

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

Analýza předmětů kulturního dědictví

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:

Adéla Mikulová

Studijní obor:

Chemie

Vedoucí práce:

RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

2022 Olomouc

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autorky: Adéla Mikulová

Název práce: Analýza předmětů kulturního dědictví

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Katedra analytické chemie

Vedoucí práce: RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

Rok odevzdání práce: 2022

Anotace:

Bakalářská práce se zabývá využitím multimodálního přístupu ke komplexní analýze 10 vzorků získaných z předmětů kulturního dědictví. Pro analýzu bylo využito Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescence, laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) a roztokové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Teoretická část je zaměřena na popis principu a instrumentace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserové ablace. Dále je součástí teoretické části rešerše, shrnující použití různých metod atomové spektrometrie, které byly publikovány v předchozích letech, pro analýzu uměleckých děl.

Experimentální část uvádí multimodální analýzu reálných vzorků pomocí validované metody LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS pro stanovení koncentrace Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th a U ve vzorcích odebraných z historických maleb ze 17. a 18. století. Dále byly vzorky měřeny pomocí Ramanovy spektrometrie a rentgenové fluorescence. Vzorky byly úspěšně popsány pomocí těchto metod a byly pozorovány podobnosti i rozdíly v jejich prvkových složeních, které by mohly pomoci určit původ hlinek použitých pro tvorbu uměleckých děl.

Klíčová slova: hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, laserová ablace, Ramanova spektroskopie, rentgenová fluorescence, hlinky, analýza předmětů kulturního dědictví

Počet stran: 49

Počet příloh: 0

Jazyk: český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Adéla Mikulová

Title: Analysis of cultural heritage objects

Type of thesis: bachelor's

Department: Department of Analytical chemistry

Supervisor: RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

Year of submission: 2022

Annotation:

This bachelor thesis is focused on the multimodal analysis of 10 samples obtained from cultural heritage artworks. Raman spectroscopy, X-ray fluorescence, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and solution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used for the complex analysis of each sample. The theoretical part presents the characterisation of principle and instrumentation of ICP-MS and laser ablation. A review of recent scientific research in the field of artwork analyses using atomic spectrometry techniques is included.

The experimental part is focused on the use of LA-ICP-MS and the solution ICP-MS method for the determination of Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th and U in clay samples obtained from historical artworks originating in 17th and 18th century. The samples were also analysed using Raman spectroscopy and X-ray fluorescence. The microsamples were successfully characterized by these methods. The similarities and differences could be used to assess the regional provenance of the clays used during the preparation of the historical painting.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, laser ablation, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence, clay, analysis of cultural heritage objects

Number of pages: 49

Number of appendices: 0

Language: Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci 04.05.2022

.....

Podpis

Poděkování:

Ráda bych poděkovala vedoucím mé bakalářské práce RNDr. Tomáši Pluháčkovi, Ph.D. za svou svatou trpělivost, čas, rady a připomínky, které mi během mé práce věnoval. Také bych ráda poděkovala RNDr. Lukáši Kučerovi, Ph.D., Mgr. Zbyňku Žingorovi a kolegům ze skupiny ICP-MS za jejich úsilí a výpomoc při měření a prof. RNDr. Karlu Lemrovi, Ph.D. a Mgr. Janě Michalčákové, Ph.D. et Ph.D. za poskytnutí reálných vzorků. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Markétě Martiníkové a Báře Zatloukalové za jejich pomoc při gramatické a stylistické kontrole práce.

Mé poděkování také patří Katedře analytické chemie a Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci za poskytnutí přístrojů a chemikálií pro vypracování mé bakalářské práce. Bakalářská práce vznikla za finanční podpory projektu IGA UP IGA_PrF_2022_023.

OBSAH

OBSAH	5
1. ÚVOD.....	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	9
2.1.1. Zavádění vzorku.....	10
2.1.2. Plazma	11
2.1.3. Rozhraní a iontová optika.....	12
2.1.4. Hmotnostní analyzátory.....	13
2.1.5. Detektory.....	14
2.2. Interference	15
2.3. Laserová ablace	17
2.3.1. Princip.....	18
2.3.2. Lasery	18
2.3.3. Parametry ovlivňující ablační proces	20
2.3.4. Frakcionace.....	21
2.3.5. Příprava vzorku pro LA-ICP-MS	21
2.3.6. Kvantifikace v LA-ICP-MS	21
2.4. Mikrovlnný rozklad vzorku pro roztokovou ICP-MS.....	22
2.5. Aplikace technik atomové spektrometrie v analýze předmětů kulturního dědictví	22
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	25
3.1. Chemikálie, přístroje a pomůcky	25
3.1.1. Chemikálie	25
3.1.2. Přístroje.....	25
3.1.3. Pomůcky	26
3.2. Analyzované vzorky	26
3.3. Multimodální chemická analýza vzorků kulturního dědictví	32
3.4. Příprava vzorků pro rentgenovou fluorescenci a Ramanovu spektroskopii... 33	

3.5. Příprava vzorků pro LA-ICP-MS metodu	34
3.6. Příprava vzorků pro roztokovou ICP-MS metodu	34
3.7. Příprava kalibračních roztoků, interního standardu a QC pro ORS-ICP-MS.	35
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	37
4.1. Ramanova spektroskopie	37
4.2. Rentgenová fluorescence	38
4.3. LA-ICP-MS	40
4.4. Roztoková ICP-MS	43
4.5. Multimodální přístup analýzy reálných vzorků.....	46
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	49
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51
8. PŘÍLOHA	53
8.1. Standardy v roztokové ICP-MS.....	53
8.2. Parametry linearitý	56

1. ÚVOD

Analýzou chemického složení různých vrstev uměleckých děl a předmětů kulturního dědictví lze získat užitečné informace o typu použitých barev a pigmentů a použitých podkladových materiálů. Tyto informace mohou být využity k určení původu a pravosti děl nebo k vytvoření metod pro restaurování narušených uměleckých děl. Pro systematickou analýzu předmětů kulturního dědictví jsou využívány především nedestruktivní techniky (UV-VIS, Ramanova spektroskopie, rentgenová fluorescence [XRF]), mikrodestruktivní techniky (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [ICP-MS], laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem [LA-ICP-MS], plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií [GC/MS]) a mikroskopické techniky (např. polarizovaná optická mikroskopie [POM]). Pro prvkovou a izotopovou analýzu děl hrají důležitou roli ICP-MS a LA-ICP-MS, jelikož lze zjistit prvkový/izotopový profil v jednotlivých vrstvách podkladů, podmalb a pigmentů a prostorovou distribuci prvků/izotopů v nehomogenních mikrovzorcích uměleckých děl. LA-ICP-MS je především uplatňováno v analýze maleb, skel, keramiky, hlinek a omítky pro určení původu materiálů použitých pro tvorbu děl a původu děl samotných. Dále také pro klasifikaci technologie výroby a odlišení falzifikátů.

Experimentální část je zaměřena na využití metody LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS pro kvantitativní (semikvantitativní) prvkovou analýzu 10 mikrovzorků odebraných z historických maleb ze 17. a 18. století na území České republiky. Pro komplexní analýzu vzorků byl použit multimodální přístup, který zahrnoval XRF, Ramanovu spektroskopii, LA-ICP-MS a roztokovou ICP-MS metodu. Vzorky byly úspěšně popsány pomocí těchto metod a byly pozorovány podobnosti i rozdíly v jejich prvkových složeních, které by mohly pomoci určit původ hlinek použitých pro přípravu uměleckých děl.

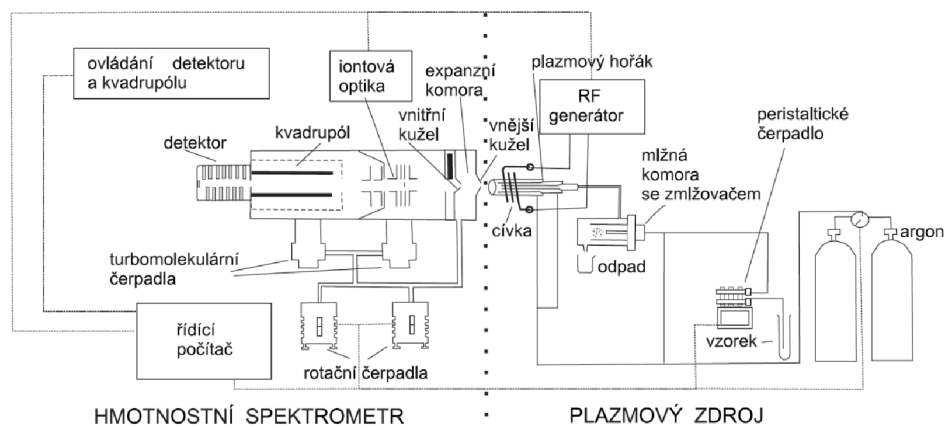
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je v dnešní době jedna z nejvyužívanějších technik pro prvkovou analýzu v plynných, kapalných či pevných vzorcích. Má široké využití v různých oborech, z čehož asi 80 % ICP-MS analýz spadá do environmentálních, geologických, biomedicinských, polovodičových a jaderných oblastí lidského bádání [1], a to právě díky možnosti simultánní víceprvkové a izotopové analýzy, pokrývající téměř všechny prvky periodické tabulky prvků. Mezi její další přednosti patří nejen nízké meze detekce (až v řádech ppt), ale také široký dynamický rozsah umožňující současné stanovení matričních prvků a prvků obsažených ve vzorku ve stopových množstvích [2]. Dále nachází své využití jako detektor ve spojení se separačními technikami (GC, HPLC aj.) nebo s laserovou ablací (LA) pro zobrazování prostorové distribuce prvků napříč analyzovaným vzorkem.

Hlavními částmi ICP-MS je indukčně vázané plazma (ICP – „*inductively coupled plasma*“), rozhraní („*Interface*“) a hmotnostní spektrometr (MS – „*mass spectrometer*“). V současnosti je komerčně dostupných několik designů instrumentace, avšak všechny ICP-MS mají mnoho stejných komponentů, např. zmlžovač, mlžnou komoru, plazmovou hlavici atd. Atmosférická část ICP-MS se skládá ze systému vnášení vzorku a plazmové hlavice, zatímco vakuová část je složena z rozhraní, iontové optiky, kolizní cely, hmotnostního analyzátoru a detektoru. Schéma ICP-MS je vyobrazeno na obr. 1.

Principem ICP-MS je zavádění vzorku v kapalném skupenství peristaltickou pumpou skrze zmlžovač a mlžnou komoru, v nichž je vzorek převeden do formy jemného aerosolu. Následně pokračuje do indukčně vázaného plazmatu. V ICP dochází k odpaření rozpouštědla, atomizaci a dále ionizaci atomů za vzniku iontů. Kladně nabitě ionty jsou následně směřovány do hmotnostního spektrometru přes rozhraní. V hmotnostním spektrometru jsou ionty nadále fokusovány pomocí iontové optiky do hmotnostního analyzátoru, kde jsou separovány podle poměru m/z , na detektor, který převádí proud dopadajících iontů na elektrický signál. Jednotlivé části budou podrobněji popsány níže.



Obr. 1 Schéma ICP-MS [3]

2.1.1. Zavádění vzorku

Vzorek pro ICP-MS, nejčastěji kapalina, se nasává peristaltickou pumpou (která plynule zavádí vzorek, nehledě na rozdílnou viskozitu slepých pokusů, kalibračních standardů a vzorků) rychlostí 1 ml/min do zmlžovače, do něž vyúští pomocí pneumatického působení nosného plynu (Venturiho efekt) jako polydisperzní aerosol. Aerosol vzorku je poté unášen do mlžné komory. Zde jsou částice disperze separovány na základě velikosti (separace velkých částic) a jemný aerosol o velikosti částic menší než 10 μm pokračuje dále do plazmového výboje.

Nejčastěji používanými konstrukcemi pneumatického zmlžovače v ICP-MS jsou koncentrická, mikrokoncentrická a „*cross-flow*“ (úhlová). Pneumatické zmlžovače využívají mechanické síly proudícího nosného plynu pro tvorbu aerosolu vzorku. Často jsou vyrobeny ze skla či polymerních materiálů (analýza vzorků s kyselinou fluorovodíkovou). Koncentrický typ je nejvíce používán pro pravé analytické roztoky kvůli dosažení nízkých mezí detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ). Nicméně tento typ není vhodný pro zasolené vzorky, protože má tendenci se ucpávat. Typ „*cross-flow*“ toleruje i „nečisté“ vzorky s vyšším obsahem rozpuštěných solí. Další speciální typy zmlžovačů zahrnují zmlžovače kuželové, Babbington a V-groove, které jsou schopné zpracovat vzorky až s 20 % (w/w) rozpuštěných látek.

Mlžná komora primárně funguje jako separátor malých částic z polydisperzního aerosolu produkovaného zmlžovači, sekundárně slouží k vyrovnání pulsů nastávajících při zmlžovacím procesu. Nejčastějším typem mlžných komor jsou cyklonická mlžná komora a častěji používaná „*double-pass*“ (Scottova) komora. Ve Scottově komoře je aerosol ze zmlžovače nasměřován do vnitřní trubice. V důsledku gravitační síly větší kapky aerosolu ($d > 10 \mu\text{m}$) nejsou schopny provést změnu směru o 180° do vnější trubice. Nastává kolize se stěnou mlžné komory a kapičky odtékají odpadovou trubicí. Jemný aerosol ($d < 10 \mu\text{m}$) prochází do vnější trubice a je veden do injektoru plazmové hlavice.

Cyklonické mlžné komory fungují na principu odstředivé síly, kdy je polydisperzní aerosol vnášen do mlžné komory tangenciálně. Mlžné komory jsou také často temperovány vlastním chlazením, což vede k lepší dlouhodobé stabilitě signálu a menšímu zatížení plazmového výboje.

