

**Joachim Kierzek, Jerzy
Kunicki-Goldfinger, Bożena
Małżewska-Bućko**

**Rentgenowska analiza
fluorescencyjna w badaniu dzieł
sztuki : wybrane zagadnienia**

Ochrona Zabytków 53/2 (209), 166-181

2000

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

RENTGENOWSKA ANALIZA FLUORESCENCYJNA W BADANIU DZIEŁ SZTUKI. WYBRANE ZAGADNIENIA

Promieniowanie rentgenowskie jest zjawiskiem dobrze znanym wszystkim tym, którzy na co dzień mają do czynienia z badaniem dzieł sztuki i obiektów zabytkowych, także konserwatorom, historykom sztuki, pracownikom muzeów i archeologom. Niemniej, najczęściej stosowane są przez nich różne metody radiograficzne¹. Spośród innych zastosowań promieniowania X w badaniu dzieł sztuki, osobną grupę tworzą metody analityczne, między innymi metody analizy pierwiastkowej.

Analizę składu pierwiastkowego obiektów zabytkowych przeprowadza się współcześnie przy użyciu wielu metod, począwszy od klasycznych metod chemicznych, aż do bardzo wyrafinowanych metod instrumentalnych, jak na przykład neutronowej analizy aktywacyjnej, czy spektrometrii masowej z plazmą sprzężoną indukcyjnie. Jedną z coraz częściej wykorzystywanych technik jest rentgenowska analiza fluorescencyjna. Metoda ta może być wykorzystywana zarówno w analizie jakościowej, ilościowej jak i ilościowej, w badaniach składników podstawowych, mniejszościowych i analizie śladów, wykorzystywana może być w sposób niszczący lub nieniszczący dla badanego obiektu, jej przeprowadzenie może wymagać pobrania próbki ale też może być przeprowadzana *in situ* (bezpośrednio „na obiekcie”), próbka może ulegać przetworzeniu, lub też pozostać nienaruszona, przydatna do wykorzystania w innych badaniach, itd.

Cel badania i charakter obiektu należą do podstawowych, choć na pewno nie jedynych, parametrów warunkujących dobór właściwej metody dla danego przypadku². Z reguły jednym z najważniejszych ograniczeń jest konieczność zachowania nieniszczącego charakteru procedury badawczej lub przynajmniej zminimalizowanie masy próbki analitycznej. Rentgenowska analiza fluorescencyjna między innymi z tych względów jest szczególnie przydatna do oznaczania składu pierwiastkowego dzieł sztuki. Dość

wcześniej też została to tych celów zaadaptowana³. Biorąc pod uwagę różne jej odmiany, jest jedną z najbardziej uniwersalnych analitycznych metod badawczych dzieł sztuki i obiektów archeologicznych. Wykorzystywana jest w badaniach malarstwa, rzeźby, rzemiosła artystycznego, a nawet elementów architektonicznych.

Do jej największych zalet należy niewątpliwie możliwość wykorzystania do badań w mikroobszarach, oraz przeprowadzania analiz w sposób całkowicie nieinwazyjny, *in situ*, przy użyciu przenośnych układów pomiarowych.

Aby lepiej zrozumieć możliwości jakie stwarza omawiana metoda w badaniach dzieł sztuki i wykorzystywać ją we właściwym celu i we właściwy sposób, trzeba przynajmniej ogólnie poznać zjawiska rządzące nią, a także niektóre rozwiązania powszechniej stosowane w praktyce.

Własności promieniowania rentgenowskiego

Okresowe zmiany pola magnetycznego rozchodzące się w przestrzeni z prędkością światła i przenoszące energię otrzymały nazwę promieniowania elektromagnetycznego (fala elektromagnetyczna). Umowne rejony (zakresy) promieniowania elektromagnetycznego są znane jako światło widzialne, ultrafiolet, podczerwień, mikrofałe, fale radiowe, promieniowanie X, promieniowanie gamma. Ilustracja 1 przedstawia widmo promieniowania elektromagnetycznego z zaznaczonymi rejonami odpowiadającymi odpowiednim nazwom w skali długości fali i energii. Granice rejonów są umowne i w niektórych przypadkach autorzy prac przypisują promieniowanie o określonej długości różnym rejonom⁴.

Odkryte przez Röntgena w 1895 r., podczas badań nad wyładowaniem w gazach, promieniowanie X, nazywane również promieniowaniem rentgenowskim,

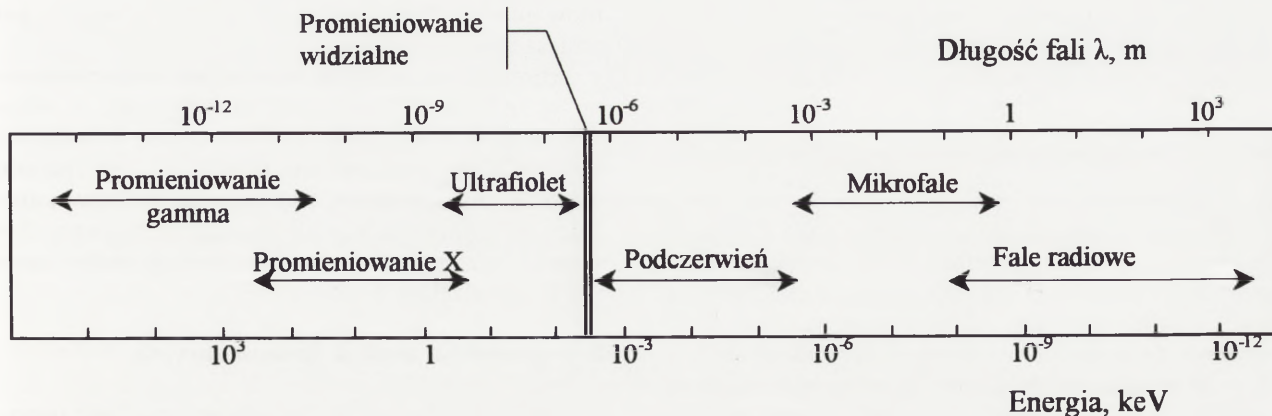
1. J. Rutkowski, *Metody radiograficzne*, (w:) *Metody badawcze stosowane w identyfikacji i diagnostyce dzieł sztuki*, pod red. W. Ślesińskiego, „Zeszyty Naukowe Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie” 1980, nr 11, s. 93–97; M. Roznerska, M. Kiepuszewska, *Promieniowanie roentgena w badaniu dzieł sztuki. Istota, źródła, metody, zastosowanie*, Toruń 1991; M. Ligęza, J. Rutkowski, *Zastosowanie promieniowania rentgenowskiego i jądrowego w badaniu dzieł sztuki*, (w:) *Technika radiacyjna i izotopowa w konserwacji zabytków. Ogólnopolskie sympozjum, Łódź, 23–24 kwietnia 1996. Materiały konferencyjne*, Łódź 1996, s. 42–51.

2. M. S. Tite, *Methods of Physical Examination in Archaeology*, London–New York 1972; *Metody badawcze stosowane w identyfi-*

kacji i diagnostyce dzieł sztuki, pod red. W. Ślesińskiego, „Zeszyty Naukowe Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie” 1980, nr 11; P. Mirti, *Analytical Techniques in Art and Archaeology*, „Annali di Chimica” 1989, 79, s. 455–477.

3. E. T. Hall, *X-Ray Fluorescence Analysis Applied to Archaeology*, „Archaeometry” 1960, 3, s. 29–35; tenże, *The Choice of X-Ray Analytical Technique*, (w:) *Applications of Nuclear Methods in the Field of Works of Art. International Congress, Rome–Venice 24–29 May, 1973*, Rome 1976, s. 215–225.

4. C. Whiston, *X-Ray Methods*, New York 1996.



1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego

1. Electromagnetic radiation spectrum

jest fragmentem widma promieniowania elektromagnetycznego (il. 1) obejmującego w przybliżeniu zakres długości fal 10^{-11} – 10^{-8} m. Krańce tego zakresu często są zaliczane do promieniowania ultrafioletowego (kraniec długofalowy) lub promieniowania gamma (kraniec krótkofalowy). Przy tych długościach fal ujawniają się cechy korpuskularne promieniowania elektromagnetycznego, które traktuje się jak strumień cząstek nazywanych fotonami. Są one kwantami energii promieniowania elektromagnetycznego uczestniczącymi w oddziaływaniach elektromagnetycznych. Energia E kwantów promieniowania elektromagnetycznego jest związana z częstotliwością ν i długością fali λ wzorem Plancka:

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

gdzie: h — stała Plancka ($h = 4,1357 \cdot 10^{-18}$ keV·s)

c — prędkość światła w próżni

($c = 2,9979 \cdot 10^8$ m/s)

Elektronowolt, eV, jest jednostką energii równą energii uzyskanej przez elektron w polu elektrycznym o różnicy potencjału 1V ($1\text{eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ J). Związek pomiędzy energią wyrażoną w keV i długością fali wyrażoną w nm jest następujący:

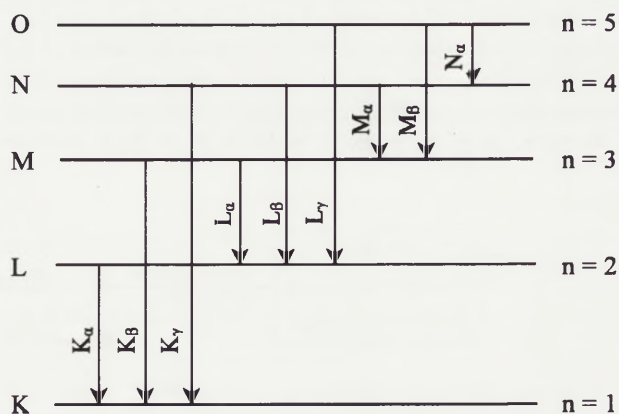
$$E[\text{keV}] = \frac{1,2397}{\lambda[\text{nm}]} \quad (2)$$

Promieniowanie X wyrażone w jednostkach energii keV. obejmuje w przybliżeniu zakres 0,1–125 keV.

Promieniowanie X (rentgenowskie) jest wytwarzane najczęściej w procesie hamowania cząstek naładowanych (elektronów, protonów, cząstek alfa, ciężkich jonów) na skutek oddziaływania pola ładunku cząstki z polem jąder atomowych. W ten sposób otrzymuje się promieniowanie X o rozkładzie (widmie) ciągłym. W przypadku, gdy cząstki naładowane posiadają dostatecznie dużą energię, zostaną usunięte (wybite) elektrony wewnętrznych powłok elektronowych atomu.

Wskutek przejścia elektronów z dalszych powłok atomu w miejsce elektronów wybitych występuje emisja kwantów promieniowania rentgenowskiego. Wytworzone w ten sposób promieniowanie jest nieciągłe (dyskretne) i nazywane jest widmem charakterystycznym (liniowym). Widmo to jest charakterystyczne dla pierwiastka, który je emituje i energie linii zależą od różnicy energii wiązania elektronów w poszczególnych powłokach. Charakterystyczne (liniowe) widmo promieniowania rentgenowskiego składa się z kilku do kilkunastu linii o określonej energii (długości fali) i dzieli się na serie K, L, M, N itd. Schematycznie powstawanie serii widma charakterystycznego przedstawiono na il. 2. Przejścia pomiędzy najbliższymi powłokami oznaczone są symbolem α , natomiast symbole β , γ ... odpowiadają przejściom elektronów z dalszych powłok. Największe natężenie emisji wykazuje linia K_{α} . Stosunek natężenia linii K_{α} : K_{β} wynosi około 5:1.

