

*Posudek oponenta disertační práce s názvem:*

## **Konfokální rentgenová fluorescenční analýza**

*Autor:* Ing. Radek Prokeš

Rentgenová fluorescenční analýza (RFA) představuje osvědčenou a spolehlivou nedestruktivní metodu stanovení chemického složení materiálů. Proto další rozvoj její instrumentace a zdokonalování ve směru miniaturizace a mobility je velmi aktuální. Tento směr je představován technikami  $\mu$ -RFA a konfokální  $\mu$ -RFA. Především konfokální  $\mu$ -RFA je velmi perspektivní, neboť umožňuje hloubkové lineární nebo plošné 2D či prostorové 3D skenování koncentrace prvků. Tato rozšířená technika nachází v praxi významné uplatnění v oblastech jako je například životní prostředí, kde se sleduje distribuce především těžkých kovů v tkáních rostlin a živočichů nebo se monitorují atmosférické aerosoly. Ve farmaceutickém oboru je zase důležité znát distribuci prvků v různých lékových formách. Zvláště perspektivní je tato technika při forenzní analýze pevných vrstevnatých materiálů, jako je například identifikace barevných vrstev karosérie automobilů nebo odhalení falzifikátů obrazů či jiných uměleckých předmětů. Možnost nedestruktivní mikroanalýzy a skenu prvků je často využívána při analýzách historických a uměleckých děl. Pro obor ochrany a restaurování objektů kulturního dědictví je velmi užitečná analýza vícevrstevných maleb pro identifikaci historické techniky, zejména určení tloušťky vrstev a chemického složení používaných barevných pigmentů v jednotlivých vrstvách. Chemické prvkové složení je objektivní a prakticky nezávislá informace o fyzikálněchemickém stavu zkoumaného objektu. Tato informace je fundamentální a na jejím základě lze spolehlivě vystavět historii zkoumaného objektu a zasadit jej správně do historických souvislostí doby.

Disertační práce byla orientována převážně experimentálně. Jejím cílem bylo dokončit vývoj laboratorního přístroje pro konfokální  $\mu$ -RFA, konstruovaném na „Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření“ (KDAIZ) JFI ČVUT v Praze, a následně na něm realizovat praktická měření složení barevných vrstev. Pro dosažení tohoto hlavního cíle byly správně stanoveny následovné dílčí cíle. Ustavení konfokální konfigurace, jako klíčový krok pro dokončení konstrukce přístroje. Provedení testů krátkodobé a dlouhodobé stability, kalibrace přístroje a určení vlivů, jako je například změna teploty, na přesnost měření. Na základě teoretických a prakticky získaných poznatků vypracovat metodiku měření na uvedeném laboratorním přístroji pro konfokální  $\mu$ -RFA. Následně tuto metodiku ověřit měřeními standardů, modelových vzorků a historických objektů. Měření vyhodnotit a doporučit praktické závěry.

Předložená práce o rozsahu 103 stran svědčí o správném postupu autora pro dosažení stanovených cílů. Práce má přehledné členění zahrnující seznam zkratk a symbolů, úvod, kapitoly teoretické, experimentální, závěr a reference citované literatury. V úvodních kapitolách teoretické části autor shrnuje základní principy RFA a uvádí výhody nové moderní techniky konfokální  $\mu$ -RFA. Správně zdůrazňuje teoretické předpoklady pro měření koncentrace prvků v jedné definované hloubce pod povrchem, měření hloubkových profilů ve

směru kolmém k povrchu vzorku nebo kompletní 3D mapování rozložení prvků v objemu. Správně diskutuje možnosti rozlišení jednotlivých podpovrchových vrstev, pokud mají odlišné prvkové složení. Následuje teoretický popis problematiky kvantitativní konfokální  $\mu$ -RFA a diskuse možností kvantitativního určení koncentrace prvků v konfokálním objemu a pro tento účel potřebné kalibrace.

Následující kapitola se věnuje technické stránce laboratorního přístroje pro konfokální  $\mu$ -RFA, který byl jako jediný v ČR zhotoven na KDAIZ. Autor podrobně popisuje konstrukci a diskutuje vlastnosti jednotlivých součástí přístroje, kterými jsou: zdroj primárního záření X, polykapilární optika, detektor charakteristického záření X, počítačem ovládaný motorizovaný poziční systém pro vzorek nebo pro optiku, zařízení pro vizualizaci měřeného bodu a stínící box pro odstínění rozptýleného záření X. Z konstrukčního a aplikačního hlediska je velmi užitečné, že se jedná o mobilní přístroj umožňující měření fixovaných velkorozměrných objektů, například v galeriích a depozitářích. V další kapitole autor uvádí podrobný postup, který aplikoval při úspěšném ustavení konfokální geometrie, kdy postupně přesně určil pozici ohniska primární optiky, určil pozici pro umístění vzorků a našel optimální pozici sekundární optiky, jež byla pro tento účel výhodně umístěna na motorizované plošině. Uvedené zkušenosti autora považují za velmi přínosné, neboť nejsou, až na jednu výjimku, v odborné literatuře publikovány. Před vlastním měřením chemického složení neznámých vzorků autor provedl správně testovací a kalibrační měření kovových standardů nebo modelového objektu. Podařilo se mu určit konfokální objem a potvrdit předpoklad energetické závislosti prostorového rozlišení, dále navrhl řešení pro potlačení možné krátkodobé a dlouhodobé nestability v důsledku změn teploty či vibracemi pomocí aktuálních kalibrací. Za velmi přínosné považují, že autor na základě systematicky získaných experimentálních zkušeností vypracoval metodický postup pro měření a zpracování spekter hloubkových profilů, a tím přispěl k vytvoření veřejně přístupné certifikované metodiky „Konfokální rentgenová fluorescenční analýza“. Na základě této metodiky byly úspěšně provedeny analýzy historických předmětů, jako např. barevných vrstev na deskových malbách, dekorace kovové spony z opasku nebo tenkých kovových vláken.