2.1.2. Plazma

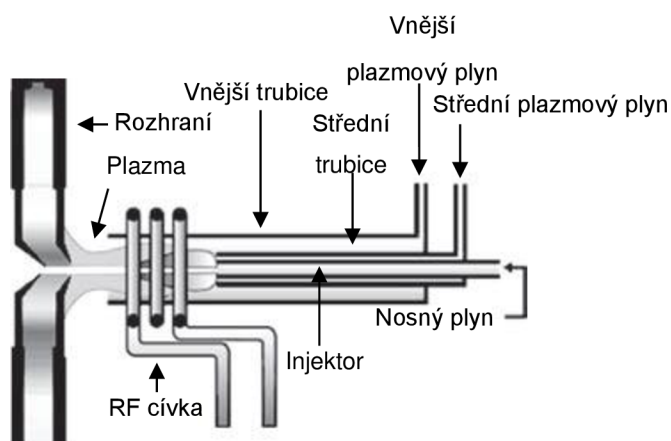
Název ICP-MS napovídá, že dochází k využití indukčně vázaného plazmatu (ICP) pro odpaření, atomizaci a ionizaci vzorku. Alternativním plazmovým výbojem může být mikrovlně indukované plazma (MIP) či stejnosměrně vázané plazma (DCP).

Plazmová hlavice

Většina hlavic využívaných v dnešní době jsou Fasselové typy. Tyto hlavice jsou složeny ze tří souběžných trubíc (vnější, střední a injektoru) vyrobených z křemene. Plyny proudící skrze plazmovou hlavici lze rozdělit dle funkce a dráhy jejich průchodu:

1. Vnější plazmový plyn (Ar) – proudí mezi střední a vnější trubicí s průtokovou rychlostí 11–15 l/min, je nositelem výboje a také svým průtokem chladí křemennou trubicí.
2. Střední plazmový plyn (Ar) – proudí mezi injektorem a střední trubicí s průtokem 0,5-1,5 l/min, jeho hlavní funkcí je stabilizace výboje a oddělení plazmatu od injektoru, aby se žářem nerozpustil.
3. Nosný plyn (Ar nebo He) – plyn ústící z mlžné komory skrze injektor, nese jemný aerosol vzorku do plazmového výboje s průtokem 0,5-1,5 l/min.

Schéma plazmové hlavice je vyobrazené na obr. 2.



Obr. 2 Schéma plazmové hlavice [1]

Indukčně vázané plazma

Indukčně vázané plazma vzniká v plazmové hlavici, která je obklopena měděnou indukční cívkou. Před vlastní iniciací plazmového výboje je do plazmové hlavice tangenciálně přiváděn proud argonu, na který je skrze indukční cívku aplikovaná radiofrekvenční energie (příkon) v rozmezí 750 a 1700 W. Aplikací RF energie vzniká střídavý proud, oscilující uvnitř cívky s frekvencí generátoru (27,1 nebo 40,6 MHz). To zapříčiňuje vznik silného elektromagnetického pole, načež je plazmový výboj iniciován vysokonapěťovou jiskrou z Teslova generátoru. Vysokonapěťový pulz vyrazí elektron z atomu argonu, který je urychlen elektromagnetickým polem. Kolizí s ostatními atomy Ar jsou vyráženy další elektrony a zároveň první elektron ztrácí svou energii. Konečné plazma je tvořeno neutrálními atomy, kladně nabitými ionty a elektrony. Dokud je dodávána radiofrekvenční energie skrze cívku, je plazma s teplotou okolo 6 000 - 10 000 K udržováno. Energie argonového plazmatu dosahuje cca 15,8 eV, což postačuje pro první ionizaci většiny prvků v periodické tabulce (kromě He, Ne, F). K ionizaci vzorku lze dojít několika způsoby [4]:

1. Ionizace elektronem $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$
2. Ionizace přenosem náboje $M + Ar^+ \rightarrow M^+ + Ar$
3. Penningova ionizace $M + Ar^* \rightarrow M^+ + Ar + e^-$

2.1.3. Rozhraní a iontová optika

V rozhraní dochází k extrakci analyzovaných iontů z ICP (atmosférická část) do hmotnostního spektrometru s hlubokým vakuem (10^{-6} Pa). Rozhraní se skládá ze dvou kovových kuželů („*sampler*“ a „*skimmer*“) nejčastěji vyrobených z niklu, mědi nebo platiny. Oba kužely mají ve svém vrcholu kruhový otvor (respektive 0,8-1,2 mm a 0,4-0,8 mm), jímž jsou kladně nabitě ionty vedeny do MS.

Rozhraní je při analýze chlazeno vodou, aby nebylo poškozeno v důsledku kontaktu s plazmovým výbojem (10 000 K). Účinnost extrakce (přenosu) iontů skrze rozhraní může být během ICP-MS analýzy negativně ovlivněna vlivem rozpuštěných pevných látek, solí a uhlíku, pokud jsou ve vzorku přítomny ve větší koncentraci. Jejich depozice na povrchu kónusů vede ke snížení citlivosti či ucpání kruhových otvorů v jejich vrcholech.

Po extrakci iontů skrze rozhraní jsou ionty fokusovány do hmotnostního analyzátoru, zatímco fotonům a neutrálním částicím je zabráněno vstoupit sérií elektrostaticky řízených kovových čoček, kterým se říká iontová optika. Hlavní rolí iontové optiky je extrahovat co nejvíce iontů analytu z rozhraní a zamezit vstup co nejvíce neutrálních částic a fotonů do hmotnostního analyzátoru. Čočky iontové optiky jsou tvořeny kovovými

plíšky a válečky. Konstrukce iontové optiky vychází z předpokladu, že fotony a neutrální částice, které zvyšují signál pozadí na detektoru a činí ho nestabilním, nejsou ovlivňovány elektromagnetickým polem iontové optiky a jsou tak z dráhy kladných iontů efektivně odstraněny. Existují 3 způsoby konstrukce.

1. In line – Uzemněná kovová bariéra se vloží do dráhy fotonů a neutrálních částic. Ionty jsou elektromagnetickým polem vychýleny kolem bariéry a jsou opět zaostřeny do svazku, který vstupuje do hmotnostního analyzátoru. Neutrální částice a fotony se o bariéru zastaví.
2. Off axis – Osa vstupu iontů do hmotnostního analyzátoru je vychýlena v úhlu cca 45° vůči rozhraní. Ionty jsou ze svazku částic vychýleny směrem do hmotnostního analyzátoru.
3. 90° ion optics design – „Duté“ iontové zrcadlo vychyluje ionty o 90° do hmotnostního analyzátoru, jehož osa je vychýlena v úhlu 90° vůči rozhraní.

Některé systémy čoček také ve své konstrukci mají obsaženy extrakční čočky umístěné těsně za „*skimmerem*“. Jejich rolí je zvýšení extrakce iontů z rozhraní. Výhodou extrakčních čoček je zlepšení mezí detekce prvků s nízkou hodnotou m/z . Tyto prvky jsou často vytlačeny ze svazku iontů těžšími prvky vlivem „*prostorového náboje*“. [1, 3]

2.1.4. Hmotnostní analyzátor

V ICP-MS slouží hmotnostní analyzátor pro separaci iontů dle poměru m/z . Častým typem hmotnostních analyzátorů jsou kvadrupólový analyzátor (85 % ICP-MS přístrojů), průletový analyzátor („*time of flight*“) a sektorové analyzátor s dvojitou fokusací či multikolektory (přesné stanovení izotopových poměrů). S ohledem na použitou instrumentaci bude dále popsán pouze kvadrupólový analyzátor.

Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupólový analyzátor reprezentuje přibližně 85 % veškerých hmotnostních analyzátorů používaných v ICP-MS. [1] Je sestaven ze čtyř tyčí válcového nebo hyperbolického tvaru o stejné délce a průměru (15-25 cm délka, 1 cm průměr). Nejčastěji se vyrábí z nerezové oceli nebo molybdenu, občas s keramickým povrchem pro ochranu vůči korozi.

Separace iontů v kvadrupólovém analyzátoru je založena na vkládání jak stejnosměrného (U), tak fázově posunutého vysokofrekvenčního ($V\cos(\omega t)$) napětí na protilehlé páry tyčí. Vhodná kombinace poměru $U/V\cos(\omega t)$ povoluje průchod iontů s vybraným poměrem m/z skrze kvadrupólový filtr k detektoru. Ostatní ionty mají v tomto

poli nestabilní trajektorii a jsou eliminovány z kvadrupólu vybitím na tyčích. Změnou hodnot stejnosměrného a fázově posunutého napětí dojde postupně k proměření všech hodnot m/z prvků (izotopů) vybraných k analýze.

Typická teoretická skenovací rychlost je v řádu 2 500 Da/s a pokrývá rozsah hmotností 0-300 Da v desetině sekundy. Při analýze je však pravá skenovací rychlost menší, v praxi se pohybuje kolem 1-2 min pro 25 analyzovaných prvků. Rozlišovací schopnost kvadrupólového analyzátoru dosahuje přibližně $R = 300$.

2.1.5. Detektory

Po separaci iontů v hmotnostním analyzátoru musí být proud iontů kvantitativně detekován a zesílen, aby mohla být stanovena koncentrace příslušného analytu. ICP-MS využívá jeden ze dvou komerčně dostupných detektorů: Faradayovu klec nebo elektronové násobiče s oddělenými dynodami. Faradayova klec vyžaduje relativně velký iontový signál oproti elektronovým násobičům, jelikož její citlivost je limitována možnostmi elektroniky. Elektronové násobiče dokáží zaznamenat malé proudy iontů, nebo dokonce jediný iont, proudící z hmotnostního analyzátoru. Navíc dosahuje velmi širokého lineárního dynamického rozsahu až 10 koncentračních řádů. Principem násobičů je sekundární emise elektronů z dynod.

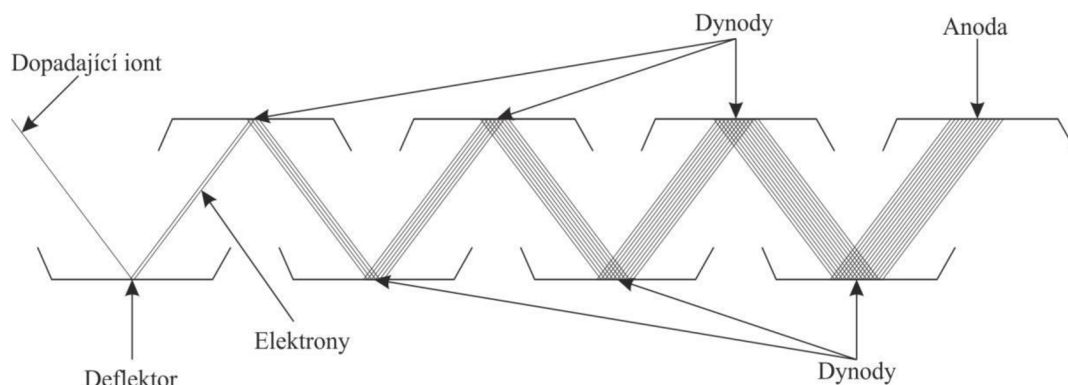
Elektronový násobič s oddělenými dynodami

Elektronový násobič s oddělenými dynodami je složen z 15-18 dynod [3] potažených vrstvou oxidu kovu s vysokou emisí sekundárních elektronů. Zjednodušené schéma elektronásobiče je vyobrazeno na obr. 3.

Při dopadu sledovaného iontu na deflektor (první dynodu) se uvolní sekundární elektrony, které jsou elektronovou optikou urychleny na další dynodu. Proces se následně opakuje. Tímto se signál zesiluje, mnohonásobně zesílený svazek elektronů je nakonec detekován při dopadu na anodu, kde se zaznamenává jako měřitelný elektrický signál.

Výtěžek každé dynody závisí na materiálu povrchu dynody a energii elektronů dopadající na dynodu. Úprava hodnoty vysokého napětí násobiče (a následkem toho i energie dopadu elektronů) umožňuje ovlivnit výtěžek násobiče. Lze využít dvou měřicích módů – analogový a pulzní mód (rozšíření lineárního dynamického rozsahu detektoru). Pro výběr módu je sledován signál v polovině elektronového násobiče. Je-li dostatečně vysoký, je využit analogový mód. Avšak pokud signál není dostatečný, použije se pulzní mód, který zesiluje signál za pomoci zbývajících dynod. Analogový mód se tedy využívá při analýze vyšších koncentrací, kdy je signál nutné zesílit méněkrát (10^4 - 10^6 krát

[2,3]) oproti pulznímu módu, který se aplikuje při analýze nižších koncentrací a signál je tedy nutné vícekrát zesílit (10^6 - 10^8 krát [2,3]).



Obr. 3 Schéma elektronásobiče s oddělenými dynodami [3]

2.2. Interference

Interference ve spektrech ICP-MS lze rozdělit do dvou základních skupin – spektrální (izobarické, polyatomické, dvojnásobně nabitě ionty) a nespektrální (matricové).

Spektrální interference

Nejčastějšími typy spektrálních interferencí jsou polyatomické (molekulární) interference a jsou často produktem (aduktem) využitého plazmového/nosného plynu, matricových komponent ve vzorku, či kyslíku/dusíku ze vzduchu. Při využití Ar jako plazmového plynu lze sledovat interference molekulárních iontů argonu s atomy rozpouštědla nebo jiných analytů, dále s ionty izotopů analyzovaných prvků s podobným poměrem m/z . Dalším typem spektrálních interferencí jsou dvojnásobně nabitě ionty (např. ion $^{138}\text{Ba}^{2+}$ interferuje se stanovením $^{69}\text{Gd}^{+}$ s poloviční hodnotou m/z).

