

MŰTÁRGYAK VIZSGÁLATA LIBS SPEKTROSKÓPIÁVAL

LIBS ANALYSIS OF ARTS OBJECTS

TÓTH TAMÁS FERENC & MÁRTON ZSUZSANNA

Pécsi Tudományegyetem, Fizikai Intézet, 7624 Pécs, Ifjúság útja 6.

E-mail: marton@fizika.ttk.pte.hu

Abstract

*Accurate analysis of arts objects has increasing importance in recent restoration and preservation methods. The **Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)** can be used to determine the atomic composition of the surface of arts objects by removing a thin layer using laser ablation. The method is non-destructive, quick, accurate, easy to handle, and in most cases there is no need for pre-sampling.*

*In the present paper it will be shown, that the chemometrical method called **Principal Component Analysis (PCA)** contributes strongly to the evaluation of the LIBS spectra. The so called **matrix effect**, i.e. the presence and interaction of different species in the sample and thus in the plasma, influences the LIBS spectra. It makes their evaluation more complicated. On the other hand – as it is shown below – it gives opportunity to draw additional inferences above the qualitative atomic composition of the sample. With the help of the combined LIBS-PCA method we differentiated between pigments of very similar composition (malachite, copper-acetate). Aged and fresh (touch dry) paint samples of the same composition have also been distinguished, and differences between spectra of paint mixtures differing only in the ratio of the applied pigments have been shown. Furthermore, examples for analysis of ceramic glazes and metallic object will be presented.*

Kivonat

Napjaink restaurálási és műtárgymegóvási módszereinek egyre fontosabb részévé válik a műtárgyak anyagának pontos analízise. A **Lézerindukált Plazmaemissziós Spektroszkópia (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, a továbbiakban LIBS)** alkalmas a műtárgyak felületéről lézeres ablációval eltávolított minimális mennyiségű anyag atomi összetevőinek meghatározására. A módszer kvázi roncsolásmentes, gyors, pontos, könnyen kezelhető, valamint az esetek igen nagy többségében nincs szükség előzetes mintavételezésre.

Ebben a cikkben megmutatjuk, hogy a **főkomponens analízis (PCA, Principal Component Analysis)** nevű kemometriai eljárás jelentősen hozzájárul a LIBS eredmények kiértékeléséhez. A mintában, és így a lézerrel keltett plazmában jelenlevő különböző anyagok kölcsönhatása, az úgynevezett **mátrix-hatás** befolyásolja a LIBS spektrumokat. Ez egyrészt megnehezíti a kiértékelést, másrészt viszont, amint azt alább bemutatjuk, lehetőséget nyújt a kvalitatív elemösszetételén túlmenő következtetések levonására is. A kombinált LIBS-PCA módszerrel megkülönböztettünk nagyon hasonló kémiai összetételű pigmenteket (malachit, réz-acetát). Azonos kémiai összetételű friss (de már száraz), illetve öregedett festékrétegek spektrumai közt is különbséget tudtunk tenni, valamint a pigment-keverékek kis koncentrációbeli eltérései is kimutathatóak voltak. Példákat mutatunk kerámia mázak és fém tárgy analízisére is.

KEYWORDS: LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY, PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS, DYE, PIGMENT, MATRIX EFFECT

KULCSSZAVAK: LÉZERINDUKÁLT PLAZMAEMISSZIÓS SPEKTROSKÓPIA, FŐKOMPONENS ANALÍZIS, FESTÉK, PIGMENT, MÁTRIX-HATÁS

Bevezetés

A modern műtárgy-restaurálás egyik új „eszköze” a fény. Szikék, csiszoló eszközök és oldószerek helyett ma már sok esetben a **lézeres abláció** (Bäuerle, 2000) biztosít megfelelő pontosságot a felületről történő anyageltávolításban. Az abláció során elpárolgó anyag kezdetben gerjesztett (plazma) állapotú. Az atomok alapállapotba való visszatérése során leadott energia részben emittált fény formájában jelenik meg. Ez a jelenség lehetőséget ad un. **lézerindukált plazmaemissziós**

spektroszkópiára (LIBS) (Cremers & Radziemski, 2006). A spektrumok a plazmában jelen lévő atomokról, kisebb gyökökről adnak információt, így a lézeres abláció segítségével nemcsak felületi tisztítást, de kémiai elemzést is végezhetünk.