Velkou pozornost autor věnoval způsobům vyhodnocení naměřených dat pro získání kvantitativních informací o chemickém složení jednotlivých vrstev. Řešení bylo komplikováno používáním rentgenky jako primárního zdroje, který je jednodušší a levnější, ale v analyzovaných vzorcích vyvolává excitaci spojitým rentgenovým spektrem. Autor tuto situaci řešil teoretickou metodou efektivní energie, a tak spojitou excitaci aproximoval excitací monochromatickou, aby mohl aplikovat techniku přímé dekonvoluce spekter naměřených hloubkových profilů. Pro tento přístup vypracoval vlastní proceduru a stanovil potřebné hodnoty efektivní excitační energie, provedl kvantitativní kalibrace pro stanovení kalibračních parametrů citlivosti přístroje či velikost konfokálního objemu a vytvořil algoritmus dekonvoluce a korekce na zeslabení. Vytvořená procedura byla úspěšně otestována na hypotetickém standardu (Cu, Pb) a fyzickém standardu dvojvrstvé malby (Pb, Fe) kdy se podařilo naměřit hloubkové profily uvedených zájmových prvků, a tak s uspokojivou přesností určit tloušťky vytvořených vrstev s relativní odchylkou u hypotetického standardu pod 7% a u

fyzického standardu mezi 10 až 23%. Ohledně hmotnostních koncentrací zájmových prvků však nebylo dosaženo dostatečné shody mezi naměřenými a předpokládanými hodnotami. Na základě řady experimentálních zkušeností autor správně diskutoval omezení pro přesné určení hmotnostních koncentrací zájmových prvků v reálných historických objektech. Jako příčiny nepřesnosti zmiňuje výrazně nerovný povrch vzorku, který může být tvarově i chemicky pozměněn v důsledku koroze a interakcí s okolím. Často se jedná o kompozitní materiály s dosti nehomogenní koncentrací prvků v dané vrstvě, neboť byly často vyrobeny nepřilíživými technologiemi. Experimenty s kovovými předměty ukázaly, že metoda přímé dekonvoluce není dostatečně přesná pro matrice s vysokou hustotou. V případě vrstev inkoustů na papíru bylo zjištěno, že se situace může komplikovat v důsledku vpíjení se inkoustu do podkladu. Rovněž bylo nutno přesně zaměřovat bod analýzy na často velmi tenkou linku písma pomocí radiochromního filmu. V případě analýz vrstev maleb in-situ, kde jednalo o hlavní zaměření práce, byla sice splněna podmínka nízké hustoty vrstev, ale experimenty ukázaly komplikace s lokálně nehomogenním složením směsi pigmentů a pojiv v měřené vrstvě.

Vzhledem k experimentálně zjištěným omezením pro přesné určení prostorových koncentrací prvků ve vrstvách se autor dále zaměřil na přesné stanovení tloušťky jednotlivých vrstev. Experimenty prokázaly, že uvedená technika konfokální  $\mu$ -RFA umožňuje uspokojivé určení sekvencí a tloušťek jednotlivých vrstev, jež mohou být velmi charakteristické pro autora díla či dílnu. Proto byla v tomto ohledu vypracována druhá alternativní metoda pro přesné určování tloušťky maleb na základě konceptu hraničních hodnot změny koncentrace zájmového prvku. Hraniční hodnoty pro prvky byly stanoveny srovnáním naměřených hloubkových profilů prvků s jejich simulovanými lokálními hustotami. Alternativní metoda byla testována na fyzickém standardu dvou vrstev malby (Pb, Fe) a určené tloušťky vrstev, s relativní chybou 13 až 20%, byly prakticky shodné s výsledky složitější metody kvantitativní konfokální  $\mu$ -RFA. Bylo prokázáno, tato jednodušší alternativní metoda umožňuje určení tloušťek vrstev s dostatečnou přesností. Podstatným přínosem této praktičtější metody je zjednodušení analýzy, kdy není potřeba určovat kalibrační parametr citlivosti přístroje a neprojevují se rovněž efekty nestability zařízení. Pro další zpřesnění alternativní metody autor simulacemi modeloval závislost určených hraničních hodnot na velikosti konfokálního objemu a hustotě materiálu vrstvy.

Předložená práce svědčí o dobře zvolených metodách, které poskytly nové kvalitní výsledky s mezinárodně významným vědeckým přínosem. Výsledky jsou dobře diskutovány a jsou z nich učiněny přínosné praktické závěry. Tyto výsledky byly v dostatečné míře publikovány autorem v zahraničních časopisech a prezentovány na národních nebo mezinárodních konferencích. Autorovi se tak podařilo splnit cíle disertační práce.

Na základě výše uvedených skutečností konstatuji, že předložená disertační práce splňuje podmínky samostatné tvůrčí vědecké práce a obsahuje původní výsledky, proto tuto práci

**doporučuji k obhajobě.**

Na uchazeče mám následující otázky:

1. Jaké hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti mají obvykle materiály používané pro konstrukci polykapilární optiky.
2. Může technika konfokální  $\mu$ -RFA způsobit změnu barevnosti zkoumaného materiálu? Například v důsledku příliš vysokých hodnot toku energie vzhledem ke chemickému složení analyzovaného materiálu?
3. Bylo by možné využít metodu konfokální  $\mu$ -RFA také pro sledování nehomogenity ve vrstvách a případně jak byste takovou analýzu realizoval? Může být tato informace důležitá pro identifikaci uměleckého díla?

V Praze dne 9.11.2020

doc. Dr. Ing. Martin Míka