Tab. I: Možné polyatomické, izobarické interference a interference dvojnásobně nabitými ionty [1,3]

Izotop	Matrice/Rozpouštědlo	Interference
$^{56}\text{Fe}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{39}\text{K}^+$	H_2O	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$
$^{40}\text{Ca}^+$		$^{40}\text{Ar}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
$^{28}\text{Si}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
$^{24}\text{Mg}^+$	organika	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$		$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$
$^{70}\text{Zn}^+$		$^{140}\text{Ce}^{2+}$

Dalším typem spektrální interference je interference izobarická (překryv izotopů s velmi podobnou hodnotou m/z , např. ^{87}Rb a ^{87}Sr). Volbou vhodného izotopu sledovaného prvku je nejčastěji eliminována interference tohoto typu. Například vanad má dva izotopy – ^{50}V a ^{51}V . ^{50}V je jediný izotop, kterého lze využít při stanovení nízkých koncentrací vanadu v přítomnosti chloru v matrici/rozpouštědle, jelikož polyatomický iont $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ interferuje se stanovením vanadu při použití izotopu ^{51}V . ^{50}V je v přírodě méně zastoupený (0,25 %) a zároveň interferuje s ^{50}Ti a ^{50}Cr (výskyt 5,4 % a 4,3 %). Kvůli tomuto je stanovení vanadu v přítomnosti titanu, chromu a chloru velice složité a je nutné využití matematické korekce. Dalším příkladem může být vápník se stabilními izotopy ^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca a ^{48}Ca . Nejvíce zastoupený izotop ^{40}Ca (96,9 %) má izobarickou interferenci s argonem (nejzastoupenější ^{40}Ar , 99,6 %). Jelikož Ar se využívá jako plazmový plyn, není možné měřit ^{40}Ca a musí se volit jiný izotop – např. ^{43}Ca . [1,3]

Korekce spektrálních interferencí

Existuje mnoho způsobů korekce spektrálních interferencí. Nejčastěji se využívá výběru vhodných izotopů a matematických korekčních rovnic, metody „cool plasma“ (studeného plazmatu), reakčních/kolizních cel nebo ICP-MS s vysokým rozlišením (HI-RES ICP-MS, „high resolution ICP-MS“).

Volba vhodného izotopu pro analýzu je nejlehčím způsobem eliminace interference. Vybírá se ten izotop, který je nejméně zatížen izobarickými a méně závažnými polyatomickými interferencemi. Matematické korekční rovnice v sobě zahrnují procentuální zastoupení užitých izotopů, nicméně pomáhají pouze s izobarickými interferencemi.

Studeného plazmatu je využito, pokud je intenzita interference relativně velká vůči intenzitě analytu. Používá se nižšího příkonu plazmatu a vyššího průtoku plazmového plynu (500-800 W, 1,5-1,8 l.min⁻¹) oproti normálním podmínkám plazmatu (1 000-1 400 W, 0,8-1,0 l.min⁻¹). Tímto se dramaticky sníží výskyt problematických interferencí odvozených od argonu (³⁸Ar¹H⁺, ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ a ⁴⁰Ar⁺), což má dopad na meze detekce několika izotopů, např. ³⁹K, ⁴⁰Ca a ⁵⁶Fe. Metoda studeného plazmatu je zatížena i nevýhodami – studené plazma není vhodné pro víceprvkové stanovení prvků s vysokými ionizačními potenciály.

Pomocí kolizí či reakcí s vhodnými plyny v kolizní cele, umístěné před hmotnostním analyzátozem, je možné účinně eliminovat polyatomické interference. Kolizní cely jsou promývány inertním plynem (např. He) a jsou sestaveny z hexapólu nebo oktapólu. Jsou založeny na principu diskriminace kinetické energie iontů na základě rozdílné pravděpodobnosti několikanásobných srážek iontů analytu a interferujícího polyatomického iontu s kolizním plynem. Reakční cely využívají reaktivní plyny (např. H₂ nebo CH₄) v kombinaci s kvadrupóly. Potlačení interferencí je dosaženo reakcí interferujícího polyatomického iontu s reakčním plynem za vzniku neinterferujícího molekulárního iontu (s jiným *m/z*) či neutrální částice. Oba typy cel mají vysoké nároky na čistotu promývacího plynu. Pokud celou neproudí žádný kolizní/reakční plyn (mód „No Gas“), je cela využívána jako iontová optika k zaostření proudu iontů před vstupem do kvadrupólového analyzátoru [3].

Nespektrální interference

Nespektrální interference jsou zapříčiněny rozdílnou maticí kalibračních standardů a analyzovaných vzorků. Vznikají následkem ovlivnění transportu, zmižování a ionizační rovnováhy v indukčně vázaném plazmatu vysokou koncentrací solí snadno ionizovatelných prvků. V důsledku přítomnosti vysokých koncentrací solí ve vzorku může rovněž docházet k jejich depozici na kónusy rozhraní, až k ucpání vstupních otvorů ve vrcholech kónusů.

Korekce nespektrálních interferencí

Klasickým způsobem korekce nespektrálních interferencí je využití vnitřního standardu (IS, „*internal standardization*“). Ke vzorkům, kalibračním standardům a slepému pokusu se přidá interní standard o velmi nízké koncentraci pro korekci odlišné odezvy prvků zapříčiněné maticí. IS nesmí být obsažen ve vzorku před přidáním, analyt ani matrice nesmí s IS interferovat. Musí se chovat podobně v plazmatu (podobný ionizační potenciál jako analyt), nesmí mít vyšší rozdíl *m/z* s analytem než 50 Da. Nejčastěji se používá několika prvků jako IS (např. ⁶Li, ⁴⁵Sc, ⁸⁹Y, ¹¹⁵In a ²⁰⁹Bi). [1,3]

2.3. Laserová ablace

Laserová ablace v ICP-MS nachází své využití jako nejčastější metoda pro kvalitativní a kvantitativní analýzu prvkového, izotopového složení pevných vzorků a hmotnostně spektrometrické zobrazování prvků. Laserová ablace je složena z laseru, ablační komory, CCD kamery a transportního systému. Pevný vzorek se vloží do ablační komory, která je konstantně promývána nosným plynem (He či Ar). CCD kamera umožňuje výběr vhodného místa pro ablaci při LA-ICP-MS analýzách. Spojení LA s ICP-MS je výhodné při analýze jakéhokoli pevného vzorku (biologické, rostlinné, kamenné, keramické, kovové, práškové a polymerní vzorky) a to bez nutnosti jeho rozkladu či složité přípravy. Kontaminace je minimalizována, jelikož není nutné vzorek složitě ředit nebo jinak zpracovat. Dále nabízí možnost hloubkového a povrchového profilování vzorku. Dnešní ablační systémy dovolují prostorové rozlišení 1-200 μm .

2.3.1. Princip

Pulz fotonů z laserového systému je fokusován na povrch vzorku, kde se vzorkem interaguje (dochází k ablaci materiálu). Nad povrchem vzorku dojde k vytvoření jemného ionizovaného aerosolu (mikroplazmatu), který se skládá z malých částic, atomů a iontů analytu a matrice ablatované ze svrchní atomové vrstvy vzorku. Částice jsou unášeny inertním plynem (nejčastěji He) do ICP-MS.

Interakcí laserového paprsku se vzorkem se projevují dva způsoby interakce – termická a netermická. Proces termické interakce (odpaření) je doprovázen přenosem energie fotonů na elektrony a atomovou mřížku, což způsobuje tavení a následné odpařování vzorku a nastává u laserů s nižší hustotou energie a delší dobou trvání pulsu ($<10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, μs). Proces netermické interakce (ablace) nastává u laserů s vyšší hustotou energie a kratší dobou trvání pulsu ($>10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, ns). Při tomto procesu dochází k narušení atomové mřížky a ablaci atomů bez výměny tepla s prostředím. [3, 5]

2.3.2. Lasery

Laser je akronymem pro „*light amplification by stimulated emission of radiation*“, což zkráceně popisuje proces uvolnění fotonů z excitovaných atomů těchto optických zařízení. Světlo o vysoké intenzitě emitované laserem je monochromatické, koherentní a vedoucí jedním směrem. Laser tvoří tři části – aktivní prostředí, zdroj buzení a optický rezonátor.

Princip laseru spočívá v excitaci elektronů aktivního prostředí budícím zdrojem (např. impulsní xenonová výbojka) na metastabilní hladinu. Po krátkém čase vzroste počet elektronů na metastabilní hladině až do inverzní populace, tj. počet neexcitovaných elektronů je nižší než počet excitovaných. Dochází k relaxaci elektronů za emise fotonů, které interagují s dalšími elektrony. Spustí se kaskáda stimulované emise fotonů o stejné frekvenci a fázi. Aktivní prostředí je ohraničeno dvěma zrcadly (odrazným a polopropustným), díky čemuž dochází k zpětnému průchodu fotonů aktivním prostředím. Dále se takto podporuje stimulovaná emise fotonů. Svazek fotonů laseru opouští aktivní prostředí skrze polopropustné zrcadlo. [2,3,5]

Typy laserů

Využívá se řady kritérií pro klasifikaci laserů, nejčastějším bývá materiál aktivního prostředí laseru (pevnotátkové, plynné, kapalinné, polovodičové/diodové lasery) nebo vlnová délka emitovaného záření (ultrafialové, infračervené lasery). V LA-ICP-MS se nejčastěji využívají pevnolátkové či plynné lasery produkující záření v UV oblasti.

Pevnotátkové lasery

Pevnotátkové lasery jsou tvořeny pevnou maticí, často průhledným krystalem či homogenním sklem s příměsí malého množství třímocných iontů kovů (např. Cr^{3+} , Nd^{3+}). Jedním z nejčastějších materiálů pro aktivní prostředí je krystal granátu s příměsí Nd^{3+} tzv. Nd:YAG laser ($\text{Nd-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{15}$). Dalším častým materiálem je krystal rubínu s příměsí Cr^{3+} . Pro zdroj buzení se využívají výbojky nebo jiné lasery.

Základní vlnová délka Nd:YAG laserů (1 064 nm) je násobně vyšší, než je potřeba pro ablaci laserem. Z tohoto důvodu je nutné frekvenci laseru pomocí optických součástek několikrát násobit. Pro laserovou ablaci je vhodné násobit frekvenci čtyřikrát nebo pětkrát s výslednými vlnovými délkami 266 a 213 nm.

Plynné lasery

Plynné lasery se dělí do čtyř skupin: He-Ne lasery, iontové lasery (tvořené ionty vzácných plynů), lasery z molekulárních plynů (CO , CO_2) a excimerové lasery (tvořené F_2 nebo fluoridy). Zdrojem buzení bývá doutnavý výboj.

Aktivní prostředí excimerového laseru je tvořeno směsí reaktivních (Cl_2 , F_2) a inertních plynů (Ar , Kr či He). Při buzení dochází k ionizaci atomů vzácného i reaktivního plynu a tvorbě metastabilních dimerních molekul (např. ArF^*), které se velice rychle rozpadají (v řádu nanosekund) a emitují foton v UV oblasti. Plyny musí mít vysokou čistotu a musí se pravidelně měnit, což značně zvyšuje náklady na údržbu. [2,3,5]

2.3.3. Parametry ovlivňující ablační proces

Parametry, které ovlivňují účinnost ablačního procesu, jsou vlnová délka laseru, energie a velikost laserového svazku. Dále stabilita pulsu a jeho frekvence, doba trvání a profil. Kritéria ovlivňující účinnost jsou složení matrice vzorku (homogenita, morfologie povrchu, absorpční vlastnosti) a nosný plyn (typ plynu, tlak, průtoková rychlost).

Vlnová délka

Velmi zásadní vliv na proces laserové ablace má vlnová délka laseru. Preferované rozmezí vlnových délek leží kvůli lepší absorpci záření vzorkem v UV oblasti.

Vlastnosti pulzu

Energie pulzu laseru má dopad na množství ablatovaného vzorku. Může se především projevit v různé hloubce kráterů v závislosti na složení a vlastnostech vzorku (tvrdost, optické vlastnosti, tloušťka, homogenita).

Při vyšších frekvencích pulzů se záření absorbuje plazmatem, které vzniklo předchozím pulsem, což snižuje účinnost ablace.

Doba trvání pulzu ovlivňuje především typ ablačního procesu, který se uplatňuje. Při delším trvání pulsu se více uplatňuje termický proces ablace, a vice versa.

Profil pulzu má vliv na geometrii kráteru, která může být buď Gaussovská nebo s plochou horní částí. Profil pulzu hraje roli především při hloubkové analýze vzorku, kdy je plochý profil žádanější. Gaussovská geometrie profilu se vyskytuje nejčastěji u Nd:YAG laseru, plochý profil u excimerových laserů. [2,3,5]

Průměr laserového svazku

Velikost laserového svazku má dopad na průměr místa ablace (velikost pixelu) a na velikost signálu, respektive množství ablatovaného materiálu pro ICP-MS analýzu. Obecně je výhodnější pro kvantitativní analýzu použití větší velikosti svazku. Menší velikosti svazku lze využít při zobrazování prostorové distribuce prvků na povrchu vzorku. Klasicky se velikost svazku pohybuje mezi 1 a 200 μm .

2.3.4. Frakcionace

Frakcionace je jevem, kdy při laserové ablaci dojde k tvorbě aerosolu o rozdílném složení, než je původní vzorek. Tento jev vede ke zhoršení přesnosti kvantitativního stanovení. Existují dva typy – prvková a izotopová frakcionace. Při prvkové frakcionaci neodpovídá naměřený signál poměru prvků obsažených v původním vzorku. Při izotopové frakcionaci neodpovídá naměřený signál poměru izotopů prvku obsaženém v měřeném vzorku. K jevu frakcionace může dojít během ablace, transportu aerosolu do ICP či v samotném ICP. Míru frakcionace ovlivňuje zejména složení, skupenství a morfologie vzorku. Dalšími kritérii ovlivňujícími frakcionaci jsou parametry laseru (vedoucí k rozdílné velikosti částic aerosolu) a typ nosného plynu. Frakcionace v indukčně vázaném plazmatu je ovlivňována složením, velikostí a tvarem částic, zatížením plazmatu a rychlostí průtoků plynů. Nejčastěji sledovanými poměry bývají Pb/U. [3, 5]

2.3.5. Příprava vzorku pro LA-ICP-MS

Při laserové ablaci je homogenita a hladký povrch měřeného materiálu klíčová. Vzorky slitin kovů není nutné nijak upravovat, jelikož jsou již dostatečně jednotné, avšak např. vzorky hornin je potřeba upravit kvůli možné nejednotnosti složení ve vzorku.