A LIBS gyorsasága, könnyű kezelhetősége és a mintaelőkészítés szükségtelensége miatt előszeretettel alkalmazott módszer, melynek továbbfejlesztésére több kutatás is irányul. Ilyen például a kalibráció nélküli LIBS (CF-LIBS) (Ciucci et al. 1999), illetve a főkomponens analízis

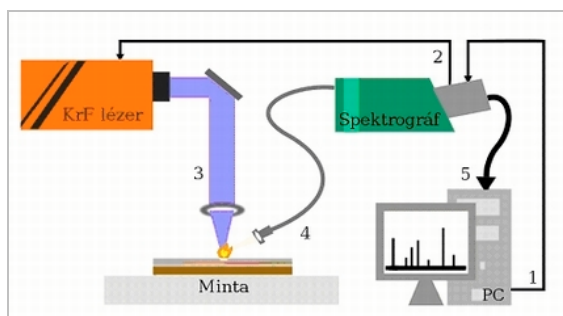
(Shlens, 2009) alkalmazása LIBS spektrumokon. Ebben a cikkben bemutatjuk, hogy a LIBS módszer az általunk vizsgált műtárgyak széles skáláján hatékony vizsgálati módszernek bizonyult, valamint hogy a spektrumok elemzését PCA-val kiegészítve a spektrumokban jelen lévő, az elemösszetételen túlmutató többletinformációk is kinyerhetők. Példáinkon demonstráljuk, hogy – annak ellenére, hogy fázisanálízisre nem alkalmas eljárás – a LIBS-nek helye van az archeometriai módszerek egyre bővülő tárházában.

Eszközök és módszerek

LIBS

A LIBS vizsgálat során a minta felületére fókuszáljuk a lézernyalábot. A lézerimpulzus elnyelődése nyomán elpárolgó anyagból plazmafelhő képződik, mely a felületre merőleges irányban halad, miközben tágul és csökken a hőmérséklete. Eközben bonyolult ütközési folyamatok játszódnak le a fotonok, elektronok, atomok, molekulák közt, amelyek akár kémiai reakcióhoz is vezethetnek. A plazma lecsengési ideje a lézerimpulzus energiájától függően néhány száz nanoszekundumtól néhány tíz mikroszekundumig is tarthat (Kim, 1989). Az atomok, gyökök az alapállapotba való visszatérésük során fényt emittálnak, melynek spektrumát az atomi vagy molekuláris átmenetek energianívói határozzák meg, de befolyásolják egyéb faktorok is, mint például a plazmában fellépő kölcsönhatások, vagy az, hogy a rendszer elérte-e már a termodinamikai egyensúlyt. Ezeket a tényezőket *mátrix-hatás* néven foglaljuk össze (Huang et al. 2004, Diwakar et al. 2007).

Kísérleteinkben a besugárzáshoz 248 nm hullámhosszú KrF lézert használunk, melynek változtatható intenzitású és keresztmetszetű nyalábját egy kvarclencse segítségével a kérdéses minta felszínén egy 0,8 x 0,5 mm²-es területre képezzük le.



1. ábra: A LIBS mérési elrendezése

Fig.1.: The experimental setup for the LIBS measurements

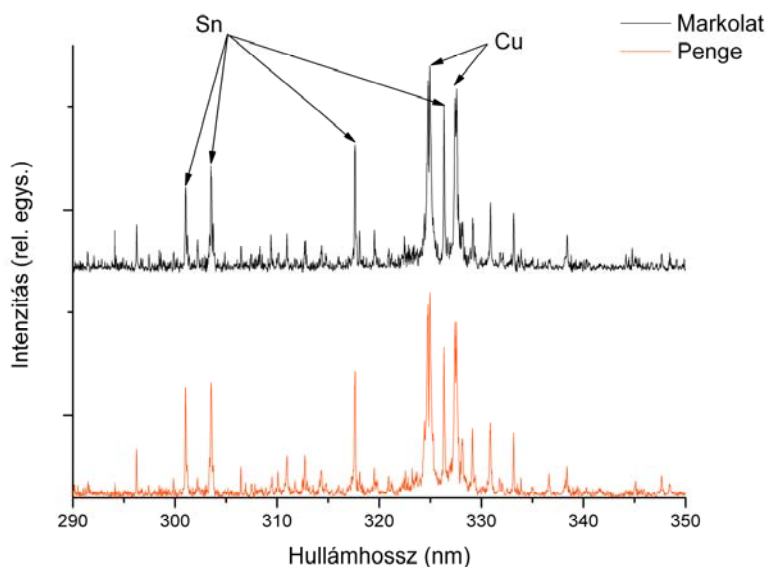
A 16 ns hosszúságú lézerimpulzus a minta anyagi minőségétől függően egy maximum néhány mikron vastagságú réteget ablációval eltávolít.