Promieniowanie rentgenowskie lub gamma oddziałujące z materią ulega absorpcji. Natężenie I wiązki



2. Schemat poziomów energetycznych oraz przejść wykorzystywanych w metodach rentgenowskich

2. Scheme of energy levels and transitions used in X-ray methods

promieniowania przechodzące przez warstwę absorbenta o grubości d wyraża się wzorem:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (3)$$

gdzie: I_0 — natężenie wiązki pierwotnej (padającej)
 μ — liniowy współczynnik absorpcji (1/cm)

Dla niskich energii promieniowania (< 100 keV) w procesie absorpcji dominuje efekt fotoelektryczny, polegający na przekazaniu całej energii przez padające fotony promieniowania elektromagnetycznego elektronowi związanemu w atomie. Oczywiście energia $E = h\nu$ fotonu musi być większa niż energia wiązania elektronu E_w na danym poziomie energetycznym (powłoce). Elektron w przypadku zajścia zjawiska fotoelektrycznego jest usunięty na zewnątrz atomu ponieważ wyższe powłoki są zajęte.

Drugim efektem osłabienia pierwotnej (padającej) wiązki promieniowania rentgenowskiego lub gamma jest rozpraszanie fotonów. W tym przypadku pierwotny foton nie wywołuje jonizacji atomu, ale zmienia pierwotny kierunek. Rozróżnia się w tym przypadku:

1. Oddziaływanie padającego fotonu ze związanym elektronem i wtedy występuje rozproszenie elastyczne (koherentne) bez straty energii, nazwane również rozpraszaniem Rayleigha.

2. Oddziaływanie z elektronem swobodnym lub bardzo słabo związanym, wskutek czego następuje zmiana kierunku oraz utrata części energii przez foton, którą przejmuje elektron. Ten proces jest nazwany rozpraszaniem nieelastycznym (niekoherentnym) lub rozpraszaniem Comptonowskim.

Proces wzbudzania atomów zachodzi również w wyniku bombardowania ich cząstkami naładowanymi elektrycznie — elektronami, protonami, cząstkami alfa i jonami ciężkimi. Wydajność wzbudzania cząstkami naładowanymi przewyższa kilka rzędów wielkości wzbudzanie fotonami. Możliwość ogniskowania cząstek naładowanych pozwala na wzbudzanie mikroobszarów badanych próbek. Przykładem jest mikrosonda elektronowa. Elektrony z żarzonej katody są przyspieszane w polu elektrycznym i ogniskowane przez układ soczewek magnetycznych. Wybór obszaru do analizy umożliwia mikroskop optyczny. W przypadku stosowania cząstek naładowanych do wzbudzania promie-

niowania charakterystycznego próbka z reguły jest umieszczona w próżni.

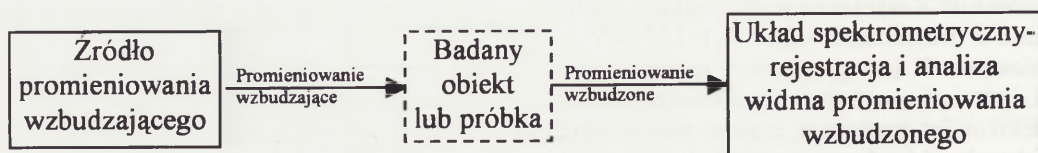
Promieniowanie rentgenowskie jest wykorzystywane w metodach badawczych stosowanych w wielu dziedzinach nauki i techniki. Wzbudzone w badanych obiektach promieniowanie rentgenowskie znalazło szerokie zastosowanie w jakościowej i ilościowej analizie pierwiastków⁵. Metody te mają nieniszczący charakter i odznaczają się dużą szybkością analiz często nie przekraczającą 1 minuty.

Rentgenowska analiza fluorescencyjna

Rentgenowska analiza fluorescencyjna⁶ jest instrumentalną analizą chemiczną opartą na pomiarze natężenia linii charakterystycznego promieniowania pierwiastków wchodzących w skład próbki lub badanego obiektu wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim lub gamma. Aparatura do rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej składa się zasadniczo z dwóch części: źródła wzbudzającego i układu spektrometrycznego, który służy do pomiaru widma promieniowania rentgenowskiego⁷. Widmo stanowi dyskretny rozkład natężenia promieniowania w odpowiednich przedziałach długości fali lub energii. Do analizy widma wzbudzonego w badanym obiekcie (próbce) stosuje się dyfrakcję promieniowania X na kryształach analizującym lub analizę amplitudy impulsów pochodzących z detektora promieniowania X przy pomocy wielokanałowych analizatorów amplitudy. Metoda z dyfrakcją promieniowania X jest nazywana metodą dyspersji długości fali, natomiast elektroniczna analiza amplitud metodą dyspersji energii (amplituda impulsu jest proporcjonalna do energii kwantu promieniowania rentgenowskiego). Zastosowanie promieniowania X dla celów analitycznych w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej przedstawione jest schematycznie na il. 3. Promieniowanie wzbudzające jest także nazywane promieniowaniem pierwotnym, natomiast charakterystyczne promieniowanie wzbudzone (fluorescencyjne) promieniowaniem wtórnym.

Źródła wzbudzania

Charakterystyczne promieniowanie pierwiastków jest wzbudzane promieniowaniem rentgenowskim lub



3. Schemat ilustrujący w uproszczeniu rentgenowską analizę fluorescencyjną

3. Simplified scheme illustrating X-ray fluorescence analysis

5. *Handbook of X-Ray Spectrometry*, ed. R. E. Van Grieken, A. A. Markowicz, New York 1993.

6. W literaturze angielskojęzycznej stosuje się skrót — XRF (X-Ray Fluorescence).

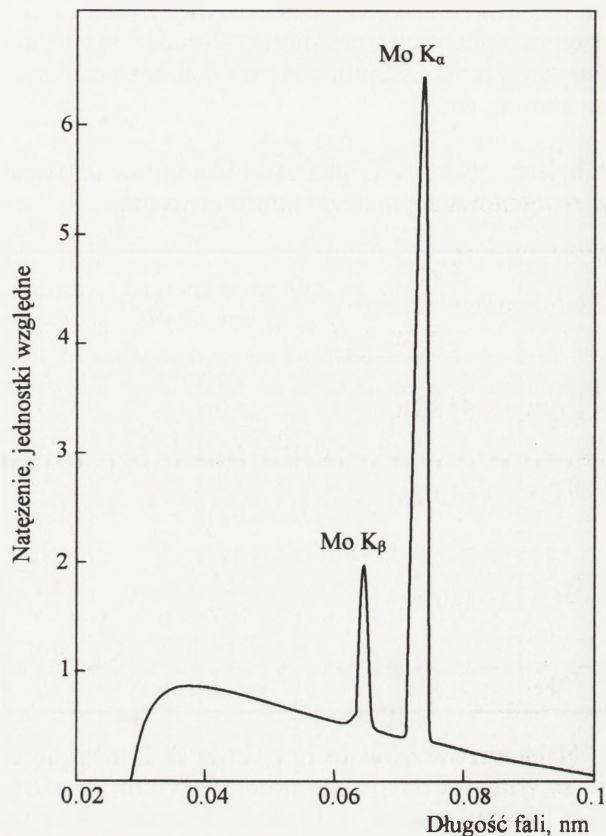
7. *Handbook of X-Ray Spectrometry*, op. cit.

gamma o odpowiednio dobranej energii w celu uzyskania optymalnych warunków wzbudzenia.

Źródłami promieniowania wzbudzającego (pierwotnego) najczęściej są lampy rentgenowskie, w których emitowane z żarzonej katody elektrony, przyspieszane w polu elektrycznym do energii kilkudziesięciu keV, zderzają się z anodą z ciężkiego metalu. W wyniku hamowania przyspieszonych elektronów w materiale anody emitowane jest promieniowanie hamowania (Bremsstrahlung) o rozkładzie ciągłym. W przypadku dostatecznie dużej energii elektronów (napięcia między katodą i anodą), na ciągłe widmo promieniowania rentgenowskiego nakłada się charakterystyczne promieniowanie materiału anody. Oba rodzaje promieniowania lampy rentgenowskiej mogą być wykorzystane do wzbudzania promieniowania charakterystycznego pierwiastków analizowanej próbki. Moc lampy jest określona przez napięcie katoda-anoda i natężeniem prądu elektronów w lampie. Natężenie promieniowania pierwotnego zależy od mocy lampy, maksymalna energia widma ciągłego od napięcia lampy, natomiast nałożonego widma charakterystycznego od materiału anody. W rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej najczęściej są stosowane lampy z anodą wolframową, molibdenową, rodową, chromową oraz napięciem pracy w granicach 15–60 kV i prądem elektronów dochodzącym do 40–50 mA. Lampy z takimi parametrami mają moc 2–3 kW i ich anody wymagają intensywnego chłodzenia wodą. Ze względu na konieczność występowania wewnątrz lampy wysokiej próżni, do wyprowadzenia promieniowania służą cienkie okienka berylowe montowane w odpowiednim miejscu obudowy. Typowe widmo lampy z anodą Mo przedstawiono na il. 4.

Oprócz lamp rentgenowskich dużej mocy stosowane są lampy małej mocy, często nie przekraczającej 100 W, a w niektórych przypadkach mających moc 10 W. Stosowane napięcia obejmują na ogół ten sam zakres co dla lamp dużej mocy, natomiast maksymalny prąd elektronów nie przekracza 1 mA. Lampy te nie wymagają chłodzenia więc możliwe są konstrukcje miniaturowych rozmiarów i w związku z tym mogą być stosowane w urządzeniach (analizatorach) przenośnych.

Lampy rentgenowskie są zasilane wysokonapięciowymi generatorami. Dla lamp dużej mocy wymagana jest moc wyjściowa około 3 kW. Maksymalne napięcia wyjściowe wynoszą najczęściej 60 kV lub 100 kV. Wymagana jest możliwość regulacji napięcia i prądu. Generatory dla lamp małej mocy są niewielkich rozmiarów i nadają się do budowy urządzeń przenośnych. Wymagana jest bardzo wysoka stabilność długookresowa napięcia i prądu.



4. Widmo promieniowania lampy rentgenowskiej z anodą Mo
4. Spectrum of an X-ray tube with a target of Mo as the anode

Zastosowanie kapilar i ogniskowania promieniowania rentgenowskiego przyczyniło się w ostatnich latach do rozwoju urządzeń do analizy mikroobszarów i skanowania badanych powierzchni z wykorzystaniem do wzbudzania promieniowania X⁸.

Do wzbudzania charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego w próbce szerokie zastosowanie znalazły źródła radioizotopowe⁹. W tym przypadku stosuje się określenie radioizotopowa analiza rentgenowska. Źródła radioizotopowe wyróżniają się przede wszystkim niezawodnością, małymi rozmiarami i stabilnością natężenia promieniowania wzbudzającego. Ze względu na samoabsorpcję promieniowania w źródle, można konstruować źródła o ograniczonej aktywności i związanej z tym wydajności rzędu 10⁷–10⁸ fotonów na sekundę. Źródła radioizotopowe emitują w wyniku rozpadu linie gamma i promieniowanie charakterystyczne pierwiastka pochodnego. Stosowane źródła izotopowe i ich własności przedstawiono w tabeli 1. Aktywności stosowanych źródeł zawarte są w granicach 370–1850 MBq (10–50 mCi). Do wzbudzania stosuje

8. I. Taguchi, T. Saito, *Non-Destructive Analysis of Archaeological Materials*, „Analytical Sciences” 1991, 7, Supplement, s. 659–662; M. Mantler, M. Schreiner, F. Weber, R. Ebner, F. Mairinger, *An X-Ray Spectrometer for Pixel Analysis of Art Objects*, „Advances in X-Ray Analysis”, vol. 35, 1992, s. 987–993; K. Janssens, B. Veke-

mans, L. Vincze, F. Adams, A. Rindby, *A Micro-XRF Spectrometer Based on a Rotating Anode Generator and Capillary Optics*, „Spectrochimica Acta”, Part B 51, 1996, s. 1661–1678.

9. B. Dziunikowski, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*, Warszawa 1989.

się punktowe, dyskowe i pierścieniowe źródła radioizotopowe. Przy ich prawidłowej obsłudze, nie występują zagrożenia z punktu widzenia ochrony przed promieniowaniem.