Práškové materiály se pro laserovou ablaci nejčastěji lisují nebo taví do tablet s dostatečně hladkým povrchem. Pro usnadnění lisu lze využít pojiv (např. pryskyřic), které však mohou být zdrojem kontaminace. Stejně tak při tavení lze snížit teplotu tavení přidáním tavidla (např. boraxem), avšak i ty mohou být zdrojem kontaminace a kromě toho se tím vzorek ředí.

Vzorky biologického a rostlinného původu jsou pro LA-ICP-MS zmrazeny při $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fresh frozen), fixovány formaldehydem, paraformaldehydem, zalévány do želatiny či jiného média (např. buňky, biopsie apod) a následovně nařezány tenké vrstvy materiálu ($<30\text{ }\mu\text{m}$).

2.3.6. Kvantifikace v LA-ICP-MS

Metoda LA-ICP-MS může být použita pro kvantitativní stanovení obsahu kovů/izotopů ve vzorku či ke kvantitativnímu hmotnostně spektrometrickému zobrazování. Proto je pro kvantifikaci důležité zvolit vhodný postup kalibrace, který potlačí výkyvy vyvolané různou interakcí laserového svazku se vzorkem, tvorbou a transportem částic aerosolu do ICP a procesy vedoucími k ionizaci prvků v plazmatu. Pro kalibraci měření se využívají například tyto postupy:

- Kalibrace prostřednictvím certifikovaného referenčního materiálu (CRM) a s přidavkem interního standardu (IS).
- Kalibrace prostřednictvím standardů s přizpůsobenou maticí.
- Kalibrace prostřednictvím ablace vzorku a zároveň přidáváním zmlženého roztoku standardu.
- Kalibrace prostřednictvím „*dried droplet*“ standardů.

2.4. Mikrovlnný rozklad vzorku pro roztokovou ICP-MS

Pro roztokovou analýzu je nutné pevné vzorky kvantitativně převést do roztoku. Rozkladu vzorku na jednodušší anorganické složky je dosaženo pomocí tepla, kyselin či bází, katalyzátorů a času. Konvenční rozklad vzorků na mokré cestě pomocí vařičů/ohřívačů nebo nad kahanem může trvat až hodiny a výpary ze směsi představují zdravotní riziko. Příprava vzorku v uzavřených mikrovlnných systémech za pomoci oxidačních účinků koncentrovaných kyselin (např. HNO_3 , H_2SO_4 aj.) a přidávaných oxidačních činidel (H_2O_2 , HClO_4) výrazně zkracuje čas rozkladu, v mnoha případech z hodin na minuty. Využití uzavřených mikrovlnných systémů dále snižuje riziko kontaminace, zvyšuje limity kvantifikace a snižuje spotřebu rozkladných činidel. Nynější konstrukce lze aplikovat pro on-line mikrovlnný rozklad v průtokových analýzách a dosahují výtěžnosti až 100 %.

Oproti klasickým metodám se při mikrovlnném rozkladu nezahřívá nádoba, ve které je rozkladná směs umístěna, nýbrž samotná směs se vzorkem. Stěny nádoby musí být tedy tvořeny materiálem, který neabsorbuje nastavené mikrovlnné záření. [6,7]

2.5. Aplikace technik atomové spektrometrie v analýze předmětů kulturního dědictví

Při analýze předmětů kulturního dědictví lze sledovat mnoho parametrů. Pro barvení a malování samotných děl či na ně používali umělci často pigmenty na bázi hlinek. Regionální původ hlinek lze určit pomocí prvkové (izotopové) analýzy majoritních, minoritních a stopových prvků. Dále se analýza složení jednotlivých vrstev uměleckých děl využívá pro výběr vhodné metody pro restaurování a pro určení pravosti děl. Pro systematickou analýzu předmětů (děl) kulturního dědictví jsou využívány především nedestruktivní techniky (UV-VIS, Ramanova spektroskopie, XRF), mikrodestruktivní techniky (ICP-MS, LA-ICP-MS, GC/MS) a mikroskopické techniky (např. POM). Pro prvkovou a izotopovou analýzu hrají důležitou roli ICP-MS a LA-ICP-MS, jelikož lze zjistit prvkový/izotopový profil v jednotlivých vrstvách podkladů, podmaleb a pigmentů a prostorovou distribuci prvků/izotopů v nehomogenních mikrovzorcích uměleckých děl.

Tab. II: Aplikace technik atomové spektrometrie při analýze předmětů kulturního dědictví

Vzorek	Metoda	Výsledky	Reference
Malba na kameni	Stereomikroskopie, SEM-EDX, FT-IR	Pomocí stereomikroskopie byly identifikovány vrstvy omítky jako směs hlíny s nasekanou slámou a sádra. Pomocí SEM-EDX a FT-IR byla provedena prvková analýza omítky a pigmentů. Modrá barva byla identifikována jako Egyptská modř, bílý pigment a omítka jako sádra ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ či anhydrid), černá jako magnetit (Fe_3O_4), a žlutá jako pigment založený na limonitu, goethitu ($\gamma\text{-FeOOH}$) a lepidokrokitu ($\alpha\text{-FeOOH}$). FT-IR identifikoval arabskou gumu jako pojivo pigmentů.	[8]
Malba na kameni	XRF, SEM-EDS, Ramanova spektroskopie, FT-IR, XPS, TG-DTA	Bílý pigment z malby antropomorfské postavy z oblasti Nali byl identifikován jako sádra ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) s minoritními jílovými minerály ve struktuře. Bílý pigment z malby lodě z oblasti Tene Koro byl identifikován jako kalcit (CaCO_3) s minoritními minerály se sírou.	[9]
Malba na keramice	FT-IR, Ramanova spektroskopie	Červený pigment byl určen jako hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Černé pigmenty byly převážně anorganické povahy (nejvíce magnetit Fe_3O_4 , jakobsit MnFe_2O_4 , maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	[10]
Keramické figurky	SEM-EDS, XRD, EMPA, DTA	Jemná struktura byla studována pomocí SEM-EDS, chemické složení pomocí EDS a mikroanalýzy elektronovou sondou (EMPA), fáze byly určeny pomocí XRD a rozsah teplot vypalování pomocí SEM a diferenciální termické analýzy spolu s XRD.	[11]
Archeologické budovy	POM, XRD, EMPA-EDS, LA-ICP-MS, TGA	Hlavní komponenty černé krusty byly identifikovány jako sádra ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) a křemen (SiO_2), minoritní komponenty jako hematit (Fe_2O_3), halit (NaCl) a jiné hliníkové minerály. Pomocí LA-ICP-MS byly nalezeny v krustě relativně vysoké koncentrace těžkých kovů.	[12]
Hliněná socha	SEM-EDS, Raman. spek., FT-IR, Py-GC/MS	Metodami SEM-EDS a Ramanovou spektroskopie byly určeny hlavní komponenty pigmentů jako cinabarit (HgS), minium (Pb_3O_4), malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), atacamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), auripigment (As_2S_3), uhlí (C) a zlato (Au). Pojivo bylo identifikováno pomocí FT-IR a Py-GC/MS jako proteinové lepidlo.	[13]
Malba na hliněné soše	SEM-EDS, Mikro-Raman. spek., XRD, FT-IR, THM-Py-GC/MS	Pigmenty byly identifikovány pomocí Ramanovy spektroskopie a XRD jako uhlí (C) pro černou barvu, ultramarínová modř ($\text{Na}_{6-8}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) a sodalit ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) pro modrou, minium (Pb_3O_4) a cinabarit (HgS) pro červenou a atacamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) pro zelenou. Analýza pojiv byla provedena FT-IR a THM-Py-GC/MS. Výsledky poukazyvaly na tungový olej.	[14]

Pokračování Tab. II: Aplikace technik atomové spektrometrie při analýze předmětů kulturního dědictví

Malba na kameni	Mikro-Raman. spek., SEM-EDX, WD-XRF, GC/MS	Pomocí mikro-Ramanovy spektroskopie, SEM-EDX a WD-XRF byla určena bílá barva jako sádra ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), černá jako uhlí (C), červená jako minium (Pb_3O_4) s příměsí oxidů železa a mědi. Analýza modrého pigmentu indikovala přítomnost azuritu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) s příměsí oxidů železa a olova. Zelený pigment byl identifikován jako atacamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), oranžový pigment jako směs minia a oxidů železa. GC/MS určil směs olejů, tuků a pryskyřic jako pojivo.	[15]
Malba na dřevě	SEM-EDX, Raman. spek., ATR-FT-IR, GC/MS	SEM-EDX, Ramanova spektroskopie a ATR-FTIR potvrdila složení základů maleb jako směs CaCO_3 a křídly. Vrstva 2 obsahovala olovnatou bělobu ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) s příměsí azuritu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). SEM-EDX detekovala stopové množství fosforu v této vrstvě. Vrstva 3 a 4 indikovala přítomnost HgS a vrstva 5 směs oxidů olova a cínu. Zelená barva byla tvořena pigmenty na bázi mědi (měděnka). GC/MS určil směs lipidových a proteinových složek jako pojivo.	[16]
Malba na plátně	XRF, FT-IR, Raman. spek.	V této práci byl shrnut výzkum vzorků pigmentů na bázi hlinek v historických obrazech ze středověku a z baroka.	[17]
Malba na plátně	MS	Tato práce se soustředí na využití hmotnostní spektrometrie pro analýzu historických maleb a využití těchto dat pro památkovou péči.	[18]
Malba na plátně	LA-ICP-MS, XRF, EPMA	Práce se zaměřuje na optimalizaci metodologie v LA-ICP-MS pro mikrovzorky barev. Tři různá referenční místa v Evropě byla analyzována pro zjištění původu červené hlíny z obrazu z 18. století.	[19]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Chemikálie, přístroje a pomůcky

3.1.1. Chemikálie

- Standardy použité pro kalibraci ICP-MS, kyseliny pro rozklad jsou uvedeny v kapitole 8.1. *Standardy pro roztokovou ICP-MS analýzu*
- Certifikovaný referenční materiál NIST SRM 610, National Institute of Standards & Technology, USA*
- Certifikovaný referenční materiál NCS DC 60102 (GBW03101a) „Clay“, NCS Testing Technology Co., Ltd., Čína*
- Certifikovaný referenční materiál NCS DC 60105 (GBW03103) „Clay“, NCS Testing Technology Co., Ltd., Čína*

* Certifikovaná hodnota včetně nejistoty měření byla pro prvky, které nejsou obsaženy v daných certifikátech o analýze, získána z databáze GeoReM (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp) provozované Max-Planck-Institut für Chemie, Mohuč, Německo.

3.1.2. Přístroje

- Agilent 7700x ORS-ICP-MS, Agilent Technologies, Japonsko
- Analyte G2 LA systém s ArF excimerovým laserem (193 nm), Photon Machines, USA
- Přenosný XRF Vanta, Olympus, USA
- Ramanův mikroskop DXR 2, Thermo, USA
- Milestone MLS 1200 Mega mikrovlnný rozkladný systém, Milestone, Itálie
- Přístroj na přípravu deionizované vody, Milli-Q® Reference systém, Millipore, Francie
- Elektronické váhy Mettler Toledo New Classic MS, Mettler Toledo, Švýcarsko
- Hydraulický lis H-62, Trystom, Olomouc

3.1.3. Pomůcky

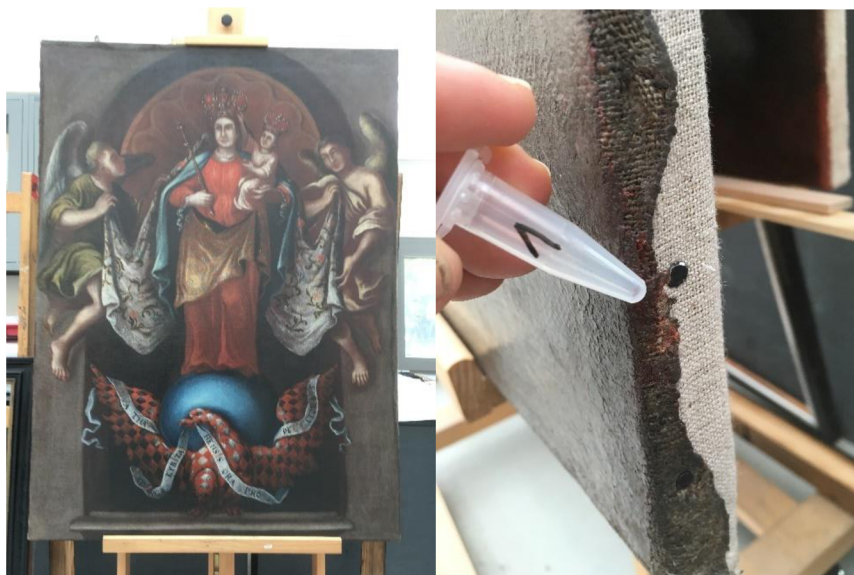
- Skleněné a plastové laboratorní nádobí
- Teflonové kelímky na rozklad s teflonovými víčky
- Automatické pipety, špičky na automatické pipety
- Sada na lisování tablet
- Achátová třecí miska
- Mikroskopická sklíčka, oboustranná lepicí páska

Veškeré skleněné i plastové nádobí použité k přípravě standardů a vzorků bylo před použitím ponecháno 24 hodin v 10 % kyselině dusičné. Následně bylo několikrát promyto deionizovanou vodou, vysušeno v sušárně a poté skladováno v uzavíratelných plastových sáčcích, a to z důvodu zabránění kontaminace z okolního prostředí.