Az abláció során keletkező plazma által emittált fényt optikai szálon keresztül továbbítjuk egy Andor Mechelle 5000 típusú spektrográfba, mellyel a 250-800 nm hullámhossztartomány egyszerre mérhető. A felbontás 500 nm-en 0,05 nm. A mérés időzítését és a zajcsökkentés szempontjából fontos kapuzást a spektrográfhoz csatlakozó iStar DH734 típusú erősített CCD kamera biztosítja. Az alkalmazott mérési elrendezést az **1. ábra** szemlélteti. A LIBS mérés hatékonyságát, hitelességét EDX (energia diszperzív Röntgen spektroszkópia, más néven elektronmikroszkópos mikroanalízis) vizsgálatokkal ellenőriztük.

Adatelemzés, PCA

A mért LIBS spektrumok elsődlegesen a kvalitatív elemösszetételre utalnak, ami esetenként elegendő is a restaurátorok, régészek kérdéseinek megválaszolásához. A LIBS módszer fázisanálízist nem tesz lehetővé, viszont gyorsasága, egyszerűsége miatt előzetes vizsgálati módszerként jól alkalmazható. Az eredmények alapján eldönthető, hogy milyen irányú vizsgálatokra van szükség a kérdéses minta pontosabb megismeréshez, kell-e például fázisanálízis, vagy kvantitatív elemösszetétel-vizsgálat az adott restaurátori kérdés megválaszolásához. A spektrumok részletes kiértékelése viszont összetett feladat. A LIBS mérés kvantitatív tételére kidolgozott CF-LIBS (kalibráció mentes LIBS) technika (Ciucci et al. 1999) épp a mátrix-hatás fellépése miatt nem alkalmazható bizonyos bonyolult összetételű mintákon (Márton et al. 2010), ezért jelen munkánkban a PCA eljáráshoz folyamodunk.

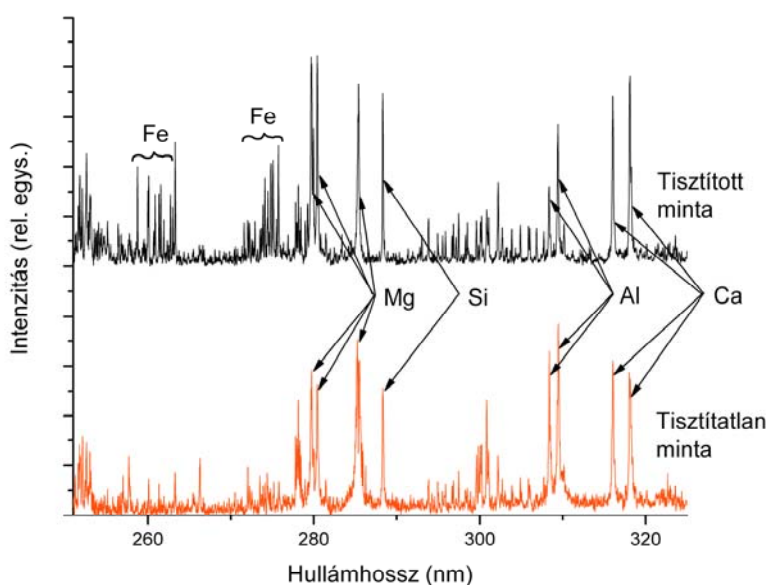
A PCA egy statisztikai módszer, a modern adatelemzés egyik gyakran használt eszköze (Jolliffe, 2002). Kapcsolatot keres az együtt előforduló spektrumvonalak között, és ennek ismeretében olyan új változókat vezet be, amelyek segítségével az egyes spektrumokat egy síkbeli (esetleg három-, vagy négydimenziós) koordináta-rendszerben egy ponttal ábrázolhatjuk (a pont helyzete két – esetleg három, vagy négy – koordinátával megadható). Ez jelentős egyszerűsítés ahhoz képest, hogy egy-egy spektrum megmérése 20000 adatpárt (hullámhossz és hozzá tartozó intenzitás) eredményez. A PCA biztosítja, hogy a koordinátákat úgy válasszuk ki, hogy lényeges információvesztés ne történjen az egyszerűsítés során (Jolliffe, 2002). A főkomponens analízist megvalósító LabView programot magunk írtuk.

