rd Edition. New York, USA: Springer, 2001. ISBN 978-3-642-98109-8.
- [20] Monochromators. In: *LightTrans* [online]. 2020 [cit. 2020-05-02]. Dostupné z: https://www.lighttrans.com/fileadmin/inhalte_lighttrans/APPLICATIONS/Optical_Metrology/Monochromators/MONO.0002_Scetch_of_Monochromator.jpg
- [21] IWAMAE, A. a T. FUJIMOTO. *Plasma Polarization Spectroscopy*. 1st Edition. New York, USA: Springer, 2008. ISBN 978-3-540-73586-1.
- [22] BECKER, J. S. *Inorganic mass spectrometry: principles and applications*. 1st Edition. Chichester: Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-01200-0.
- [23] HILL, S. J, ed. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. 1st Edition. Plymouth, UK: Blackwell Publishing, 1999. ISBN 978-1-4051-3594-8.
- [24] HAVLÍČEK, V., J. SPÍŽEK, ed. *Natural Products Analysis: Instrumentation, Methods, and Applications*. 1st Edition. New Jersey, USA: Wiley, 2014. ISBN 978-1-118-46661-2.
- [25] DUSSUBIEUX, L., M. GOLITKO a B. GRATUZE, ed. *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. 1st Edition. New York, USA: Springer, 2016. ISBN 978-3-662-49892-7.
- [26] PŮLPYTLOVÁ, J. Indukčně vázaný plazmový výboj. In: *Katedra chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity J. E. Purkyně* [online]. Ústí nad Labem, b.r. [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/IM_P%c5%9805_AES-ICP_z.pdf
- [27] BASSIONI, G. Schematic diagram of the LA-ICP-MS system. In: *Researchgate* [online]. Abu Dhabi, United Arab Emirates and Cairo, Egypt: Sustainability, 2010 [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Ghada_Bassioni/publication/47446917/figure/fig4

/AS:307402235760647@1450301812504/Schematic-diagram-of-the-LA-ICP-MS-system_W640.jpg

- [28] SYLVESTER, P., ed. *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. 1st Edition. Vancouver, Canada: Mineralogical Assn of Canada, 2008. ISBN 978-0921294498.
- [29] ADÁMEK, J. *Stavební látky*. Brno, 2006. Skripta. FAST VUT.
- [30] MATOUŠEK, J. *Anorganické nekovové materiály*. Praha, 1992. Skripta. VŠCHT.
- [31] ROHANOVÁ, D. Archeologické sklo. In: *Informační systém Masarykovy univerzity: Studijní materiály Masarykovy univerzity* [online]. Brno, 2012 [cit. 2020-03-28]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1421/podzim2012/AEB_130/um/Brno_prednaska_rijen_2012__1_.pdf
- [32] *Sklo velkomoravského období* [online]. Brno, 2011 [cit. 2020-05-13]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1421/jaro2011/AEB_130/um/III.3._SKLO_velkomoravskeho_obdobi_Teze.pdf. Teze. Masarykova univerzita.
- [33] SÁZAVSKÁ, V. *Příprava modelových korozních vrstev na železe a jejich plazmochemická redukce* [online]. Brno, 2013 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=62416. Dizertační práce. Chemická fakulta, VUT Brno. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [34] ZEMÁNEK, N. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzi* [online]. Brno, 2008 [cit. 2020-05-10]. Diplomová práce. Chemická fakulta, VUT Brno. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [35] BUBNOVÁ, K. *Čištění olověných předmětů pomocí plazmatu* [online]. Brno, 2019 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=192942. Bakalářská práce. Chemická fakulta, VUT Brno. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [36] ŘÁDKOVÁ, L. *Redukce korozních vrstev mosazi pomocí nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu* [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=110404. Dizertační práce. Chemická fakulta, VUT Brno. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [37] ŠIMŠOVÁ, T. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mědi* [online]. Brno, 2008 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=4569. Diplomová práce. Chemická fakulta, VUT Brno. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [38] Analyte Excite+: Homogenized Excimer Laser Ablation System. In: *Teledyne Cetac Technologies* [online]. Omaha, US, b.r. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <http://www.teledynecetac.com/site-products/Pages/Analyte-Excite-plus.aspx>