3.2. Analyzované vzorky

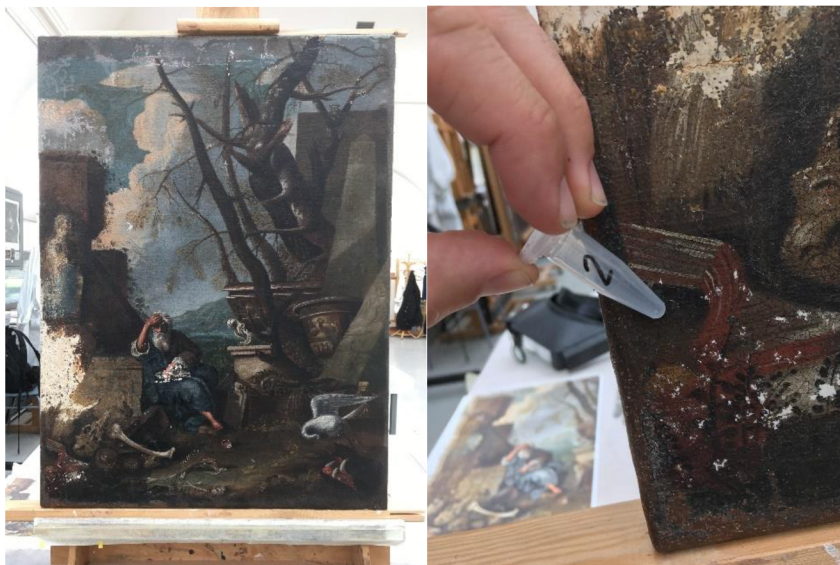
Pro multimodální analýzu bylo vybráno 10 mikrovzorků hlinek odebraných z různých historických maleb na území České republiky:

Vzorek č. 1: název – Panna Maria Křtinská, autor – neznámý, datace – 1725, rozměry – výška 135 cm, šířka 99 cm, technika – olejomalba na plátně, majitel – Arcibiskupství Olomoucké, umístění – obec Křtiny, okres Blansko



Obr. 4: Vzorek č. 1: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č. 2: název – Sv. Antonín, autor – neznámý, datace – 17./18. století, technika – olejomalba na plátně, rozměry – výška 72,5 cm, šířka 53,7 cm, majitel – Biskupství Litoměřické, umístění – Žatec



Obr. 5: Vzorek č. 2: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č.3: název – Neznámý šlechtic, autor – neznámý, datace – konec 18.století, technika – olejomalba na plátně, rozměry – výška 66 cm, šířka 45,5 cm, majitel – hrad Loket, umístění – Loket, okres Sokolov, inventární číslo – LO 8184



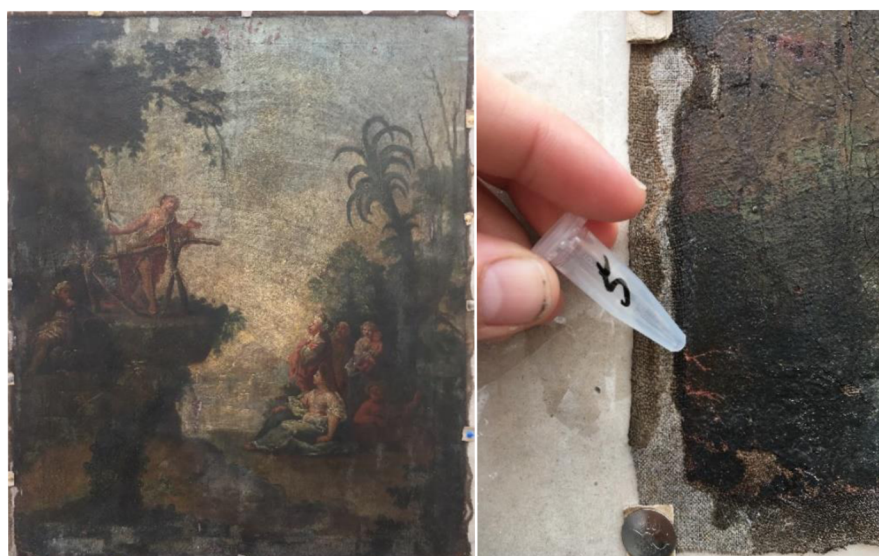
Obr. 6: Vzorek č.3: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č. 4: název – Portrét šlechtice v bílé paruce, autor – neznámý, datace – konec 18. století, rozměry – výška 54 cm, šířka 42,5 cm, technika – olejomalba na plátně, majitel – hrad Locket, umístění – hrad Locket, okres Sokolov



Obr. 7: Vzorek č. 4: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č.5: název – Kázání, autor – neznámý, datace – 18. století, rozměry – výška 63,3, šířka 79,4 cm, technika – olejomalba na plátně, majitel – Galerie Teplice



Obr. 8: Vzorek č. 5: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č. 6: název – neznámý, autor – neznámý, datace – polovina 18. století, rozměry – výška 76 cm, šířka 51 cm, technika – olejomalba na plátně, majitel – hrad Locket, umístění – hrad Locket, okres Sokolov



Obr. 9: Vzorek č. 6: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č.7: název – Panna Maria Sedmibolestná, autor – neznámý, datace – druhá polovina 18. století, technika – olejomalba na plátně, rozměry – výška 138 cm, šířka 105 cm, majitel – Jan Kocman, místo původu – Obřany u Brna, okres Brno-město, dílo není registrováno v seznamu památek NPÚ, a nejedná se o památku



Obr. 10: Vzorek č.7: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č.8: název – neznámý (Kalvárie), autor – neznámý, datace – druhá polovina 18. století, technika – olejomalba na plátně, rozměry – výška 97,5 cm, šířka 68,5 cm, majitel – soukromý, dílo není památkou zapsanou v ÚSKP ani není součástí památkově chráněného objektu



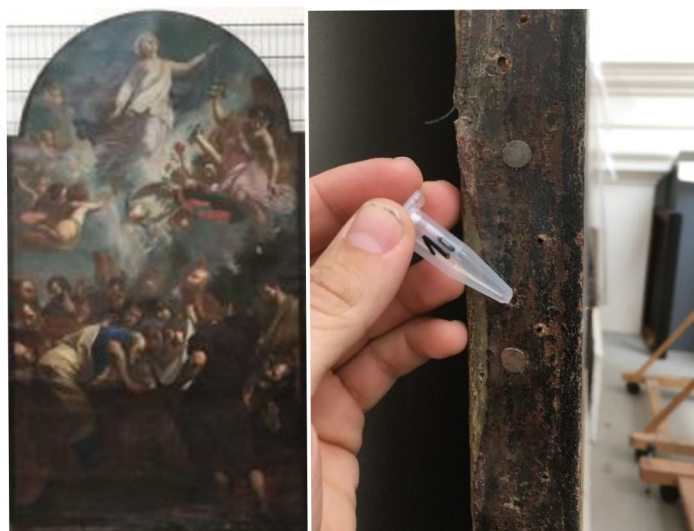
Obr. 11: Vzorek č.8: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

Vzorek č.9: název – Dostaveníčko v přírodě, autor – neznámý, datace – druhá polovina 18. století, technika – olejomalba na plátně, rozměry – výška 91 cm, šířka 70,5 cm, majitel – hrad Loket, umístění – Loket, okres Sokolov, inventární číslo – LO 7598



Obr. 12: Vzorek č.9: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

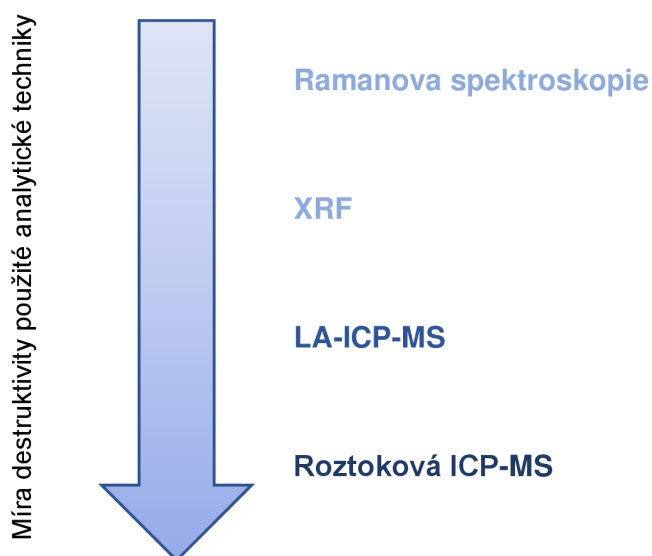
Vzorek č.10: název – Nanebevzetí P. Marie, autor – Karel Škréta, datace – polovina 17. století, technika – olejomalba na plátně, rozměry – výška 320 cm, šířka 185 cm, umístění – Římskokatolická farnost Plasy, kostel Nanebevzetí Panny Marie, okres Plzeň-sever



Obr. 13: Vzorek č.10: Obraz (vlevo) a místo odběru vzorku (vpravo)

3.3. Multimodální chemická analýza vzorků kulturního dědictví

Postup pro multimodální chemickou analýzu odebraných vzorků byl převzat z diplomové práce Bc. M. Ručky [3]. Multimodální postup zahrnuje využití následujícího pořadí analytických technik (obr. 14): i) Ramanovu spektroskopii, ii) XRF, iii) LA-ICP-MS a iv) roztokovou ICP-MS využívající mikrovlnný rozklad vzorků. Detailní popis optimalizovaných parametrů pro Ramanovu spektroskopii, XRF je uveden v diplomové práci Bc. M. Ručky. Optimalizované parametry pro LA-ICP-MS a roztokovou ICP-MS metody jsou shrnuty v tabulce III.



Obr. 14 Schéma multimodálního přístupu k analýze reálných vzorků

Tab. III: Parametry nastavení LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS

Parametry	LA-ICP-MS		Roztoková ICP-MS	
	A („No gas“)	B („He“)	A, B	C
Hustota zářivé energie laseru (J.cm ⁻²)	3,71	3,71	-	
Frekvence (Hz)	20	20	-	
Ablační mód	liniový sken	liniový sken	-	
Průměr laserového paprsku (μm)	150	150	-	
Rychlost pohybu vzorku (μm.s ⁻¹)	30	30	-	
Vzdálenost mezi liniemi (μm)	170	170	-	
Nosný plyn He (l.min ⁻¹)	0,65	0,65	-	
Příkon RF generátoru (W)	1 200	1 200	1 550	1 550
Vnější plazmový plyn (l.min ⁻¹)	15,0	15,0	15,0	15,0
Střední plazmový plyn (l.min ⁻¹)	0,9	0,9	0,9	0,9
Pomocný plazmový plyn (l.min ⁻¹)	0,75	0,75	1,05	1,03
Integrační čas prvků (s)	0,05 (Mg, Al, Si, K) 0,1 (Nb, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd Pb, Th, U)	0,05 (Al, Si, Ca, Ti V) 0,1 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Zr)	0,1	0,1
Měřené izotopy*	²⁴ Mg, ²⁷ Al, ²⁸ Si, ³⁹ K, ⁹³ Nb, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴⁶ Nd, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U	²⁷ Al, ²⁸ Si, ⁴³ Ca, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁹ Ga, ⁷² Ge, ⁷⁵ As, ⁸⁸ Sr, ⁹⁰ Zr	²⁴ Mg, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁹ Ga, ⁷² Ge, ⁷⁵ As, ⁸⁸ Sr, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ⁹⁵ Mo, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸² W, ¹⁹⁷ Au, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U	²⁷ Al, ³⁹ K, ⁴³ Ca, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ¹³⁷ Ba
Interní standardy		-	⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹¹⁵ In, ¹⁵⁹ Tb, ²⁰⁹ Bi	⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹¹⁵ In, ¹⁵⁹ Tb
Průtok He kolizně/reakční celou (l.min ⁻¹)	0,0	2,0	5,0	4,3

*Všechny LA-ICP-MS výsledky byly korigovány na Si (interní standard).

3.4. Příprava vzorků pro rentgenovou fluorescenci a Ramanovu spektroskopii

Reálné vzorky byly měřeny bez přípravy.

Vzorky byly pro XRF položeny na měřicí okénko přenosného XRF přístroje. Vzorky byly pro Ramanovu spektroskopii položeny na mikroskopické sklíčko, které bylo vloženo do Ramanova mikroskopu.

3.5. Příprava vzorků pro LA-ICP-MS metodu

Vzorek každého CRM bylo naváženo přesně asi 100 mg a homogenizováno v achátové třecí misce s tloučkem. Z homogenizovaného materiálu byly poté vylisovány tablety o průměru 13 mm a výšce 2 mm při tlaku 70 kN po dobu 5 minut. Připravené CRM vzorky byly nalepeny na sklíčko pomocí oboustranné lepicí pásky a analyzovány metodou LA-ICP-MS. Mikrovzorky č. 3, 7, 8, 9 a 10 byly pouze nalepeny na sklíčko pomocí oboustranné lepicí pásky a analyzovány metodou LA-ICP-MS.

3.6. Příprava vzorků pro roztokovou ICP-MS metodu

Mikrovzorky byly převedeny do teflonových nádobek a zváženy. Vzorky č. 2, 3 a 5 nebylo možné zvážit, proto byla pro semikvantifikaci přiřazena hodnota 0,1 mg, jakožto nejmenší vážitelná hodnota použitých analytických vah. K vzorkům bylo přidáno 3 ml 67% kyseliny dusičné, 1 ml 30% peroxidu vodíku a 125 µl 48% kyseliny fluorovodíkové. Teflonové nádobky byly uzavřeny teflonovými víčky a vloženy do mikrovlnného rozkladného systému Milestone MLS 1200 Mega. Pro mikrovlnný rozklad byl použit optimalizovaný program (tab. IV).