**2. ábra:**

Bronzkori kard részeinek
LIBS spektruma

Fig. 2.:

LIBS spectra taken from
different parts of a flange
hilted cutting sword from
the Late Bronze Age

**3. ábra:**

A PWS_24_2 kódszámú
freskódarab LIBS
spektruma

Fig. 3.:

The LIBS spectrum of the
fresco fragment No.
PWS_24_2

Az alábbiakban egyszerű kvalitatív LIBS spektrum elemzések bemutatása után néhány konkrét problémán keresztül megmutatjuk, hogy a PCA használatával a mátrix-hatásban megmutatkozó fontos, a kvalitatív atomi összetételén túlmutató információk is nyerhetők a műtárgyak komplex összetételű anyagáról.

A vizsgálati minták

Ebben a cikkben változatos anyagú mintákon történt mérések eredményeit mutatjuk be, mivel a LIBS módszer széles körű alkalmazhatóságát kívánjuk demonstrálni. A különböző pigmentekkel

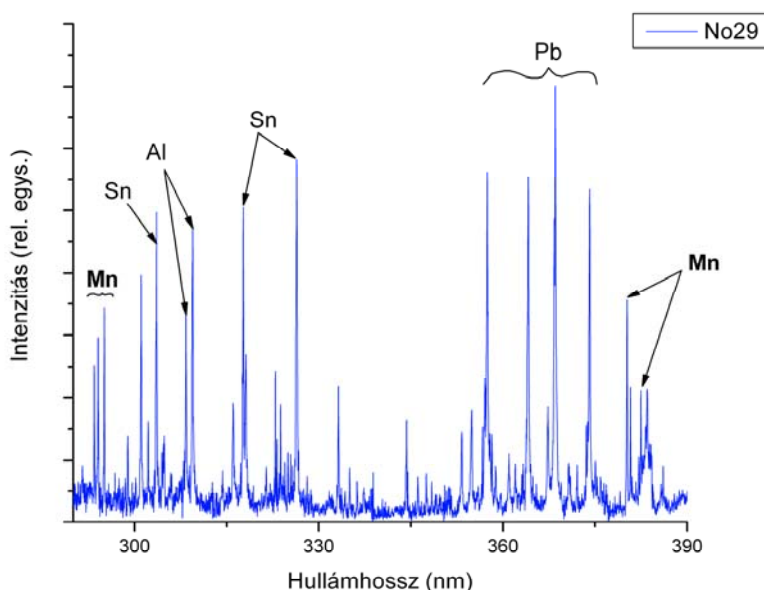
és kötőanyagokkal festett festékminták és a kerámia mázak kifejezetten tesztelés céljára készültek. A vizsgált freskótöredék Szabadbattyánból, a római villa ásatásából került elő (Bóna, 2003), jelentős régészeti értéket önmagában nem képvisel. A belvárdgyulai ásatásból (108. lelőhely, 146. objektum) származó bronzkard (Janus Pannonius Múzeum, Pécs, Ltsz: O.2009.108.148.1.) az egyetlen olyan tárgy a mintáink között, amelynek később archeometriai jelentősége lehet. A lelőhely régészeti feltárása és a leletek feldolgozása még folyamatban van.

4. ábra:

A barna kerámia LIBS spektrumában a máz atomi vonalain kívül Mn-vonalak is láthatók

Fig. 4.:

Additionally to the atomic lines coming from the glaze, Mn lines could be detected in the LIBS spectrum of the brown ceramic sample

**Eredmények****Bronzkori kard vizsgálata**

LIBS technikával megvizsgáltunk egy belvárdgyulai lelőhelyről származó régészeti leletet melyet korábban formája és anyagának színe alapján késő-bronzkori nyélnyújtványos kardként azonosítottak. Az elsődleges régészeti vélemény alapján nem volt kizárható, hogy kard egy olyan korszak terméke, mikor már kísérleteznek a vas megmunkálásával, és esetleg ötvöző anyagként használják is. A LIBS nem tudta kimutatni számottevő vas jelenlétét, tehát ezt a feltételezést el kellett vetni. A spektrumban a réz és az ón vonalai jelentkeznek nagy intenzitással, ezen kívül csak szennyezőanyagoknak tulajdonítható kis intenzitású vonalakat azonosítottunk. (2. ábra) Tehát megállapíthatjuk, hogy a kard réz-ón ötvözetből készült.