- [39] 7900 ICP-MS: ICP-MS Systems. In: *Agilent technologies* [online]. Santa Clara, United States [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.agilent.com/en/products/icp-ms/icp-ms-systems/7900-icp-ms>
- [40] KRČMA, F. *Systém trysky pro generování plazmatu v kapalinách*. 2015. Česká republika. CZ 305304 B6. Uděleno 10.6.2015. Zapsáno 22.7.2015.
- [41] KOGELSCHATZ, Ulrich. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. vol. 23. 2003, **23**(1), 1-46 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1023/A:1022470901385. ISSN 02724324. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1022470901385>
- [42] HODER, T. *Studium filamentu koplanárního bariérového výboje*. Brno, 2009. Dizertační práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Prof. RNDr. Mirko Černák, CSc.
- [43] BORCIA, G., C. A. ANDERSON a N. M. D. BROWN. Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. vol. 12. 2003, **12**(3), 335-344 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1088/0963-0252/12/3/306. ISSN 0963-0252. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/12/3/306>
- [44] KRČMA, František, Zdenka KOZÁKOVÁ a Michal VAŠÍČEK. Generation of High Frequency Pin-hole Discharge in Water Solutions. *Open Chemistry* [online]. vol. 13. 2014, **13**(1), 620-628 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1515/chem-2015-0080. ISSN 2391-5420. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/chem.2015.13.issue-1/chem-2015-0080/chem-2015-0080.xml>

7. SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

7.1. Seznam symbolů

λ_D	Debyeův poloměr
e	Elementární náboj
ε_0	Permitivita vakua
I	Intenzita záření
T_e	Teplota elektronů
n_e	Koncentrace elektronů
k	Boltzmanova konstanta
N_D	Celkový počet nabitých částic v Debyově kouli
Π	Plazmová frekvence
m	Hmotnost částice
N_0	Hustota částic
ν_{eN}	Srážková frekvence elektronů
σ	Vodivost (konduktivita)
λ	Vlnová délka
S	Plocha obrazce
ν	Frekvence zdroje
C_k	Kapacita kondenzátoru
P	Výkon zdroje
U	Celkové napětí
U_k	Napětí na kondenzátoru
z	Náboj částice

7.2. Seznam zkratk

OES	Optická emisní spektroskopie
CCD	Charge-coupled device
iCCD	Intensified charge-coupled device
GC	Plynová chromatografie
MS	Hmotnostní spektrometrie
LA-ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s laserovou ablací
Q	Kvadrupólový analyzátor
TOF	Průletový analyzátor
VN	Vysoké napětí

8. PŘÍLOHY

Příloha obsahuje procentuální složení jednotlivých vzorků (resp. vzorků, jejich korozních produktů a nečistot) všech řad.

8.1. Řada změny vodivosti roztoku NaCl (vzorek 1 a-e)

Tabulka 10: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 1

	hm. %						
	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 10^{-3}$	B_2O_3	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-4}$	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
1a	3,37	0,046	4,94	0,86	2,14	6,38	72,43
1b	4,04	0,056	5,33	0,61	2,54	5,20	70,80
1c	3,76	0,048	5,35	0,85	2,30	6,16	72,45
1d	3,59	0,048	6,11	0,69	2,34	7,41	71,19
1e	3,58	0,042	5,36	1,20	2,37	7,76	70,30
1ref	0,59	0,114	8,89	0,47	0,51	16,65	73,64

Tabulka 11: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 1

	hm. %						
	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	$\text{CaO} \cdot 10^{-3}$	TiO_2	Cr_2O_3
1a	2,16	1,007	0,0378	10,90	1,63	0,94	0,0077
1b	2,69	0,436	0,0477	12,68	2,06	1,73	0,0160
1c	2,39	0,458	0,0554	11,49	2,03	0,71	0,0056
1d	2,39	0,432	0,0473	11,53	1,98	0,88	0,0067
1e	2,25	0,369	0,0476	12,20	2,09	0,50	0,0038
1ref	0,56	0,449	0,0960	3,22	0,49	1,52	0,0110