Tabela 1. Niektóre źródła radioizotopowe używane w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej

Izotop	Czas połowicznego rozpadu	Główne energie fotonów (keV)	Emisja (%)
^{241}Am	458 lat	26 γ	2
		60 γ	35
		14–20 Np L X	37
^{109}Cd	450 dni	88 γ 22–26 Ag K X	4 102
^{57}Co	270 dni	14 γ	9
		122 γ	85
		137 γ	11
		6–7 Fe K X	55
^{55}Fe	2,7 lat	5,9–6,5 Mn K X	28

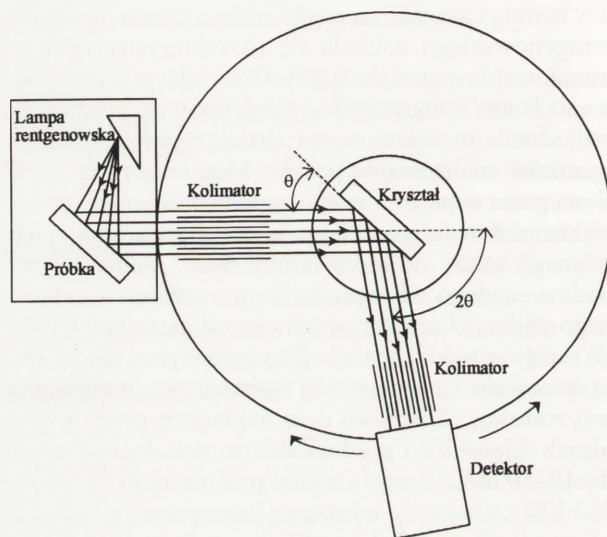
Najnowszymi źródłami promieniowania pierwotnego są synchrotrony elektronowe, nazywane pierścieniami kumulującymi, w których elektrony krążą po orbitach kołowych z prędkościami równymi w przybliżeniu prędkości światła (energia rzędu GeV). Wskutek wykrzywienia toru elektronów emitowane jest promieniowanie elektromagnetyczne (rentgenowskie) o dużym natężeniu, często około 1000 razy większe niż osiągnięte przy pomocy innych źródeł. Wariant analizy rentgenowskiej, w którym stosuje się do wzbudzenia promieniowanie synchrotronowe jest nazywany synchrotronową rentgenowską analizą fluorescencyjną¹⁰. Synchrotron jest urządzeniem bardzo droгим i dostępnym jest jedynie kilkanaście urządzeń na świecie. Jednak i one są wykorzystywane w badaniach dzieł sztuki¹¹.

Układy spektrometryczne

Promieniowanie wtórne badanego obiektu lub próbki jest mieszaniną (sumą) linii promieniowania charakterystycznego pochodzącego od poszczególnych pierwiastków i promieniowania rozproszonego. Analizę widma tego promieniowania można przeprowadzić przez zastosowanie dyfrakcji na kryształach lub pomiar energii fotonów. Natężenia linii promieniowania charakterystycznego pozwalają na przeprowadzenie analizy ilościowej. Metoda, dla której widmo uzyskuje się

za pomocą kryształu nazywa się, jak już wspomniano, metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją długości fali, natomiast w przypadku pomiaru energii fotonów metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją energii¹².

W praktyce mamy do czynienia z dwoma rodzajami spektrometrów z dyspersją fali: sekwencyjne, w których kolejno mierzone jest natężenie występujących linii i wielokanałowe, w których pomiar natężenia wszystkich analizowanych linii odbywa się jednocześnie¹³.



5. Schemat spektrometru rentgenowskiego z dyspersją długości fali
5. Block diagram of a wavelength dispersive spectrometer

Zasadę działania spektrometru sekwencyjnego przedstawiono schematycznie na il. 5. Wiązka promieniowania wtórnego po przejściu przez kolimator pada na kryształ rozszczepiający. Ugięte na kryształach promieniowanie jest rejestrowane przez licznik proporcjonalny (najczęściej przepływowy) lub licznik scyntylacyjny w zależności od energii mierzonego promieniowania. Długość fali λ oznacza się na podstawie pomiaru kąta ugięcia (odbłyску). Liczniki ustawione na określony kąt mierzą liczbę zliczeń proporcjonalną do natężenia linii oznaczanego pierwiastka. W spektrometrach sekwencyjnych analizujący kryształ i detektor promieniowania są połączone mechanicznie i ich ruch jest odpowiednio zsynchronizowany, tak że obrotowi kryształu o kąt θ odpowiada obrót detektora o kąt 2θ . W spektrometrach wielokanałowych linie poszczególnych pierwiastków są analizowane przez kilka układów kryształ–detektor, które są ustawione na stałe w spek-

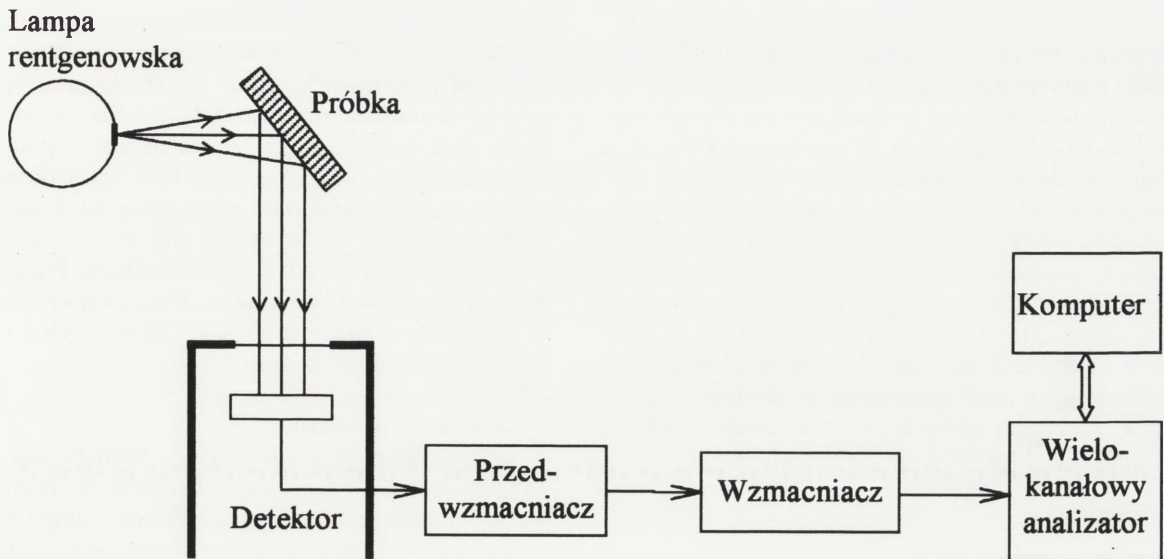
10. W literaturze angielskojęzycznej stosuje się skrót — SXRF (Synchrotron X-Ray Fluorescence).

11. S. Sciuti, G. E. Gigante, F. Salvetti, *Applicazioni archeometriche della XRF indotta da luce di sincrotrone*, (w:) 2nd International Conference on Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods

and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Works of Art, Perugia, 17–20 April 1988, Rome 1988, s. IV/18.1–IV/18.11.

12. W literaturze angielskojęzycznej stosuje się skróty WDXRF i EDXRF (odpowiednio Wavelength Dispersive i Energy Dispersive X-Ray Fluorescence analysis).

13. *Handbook of X-Ray Spectrometry*, op. cit.



6. Podstawowe elementy spektrometru z dyspersją energii
6. Basic elements of an energy dispersive spectrometer

trometrze. W ten sposób realizowany jest jednoczesny pomiar natężenia wielu linii.

Bardzo duże zastosowanie znalazły spektrometry z dyspersją energii. W tych spektrometrach analizatorem widma promieniowania wtórnego próbki jest odpowiedni detektor. Amplituda impulsu elektrycznego na wyjściu detektora jest proporcjonalna do energii zarejestrowanego fotonu. Impulsy elektryczne z detektora po wzmocnieniu są analizowane, zliczane i zapamiętywane przez wielokanałowe analizatory amplitudy. Po wykonaniu kalibracji energetycznej każdemu kanałowi odpowiada określona energia mierzonego promieniowania. Schemat typowego spektrometru z dyspersją energii przedstawiono na il. 6. Tego typu geometria układu, źródło promieniowania pierwotnego — próbka — detektor, najczęściej jest stosowana, gdy do wzbudzenia stosowane są lampy. Detektor jest dodatkowo osłonięty przed bezpośrednim promieniowaniem lampy i najczęściej między lampą a próbką, oraz próbką a detektorem stosuje się kolimatory.

Do detekcji promieniowania wtórnego w spektrometrach z dyspersją energii stosuje się gazowe detektory proporcjonalne, scyntylacyjne i półprzewodnikowe. W detektorach gazowych w wyniku absorpcji fotoelektrycznej zachodzi jonizacja gazu w obszarze między ujemną i dodatnią elektrodą. Przyspieszone w polu elektrycznym elektrony pierwotne lawinowo jonizują atomy gazu i ładunek dochodzący do anody jest proporcjonalny do pierwotnie wytworzonego ładunku, a zatem proporcjonalny do energii zarejestrowanego fotonu.

Licznik scyntylacyjny składa się ze scyntylatora i fotopowielacza elektronowego. W wyniku oddziaływania fotonów promieniowania wtórnego wytwarzane jest promieniowanie świetlne rejestrowane przez fotopowielacz. Sygnał elektryczny na wyjściu fotopowielacza jest proporcjonalny do energii padającego na detektor promieniowania.

W ostatnich latach najczęściej do rejestracji rozkładu energetycznego promieniowania wtórnego stosowane są detektory półprzewodnikowe. Są one wytwarzane z bardzo czystych monokryształów Si lub Ge. Do rejestracji widma promieniowania rentgenowskiego o energii nie przekraczającej 30 keV stosowane są detektory krzemowe Si(Li), dla wyższych energii detektory germanowe produkowane z czystego germanu. Detektory te muszą być chłodzone do temperatury ciekłego azotu i to stanowi ich praktyczną wadę.

W ostatnim czasie pojawiły się na rynku detektory półprzewodnikowe krzemowe chłodzone elementem Peltiera (elektrycznie) oraz mogące pracować w temperaturze pokojowej. Te detektory znajdują powszechne zastosowanie w spektrometrach przenośnych.

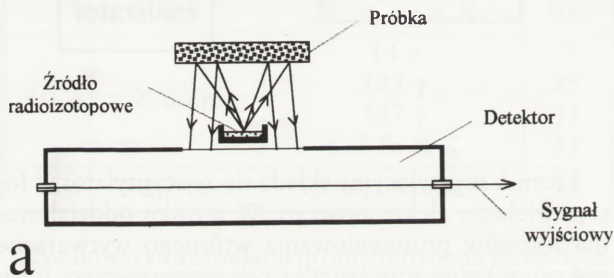
Pierwsze przenośne układy pomiarowe wykorzystane w badaniach dzieł sztuki opracowano na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych. Układy te stale rozwijano, stosując je także do nieniszczących badań wielu materiałów zabytkowych¹⁴. Współcześnie stosowanych jest wiele różnego typu układów przenośnych, o coraz lepszych parametrach i coraz lepiej dostosowanych do badań *in situ*¹⁵.

14. Zob. m.in.: J. D. Frierman, H. R. Bowman, I. Perlman, C. M. York, *X-Ray Fluorescence Spectrography: Use in Field Archaeology*, „Science”, vol. 164, 1969, s. 588; E. T. Hall, F. Schweizer, P. A. Toller, *X-Ray Fluorescence Analysis of Museum Objects: a New Instrument*, „Archaeometry”, vol. 15, 1973, s. 53; E. T. Hall, *A Portable X-Ray*

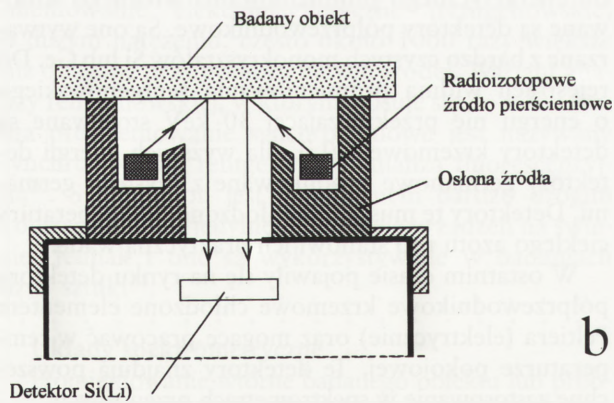
Spectrometer for the Analysis of Archaeological Material, (w:) *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, vol. 3, ed. A. Bishay, New York–London 1974, s. 205–220.