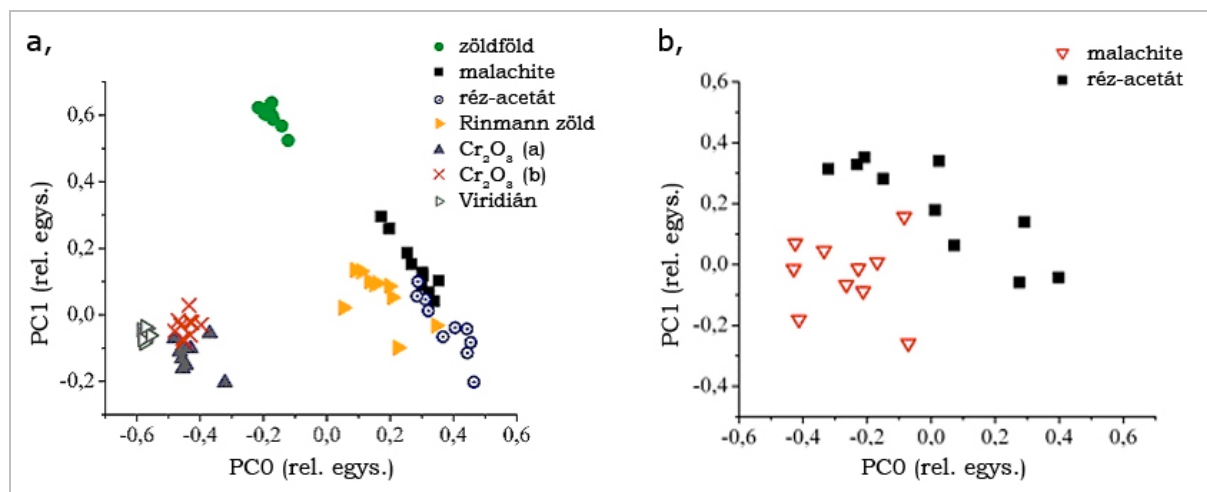
Római kori freskótöredék vizsgálata

Mint ahogy ablációval a tárgy felszíne alatt egyre mélyebben fekvő rétegek mikronos nagyságrendű lépésenként távolíthatók el, mélységi analízist is végezhetünk nagy pontossággal. A szabadbattyáni lelőhelyről származó PWS_24_2 kódszámmal jelölt római kori freskótöredéken (Kisapáti, 2007) egy korábban vörös okkerként azonosított pigmentet tartalmazó festékréteg található a felszíni szennyeződés alatt. A töredéket a szétmállás elkerülése érdekében Primal WS24-es szilárdítószerrel kezelték. A felületi szennyeződést – mely főként Ca, Mg, Al, illetve Si atomokat tartalmazott – ablációval eltávolítottuk, és az alatta

fekvő festékréteg spektrumában olyan emissziós vonalakat kerestünk, melyek nem találhatók meg a szennyeződés spektrumában. Ezzel az összehasonlító elemzéssel intenzív vas-vonalakat találtunk (3. ábra). A LIBS eredmények tehát megerősítették a feltevést, hogy a pigment vörös okker. Ezt az eredményt később EDX vizsgálat is alátámasztotta (Tóth A. p.c.).

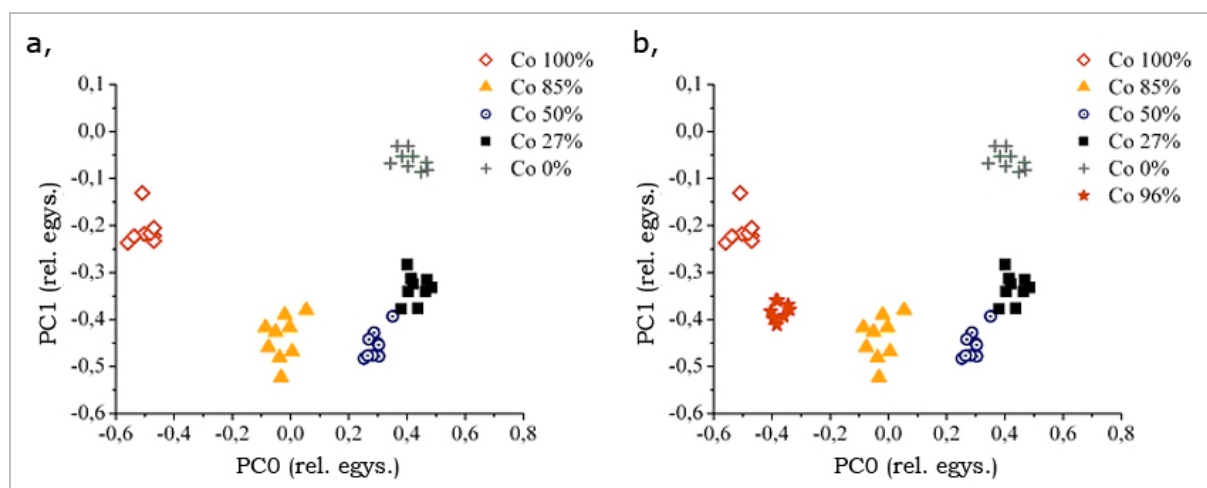
Kerámiamázak pigmentanyagának meghatározása