Tabulka 12: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 1

	hm. %					
	MnO	FeO	$\text{NiO} \cdot 10^{-3}$	CuO	ZnO	$\text{MoO}_3 \cdot 10^{-4}$
1a	0,730	1,237	7,23	0,050	0,064	3,45
1b	0,893	1,177	4,42	0,035	0,076	4,31
1c	0,794	1,127	4,59	0,034	0,120	3,84
1d	0,797	1,104	4,91	0,035	0,095	3,91
1e	0,800	1,066	3,77	0,025	0,057	4,06
1ref	0,022	1,437	5,04	0,177	0,127	2,37

8.2. Řada změny vodivosti roztoku K_2CO_3 (vzorek 4 a-e) – první série

Tabulka 13: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 4

	hm. %						
	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 10^{-3}$	B_2O_3	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-4}$	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
4a	2,52	0,046	3,15	0,62	1,82	2,07	81,28
4b	2,80	0,049	4,41	0,58	1,91	3,13	78,75
4c	2,54	0,046	3,79	0,59	1,89	2,54	79,56
4d	2,51	0,043	5,05	0,57	1,87	3,82	78,38
4e	1,21	0,014	6,20	0,23	0,73	9,54	73,50
4ref	1,10	0,019	5,46	0,29	0,99	10,27	78,24

Tabulka 14: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 4

	hm. %						
	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO·10 ⁻³	TiO ₂	Cr ₂ O ₃ ·10 ⁻³
4a	1,19	0,29	0,082	10,09	1,38	0,062	0,57
4b	1,31	0,40	0,096	10,94	1,78	0,088	0,77
4c	1,29	0,32	0,090	11,04	1,45	0,065	0,62
4d	1,23	0,30	0,086	11,08	1,70	0,073	0,58
4e	0,48	0,60	0,077	8,01	0,59	0,066	1,26
4ref	0,59	0,59	0,041	5,44	0,95	0,048	0,86

Tabulka 15: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 4

	hm. %					
	MnO	FeO	NiO·10 ⁻³	CuO	ZnO	MoO ₃ ·10 ⁻⁴
4a	0,89	0,49	1,92	0,0130	0,0513	0,30
4b	0,98	0,68	2,21	0,0132	0,0559	0,40
4c	0,95	0,53	2,03	0,0117	0,0533	0,31
4d	0,96	0,51	2,06	0,0115	0,0602	0,30
4e	0,29	5,37	1,89	0,0249	0,0539	2,39
4ref	0,44	1,93	2,26	0,0439	0,0539	1,86

8.3. Řada změny vodivosti roztoku K₂CO₃ (vzorek 7 a-e) – druhá série

Tabulka 16: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 7

	hm. %						
	Li ₂ O·10 ⁻³	B ₂ O ₃	CO ₂ ·10 ⁻³	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
7a	2,11	0,034	0,76	0,219	1,47	4,02	81,86
7b_T	2,54	0,045	0,99	0,285	2,04	3,76	78,04
7b_S	1,74	0,005	0,75	0,040	0,18	5,37	88,00
7c	2,88	0,041	0,70	0,304	2,23	4,77	75,00
7d	3,12	0,019	1,75	0,196	0,28	7,07	84,89
7e	2,66	0,045	1,41	0,295	2,20	4,39	76,95
7ref	9,10	0,075	1,97	0,800	0,27	5,80	88,84

Tabulka 17: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 7

	hm. %						
	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO·10 ⁻³	TiO ₂	Cr ₂ O ₃ ·10 ⁻³
7a	0,86	0,31	0,029	9,23	1,13	0,272	3,65
7b_T	0,98	0,43	0,016	12,49	1,43	0,178	1,62
7b_S	0,08	0,23	0,061	4,37	0,18	0,154	2,01
7c	0,92	0,65	0,034	13,97	1,51	0,131	1,52
7d	0,10	1,03	0,068	3,90	0,78	0,186	2,74
7e	0,89	0,36	0,033	12,93	1,51	0,176	1,64
7ref	0,18	0,58	0,037	1,01	0,22	0,213	4,03

Tabulka 18: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 7

	hm. %					
	MnO	FeO	NiO·10 ⁻³	CuO·10 ⁻²	ZnO	MoO ₃ ·10 ⁻⁵
7a	0,18	0,41	1,59	1,61	0,0800	7,51
7b_T	0,23	0,43	1,76	1,18	0,0490	8,43
7b_S	0,01	0,44	1,35	2,96	0,0264	1,82
7c	0,25	0,63	3,72	2,65	0,0403	7,73
7d	0,05	1,04	7,90	9,97	0,0589	3,66
7e	0,25	0,43	1,68	1,05	0,0381	7,99
7ref	0,01	1,06	5,46	4,72	0,0741	5,41