15. D. Helmig, E. Jackwerth, A. Hauptmann, *Archaeometallurgical Fieldwork and the Use of a Portable X-Ray Spectrometer*, „Archae-

Rejestrowane przez układy spektrometryczne promieniowanie nie daje w widmie ostrej linii, ale bardziej lub mniej rozmyty pik. W związku z tym została wprowadzona wielkość nazwana zdolnością rozdzielczą, która jest obliczana jako całkowita szerokość pików w połowie jego wysokości. Zdolność rozdzielcza ΔE jest wyrażona w jednostkach energii (eV, keV) lub jako wielkość względna $\Delta E/E$, gdzie E jest równe energii rejestrowanego promieniowania. Najlepszą zdolność rozdzielczą mają spektrometry z detektorami półprzewodnikowymi, jak Si(Li). Wynosi ona około 150 eV dla linii MnK_{α} o energii 5,9 keV (wielkość względna 2,5%). Dla detektorów proporcjonalnych wynosi około 900 eV (15,2%) dla tej samej linii oraz około 3500 eV (~60%) dla detektorów scyntylacyjnych NaJ(Tl).



a



b

7. Schematy geometrii pomiaru ze wzbudzeniem źródłami radioizotopowymi: a — z zastosowaniem detektora proporcjonalnego; b — z zastosowaniem detektora półprzewodnikowego Si(Li)

7. Arrangements of measurement geometry with excitation by radioisotope sources: a — with the application of a proportional detector; b — with the application of a semiconductor Si(Li) detector

Zarejestrowane widmo promieniowania wtórnego wymaga opracowania w celu otrzymania informacji o składzie pierwiastkowym. Położenie pików w skali energetycznej lub długości fali określa pierwiastek, który emituje daną linię. Liczba zliczeń w pikach, proporcjonalna do natężenia danej linii, służy do analizy ilościowej. Wymaga ona wykonania kalibracji przy pomocy próbek wzorcowych, dla których znane są zawartości analizowanych pierwiastków. Praktycznie metody rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej oparte są na porównaniu próbek analizowanych z pewną liczbą próbek wzorcowych¹⁶.

Geometria pomiaru

Geometrią pomiaru określa się konfigurację źródła wzbudzającego — próbka — detektor. W przypadku wzbudzania promieniowania wtórnego lampą rentgenowską, typowa geometria przedstawiona jest na il. 6. Jest ona stosowana zarówno w spektrometrach stacjonarnych, jak i przenośnych.

Na il. 7 przedstawiono dwie typowe geometrie stosowane w przypadku wzbudzania promieniowania wtórnego w próbce źródłami radioizotopowymi. Geometria (a) jest realizowana dla detektorów proporcjonalnych z dużym oknem berylowym o średnicy dochodzącej często do 50 mm, natomiast geometria (b) ze źródłem pierścieniowym dla detektorów półprzewodnikowych z oknem o średnicy 10–15 mm. Detektory scyntylacyjne ze względu na najgorszą zdolność rozdzielczą nie są stosowane w spektrometrach z dyspersją energii. Stosuje się je w spektrometrach z dyspersją falową jako liczniki fotonów promieniowania wtórnego.

W ostatnich dwudziestu latach jest intensywnie rozwijana technika analizy śladowej i zanieczyszczeń powierzchni wykorzystująca zjawisko całkowitego odbicia¹⁷. Metoda ta nazywana jest rentgenowską analizą fluorescencyjną w geometrii całkowitego odbicia¹⁸.

Przez zastosowanie całkowitego odbicia uzyskuje się redukcję tła promieniowania rozproszonego o kilka rzędów wielkości oraz korzystne warunki wzbudzania promieniowania charakterystycznego pierwiastków. Metoda ta różni się od klasycznej rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej zasadniczo dwoma cechami:

1. Wiązka wzbudzającego promieniowania pada na próbkę pod kątem mniejszym od kąta krytycznego, dla którego zachodzi proces całkowitego odbicia.

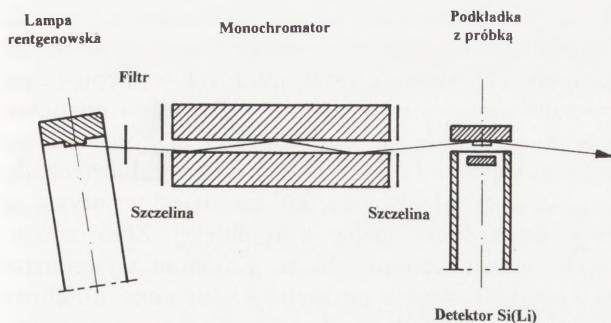
2. Wiązka promieniowania wzbudzającego pada na gładką optycznie powierzchnię, która służy jako podkładka próbki lub jest przedmiotem badań.

ometry”, t. 31, 1989, nr 2, s. 181–191; S. Sciuti, C. Falcucci, *On Site Archaeometric Research and Diagnostic Carried out by a Transportable Multipurpose Workstation*, „Science and Technology for Cultural Heritage” 1994, 3, s. 123–134; G. Vittiglio, K. Janssens, B. Vekemans, F. Adams, A. Oost, *A Compact Small-Beam XRF Instrument for in-situ Analysis of Objects of Historical and/or Artistic Value*, „Spectrochimica Acta”, Part B, 54, 1999, s. 1697–1710.

16. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna*, t. III: *Analiza Instrumentalna*, Warszawa 1987.

17. R. Klockenkämper, *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, New York 1997.

18. W literaturze angielskojęzycznej stosuje się skrót — TXRF (*Total Reflection X-Ray Fluorescence analysis*).



8. Schemat spektrometru rentgenowskiego w geometrii całkowitego odbicia

8. Scheme of a total reflection X-ray spectrometer

Konstrukcję spektrometru w geometrii całkowitego odbicia przedstawiono na il. 8. Próbkę powinny być dostępne w postaci roztworów wodnych lub organicznych, emulsji lub zawiesiny. W praktyce często wystarcza też potarcie badanej powierzchni np. miękkim wacikiem bawełnianym i następnie potarcie nim powierzchni krążka kwarcowego (podkładki). Próbkę może też być nanoszona w postaci proszku (pyłku) zdrapanego np. ostrzem diamentowym z badanego obiektu. Masę próbki do analizy można zredukować do około 0,5 µg. Coraz częściej metoda ta stosowana jest w badaniach dzieł sztuki¹⁹.

Wzbudzenie elektronami i cząstkami naładowanymi

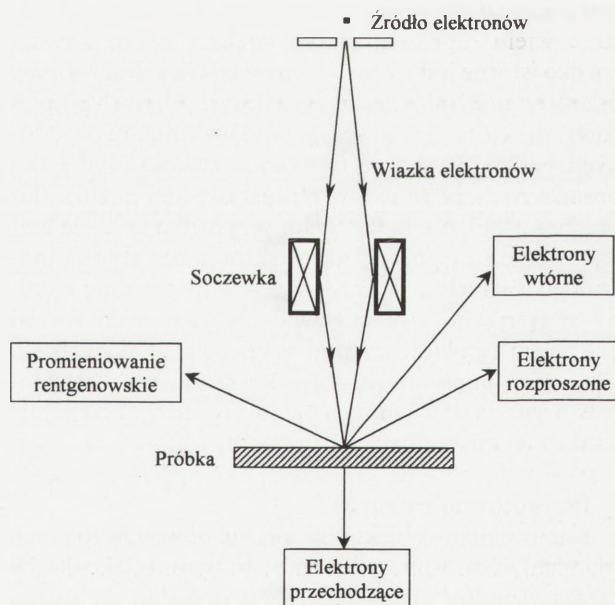
Informacje o własnościach badanego obiektu można otrzymać przez bombardowanie go elektronami lub cząstkami naładowanymi, w wyniku którego obiekt emituje promieniowanie rentgenowskie. Pomiar długości fali lub energii i natężenia tego promieniowania pozwalają na określenie składu chemicznego. Istnieje możliwość skupienia wiązki elektronów i cząstek naładowanych do powierzchni o średnicy kilkudziesięciu nanometrów i dlatego technika ta jest nazywana metodą mikroanalizy rentgenowskiej²⁰.

Oddziaływanie wiązki przyspieszonych elektronów z materiałem próbki przedstawiono schematycznie na il. 9. Pod wpływem bombardowania próbki strumieniem elektronów w próżni zachodzą między innymi takie zjawiska, jak wzbudzenie promieniowania charakterystycznego pierwiastków wchodzących w skład próbki, rozproszenie wsteczne elektronów, emisja i rozproszenie elektronów wtórnych oraz, w przypadku próbek w postaci cienkiej folii, przechodzenie elek-

tronów. Do analizy składu pierwiastkowego są wykorzystywane elektrony wtórne i promieniowanie charakterystyczne. Elektrony rozproszone, elektrony wtórne i elektrony przechodzące (w przypadku cienkich warstw) służą do otrzymania obrazu powierzchni lub cienkiej warstwy. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego jest wykorzystywana w analizie strukturalnej i fazowej, tu nie omawianej, oraz analizie składu chemicznego.

Do badania i analizy mikroobszarów służą mikroanalizatory z sondami elektronowymi i skaningowe mikroskopy elektronowe. Sondy elektronowe są stosowane w przypadku, gdy najważniejsza jest analiza składu; natomiast skaningowy mikroskop, gdy ważna jest struktura powierzchni (obraz). Promieniowanie rentgenowskie jest analizowane za pomocą kryształu lub detektora półprzewodnikowego. Metodą mikroanalizy rentgenowskiej można przeprowadzić analizę jakościową, liniową i powierzchniową rozmieszczenie pierwiastków oraz punktową analizę ilościową.

Badania dzieł sztuki, obiektów etnograficznych, archeologicznych, jak i wielu innych przy użyciu mikroskopy elektronowej przeprowadzane są z wykorzystaniem różnych układów pomiarowych²¹. Najczęściej, w powiązaniu z mikroskopią skaningową, rzadziej ze



9. Uproszczony schemat oddziaływania elektronów z analizowaną próbką i idea mikroanalizatora

9. Simplified scheme of the interaction of electrons with analysed sample and the idea of a microanalyzer

19. W. Devos, L. Moens, A. Von Bohlen, R. Klockenkämper, *Ultra-Microanalysis of Organic Pigments on Painted Objects by Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, „Studies in Conservation”, t. 40, 1995, nr 3, s. 153–162; M. Wegstein, H. Urban, P. Rostam-Khani, A. Wittershagen, B. O. Kolbesen, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry, a Powerful Tool for Semiquantitative Analysis of Archeological Glass Samples*, „Spectrochimica Acta” Part B, 52, 1997, s. 1057–1061; P. Vandenebeebe, B. Wehling,

L. Moens, B. Dekeyzer, B. Cardon, A. Von Bohlen, R. Klockenkämper, *Pigment Investigation of a Late-Medieval Manuscript with Total Reflection X-Ray Fluorescence and Micro-Raman Spectroscopy*, „The Analyst”, t. 124, 1999, s. 169–172.

20. *Hanbook of X-Ray Spectrometry*, op. cit.

21. W literaturze angielskojęzycznej stosuje się skróty: SEM (*Scanning Electron Microscopy*); TEM (*Transmission Electron Microscopy*); e-SEM (*Environmental SEM*); oraz odpowiednio np.: SEM-EDS

środowiskowym mikroskopem skaningowym, który jeszcze nie jest tak powszechnie stosowany²², czy też z mikroskopią transmisyjną²³. Mikrosonda elektronowa jest jedną z najpowszechniej obecnie stosowanych metod rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej w badaniach dzieł sztuki. Wykorzystuje się ją do analiz i badań technologicznych oraz badań procesów korozyjnych prawie wszystkich materiałów nieorganicznych, takich jak metale, szkło, ceramika, kamienie, wyprawy, warstwy malarskie, a także do badań wielu materiałów organicznych, np. w badaniach drewna i innych obiektów, także o charakterze etnograficznym czy archeologicznym.