Az eljárás hatékonyságát kerámia-mázakon is teszteltük. A rendelkezésünkre álló – számunkra ismeretlen összetételű – minták közül kiválasztottuk azt, amelyikbe nem keverték semmilyen pigmentet (áttetsző volt), s ennek spektrumával hasonlítottuk össze a többi mintáét. Így nagy pontossággal következtethettünk a színes minták pigmentjeinek a színért felelős elemeire. A 4. ábrán egy olyan példa látható, melyen egy barna színű kerámia-máz spektrumában – az áttetsző máz (Pb, Sn, Al) atomi vonalain kívül – mangán vonalakat is találtunk. A vizsgálat eredményeit később közöltük a minta készítőjével (Véninger Péter, Magyar Nemzeti Múzeum), aki egy szín kivételével igazolta, hogy a minták színhatását az általunk kimutatott elem eredményezi. A sárga színű minták esetében vak teszttel nem találtuk meg a színt adó elemet. A minta gyártójának közlése szerint ez az antimon volt, aminek az általunk elérhető 250-800 nm-es hullámhossztartományban csak 287,79 nm-en található intenzív vonala. Ezt a vonalat a megismételt elemzéssel azonosítani tudtuk.



5a. ábra: Zöld festékek megkülönböztetése LIBS-PCA-val, **5b.:** malachit és réz acetát megkülönböztetése LIBS-PCA-val

Fig. 5a: Differentiation between green paint matters with the LIBS-PCA method, **5b.:** differentiation between malachite and copper-acetate



6a. ábra: Különböző tömegarányú poroszkek és kobaltkek pigment keveréket és lenolaj kötőanyagot tartalmazó festékek megkülönböztetése PCA-val, **6b.:** tesztkeverék elhelyezkedése a PCA-térképen.

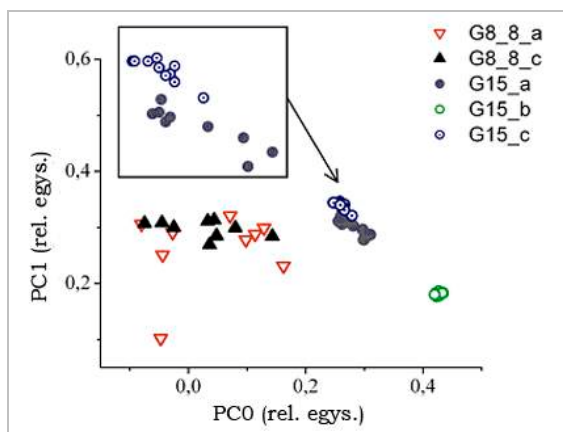
Fig. 6a.: Differentiation between paints containing different weight percentage of Prussian blue and cobalt blue pigments in linseed oil binding **6b.:** Placing a test mixture (Co 96%) on the PCA-plot

Festékanyagok vizsgálata LIBS-PCA módszerrel

Festékek megkülönböztetése pigment-tartalmuk alapján

Eddig olyan eredményekről számoltunk be, melyekhez elegendő volt a spektrumok atomi vonalainak kvalitatív azonosítása. A továbbiakban hétféle zöld pigment spektrumainak elemzésével megmutatjuk, hogy a teljes LIBS-jelben jelenlévő információt felhasználhatjuk azonos elemi összetételű, de eltérő sztöchiometriájú vegyületek megkülönböztetésére. Az **5a. ábrán** néhány jól ismert zöld festék PCA térképe (PCA score plot) látható. Az egyforma alakú és színű jelek ugyanarról a mintáról felvett különböző

spektrumokat jelölnek. Jól látható, hogy a réz-tartalmú csoportba sorolható malachit, réz-acetát és Rinmann zöld spektruma egymáshoz közel helyezkedik el, messze a krómos csoporttól (króm-oxid és Viridián zöld). A sokféle ásványt és vasoxidot tartalmazó zöldföld spektrumai pedig távolabb különálló csoportot alkotnak. Az eljárás tovább finomítható, ha a PCA számítás során csak a sok mintás térképen nagyon közel eső, tehát egymáshoz nagyon hasonló mintákat vesszük figyelembe. Ilyen módon még a malachit $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ és a réz-acetát $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ pigmentet és azonos kötőanyagot tartalmazó minták LIBS spektrumai közti eltérést is ki tudtuk mutatni (**5b. ábra**).