8.4. Řada změny frekvence (výkonu) zdroje vysokého napětí (vzorek 6 a-e)

Tabulka 19: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 6

	hm. %						
	Li ₂ O·10 ⁻⁴	B ₂ O ₃	CO ₂ ·10 ⁻³	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
6a	21,67	0,038	0,97	0,56	1,59	4,64	80,49
6b	18,65	0,036	1,14	0,85	1,41	4,63	82,03
6c	1,79	0,008	1,12	1,12	0,20	5,39	89,70
6d	30,37	0,024	0,74	1,48	1,42	9,55	74,66
6e	0,08	0,003	1,29	1,19	0,30	6,95	89,43
6ref	0,52	0,026	0,49	0,76	0,26	6,59	88,87

Tabulka 20: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 6

	hm. %						
	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO·10 ⁻³	TiO ₂	Cr ₂ O ₃ ·10 ⁻³
6a	0,97	0,30	0,016	9,47	1,14	0,161	1,74
6b	0,71	0,26	0,102	8,16	1,04	0,113	0,73
6c	0,21	0,13	0,007	1,70	0,16	0,153	0,69
6d	0,59	0,20	0,024	10,38	0,98	0,083	1,00
6e	0,05	0,21	0,008	0,45	0,17	0,134	0,97
6ref	0,12	0,45	0,001	0,91	0,20	0,185	2,36

Tabulka 21: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 6

	hm. %					
	MnO	FeO	NiO·10 ⁻³	CuO	ZnO	MoO ₃ ·10 ⁻⁵
6a	0,191	0,53	2,10	0,011	0,0424	6,98
6b	0,173	0,43	1,76	0,007	0,0843	5,98
6c	0,014	0,33	1,03	0,004	0,0274	2,05
6d	0,158	0,38	1,45	0,024	0,0268	4,31
6e	0,009	0,23	1,45	0,009	0,0200	2,71
6ref	0,008	0,71	4,21	0,034	0,0516	2,57

8.5. Řada změny doby opracování (vzorek 5 a-e)

Tabulka 22: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 5

	hm. %						
	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 10^{-3}$	B_2O_3	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-3}$	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
6a	2,70	0,047	0,90	0,42	2,08	2,30	72,41
6b	2,51	0,041	0,76	0,44	2,06	2,62	72,84
6c	2,56	0,042	1,00	0,39	2,10	2,43	71,15
6d	2,57	0,040	1,28	0,48	2,22	2,72	70,41
6e	2,71	0,043	1,25	0,41	2,26	2,59	69,66
6ref	2,37	0,038	1,70	0,20	2,07	3,60	70,91

Tabulka 23: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 5

	hm. %					
	P_2O_5	SO_3	K_2O	$\text{CaO} \cdot 10^{-3}$	TiO_2	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-3}$
6a	1,21	0,27	15,91	1,64	0,275	2,00
6b	1,12	0,28	15,18	1,52	0,2510	1,93
6c	1,14	0,62	16,54	1,57	0,2509	1,94
6d	1,11	0,31	17,11	1,76	0,278	2,00
6e	1,18	0,30	17,83	1,69	0,268	2,08
6ref	1,07	0,33	15,74	1,57	0,257	1,95

Tabulka 24: Výsledky analýz z LA-ICP-MS vzorku 5

	hm. %					
	MnO	FeO	$\text{NiO} \cdot 10^{-3}$	$\text{CuO} \cdot 10^{-3}$	ZnO	$\text{MoO}_3 \cdot 10^{-4}$
6a	0,453	3,79	8,04	8,30	0,0159	2,67
6b	0,435	3,70	7,17	7,50	0,0175	2,45
6c	0,455	3,96	8,06	8,41	0,0161	2,67
6d	0,472	4,00	7,83	7,51	0,0201	2,56
6e	0,484	4,08	7,80	7,18	0,0190	2,52
6ref	0,437	4,30	7,34	6,98	0,0157	2,70