Po mineralizaci a vychladnutí teflonových nádobek na laboratorní teplotu byly roztoky kvantitativně převedeny do 25ml odměrných baněk a po rysku doplněny deionizovanou vodou. Slepý vzorek byl připraven totožnou směsicí kyselin bez přidaného vzorku.

Po převedení vzorků byly teflonové nádobky promyty deionizovanou vodou a bylo do nich napipetováno 3 ml 67% kyseliny dusičné. Kompletní proces mineralizace (čistící krok) byl proveden dvakrát.

Tab. IV: Program pro mineralizaci (vlevo) a čistící krok (vpravo)

Krok	Doba trvání (min)	Výkon (W)	Krok	Doba trvání (min)	Výkon (W)
1	2	250	1	10	600
2	2	0	Ventilace	5	
3	5	400			
4	2	0			
5	2	500			
6	2	0			
7	6	600			
Ventilace	5				

3.7. Příprava kalibračních roztoků, interního standardu a QC pro ORS-ICP-MS

Pro přípravu kalibračních standardů byly použity jednoprvkové CRM „vodné kalibrační roztoky“ ASTASOL® (Sb, As, Ba, Ce, K, Gd, Ga, Ge, Al, Mg, Cr, Cd, Co, La, Mn, Cu, Mo, Nd, Ni, Nb, Pb, Sr, Ta, Th, U, V, Ca, W, Zn, Zr a Fe) a jednoprvkové CRM Certipur® (Hg a Au) o koncentrací 1,000 g.l⁻¹. Dále byly pro přípravu použity 25ml skleněné odměrné baňky, pipetovací špičky a plastové kelímky předem připravené pro stopovou analýzu prvků. V jednom zředovacím kroku byly roztoky ředěny maximálně stokrát a všechny roztoky byly okyseleny 3 ml 67% kyseliny dusičné. Kalibrace se skládala z 9 kalibračních roztoků o dvou kalibračních rozsazích (koncentrace viz tab. V).

Roztok interního standardu (Sc, Y, In, Tb, Bi) o koncentraci 100 µg.l⁻¹ byl připraven stonásobným zředěním zásobního roztoku pro ICP-MS (INT MIX 1) o koncentraci 10 mg.l⁻¹.

Pro zajištění kontroly kvality měření byl použit pětkrát zředěný CRM jezerní vody TMDA-64.3 (certifikované koncentrace v rozmezí 50,5 µg.l⁻¹ pro Ga a 628 µg.l⁻¹ pro Sr), který sloužil jakožto QC vzorků opakovaně měřen v průběhu ICP-MS analýzy.

Tab. V: Koncentrace kalibračních roztoků pro ORS-ICP-MS

Kalibrační roztok	Metoda		
	A (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Nd, Gd, Ta, W, Au, Hg, Pb, Th, U) ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	B (Mg, Ti, V, Ga, As, Sr, Zr) ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	C (Al, K, Ca, Fe, Co, Ba) ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
1	0	0	0
2	0,5	5	5
3	1	10	10
4	5	50	50
5	10	100	100
6	50	500	500
7	100	1 000	1 000
8	500	5 000	5 000
9	1 000	10 000	10 000

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

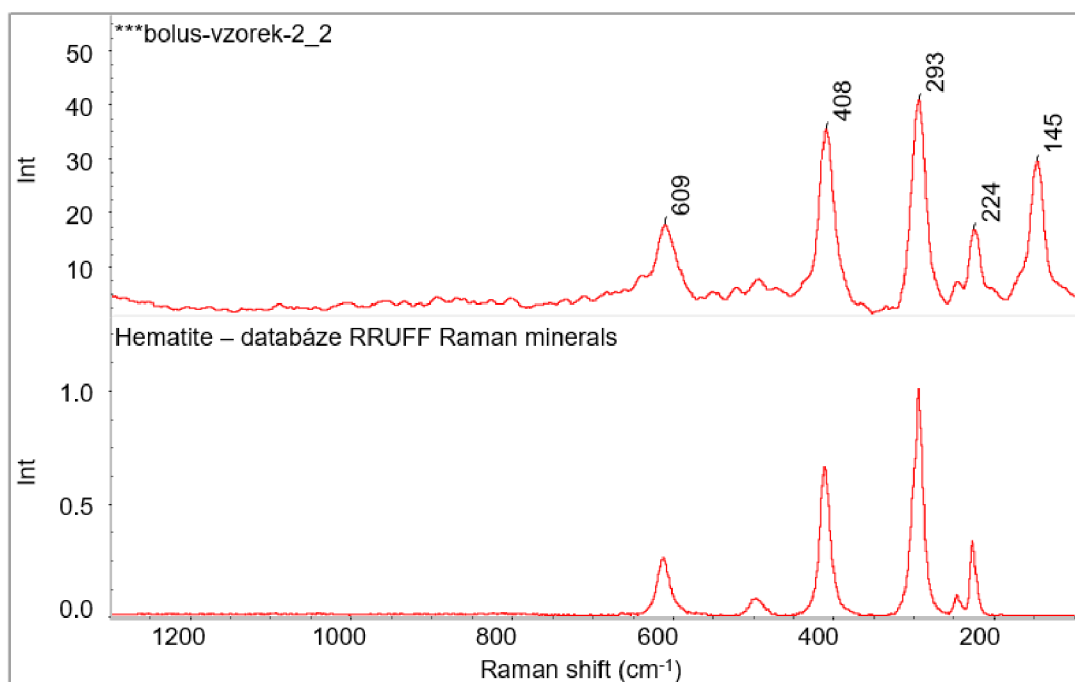
4.1. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla využita pro zjištění majoritních minerálních komponent hlinek (určení typu hlinky). Pro vyhodnocení byla použita oblast od 1 800 do 100 cm^{-1} .

Červené hlinky obsahují především oxidy železa (nejčastěji ve formě hematitu, charakteristické signály na 1 315, 610, 409, 295, 245 a 225 cm^{-1}) a křemíku (nejčastěji ve formě křemene). Identifikaci jednotlivých charakteristických pásů pro struktury oxidů lze provést pomocí literatury. Výsledky měření Ramanovy spektroskopie jsou shrnuty v tabulce VI a obr. 15.

Tab. VI: Výsledky měření Ramanovy spektroskopie

Vzorek	Nalezené signály (cm^{-1})	Nalezená shoda
1	1 583, 1 320, 611, 462, 411, 294, 248, 220	hematit, křemen
2	2 875, 2 474, 1 600, 1 334, 609, 462, 408, 293, 223, 145	hematit
3	2 875, 1 582, 1 313, 610, 408, 296, 143	hematit
4	1 601, 1 323, 610, 462, 410, 293, 248, 219	hematit, křemen
5	2 875, 2 478, 1 597, 1 444, 1 348, 607, 411, 296, 141	hematit
6	610, 408, 359, 295, 245	hematit
7	3 286, 3 241, 1 689, 1 608, 1 310, 1 226, 291	-
8	1 600, 1 347, 548, 389, 313, 221, 150, 121	-
9	2 875, 2 155, 1 591, 1 350, 534, 253	-
10	2 882, 2 875, 2 850, 1 441, 1 296, 1 131, 1 064, 612, 410, 299, 141	hematit

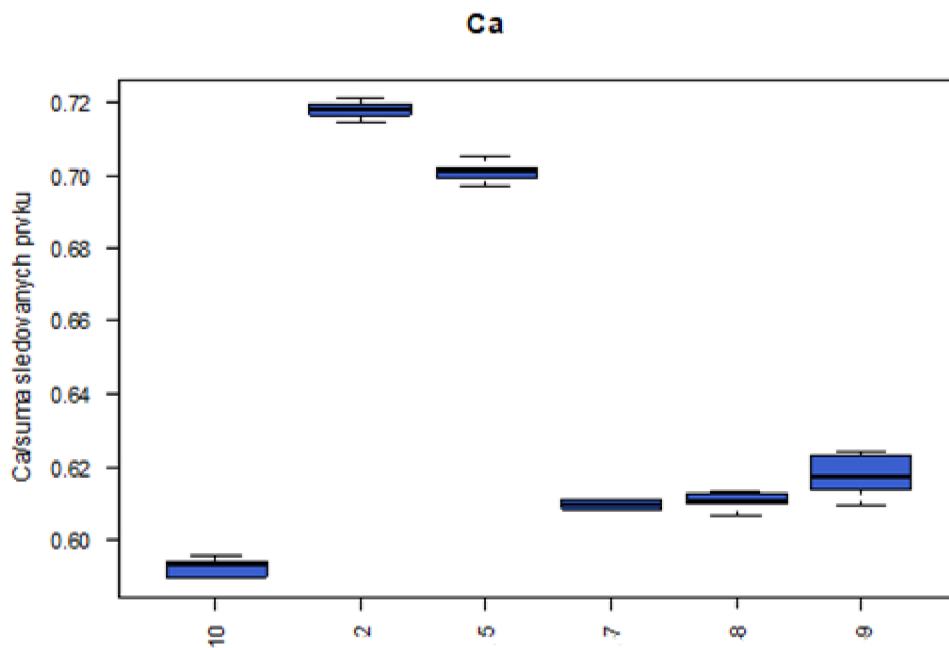


Obr. 15: Porovnání Ramanova spektra vzorku č.2 s Ramanovým spektrem hematitu z databáze přístroje

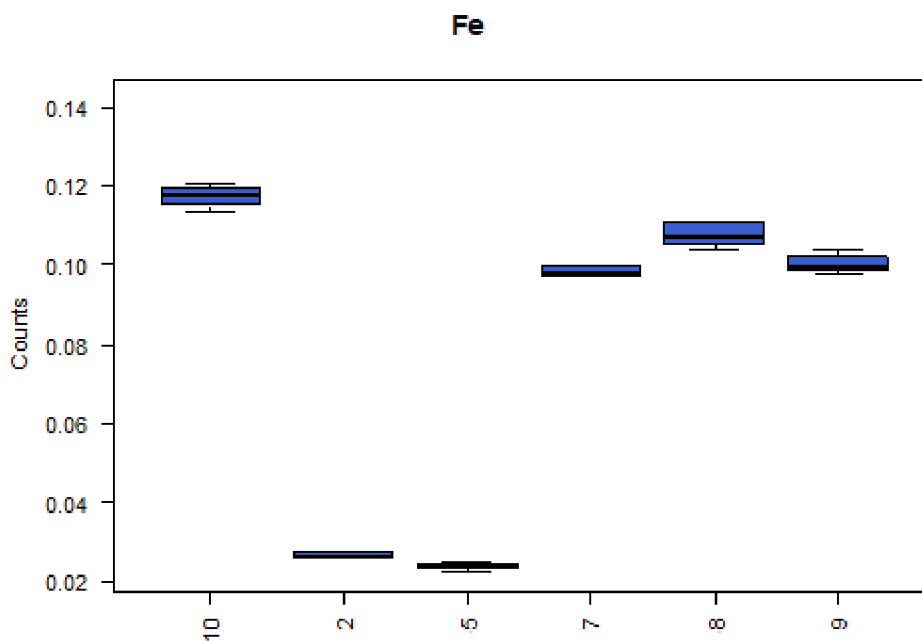
Ze získaných výsledků vyplývá, že ve většině vzorků byly nalezeny charakteristické signály pro železo ve formě hematitu (Fe_2O_3). Většina vzorků byla určena jako červené hlínky pomocí Ramanovy spektroskopie. U vzorků č. 7, 8 a 9 nebylo možné identifikovat žádné charakteristické pásy kvůli vysoké fluorescenci a ani provedené korekce nevedly k získání Ramanova spektra.

4.2. Rentgenová fluorescence

Rentgenová fluorescence byla využita pro srovnání koncentrací majoritních prvků (Al, Si, K, Ca, Mg, Fe, Pb) v reálných vzorcích. Vzorek č. 3 nebyl dostatečně velký, a proto nebo možné provést analýzu pomocí XRF, respektive získat reprezentativní XRF spektrum. Příklad porovnání zastoupení prvků ve vzorcích pomocí XRF je vyobrazeno v obr. 16 a 17.



Obr. 16: Porovnání zastoupení vápníku ve vzorcích č. 2, 5, 7, 8, 9 a 10 v závislosti na sumě countů vybraných prvků



Obr. 17: Porovnání zastoupení železa ve vzorcích č. 2, 5, 7, 8, 9 a 10

Pomocí XRF byly zjištěny majoritní komponenty vzorků (Al, Si, K, Ca, Mg, Fe, Pb). Vzorky č. 1, 4 a 6 obsahovaly podobnou vyšší koncentraci olova, což bylo potvrzeno pomocí LA-ICP-MS. Vzorky č. 7 a 10 vykazovaly velmi nízkou koncentraci olova při porovnání k vzorkům č. 1, 4 a 6 (též potvrzeno pomocí LA-ICP-MS). Bohužel z mikrovzorku č. 3 nebylo možné získat XRF spektrum. Výsledky XRF analýz byly dále využity pro porovnávání vzorků mezi sebou a pro výběr vhodného prvku pro normalizaci signálů v případě LA-ICP-MS metody Bc. M. Ručky [3].

4.3. LA-ICP-MS

Jako certifikovaný referenční materiál pro kvantifikaci získaných dat z analýz LA-ICP-MS byl použit „NCS FC 60105“ („GBW03103“) dle shody matrice s hlinkou Arménského typu [3]. Metoda LA-ICP-MS byla použita pro srovnání koncentrací prvků v reálných vzorcích metodou Bc. M. Ručky [3]. Mikrovzorky 2 a 5 nebyly dostatečně velké pro LA-ICP-MS analýzu, a tudíž nebyly měřeny. Mikrovzorky 1, 4 a 6 byly měřeny Bc. M. Ručkou [3].