7. ábra: Cr_2O_3 pigmentet és lenolaj kötőanyagot tartalmazó festékek kor szerinti megkülönböztetése PCA-val. Jelölések: G15_a: az éppen megszáradt festékminta spektruma, G15_b: 1 napos minta spektruma, G15_c: 3 napja száraz minta spektruma, G8_8_a, ill. G8_8_c: 9 éves minta spektrumai.

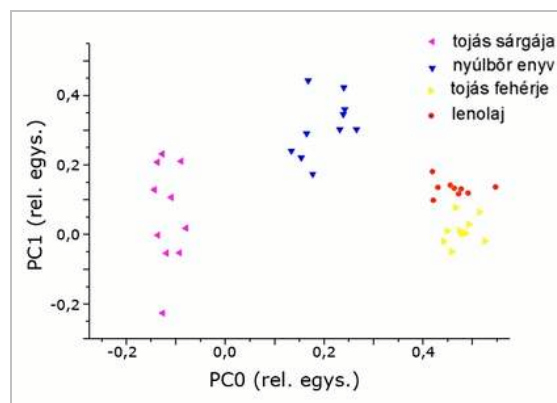
Fig. 7.: Differentiation between paint matters containing Cr_2O_3 pigment and linseed oil binding, according to their age. Notation: G15_a: touch-dry sample, G15_b: 1 day old sample, G15_c: 3 days old sample, G8_8_a, and G8_8_c: 9 years old sample

Pigment-keveréket tartalmazó festékek megkülönböztetése

A LIBS-PCA módszert alkalmaztuk olyan festékek vizsgálatára is, melyek azonos típusú és mennyiségű kötőanyagot, valamint állandó össztömegű, de különböző tömegarányú pigment-keveréket tartalmaztak. Azt tapasztaltuk, hogy a minták spektrumai különböznek, és a PCA-térképen egyfajta – a keverék-aránynak megfelelő – rendben helyezkednek el (**6a. ábra**). A mérés ellenőrzésének céljából egy 96 % kobaltos pigment-keveréket tartalmazó mintát is készítettünk, és ennek spektrumait a PCA programmal elhelyeztettük az előbbi minták térképén. Az eredmény a **6b. ábrán** látható. A spektrumcsoport meggyőző módon a várt helyre, a 85 % és a 100 % kobalt-tartalmú minták spektruma közé került.

Eltérő korú festékek vizsgálata

Megvizsgáltunk azonos összetételű, de eltérő korú (friss, de már száraz, egy napos, három napos, illetve kilenc éves) festékmintákat is, és azt tapasztaltuk, hogy a minták spektruma nem teljesen egyező (**7. ábra**). A vizsgált minták lenolaj kötőanyagot, illetve krómoxid zöld pigmentet tartalmaztak. A szakirodalom szerint bizonyos kötőanyagok – többek közt a lenolaj – UV fény hatására szerkezeti változásokon megy keresztül, polimerizálódik, ami az UV abszorpciójuk változásában is megnyilvánul (Gorza et al. 2004, Boyatzis et al. 2002).



8. ábra: Különböző kötőanyagokba kevert kobaltkék pigmentet tartalmazó festékek PCA-térképe

Fig. 8.: PCA-plot of paint matters containing cobalt blue pigment and different binding materials

A króm sok intenzív spektrumvonallal rendelkezik az UV tartományban, a plazmafelhőben szintén jelenlévő kötőanyag pedig abszorbeálja a króm atomok által kibocsátott UV fényt. Azonban az abszorpció mértéke ezen az időskálán nem állandó, tehát ez okozhatja a különböző minták spektrumainak eltérését.

A jelenség vizsgálatára további kutatások irányulnak, melyek során a mintákat mesterséges öregítő kamrában a több 10-100 éves időtartam alatt beérkező természetes UV dózissal egyenértékű UV sugárzásnak tesszük ki. Amennyiben a spektrumok változása ezen a skálán is jól kimutatható, úgy a króm tartalmú pigment jó indikátorként szolgálhat a kötőanyag és így a festmény korának behatárolására.