Oprócz elektronów do wzbudzania promieniowania rentgenowskiego stosuje się wiązkę protonów o energiach 2–3 MeV uzyskiwanych w akceleratorach. Tą metodą mogą być analizowane małe próbki od mikro — do miligrama oraz mogą być także przeprowadzane badania mikroobszarów²⁴. Wymaga ona stosowania dużego i kosztownego urządzenia jakim jest akcelerator protonów. Niemniej metoda ta znalazła zastosowania w badaniach dzieł sztuki²⁵.

Opracowanie danych pomiarowych

Rentgenowska analiza fluorescencyjna wykorzystywana jest zarówno do analizy pojedynczych obiektów, jak i wielu reprezentujących większy zbiór. Zawsze bardzo istotne jest zastosowanie właściwych sposobów przetwarzania informacji pierwotnych (danych pomiarowych), które są w dyspozycji po wykonaniu określonych badań. Uwagi te dotyczą oczywiście nie tylko opracowywania wyników rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej, niemniej w tym przypadku są także bardzo istotne i z tego względu w skrócie zostały tu omówione. Ważne jest aby zastosować odpowiednie metody statystyczne i przedstawić rezultaty tych metod w sposób prawidłowy pod względem statystycznym jak i zrozumiały dla historyków sztuki, konserwatorów, archeologów i innych przedstawicieli, szczególnie nauk humanistycznych²⁶.

Przygotowanie danych

Każdy badany obiekt jest opisany pewną liczbą cech (danych), które mogą być przedstawione jako liczby rzeczywiste lub nazwy reprezentujące stan cechy, np.

kolor, rodzaj dekoracji, kształt, pochodzenie, trwałość chemiczna, itp. W terminologii statystycznej są to zmienne. W badaniach statystycznych występują dwa podstawowe pojęcia związane z danymi, a mianowicie: obiekt i zmienna. Wnioskowanie przeprowadzone za pomocą metod statystycznych dotyczy zbioru obiektów. Zmienna (zwana cechą) jest charakterystyką, ze względu na którą analizuje się objekty. Zbiór zmiennych opisuje badany obiekt. Zmienne występujące w statystyce można podzielić na zmienne ilościowe i zmienne jakościowe. Zmienna ilościowa przedstawiona jest za pomocą wartości liczbowych; zmiennej jakościowej odpowiadają pewne kategorie, które nie posiadają wartości liczbowej (np. kolor, faktura, pochodzenie, itp.). W przypadku zmiennych jakościowych, kategorie mogą być przedstawione za pomocą systemu kodowania. W analizie statystycznej najczęściej używa się numerycznego systemu kodowania (np. za pomocą kolejnych liczb całkowitych).

Pierwotny zbiór danych (cech), który ma zostać poddany analizie statystycznej należy uporządkować i odpowiednio zdefiniować. Najczęściej dane przedstawia się w postaci prostokątnej tablicy zwanej macierzą danych lub macierzą obserwacji. Dane w takiej tablicy są uporządkowane w ten sposób, że każdy rząd (wiersz) przedstawia jeden obiekt; każda pionowa kolumna przedstawia jedną obserwację (cechę, zmienną) wszystkich obiektów. Na ogół pierwsza zmienna (pierwsza kolumna) przypisuje każdemu obiektowi nazwę lub numer. Każdej zmiennej nadaje się nazwę, która stanowi nagłówek kolumny.

W przypadku wykonania pomiarów badanego obiektu metodami rentgenowskimi uzyskanymi informacjami są natężenia linii promieniowania charakterystycznego badanych pierwiastków, względne natężenia tych linii (np. stosunek natężenia linii do natężenia promieniowania rozproszonego) lub zawartości pierwiastków. Są to dane ilościowe. Liczba analizowanych pierwiastków wynosi na ogół kilkanaście lub więcej. Z tych wyników pomiarów tworzy się tablicę (macierz) danych pierwotnych. Każdy rząd (wiersz) zawiera dane dotyczące jednego obiektu a liczba wierszy równa jest liczbie badanych obiektów. Liczba kolumn jest równa liczbie zmiennych. Do tak przygotowanej tablicy danych można dołączyć zmienne (dane pomiarowe) otrzymane innymi metodami i zmienne jakości-

(SEM—Energy Dispersive Spectrometry); SEM—WDS (SEM—Wavelength Dispersive Spectrometry); a także EPMA (Electron—Probe Microanalyser), w którym wykorzystany jest zarówno układ WDS, jak i EDS.

22. Zob. np. A. Wallert, *Unusual Pigments on a Greek Marble Basin*, „Studies in Conservation”, t. 40, 1995, nr 3, s. 177–188.

23. Zob. np. C. Barba, M. San Andrés, J. Peinado, M. I. Báez, J. L. Baldonado, *A Note on the Characterization of Paint Layers by Transmission Electron Microscopy*, „Studies in Conservation”, t. 40, 1995, nr 3, s. 194–200.

24. W literaturze angielskojęzycznej stosuje się skrót — PIXE (Particle Induced X-Ray Emission).

25. K. G. Malmqvist, *Comparison Between PIXE and XRF for Applications in Art and Archaeology*, „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research”, B 14, 1986, s. 86–92; L. Bussotti, M. P. Carboncini, E. Castellucci, L. Giuntini, P. A. Mandn, *Identification of Pigments in a Fourteenth-Century Miniature by Combined Micro-Raman and PIXE Spectroscopic Techniques*, „Studies in Conservation”, t. 42, 1997, nr 2, s. 83–92.

26. M. Fletcher, G. R. Lock, *Archeologia w liczbach. Podstawy statystyki dla archeologów*, Poznań 1995; M. J. Baxter, *Exploratory Multivariate Analysis in Archaeology*, Edinburgh 1994.

ciowe dotyczące np. pochodzenia, koloru, daty wytworzenia itp. W badaniach obiektów muzealnych nowymi zmiennymi mogą być stosunki zawartości niektórych pierwiastków; często stanowią one interesującą cechę. Możliwe jest również przetworzenie danych pierwotnych i przeprowadzenie analizy statystycznej przy pomocy tych nowych zmiennych.

Statystyki opisowe i korelacje

Opracowanie danych pomiarowych jest ułatwione przez zastosowanie programów statystycznych. Obecnie na świecie najczęściej są wykorzystywane statystyczne programy komputerowe STATISTICA, SPSS, STATGRAPHICS, SAS i inne, mniej popularne. Programy te obejmują statystykę opisową dotyczącą metod prezentacji rozkładu przedziałowego pojedynczej zmiennej w formie tablicy lub wykresu, obliczenia wartości średnich i miar dyspersji lub zmienności (np. wariancja lub standardowe odchylenie), badanie zależności między zmiennymi, jak macierze (tablice) korelacji i analiza regresyjna. Poważną zaletą programów statystycznych są duże możliwości graficzne, w tym również metody prezentacji graficznej obserwacji wielowymiarowych (wiele zmiennych cech). Przedmiotem zainteresowania statystycznej analizy wielowymiarowej są zjawiska złożone, tzn. opisane przez więcej niż jedną zmienną.

Dla zgromadzonego zbioru danych pomiarowych należy przeprowadzić analizę zależności pomiędzy tymi danymi. Do tego celu służy analiza korelacji pomiędzy zmiennymi i analiza regresji.

W przypadku analizy korelacyjnej określa się stopień zależności pomiędzy zmiennymi. Miarą (wielkością liczbową) stopnia zależności jest współczynnik korelacji oznaczany zwykle symbolem r . Współczynnik korelacji jest miarą zależności liniowej o następujących właściwościach:

- przyjmuje wartość 1 dla cech ściśle zależnych i gdy wartości badanych zmiennych równocześnie rosną lub równocześnie maleją,
- przyjmuje wartość -1 dla cech ściśle zależnych, ale wzrostowi wartości jednej zmiennej odpowiada spadek wartości drugiej,
- dla wartości $r = 0$ zmienne są niezależne liniowo.

Dla pozostałych wartości w przedziale $[-1; 1]$ przyjmuje się określenia: słaba korelacja, gdy wartość bezwzględna współczynnika zawarta jest w przedziale $(0; 0,3)$; korelacja przeciętna dla r z przedziału wartości $(0,3; 0,5)$; korelacja wysoka dla r z przedziału $(0,5; 0,9)$ oraz korelacja bardzo wysoka lub prawie pewna dla r z przedziału $(0,9; 1)$. Informacje o zależnościach między wieloma zmiennymi otrzymuje się obliczając macierz współczynników korelacji. Otrzymuje się w ten sposób tablicę (macierz) $p \times p$ (p — liczba zmiennych) liczb (współczynników korelacji) określającą wzajemne zależności pomiędzy parami zmiennych. Współczynnik

korelacji jest symetryczny, tzn. że otrzymuje się takie same wartości dla zależności X od Y oraz Y od X .

Funkcja określająca zależności pomiędzy zmiennymi opisującymi badany obiekt a wartością oczekiwaną badanej zmiennej zależnej nazywana jest funkcją regresji lub krzywą regresji. Wyboru postaci funkcji regresji (liniowa lub nieliniowa) podejmuje się zwykle na podstawie wstępnej analizy materiału statystycznego, wykresów rozrzutu lub znajomości postaci funkcji opisującej badane zjawisko. Parametry funkcji regresji wyznacza się najczęściej metodą najmniejszych kwadratów.

Do analizy struktury zbioru obserwacji oraz zależności między zmiennymi pomocna jest graficzna prezentacja w postaci wykresów rozrzutu. Wykresy dwuwymiarowe przedstawiają zależności między dwoma zmiennymi X i Y ; trójwymiarowe zależności między trzema zmiennymi X , Y i Z . Położenie każdego punktu wyznaczają współrzędne w dwuwymiarowej lub trójwymiarowej przestrzeni. Zmienne zależne układają się wzdłuż pewnej regularnej krzywej, natomiast zmienne niezależne tworzą „chmurę” punktów.

Kolejnym sposobem przedstawiania na płaszczyźnie zależności pomiędzy trzema wielkościami, które reprezentują trzy badane zmienne, są wykresy trójkątne. W celu przedstawienia występującej relacji pomiędzy badanymi zmiennymi należy je przekształcić tak, aby suma wartości tych zmiennych przyjmowała stałą wartość dla każdego przypadku. Wykres trójkątny (trójkąt równoboczny) może przedstawić taką relację, gdyż dla każdego punktu należącego do trójkąta równobocznego suma odległości tego punktu od jego boków jest stała, równa wysokości tego trójkąta. Najczęściej wielkość tę podaje się w wartościach względnych (np. w %), tzn. że suma tak przekształconych zmiennych $x+y+z=1$ (albo 100%). Wtedy skala na każdej osi (boku trójkąta) zmienia się od 0 do 1 (lub odpowiednio od 0 do 100%). Koniec skali dla danej zmiennej znajduje się w wierzchołku trójkąta oznaczonym przez symbol tej zmiennej i wzrost skali następuje w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara.

Wielowymiarowa analiza statystyczna

Analiza skupień. Każdy obiekt może być reprezentowany przez punkt w wielowymiarowej przestrzeni cech (wymiar przestrzeni równy jest liczbie cech). Na podstawie rozkładu punktów w przestrzeni wielowymiarowej można określić przy pomocy odpowiednich metod statystycznych (np. analiza skupień) podobieństwa lub niepodobieństwa obserwacji. Bezpośrednim punktem wyjścia do przeprowadzenia analizy skupień są odległości występujące pomiędzy obiektami w przestrzeni cech. Podstawą grupowania są odległości (niepodobieństwa) występujące między parami obiektów. W przypadku małych odległości między punktami (obiektami) w przestrzeni cech mamy do czynienia z obiektami podobnymi (nieznacznie różniącymi się cechami). Dla n obiektów można utworzyć liczbę $n(n-1)/2$ odle-

głości pomiędzy parami obiektów. Wszystkie odległości (niepodobieństwa) tworzą kwadratową tablicę liczb (macierz) $n \times n$. Dysponując macierzą odległości (niepodobieństw) należy zastosować odpowiednie metody skupiania obiektów otrzymując w efekcie pewną liczbę skupień (grup). Najczęściej stosowane są hierarchiczne metody skupiania obiektów. Otrzymuje się w ten sposób strukturę uporządkowaną hierarchicznie, zgodnie z rosnącą odległością lub malejącym podobieństwem. Taka struktura skupień najczęściej jest prezentowana w formie dendrogramu (drzewa skupień) — il. 10.