Tab. VII: Koncentrace prvků v reálných vzorcích získané pomocí LA-ICP-MS metody

Prvek	Vzorek č.1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.3 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 7 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 8 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 9 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 10 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	8 851	25 220	7 465	10 537	13 282	9 436	18 631	3 208
Al	129 890	89 206	140 438	102 631	56 638	93 248	96 556	188 456
K	32 426	299 238	31 221	52 829	75 284	84 634	70 636	25 619
Ca	30 116	212 762	59 849	99 182	102 036	75 456	204 528	13 846
Ti	9 981	348	10 489	8 533	164	248	275	1 282
V	126	89,8	106	100	66,6	140	85,6	131
Cr	174	149	151	137	134	423	395	104
Mn	525	2824	217	1 199	481	712	1 285	385
Fe	103 892	54 974	81 602	109 108	33 184	108 480	73 570	57 699
Co	ND	18,1	12,0	27,7	16,4	7,3	270	25,0
Ni	40,4	121	33,8	110	80,1	175	108	38,2
Cu	310	2 337	117	1 368	69,1	793	287	104
Zn	204	1 153	216	2 528	143	266	286	63,1
Ga	48,6	ND	44,6	1 535	ND	ND	ND	ND
Ge	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
As	ND	483	433	683	47,5	69,3	191	18,2
Sr	331	2 960	217	1 486	770	543	1093	743
Zr	408	331	429	795	83,6	214	329	1 008
Nb	29,5	17,5	39,6	28,1	10,1	45,0	21,9	70,9
Cd	ND	64,3	ND	18,7	3,2	6,4	12,4	2,0
Sb	66,6	17,9	1 000	209	31,7	187	147	6,1
Ba	765	7 372	884	23 073	476	669	24 472	1 230
La	84,6	32,0	108	68,9	46,3	32,6	54,6	98,9
Ce	110	71,6	154	106	81,6	44,5	94	181
Nd	61,3	34,9	101	65,3	30,0	14,7	42,2	80,8
Pb	98 979	47 962	104 097	180 483	34 768	213 038	147 888	20 122

Pokračování tab. VII: Koncentrace prvků reálných vzorcích získané pomocí LA-ICP-MS metody

Prvek	Vzorek č.1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.3 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 7 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 8 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 9 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 10 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Th	30,5	8,2	35,8	18,8	13,4	22,5	18,6	22,7
U	4,4	3,0	4,4	20,3	3,4	4,6	48,3	3,7

ND – nedetekováno

Metodou LA-ICP-MS byla potvrzena přítomnost různých vrstev ve vzorcích, které se od sebe lišily koncentrací prvků. Homogenizace vzorků č. 1, 3, 4, 6, 7, 8, 9 a 10 byla nemožná kvůli malým rozměrům vzorků (vysoká pravděpodobnost ztráty velké části vzorku při homogenizaci v achátové třecí misce). Ve všech vzorcích byly naměřeny relativně vysoké koncentrace hliníku, draslíku, vápníku a železa ve svrchních vrstvách vzorků. Ve vzorcích č. 1, 4, 6, 8 a 9 byla zjištěna velmi vysoká koncentrace olova a vyšší koncentrace antimonu oproti ostatním vzorkům. Tato shoda byla částečně potvrzena i roztokovou ICP-MS a pomocí XRF, zejména pro vzorky č. 1, 4 a 6. U vzorků č. 4 a 9 byl detekován zvýšený obsah uranu. Ve vzorcích 3, 7, 8, 9 a 10 nebyly detekovány prvky galium a germanium, jelikož použitý CRM tyto prvky neobsahoval. Ve vzorcích č. 1, 4 a 6 nebylo též nebylo detekováno germanium. Dále nebyly detekovány ve vzorku č. 1 kobalt, arsen a kadmium a ve vzorku č. 4 kadmium.

4.4. Roztoková ICP-MS

Metoda roztokové ICP-MS byla využita pro zjištění celkové koncentrace prvků ve všech reálných vzorcích. Naměřené koncentrace prvků v reálných vzorcích jsou uvedeny v tabulce VIII. Výsledky mikrovzorků 1, 4 a 6 byly převzaty od Bc. M. Ručky [3].

Tab. VIII: Koncentrace prvků v reálných vzorcích získané pomocí roztokové ICP-MS metody

Prvek	Vzorek č.1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.2 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.3 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.5 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 7 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 8 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 9 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 10 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	2 311	126	51,1	2 662	163	1 815	354	135	579	36,5
Al	56 112	24 196	19 590	73 893	24 819	111 087	5 308	9 478	1 883	1 647
K	13 097	9 039	7 477	21 162	7 417	32 263	2 267	3 594	688	503
Ca	1 190	607	187	2 758	893	1 561	459	582	371	150
Ti	3 310	895	164	3 656	1 144	3 569	285	684	85,1	237
V	81,5	0,5	< LOD	83,5	< LOD	76,6	2,2	1,5	0,7	0,7
Cr	78,3	3,8	2,6	84,3	3,8	84,7	2,6	3,5	1,3	0,9
Mn	267	6,7	4,5	109	4,8	120	8,4	5,1	6,3	2,6
Fe	43 198	761	397	41 774	507	41 694	979	1 604	599	489
Co	8,4	< LOD	< LOD	22,8	< LOD	26,2	0,9	< LOD	1,5	< LOD
Ni	31,1	2,3	1,5	29,0	2,2	46,6	1,4	1,0	0,7	0,4
Cu	266	3,0	1,8	103	17,6	642	2,1	7,0	2,1	1,7
Zn	242	41,7	112	608	240	2 150	21,1	100	16,9	8,7
Ga	65,7	13,9	10,3	73,9	28,6	1 399	3,8	4,6	7,3	1,1
Ge	4,1	1,4	0,8	5,3	1,2	8,2	0,2	0,4	0,1	0,1
As	195	34,7	5,9	397	4,0	620	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Sr	64,3	15,1	7,4	70,9	12,8	183	10,0	5,8	4,3	2,2
Zr	367	876	680	729	911	2 095	151	303	52,4	44,3
Nb	14,7	9,0	4,5	15,0	8,4	15,1	1,9	0,2	0,7	1,3
Mo	<LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cd	0,3	0,9	0,6	1,2	1,1	1,4	0,2	0,2	< LOQ	< LOQ
Sb	42,2	1,9	0,9	845	28,0	336	0,7	0,2	5,2	< LOQ

Pokračování tab. VIII: Koncentrace prvků v reálných vzorcích získané pomocí roztokové ICP-MS metody

Prvek	Vzorek č.1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.2 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.3 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.5 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č.6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 7 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 8 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 9 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vzorek č. 10 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Ba	229	80,7	60,8	241	166	5 574	21,3	29,1	43,3	6,7
La	23,9	2,6	2,0	27,7	2,5	26,4	1,1	1,1	0,4	0,4
Ce	45,8	5,5	4,1	67,5	5,3	96,9	2,2	2,2	0,7	0,8
Nd	18,0	2,4	1,8	23,4	2,4	19,2	1,1	1,0	0,4	0,4
Gd	2,7	0,4	0,3	3,5	0,5	2,9	0,2	0,2	0,1	< LOQ
Ta	1 805	8,4	4,2	6,4	3,2	7,2	0,6	0,8	0,2	0,2
W	88,6	62,9	43,0	15,7	33,0	33,2	4,8	5,1	2,2	1,3
Au	40,1	1,3	6,6	9,7	6,5	< LOD	0,6	< LOD	0,4	0,1
Hg	297	1,2	< LOD	1 352	< LOD	87,5	< LOD	< LOD	60,4	0,1
Pb	41 733	99,2	5,5	57 011	1 320	41 958	528	2 403	1 201	162
Th	7,9	< LOQ	0,5	8,8	0,7	8,9	0,3	0,4	0,1	0,1
U	1,4	< LOD	< LOD	1,7	< LOD	2,3	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD

< LOD – pod limitem detekce, < LOQ – pod limitem kvantifikace

Oproti LA-ICP-MS a XRF byly mineralizovány a změřeny všechny vzorky, avšak některé vzorky nebylo možné zvážit, a tudíž poskytuje roztoková ICP-MS analýza pouze semikvantitativní charakter výsledků pro tyto vzorky (2, 3, 5). Roztokovou ICP-MS metodou byly zjištěny celkové koncentrace prvků ve všech vzorcích. Naměřené koncentrace prvků u vzorků č. 3 a 5 byly podobné, jak u minoritních prvků, tak u majoritních (např. hliník, draslík, mangan, lanthan, zlato a thalium) a shodovaly se v prvcích, které byly pod mezí detekce (vanad, kobalt, rtuť, uran), ale lišily se obsahem olova. Ani u jednoho vzorku nebyl stanoven molybden (byl pod mezí detekce). Vzorky č. 1, 4 a 6 obsahovaly podobně vysoké koncentrace olova a jiných prvků, např. železa a antimonu.

Výsledky zjištěné roztokovou ICP-MS přinesly informaci o celkovém obsahu prvků ve vzorku.

Při porovnání výsledků ICP-MS s LA-ICP-MS jsou koncentrace jednotlivých prvků ve vzorcích odlišné, kvůli unikátnímu charakteru (vrstevnaté struktuře) odebraných mikrovzorků vedoucích k nehomogenitě vzorku jako takového. Metodou LA-ICP-MS byly zjištěny zvýšené koncentrace některých prvků (hliník, draslík, vápník, železo a u některých i olovo a antimon), což může indikovat příměsi pigmentů na bázi těchto prvků v horních vrstvách vzorků.

4.5. Multimodální přístup analýzy reálných vzorků

Použitý multimodální přístup využívající komplementárních dat z Ramanovy spektroskopie, XRF, LA-ICP-MS, ICP-MS poskytl komplexní popis mikrovzorků. Detailní přehled o použitých technikách pro jednotlivé vzorky je uveden v tabulce IX.

Tab. IX: Techniky použité pro analýzu reálných mikrovzorků

Vzorek	Ramanova spektroskopie	XRF	LA-ICP-MS	Roztoková ICP-MS
1	✓	✓	✓	✓
2	✓	✓	✗	✓
3	✓	✗	✓	✓
4	✓	✓	✓	✓
5	✓	✓	✗	✓
6	✓	✓	✓	✓
7	✓	✓	✓	✓
8	✓	✓	✓	✓
9	✓	✓	✓	✓
10	✓	✓	✓	✓

✓ - technika byla použita pro popis vzorku, ✗ - technika nebyla použita pro popis vzorku

Z výsledku komplexního porovnání aplikovatelnosti jednotlivých technik pro analýzu mikrovzorků vyplývá, že vhodnou kombinací technik pro získání geologického původu/charakteru a „prvkového profilu“ je použití Ramanovy spektroskopie, LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS. XRF není až tak využitelné pro analýzu mikrovzorků, protože část sledovaných prvků nebylo touto metodou možné změřit. Pomocí XRF byl u vzorků stanoveny majoritní komponenty, avšak obsah minoritních a stopových prvků, které dále napomáhají k charakterizaci mikrovzorků, byly pod mezí detekce XRF přístroje (koncentrační úroveň desítky-stovky $\mu\text{g/g}$). Ramanova spektroskopie byla cennou pomůckou při identifikaci typů minerálů, které hlinky tvořily. Metodami LA-ICP-MS a ICP-MS byly stanoveny koncentrace vybraných prvků jednak ve vrstevnatých strukturách tak i celková (průměrná koncentrace) v mikrovzorcích. Pro zvýšení úspěšnosti kvantifikace vzorků pomocí LA-ICP-MS a zejména ICP-MS by bylo vhodné využití mikrovah či homogenizace vzorků s definovaným množstvím pojiva, majícího velmi nízké prvkové pozadí s následnou přípravou tablet pro LA-ICP-MS a ICP-MS analýzu.

5. ZÁVĚR

Za účelem komplexní analýzy 10 reálných mikrovzorků červených hlinek, odebraných z různých historických maleb ze 17. a 18. století, byly využity metody Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescence, LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS. Pomocí přítomných charakteristických pásů Ramanovy spektroskopie byl u většiny vzorků potvrzen výskyt železa ve formě hematitu. U vzorků č. 7, 8 a 9 nebylo možné identifikovat žádné charakteristické pásy kvůli vysoké fluorescenci. Měření pomocí XRF bylo možné porovnat obsahy vybraných prvků ve vzorcích, kromě vzorku č. 3 (kvůli nedostatečné velikosti), mezi sebou. Dále byly pomocí LA-ICP-MS analýzy zjištěny koncentrace prvků a rovněž porovnány. Všechny vzorky měřené pomocí LA-ICP-MS obsahovaly přibližně stejnou koncentraci vápníku, železa a olova ve svrchní vrstvě vzorku. Metodou LA-ICP-MS nebyly měřeny vzorky č. 2 a 5 kvůli nedostatečné velikosti vzorků. Při porovnání koncentrací prvků naměřených metodami LA-ICP-MS a roztokovou ICP-MS byla potvrzena přítomnost různých vrstev s odlišnými obsahy sledovaných prvků. Roztokovou ICP-MS analýzou byly zjištěny koncentrace sledovaných prvků u všech 10 vzorků. Vzorky č. 2, 3 a 5 nebylo možné zvážit, tudíž jsou výsledky roztokové ICP-MS analýzy semikvantitativního charakteru. Vzorky č. 1, 4 a 6 obsahovaly přibližně stejný obsah titanu, železa a olova a měly zvýšený obsah antimonu. Vzorky č. 3 a 5 obsahovaly přibližně stejnou koncentraci hliníku, draslíku, manganu, lanthanu, zlata a thalia, a shodovaly se v prvcích, které byly pod mezí detekce (vanad, kobalt, rtuť, uran).