Különböző kötőanyagú festékek vizsgálata

A LIBS-PCA technikát alkalmaztuk különböző kötőanyagokba (len olaj, nyúlőr enyv, tojás sárgája, tojás fehérje) kevert kobalt kék pigmentet tartalmazó festékek vizsgálatára is. A minták ebben az esetben azonos korúak voltak. Annak ellenére, hogy a kötőanyagok vizsgálatára elsősorban más, molekula spektroszkópiai módszereket (pl: Raman, FTIR) szokás használni, hasznos megfigyelés, hogy a PCA elemzéssel a festett rétegek LIBS spektrumában is különbségek mutathatók ki a kötőanyagok különbözősége miatt (**8. ábra**).

Összegzés

A LIBS-PCA módszer hatékony eszköz a műtárgyak anyagának vizsgálatára. Ebben a cikkben alkalmazásokat mutattunk fémek anyagának vizsgálatára, freskók, festmények és kerámiák pigmentanyagának elemzésére, azonos atomi összetételű, különböző sztöchiometriájú pigmentek megkülönböztetésére. Megmutattuk azt is, hogy az eljárás azonos összetételű, ám eltérő

korú, króm tartalmú festékminták, valamint azonos pigmentet és különböző kötőanyagot tartalmazó festékrétegek megkülönböztetésére is alkalmas. A LIBS nem helyettesítheti az olyan fázisanálízisre alkalmas módszereket, mint a Röntgen diffrakció vagy a Raman spektroszkópia, de jól kiegészítheti ezeket az archeometriai, restauratori vizsgálatokban. Gyorsasága, egyszerűsége, sokrétű alkalmazhatósága és a mintaelőkészítés szükségletelensége miatt előzetes vizsgálatokra különösen jól használható.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton mondanak köszönetet Galambos Évának, amiért festékmintákat biztosított a LIBS-PCA kutatáshoz, valamint Kisapáti Ivettnnek, a freskók vizsgálatában nyújtott segítségével. Köszönjük Véninger Péternek a kerámia mintákat, Mrenka Attilának a bronzkori kard lelettel kapcsolatos kérdéseit, a Baranya Megyei Múzeumok Igazgatóságának, hogy a kardot mérés céljára rendelkezésünkre bocsátotta, továbbá köszönjük Tóth Attilának a freskó mintákon végzett EDX vizsgálatokat.

Irodalom

BÄUERLE, D. (2000): *Laser Processing and Chemistry*, Springer, New York, 788 pp.

BÓNA, I. (2003): Szabadbattyán, római kori villa. Freskók kiemelése és restaurálása. *Műemlékvédelmi Szemle*, **2003/2**: 152-153.

BOYATZIS et al. (2002): Boyatzis, S., Loakimoglou, E. & Argitis, P., UV exposure and temperature effects on curing mechanisms in thin linseed oil films: Spectroscopic and chromatographic studies. *Journal of Applied Polymer Science* **84/5**: 936-949.

CIUCCI et al. (1999): Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., & Tognoni, E.,

New procedure for quantitative elemental analysis by Laser Induced Plasma Spectroscopy, *Applied Spectroscopy* **53**: 960-964

CREMERS, D. A. & RADZIEMSKI, L. J. (2006): *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley, New York.

DIWAKAR et al. (2007): Diwakar, P. K., Jackson, B. P. & Hahn, D. W., The effect of multi-component aerosol particles on quantitative laser-induced breakdown spectroscopy: Consideration of localized matrix-effects. *Spectrochimica Acta* **B 62**: 1466-1474.

GROZA et al. (2004): Groza, A., Surmeian, A., Ganciu, M. & Popescu, I. I., Infrared spectral investigation of the linseed oil polymerization in a corona discharge in air at atmospheric pressure. *Europhysics Letters* **68**: 652-657.

HUANG et al. (2004): Huang, J. S., Ke, C. B. & Lin, K. C., Matrix effect on emission/current correlated analysis in laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets. *Spectrochimica Acta* **B 59**: 321-326.

JOLLIFFE, I. T. (2002): *Principal component analysis*. New York: Springer-Verlag.

KIM, Y. W. (1989): Fundamentals of analysis of solids by laserproduced plasmas. In: Radziemski, L. J., Cremers, D. A., *Laser-induced plasmas and applications*. Marcel Dekker, Inc, New York.

KISAPÁTI I. (2007): Lézeres tisztítás festett köfelületeken. *Közöletlen szakdolgozat*, Képzőművészeti Egyetem.

SHLENS, J. (2009): *A Tutorial on Principal Component Analysis*; Version 3.01. <http://www.snl.salk.edu/~shlens/pca.pdf>