W analizie skupień często stosowana jest metoda Warda, która polega na przemieszczaniu obiektów między skupieniami tak długo, aż zostanie osiągnięta minimalna wariancja (zmiennosc) wewnątrz poszczególnych grup oraz maksymalna wariancja między grupami.

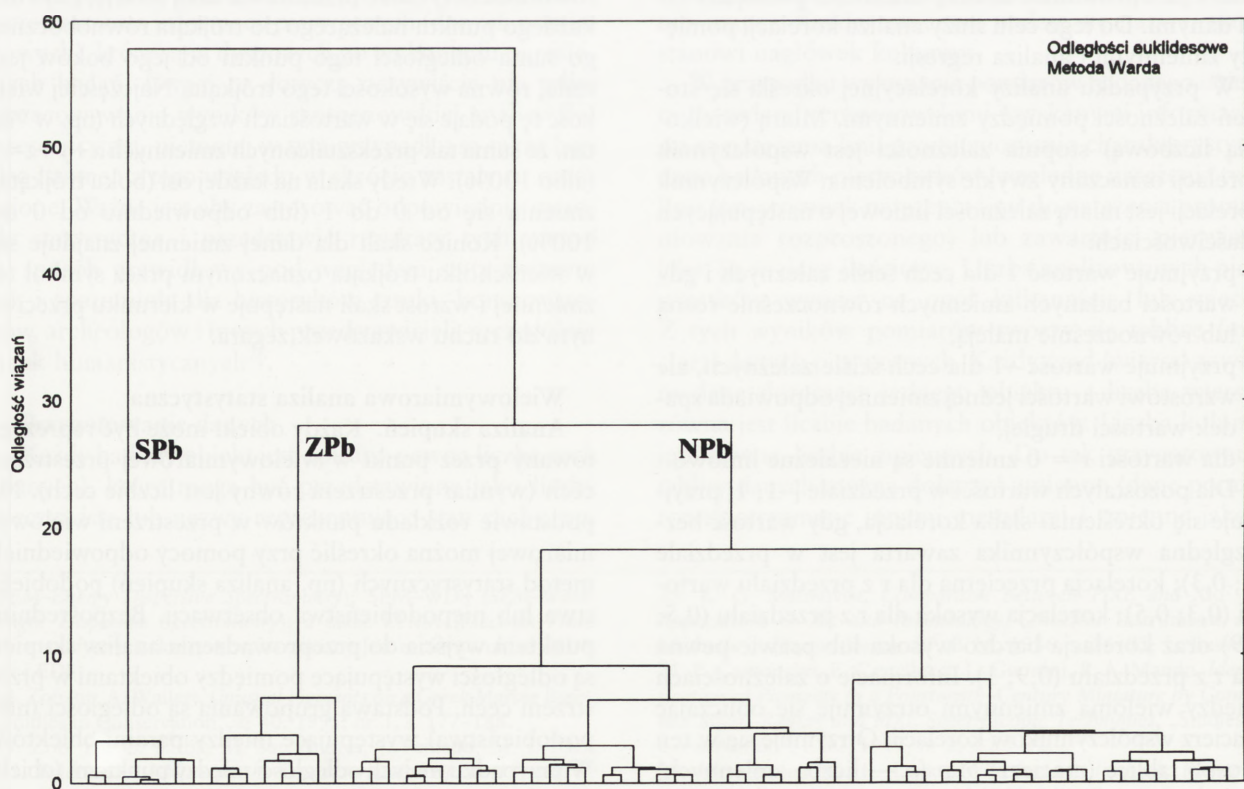
Metoda składowych głównych. Badane obiekty są często charakteryzowane przez wiele zmiennych (cech). W przypadku niemożności przewidzenia, które cechy są istotne, gromadzony jest nadmiar informacji, czyli w tablicy danych występują zmienne nieistotne. Bardzo dobrym sposobem redukcji liczby zmiennych pierwotnych (pomiarowych) jest metoda głównych składowych. Nowe zmienne (składniki główne) otrzymuje się przez przekształcenie zmiennych pierwotnych. Przekształcenie to polega na znalezieniu takich kombinacji liniowych zmiennych pierwotnych, aby pier-

wszy składnik główny miał największą wariancję (zmiennosc), drugi składnik główny miał kolejną największą wariancję itd. W przypadku obserwacji wielowymiarowych silnie skorelowanych (dodatnio lub ujemnie) można zredukować liczbę wymiarów (zmiennych) do 2 lub 3. W związku z tym, można wyodrębnić 2 lub 3 główne składowe, które tworzą nowy 2- lub 3-wymiarowy układ współrzędnych, w którym przedstawione są obserwacje (graficzna prezentacja obserwacji wielowymiarowych). Metoda głównych składowych jest bardzo dobrym sposobem na redukcję liczby zmiennych pierwotnych, gdy wiele z nich przedstawia wpływ tego samego czynnika (zjawiska) na wielkość obserwacji. Metoda ta jest często wykorzystywana do graficznego przedstawienia zbioru obserwacji wielowymiarowych.

Zmienne standaryzowane. Analizę skupień i składników głównych należy przeprowadzić ze zmiennymi standaryzowanymi. Wartości tych zmiennych oblicza się następująco:

$$\text{zmienna standaryzowana} = \frac{\text{zmienna} - \text{średnia}}{\text{odchylenie standardowe}}$$

Wartość średnią i standardowe odchylenie zmiennych oblicza się dla wszystkich rozpatrywanych przypadków. Tak obliczona zmienna standaryzowana charakteryzuje się tym, że jej średnia równa się zero, a odchylenie standardowe 1. Standaryzacja transfor-



10. Analiza skupień. Dendrogram dla 65 obiektów (XVIII-wieczne szkła kryształowe z hut w Nalibokach (NPb), Poczdamie (ZPb) i Dreźnie (SPb))
 10. Cluster analysis. Dendogramme for 65 objects (eighteenth-century crystal glass from the glasshouses in Naliboki (NPb), Potsdam (ZPb) and Dresden (SPb))

muje zmienną mianowaną (wyrażoną w odpowiednich jednostkach) w zmienną niemianowaną. Dzięki temu zmienne otrzymane z różnych źródeł i w różnych jednostkach mogą być ze sobą porównywane.

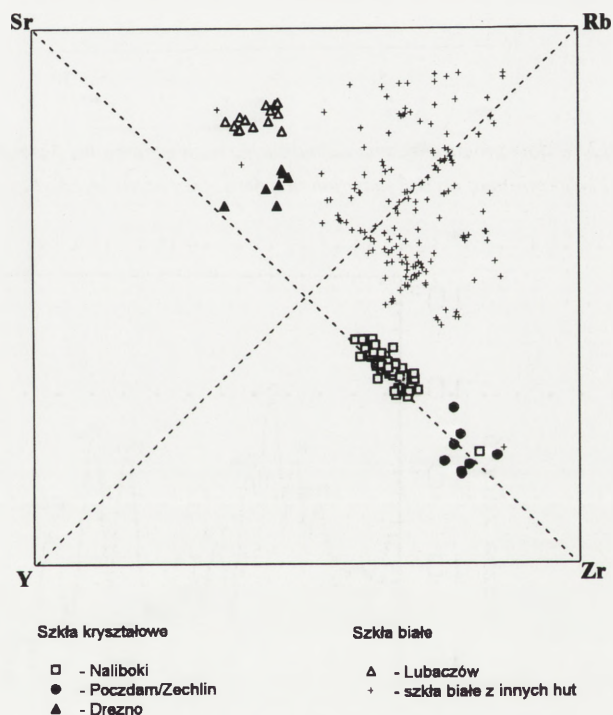
Analiza dyskryminacyjna. Celem tej metody jest wyodrębnienie ze zbioru zmiennych pierwotnych takich zmiennych, które najlepiej dyskryminują poszczególne grupy obiektów w uczącym zbiorze. Zbiór uczący tworzy się na podstawie dobrze zdefiniowanych obiektów. Następnie wykorzystuje się te zmienne do znalezienia kryterium, według którego przypisuje się nowe obiekty do istniejących grup w zbiorze uczącym. Zakłada się, że zbiór uczący zawiera elementy wszystkich grup.

Aby wybrać najlepsze zmienne wykorzystuje się postępującą analizę krokową. Na każdym etapie (po każdym kroku) przeglądane są wszystkie zmienne i zostanie wybrana ta, która najbardziej przyczynia się do dyskryminacji grup. W kolejnych krokach włączone zostaną zmienne, które wnoszą kolejny istotny wkład do dyskryminacji grup. Zmienne nie wnoszące wkładu nie zostaną włączone do modelu funkcji dyskryminacyjnych.

Celem zastosowania analizy dyskryminacyjnej jest predykcja klasyfikacji nowych przypadków (obiektów). Mając wybrane na podstawie zbioru uczącego zmienne, które najlepiej dyskryminują grupy, oblicza się funkcje klasyfikacyjne. Funkcje te mogą być wykorzystane do określenia, do której grupy należy zaliczyć nowy obiekt. Liczba funkcji klasyfikacyjnych jest równa liczbie grup. Dla każdego nowego przypadku (obiektu) oblicza się wartości funkcji klasyfikacyjnych dla każdej grupy z użyciem zmiennych wybranych przy pomocy funkcji dyskryminacyjnych. Przypadek (obiekt) klasyfikujemy do grupy, dla której wartość funkcji klasyfikacyjnej jest największa.

Prezentacja graficzna metodą poligonalną. Innym sposobem prezentacji wielu zmiennych na płaszczyźnie jest metoda przedstawiona przez Figueroa²⁷. Każdy przypadek może reprezentować wektor, którego składowymi są zmienne charakteryzujące badane przypadki (np. natężenia linii promieniowania charakterystycznego pierwiastków). Składowe tego wektora należy znormalizować w ten sposób, aby suma wszystkich składowych równała się jeden. Należy utworzyć na płaszczyźnie układ współrzędnych z liczbą osi m , równą liczbie zmiennych. Kąt pomiędzy poszczególnymi osiami jest równy $\alpha = 2\pi/m$. Kolejne osie są przyporządkowane kolejnym składowym (zmiennym) znormalizowanego wektora. Na osiach należy wykreślić wektory zaczepione w początku układu, każdy o długości równej wartości odpowiednich składowych (zmiennych) tego wektora. Po tych operacjach można

obliczyć w prostokątnym układzie współrzędnych (x, y) współrzędne końców poszczególnych wektorów, a następnie obliczyć składowe wektora wypadkowego, który reprezentuje badany przypadek. Składowe wektora wypadkowego zaczepionego w początku układu (x, y) są jednocześnie współrzędnymi końca tego wektora. W ten sposób otrzymujemy dla każdego przypadku punkt w układzie współrzędnych (x, y) . Wszystkie punkty reprezentujące badane przypadki znajdują się w obszarze wielokąta foremnego o m bokach. Wierzchołki tego wielokąta odpowiadają badanym składowym (pierwiastkom). Maksymalna wartość składowej może wynosić 1 (pozostałe składowe równają się zero). Mamy wtedy do czynienia z obiektem jednoskładnikowym. Taka prezentacja graficzna zmiennych jest nazywana metodą poligonalną — il. 11.