Shody a rozdíly v koncentracích sledovaných prvků mohou dále napovídat o původu hlinek použitých pro výrobu pigmentů. Pro komplexní analýzu mikrovzorků je výhodné použít multimodální přístup, zejména využití Ramanovy spektroskopie, LA-ICP-MS a roztokové ICP-MS. V budoucnosti by bylo možné dosáhnout lepší přesnosti roztokových ICP-MS analýz mikrovzorků použitím analytických vah vyvinutých pro přesné měření vzorků v řádu μg . Rovněž by bylo vhodné nastavit užší spolupráci s restaurátory a kurátory sbírek při určování místa odběru a velikosti vzorku.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ATR-FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a totálním odrazem (<i>Attenuated total reflection Fourier transformation infrared spectroscopy</i>)
CCD	Zařízení s vázanými náboji (<i>Charged-coupled device</i>)
CRM	Certifikovaný referenční materiál (<i>Certified reference material</i>)
DCP	Stejnoseměrně vázané plazma (<i>Direct current plasma</i>)
EMPA	Mikroanalyzátor elektronovou sondou (<i>Electron probe micro analyser</i>)
EMPA-EDS	Mikroanalyzátor elektronovou sondou s energiově disperzní spektroskopií (<i>Electron probe micro analyser coupled with energy dispersive X-ray spectrometry</i>)
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
GC	Plynová chromatografie (<i>Gas chromatography</i>)
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (<i>Gas chromatography mass spectrometry</i>)
HD	Vysoké rozlišení (<i>High definition</i>)
HI-RES ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem s vysokým rozlišením (<i>High resolution inductively coupled plasma mass spectrometer</i>)
HPLC	Vysoce účinná kapalinová chromatografie (<i>High performance liquid chromatography</i>)
ICP	Indukčně vázané plazma (<i>Inductively coupled plasma</i>)
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IS	Interní standard (<i>Internal standard</i>)
LA	Laserová ablace (<i>Laser ablation</i>)
LA-ICP-MS	Laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (<i>Laser ablation inductively coupled mass spectrometry</i>)
LOD	Mez detekce (<i>Limit of detection</i>)
LOQ	Mez stanovitelnosti (<i>Limit of quantification</i>)
MIP	Mikrovlnně indukované plazma (<i>Microwave induced plasma</i>)

MS	Hmotnostní spektrometrie (<i>Mass spektrometry</i>)
Nd:YAG	Yttrium-aluminiový granát dopovaný neodymem (<i>Neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i>)
POM	Polarizovaná optická mikroskopie (<i>Polarised optical microscopy</i>)
Py-GC/MS	Pyrolyzní plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (<i>Pyrolysis gas chromatography mass spektrometry</i>)
R	Korelační koeficient (<i>Correlation coefficient</i>)
SEM-EDS, SEM-EDX	Skenovací elektronová mikroskopie s rentgenovou energiově disperzní spektroskopii (<i>Scanning electron microscopy/ energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
THM-Py-GC/MS	Tepelně asistovaná hydrolyza a metylace s pyrolyzní plynovou chromatografií s hmotnostní spektrometrií (<i>Thermally assisted hydrolysis and methylation pyrolysis gas chromatography mass spektrometry</i>)
TGA	Termogravimetrická analýza (<i>Thermo-gravimetric analysis</i>)
TG-DTA	Termogravimetrická diferenciální termická analýza (<i>Thermogravimetry differential thermal analysis</i>)
WD-XRF	Rentgenová fluorescence s disperzí vlnových délek (<i>Wavelength-dispersive X-ray fluorescence</i>)
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRF	Rentgenová fluorescence (<i>X-Ray fluorescence</i>)

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, third ed., CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [2] S.M. Nelms, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2005.
- [3] M. Ručka, *LA-ICP-MS v analýze uměleckých děl*, diplomová práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2020.
- [4] K. Lemr, L. Vznik iontů v hmotnostní spektrometrii: ionizace a fragmentace. *Chemické listy*. 114, 2 (2020), 96-100.
- [5] M. Jarošová, P. Sulovský, D. Milde, Současný stav a perspektivy spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, *Chem. Listy*, 110 (2016) 769-778.
- [6] M. Burguera, J. L Burguera. Microwave-assisted sample decomposition in flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, 366(1–3) (1998), 63–80.
- [7] T. Pluháček. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v metabolomice a forenzní analýze. *Disertační práce*, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Olomouc, 2017
- [8] A. Sakr, N.A. Tawab, A. Mahmoud, M. F. Ghaly, H. G. M. Edwards, Y. H. Elbashar. New insights on plasters, pigments and binder in mural paintings of the Setka tomb (QH 110), Elephantine, Aswan, Upper Egypt. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 263 (2021), 120153.
- [9] M.M. Ilmi, E. Maryanti, N. Nurdini, P. Setiawan, G.T.M. Kadja, Ismunandar. A multianalytical investigation of the physicochemical properties of white rock art pigments at the Nali and Tene Koro sites, Lembata, East Nusa Tenggara, Indonesia. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 41 (2022), 103326.
- [10] J. Lynch, V. Lynch, J.A. Güida, M.E. Chacón Villalba. Pigment identification of prehispanic ceramics during Inka occupation (Catamarca, Argentina) using non-invasive spectroscopy (Infrared-Raman). *Vibrational Spectroscopy*, 118 (2022), 103327.
- [11] P.B. Vandiver. Upper Paleolithic ceramic figurines and similarities to some late Pleistocene pigment and pottery materials and technologies of Eurasia. *Quaternary International*, 608–609 (2022), 8–32.
- [12] N. Rovella, N. Aly, V. Comite, L. Randazzo, P. Fermo, D. Barca, M. Alvarez de Buergo, M., M.F. la Russa. The environmental impact of air pollution on the built heritage of historic Cairo (Egypt). *Science of The Total Environment*, 764 (2021), 142905.

- [13] X. Wang, G. Zhen, X. Hao, T. Tong, F. Ni, Z. Wang, J. Jia, L. Li, H. Tong. Spectroscopic investigation and comprehensive analysis of the polychrome clay sculpture of Hua Yan Temple of the Liao Dynasty. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 240 (2020), 118574.
- [14] X. Wang, G. Zhen, X. Hao, P. Zhou, Z. Wang, J. Jia, Y. Gao, S. Dong, S., H. Tong. Micro-Raman, XRD and THM-Py-GC/MS analysis to characterize the materials used in the Eleven-Faced Guanyin of the Du Le Temple of the Liao Dynasty, China. *Microchemical Journal*, 171 (2021), 106828.
- [15] B.R. Mani, M.R. Singh. Historical Note: Characterization of Pigments and Binders in Mural Painting Fragments from Bezeklik, China. *Indian J. Hist. Sci.*, 54 (2019)
- [16] E. Platania, N.L.W. Streeton, A. Lluveras-Tenorio, A. Vila, D. Buti, F. Caruso, H. Kutzke, A. Karlsson, M.P. Colombini, E. Uggerud. Identification of green pigments and binders in late medieval painted wings from Norwegian churches. *Microchemical Journal*, 156 (2020), 104811.
- [17] D. Hradil, J. Hradilová, P. Bezdička. Clay minerals in european painting of the mediaeval and baroque periods. *Minerals*, 10(3) (2020).
- [18] M. Smoluch, J. Sobczyk, I. Szewczyk, P. Karaszkiwicz, J. Silberring. Mass spectrometry in art conservation—With focus on paintings. *Mass Spectrometry Reviews*. (2021).
- [19] E. Pospíšilová, D. Hradil, M. Holá, J. Hradilová, K. Novotný, V. Kanický. Differentiation of clay-based pigments in paintings by means of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 158 (2019), 105639.

8. PŘÍLOHA

8.1. Standardy v roztokové ICP-MS

- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Antimon;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃ + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Arsen;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Baryum;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Cer;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Draslík;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Gadolinium;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Galium;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Germanium;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃ + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Hliník;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Hořčík;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Chrom;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Kadmium;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Kobalt;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Lanthan;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Mangan;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.

- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Měď;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Molybden;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % NH₄OH, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Neodym;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Nikl;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Niob;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃ + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Olovo;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Stroncium;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Tantal;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃ + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Thorium;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Titan;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃ + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Uran;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Vanad;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Vápník;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Wolfram;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % NH₄OH, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Zinek;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Zirkonium;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 5 % HNO₃ + 1 % HF, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Jednoprvkový CRM „vodný kalibrační roztok“ ASTASOL® Železo;
c = 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ ve 2 % HNO₃, Analytika spol. s.r.o., Praha.

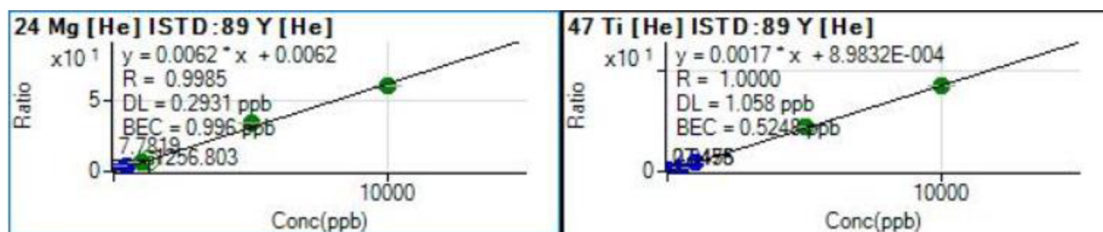
- Jednoprvkový CRM Certipur® Rtuť ICP Standard; $c = 1\ 000\ \text{mg.l}^{-1}$ ($948 \pm 8\ \text{mg.kg}^{-1}$) ve 10 % HCl, Merck s.r.o., Německo.
- Jednoprvkový CRM Certipur® Zlato ICP Standard; $c = 1\ 000\ \text{mg.l}^{-1}$ ($969 \pm 5\ \text{mg.kg}^{-1}$) ve 7 % HCl, Merck s.r.o., Německo.
- Certifikovaný referenční materiál jezerní voda TMDA-64.3, šarže: 0317, Enviroment and Climate Change Canada, Kanada
- Ladící roztok pro ICP-MS (7500 Series PA Tuning 1); As, Be, Cd, Zn; $c = 20\ \text{mg.l}^{-1}$, Mg, Ni, Pb; $c = 10\ \text{mg.l}^{-1}$, Al, Ba, Bi, Co, Cr, Cu, In, Li, Lu, Mn, Na, Sc, Sr, Th, Tl, U, V; $c = 5\ \text{mg.l}^{-1}$, Y, Yb; $c = 2,5\ \text{mg.l}^{-1}$, Agilent Technologies, USA.
- Ladící roztok pro ICP-MS (7500 Series PA Tuning 2); Ge, Mo, Pd, Ru, Sb, Sn; $c = 10\ \text{mg.l}^{-1}$, Ir, Ti; $c = 5\ \text{mg.l}^{-1}$, Agilent Technologies, USA.
- Ladící roztok pro ICP-MS; Ce, Co, Li, Tl, Y; $c = 10\ \mu\text{g.l}^{-1}$, Agilent Technologies, USA.
- Kyselina dusičná Analpure®, 67 %, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Kyselina fluorovodíková Analpure®, 48 %, Analytika spol. s.r.o., Praha.
- Peroxid vodíku p.a.+ , 30 %, Analytika spol. s.r.o., Praha.

8.2. Parametry linearity

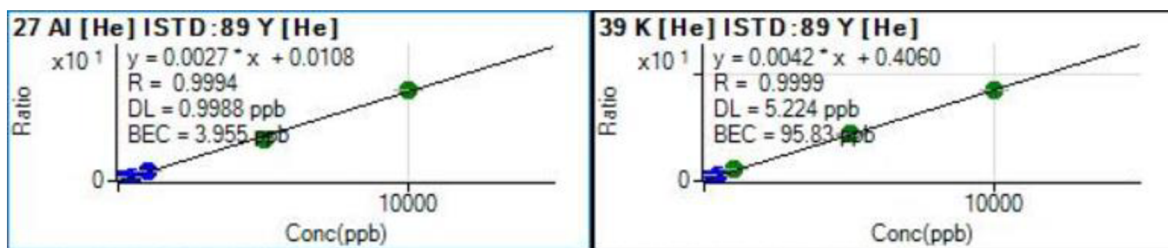
Tab. X Linearita

Prvek	Korelační koeficient (R)	Akceptační kritérium	Prvek	Korelační koeficient (R)	Akceptační kritérium
Mg	0,9985	✓	Zr	1,0000	✓
Al	0,9994	✓	Nb	0,9999	✓
K	0,9999	✓	Mo	1,0000	✓
Ca	0,9997	✓	Cd	0,9999	✓
Ti	1,0000	✓	Sb	0,9999	✓
V	1,0000	✓	Ba	0,9986	✓
Cr	0,9999	✓	La	1,0000	✓
Mn	1,0000	✓	Ce	0,9999	✓
Fe	0,9999	✓	Nd	0,9992	✓
Co	0,9999	✓	Gd	0,9991	✓
Ni	1,0000	✓	Ta	1,0000	✓
Cu	0,9999	✓	W	0,9993	✓
Zn	0,9999	✓	Au	0,9999	✓
Ga	1,0000	✓	Hg	1,0000	✓
Ge	1,0000	✓	Pb	1,0000	✓
As	1,0000	✓	Th	1,0000	✓
Sr	1,0000	✓	U	1,0000	✓

✓ - splněno



Obr. 18 Kalibrační závislost pro hořčík a titan (Metoda A). Modře označené body kalibrační přímky byly změřené v pulzním módu detektoru, zatímco zelené v módu analogovém.



Obr. 19 Kalibrační závislost pro hliník a draslík (Metoda C). Modře označené body kalibrační přímky byly změřené v pulzním módu detektoru, zatímco zelené v módu analogovém.