11. Prezentacja w układzie czworokątnym zmiennych Sr, Y, Zr, Rb dla XVIII-wiecznych szkieł luksusowych z wybranych hut Europy Środkowej

11. Square presentation of the variables Sr, Y, Zr, Rb for eighteenth-century luxury glass from selected glasshouses in Central Europe

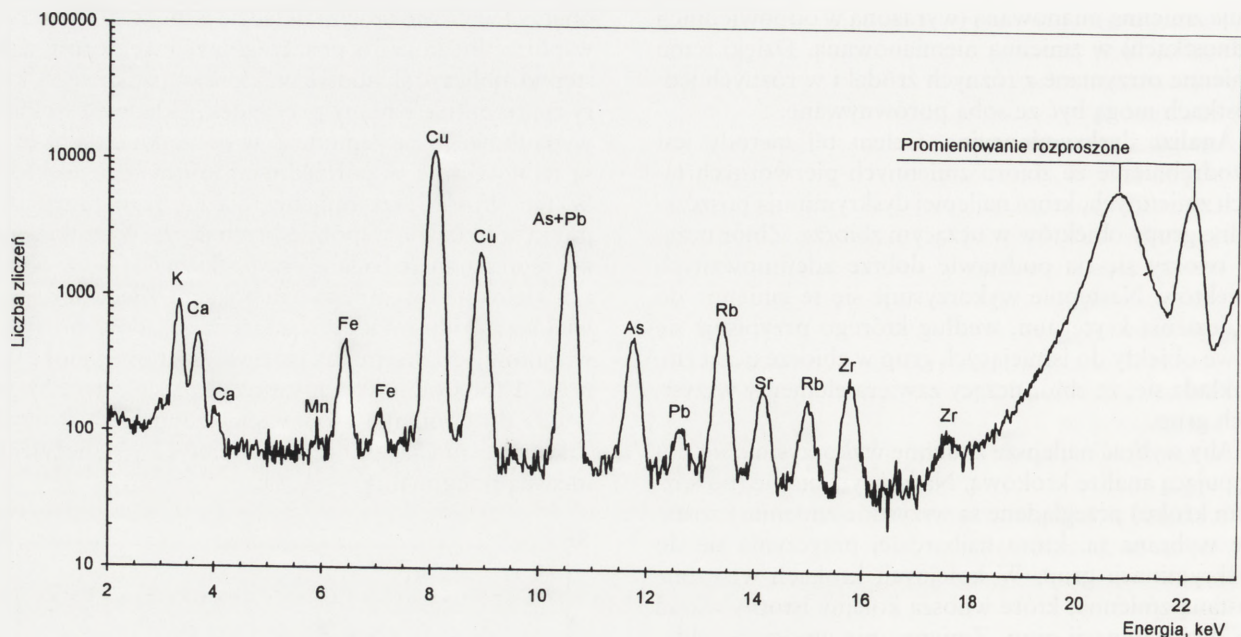
Przykłady zastosowań promieniowania X w analizie pierwiastkowej obiektów zabytkowych

Radioizotopowa analiza fluorescencyjna

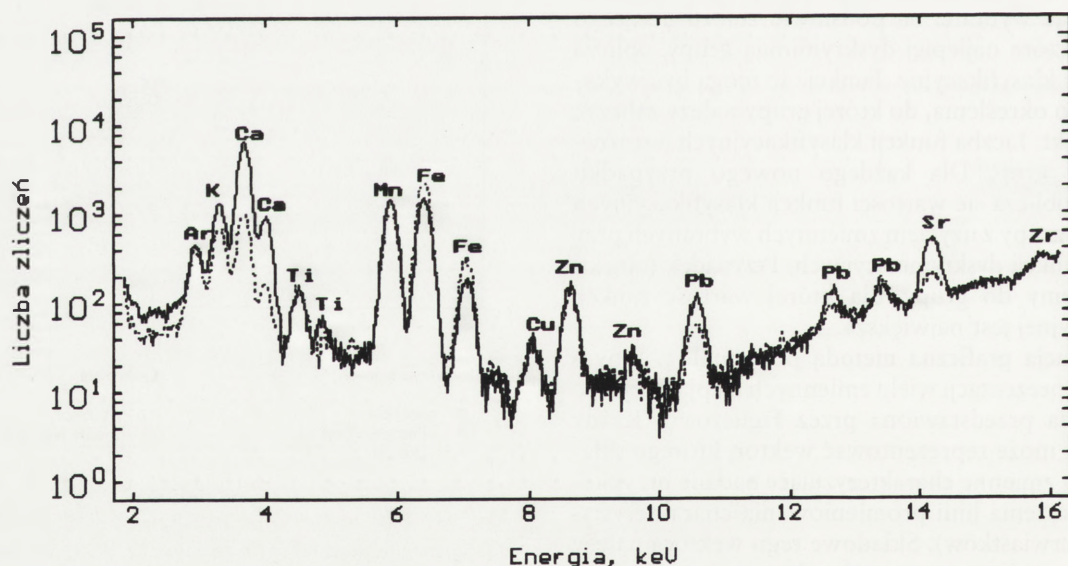
Przykładem radioizotopowej analizy fluorescencyjnej z wykorzystaniem spektrometru z dyspersją energii są badania zespołu środkowoeuropejskich szkieł na-

27. R. G. Figueroa, D. G. Caro, *A New Method of Graphic Representation of Sample Analysed by XRF*, „Advances in X-Ray Analysis”, vol. 37, 1994, s. 741–746; R. Figueroa, D. Caro, A. Vargas, A. Gordon, V. Poblete, *The Origin of Archaeological Samples Analyzed by XRF*

and Compared by Polygonal Graphic Representation, „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry”, Articles, t. 198, 1995, nr 2, s. 311–316.



12. Widmo promieniowania wzbudzonego w ciemnozielonej flaszy przypisywanej hucie w Nalibokach (XVIII w.)
 12. Spectrum of excited radiation in a dark green bottle ascribed to the glasshouse in Naliboki (eighteenth century)



13. Widma promieniowania wzbudzonego w skorodowanym szkle archeologicznym. Linia ciągła odnosi się do fragmentu szkła, które nie uległo wzmoczonej korozji. Linia przerywana odnosi się do powierzchniowej, skorodowanej warstwy szkła. Rentgenowska analiza fluorescencyjna w geometrii całkowitego odbicia

13. Spectra of excited radiation in corroded archaeological glass. The steady line refers to the fragment of glass which did not succumb to intensified corrosion. The broken line refers to the corroded surface layer of glass. Total reflection X-ray fluorescence analysis

czyniowych z XVIII wieku²⁸. Pozwoliły one między innymi na identyfikację mas szklanych jak też na ustalenie lub skorygowanie atrybucji wielu obiektów. Na il. 12 widoczne jest widmo promieniowania wzbudzo-

nego w ciemnozielonej flaszy przypisywanej hucie w Nalibokach. W pokazanym fragmencie widma widoczne są między innymi charakterystyczne piki potasu (K), wapnia (Ca), arsenu (As) i ołowiu (Pb), dzięki

28. J. Kunicki-Goldfinger, J. Kierzek, A. Kasprzak, B. Małozewska-Bućko, *Non-Destructive Examination of 18th Century Glass Vessels from Central Europe*, (w:) *Proceedings of the 6th Internatio-*

nal Conference on „Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage”, Rome, 17–20 May 1999, vol. II, Rome 1999, s. 1539–1552.

którym można scharakteryzować skład recepturalny szkła. Charakterystyczne piki miedzi (Cu) świadczą, że masa szklana barwiona była intencjonalnie poprzez dodatek surowca zawierającego miedź. Wyniki uzyskane w toku tych badań, pomimo że wciąż opracowywane, pozwoliły już na znalezienie wielu charakterystycznych zależności występujących pomiędzy poszczególnymi składnikami określonych mas szklanych. Te zależności są charakterystyczne zarówno dla danych typów (rodzajów) mas jak i poszczególnych hut — il. 10, 11.

Rentgenowska analiza fluorescencyjna w geometrii całkowitego odbicia

Na il. 13 pokazano dwa widma nałożone na siebie. Są to widma promieniowania charakterystycznego wzbudzonego w szkłe archeologicznym wykazującym wzmoczone objawy korozji. Linia ciągłą oznaczono widmo promieniowania charakterystycznego wzbudzonego w mikropróbce pobranej z nieskorodowanego fragmentu masy szklanej. Linia przerywana odnosi się do mikropróbki pobranej z wylugowanej powierzchni szkła. Poprzez porównanie tych widm możliwa jest charakterystyka typu szkła i niektórych procesów korozyjnych zachodzących na jego powierzchni. W tym przypadku wyraźny jest deficyt wapnia (Ca), potasu (K), ołowiu (Pb), i strontu (Sr) w warstwie powierzchniowej przy równoczesnym wzroście koncentracji żelaza (Fe).

Rentgenowska analiza fluorescencyjna z dyspersją długości fali

Rentgenowska analiza fluorescencyjna jest metodą wielopierwiastkowej analizy ilościowej. W tabeli 2 zamieszczono wyniki analizy składu chemicznego XVIII-wiecznego naczynia szklanego wytworzonego w jednej z hut w Europie Środkowej, które są zarazem przykładem zastosowania spektrometru z dyspersją falową²⁹.

Mikrosonda elektronowa

Spośród wielu możliwości zastosowania mikrosondy elektronowej w badaniu dzieł sztuki, jedną z ciekawszych jest możliwość badania mikroobszarów w układach wielowarstwowych (np. analizy poszczególnych warstw malarskich na przekrojach stratygraficznych, badania warstw poddanych procesom korozji, itp.). Na il. 14 przedstawiono w uproszczeniu wykres zmiany koncentracji wybranych składników, na przekroju ceramiki szklawionej (fajans, XVIII w.)³¹. Wyraźnie widać „warstwową”, nierównomierną budowę technolo-

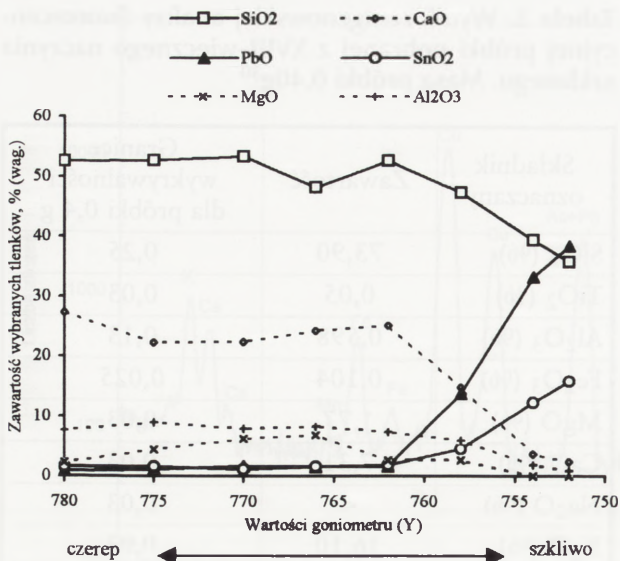
Tabela 2. Wynik rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej próbki pobranej z XVIII-wiecznego naczynia szklanego. Masa próbki 0,40g³⁰

Składnik oznaczany	Zawartość	Granice wykrywalności dla próbki 0,4 g
SiO ₂ (%)	73,90	0,25
TiO ₂ (%)	0,05	0,03
Al ₂ O ₃ (%)	0,598	0,13
Fe ₂ O ₃ (%)	0,104	0,025
MgO (%)	1,77	0,03
CaO (%)	7,31	0,03
Na ₂ O (%)	<	0,03
K ₂ O (%)	16,10	0,03
P ₂ O ₅ (%)	0,087	0,003
SO ₃ (%)	0,03	0,03
Cl (%)	<	0,003
F (%)	0,05	0,03
As ₂ O ₃ (ppm)	858	10
BaO (ppm)	112	30
Bi ₂ O ₃ (ppm)	<	10
CeO ₂ (ppm)	60	15
Co ₂ O ₃ (ppm)	<	10
Cr ₂ O ₃ (ppm)	<	10
CuO (ppm)	<	30
Ga ₂ O ₃ (ppm)	<	10
HfO ₂ (ppm)	<	10
La ₂ O ₃ (ppm)	<	15
MoO ₃ (ppm)	<	10
MnO (ppm)	1330	25
Nb ₂ O ₅ (ppm)	<	10
NiO (ppm)	<	10
PbO (ppm)	10	10
Rb ₂ O (ppm)	70	5
SrO (ppm)	150	5
Ta ₂ O ₅ (ppm)	<	10
ThO ₂ (ppm)	<	10
U ₃ O ₈ (ppm)	<	10
V ₂ O ₅ (ppm)	<	20
WO ₃ (ppm)	<	15
Y ₂ O ₃ (ppm)	<	5
ZnO (ppm)	10	5
ZrO ₂ (ppm)	80	5

29. J. Kunicki-Goldfinger, *Nieniszczące metody badań zabytkowych szkieł i szkieł ceramicznych*, praca doktorska pod opieką prof. dr hab. W. Domasłowskiego, UMK, Toruń 1998.

30. Analizę wykonał Dariusz Lech w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie. Zastosowano Spektrometr XRF Philips 2400. Por. J. Kunicki-Goldfinger, *Nieniszczące...*

31. Tamże.



14. Wykres ilustrujący zmiany koncentracji wybranych składników na przekroju ceramiki szklawionej (fajans), wzdłuż linii prostopadłej do powierzchni szkliwa (pomiar wykonała Elżbieta Pawlicka w Centralnym Laboratorium Chemicznym Instytutu Archeologii i Etnologii PAN w Warszawie. Por. J. Kunicki-Goldfinger, Nieniszczące...)

14. Diagram illustrating concentration changes of select components in a cross-section of faience, along a line perpendicular to the surface of the glaze, (measurements by Elżbieta Pawlicka from the Central Chemical Laboratory in the Institute of Archaeology and Ethnology at the Polish Academy of Sciences in Warsaw. Cf. J. Kunicki-Goldfinger, Nieniszczące...)

giczną powierzchni fajansu oraz zmienność zawartości poszczególnych pierwiastków na przekroju poprzecznym szkliwa.

Uwagi końcowe

Oznaczanie składu pierwiastkowego z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego jest instrumentalną metodą analityczną. Ograniczenia jej stosowalności dotyczą przede wszystkim pierwiastków lekkich o liczbach atomowych $Z < 15$. Dla tych pierwiastków wydajność fluorescencji (stosunek liczby atomów emitujących promieniowanie charakterystyczne do liczby wzbudzonych atomów) jest mniejsza niż 0,05 (5%) dla linii serii K. Oprócz tego niskoenergetyczne promieniowanie rentgenowskie jest silnie pochłaniane przez powietrze. W związku z tym zakres analizowanych pierwiastków zależy od tego, czy pomiar obiektu lub próbki został wykonany w powietrzu, czy też w próżni.

W przypadku pomiarów przeprowadzonych w próżni najnowsze spektrometry z dyspersją falową pozwalają analizować pierwiastki o liczbie atomowej $Z > 4$.

Dla większych liczb atomowych ($Z > 50$) wydajność fluorescencji linii serii K wzrasta do wartości większych niż 0,8 (80%) i dąży do 1. Wydajność fluorescencji linii serii L jest około dwukrotnie mniejsza w porównaniu z wydajnością linii serii K³².

Biorąc pod uwagę wydajność wzbudzenia oraz wydajność fluorescencji w praktyce do oznaczania zawartości pierwiastków o liczbach atomowych Z w zakresie 4–50 należy wykorzystywać linie serii K, natomiast w przypadku cięższych pierwiastków ($Z > 50$) analizę należy przeprowadzić wykorzystując linie serii L.

Bardzo ważnym parametrem określającym możliwości zastosowanej techniki analitycznej jest granica wykrywalności, którą definiuje się jako najmniejsze stężenie lub ilość (masa) oznaczanego składnika w badanej próbce, które można wykryć daną metodą. Granice wykrywalności dla klasycznej rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (EDXRF i WDXRF) zawarte są w granicach 1–10 $\mu\text{g/g}$ (ppm), dla rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej w geometrii całkowitego odbicia (TXRF) w granicach 0,1–1 ng/g (ppb). W przypadku wzbudzenia protonami (PIXE) uzyskuje się granice wykrywalności w granicach 0,1–3 $\mu\text{g/g}$ (ppm)³³.

Bardzo niskie granice wykrywalności uzyskuje się sondami elektronowymi i skaningowymi mikroskopami elektronowymi wyposażonymi w spektrometry rentgenowskie (EPMA, SEM-EDS, SEM-WDS). Bezzględne granice wykrywalności (najmniejsza masa pierwiastka konieczna dla jego wykrycia) dla tych metod wynosi 10^{-15} grama (femtogram — fg). W związku z tym metody te mogą być wykorzystane do analizy składu chemicznego pojedynczych ziaren (pyłów) o masach rzędu nanogramów (10^{-9} g). W połączeniu z bardzo dobrą liniową zdolnością rozdzielczą (rzędu nm) metody te stanowią potężne narzędzie badawcze.

Różnorodność metod analitycznych wykorzystujących rentgenowską analizę fluorescencyjną sprawia, że jest ona niezwykle wszechstronnym narzędziem badawczym, które z powodzeniem można wykorzystywać do badań, różnorodnych pod względem materiałowym i technologicznym, dzieł sztuki i innych obiektów o znaczącej wartości historycznej³⁴. Najważniejszą jednak zaletą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej jest możliwość przeprowadzania pomiarów w sposób nieniszczący, często także w warunkach polowych, w muzeach, w pracowniach konserwatorskich itd.³⁵

32. B. Dziunikowski, op. cit.

33. Handbook of X-Ray Spectrometry, op. cit.

34. Zob. np.: C. T. Yap, A Non-Destructive Scientific Technique of Detecting Modern Fake Reproduction Porcelains, „Oriental Art”, t. 32, 1986, nr 1, s. 48–50; D. Helmig, E. Jackwerth, A. Hauptmann, op. cit.; S. Sciuti, C. Falcucci, op. cit.; E. Pańczyk, M. Lięża, J. Kierzek, L. Waliś, Zastosowanie instrumentalnej analizy aktywacyjnej oraz rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej w badaniu dzieł sztuki, (w:) Technika radiacyjna i izotopowa w konserwacji zabytków.

Materiały konferencyjne, Łódź, 23–24 kwietnia 1996, Łódź 1996, s. 52–63; K. N. Yu, J. M. Miao, Restrospective Study of the Feasibility of Using EDXRF for the Attribution of Blue and White Porcelains, „X-Ray Spectrometry”, t. 28, 1999, s. 19–23.

35. Zob. np.: F. Schweizer, Röntgenfluoreszenanalytische Untersuchung eines Glasgemäldes: Kopie oder Original?, „Arbeitsblätter für Restauratoren”, 18, 1985, Heft 1 (Gruppe 19), s. 126–135; M. Ferretti, L. Miazza, P. Moiola, The Application of a Non-Destructive XRF Method to Identify Different Alloys in the Bronze Statue of the

Rentgenowska analiza fluorescencyjna jest przydatna zarówno do szybkich, wstępnych analiz, o charakterze jakościowym lub ilościowym, jak też do bardzo dokładnych analiz ilościowych. Możliwość zastosowania jej do badań w mikroobszarach, możliwość wykorzystania jako całkowicie nieniszczącej metody badań, a także możliwość stosowania układów przenośnych stanowią, obok wielu innych, z pewnością jedne z najwartościowszych cech tej metody z punktu widzenia zastosowań w badaniu dzieł sztuki. Znając

Capitoline Horse, „Studies in Conservation”, t. 42, 1997, nr 4, s. 241–246; S. Sciuti, *Non-Destructive Analyses by Imaflu Workstation: Results and Comments Concerning Three Famous Renaissance Frescoes*, (w:) *Proceedings of the 6th International Conference on „Non-Destructive Testing...”*, vol. I, s. 401–415.

36. Cytowana literatura została podana tylko przykładowo. Już po przekazaniu artykułu do wydawnictwa ukazał się, w całości poświęcony zastosowaniom spektrometrii rentgenowskiej w badaniach dziedzictwa kulturowego, specjalny numer „X-Ray Spectrometry”, vol. 29, 2000, nr 1 (Special Millenium Issue on Cultural Heritage, guest editor: Eva Selin Lindgren). „X-Ray Spectrometry” (Wiley & Sons) jest jednym z najważniejszych pism zajmujących się spektrometrią promieniowania rentgenowskiego. Na ponad 120 stronach tego numeru zawarta jest charakterystyka oraz przegląd zastosowań omawianych metod w badaniu dzieł sztuki. Ten specjalny numer „X-Ray Spectrometry” może też służyć jako doskonałe źródło bibliograficzne dla dalszych poszukiwań. Zawarte są w nim następujące artykuły: M. Mantler, M. Schreiner, *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology*; E. Aloupi, A. Karydas, T. Paradellis, *Pigment Analysis of Wall Paintings and Ceramics from Greece and Cyprus. The Optimum Use of X-Ray Spectrometry on Specific Archaeological Issues*; P. Wobrauschek, G. Halmetschlager, S. Zamini, C. Jokubonis, G. Trnka, M. Karwowski, *Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Celtic Glasses*; P. L. Leung,

jej ograniczenia, gdyż jak każda inna i ta nie jest metodą uniwersalną, można ją wykorzystywać zarówno w badaniach technologicznych, w badaniach procesów korozyjnych jak i na przykład do identyfikacji falsyfikatów, wtórnych uzupełnień, w badaniach nad atrybucją i datowaniem wielu przedmiotów. Przedstawiony przegląd³⁶, mamy nadzieję, przybliży tę metodę osobom zainteresowanym i uwiarygodni potencjalne korzyści jakie osiąga się stosując ją. Jedną z istotnych zalet jest też jej dostępność i stosunkowo niewielkie koszty.

H. Luo, *A Study of Provenance and Dating of Ancient Chinese Porcelain by X-Ray Fluorescence Spectrometry*; M. M. Al-Kofahi, K. F. Al-Tarawneh, *Analysis of Ayyubid and Mamluk Dirhams Using X-Ray Fluorescence Spectrometry*; P. Moiola, C. Seccaroni, *Analysis of Art Objects Using a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer*; A. E. Pillay, C. Punyadeera, L. Jacobson, J. Eriksen, *Analysis of Ancient Pottery and Ceramic Objects Using X-Ray Fluorescence Spectrometry*; P. Mirti, *X-Ray Microanalysis Discloses the Secrets of Ancient Greek and Roman Potters*; K. Janssens, G. Vittiglio, I. Deraedt, A. Aerts, B. Vekemans, L. Vincze, F. Wei, I. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici, A. Snigirev, *Use of Microscopic XRF for Non-Destructive Analysis in Art and Archaeology*; P. Hoffmann, S. Bichlmeier, M. Heck, C. Theune, J. Callmer, *Chemical Composition of Glass Beads of the Merovingian Period from Graveyards in the Black Forest, Germany*; C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojärvi, M. Mäder, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tuurnala, G. Weber, *Paintings — a Challenge for XRF and PIXE Analysis*; P. Kuisma-Kursula, *Accuracy, Precision and Detection Limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the Multielemental Analysis of Medieval Glass*; R. Klockenkämper, A. Von Bohlen, L. Moens, *Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry*.

X-Ray Fluorescence Analysis in Art. Selected Problems

The applications of X-rays and the principles of X-ray fluorescence analysis have been described. The following X-ray techniques are presented: EDXRF, WDXRF, TXRF, SXRF, PIXE, SEM-EDS and WDS, EMPA. Several topics are discussed in detail: sources of excitation including excitation with charged particles, detection of characteristic radiation, measurement geometry, spectrometer configurations including also portable instruments, examination of microregions. The statistical evaluation of the measurement results is com-

prehensively treated. A particular attention is given to the application of XRF in examination of the art objects and the archaeological findings. The main advantages of XRF are a non-destructive measurement, possibility to measure a very small area and a portability of some instruments. Some limitations of this method are also mentioned. The examples of the historical glass examination from the own research as well as from the literature are presented.