

Jerzy Kunicki-Goldfinger, Joachim Kierzek

Oznaczanie zawartości K₂O w zabytkowych szklach przy użyciu spektrometrii gamma

Ochrona Zabytków 50/4, 392-395

1997

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.

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI K_2O W ZABYTKOWYCH SZKŁACH PRZY UŻYCIU SPEKTROMETRII GAMMA¹

Określenie zawartości jednego pierwiastka może być ważną cechą typologiczną zabytkowych szkieł. Sytuacja taka występuje np. przy rozróżnianiu szkieł potasowych i sodowych. Dotyczy to zarówno średnio-wiecznych witraży, nowożytnych naczyń, jak też wielu innych obiektów.

Do końca XVIII w. potas jest jedynym pierwiastkiem charakteryzującym się naturalną radioaktywnością, występującym w znaczących ilościach w szklach krzemianowych. Uran wprowadzono w XIX w., a inne, jak np. rubid, jeśli w ogóle występują — to w ilościach śladowych².

Oznaczanie potasu, oparte na pomiarach jego naturalnej radioaktywności, stosuje się w wielu dziedzinach³, także w przemyśle szklarskim⁴. Bardzo rzadko natomiast wykorzystuje się to zjawisko w analizach starych szkieł. Murray i Haggith⁵, oraz Festag, Gentner i Müller⁶ określali w ten sposób zawartość uranu. Hudson i Newton⁷ oznaczali potas, m.in. za pomocą autoradiografii; ich wyniki zostały później zweryfikowane przez Coxa i Gilliesa⁸.

Celem podjętych badań było opracowanie, nieniszczącej i niewymagającej pobierania próbek, metody oznaczania potasu w zabytkowych szklach, wykorzystującej jego naturalną radioaktywność. Aby to osiągnąć zastosowano metodę spektrometrii gamma.

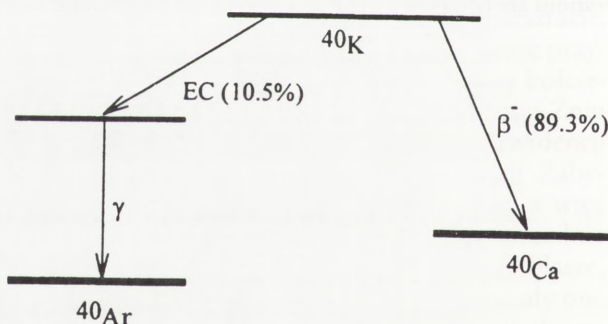
Podstawową trudnością w adaptacji spektrometrii gamma do badań obiektów zabytkowych jest jej niszczący charakter (najczęściej konieczność pobrania dość dużej próbki i sproszkowania jej).

Opracowano więc specjalną procedurę pomiarową, dzięki której nie pobierano próbek, a metoda ta stawała się przez to nieniszcząca.

Procentowy udział poszczególnych izotopów potasu jest następujący:

- ^{39}K — 93,08 %
- ^{40}K — 0,0119 %
- ^{41}K — 6,91 %

Jedynie izotop ^{40}K jest radioaktywny. Jego okres połowicznego rozpadu wynosi $1,28 \times 10^9$ lat, jest więc na tyle długi, że rozpatrując całą historię szklarstwa, procentowy udział ^{40}K praktycznie nie zmienia się. W około 89,3 % rozpada się emitując cząstki β^- o maksymalnej energii 1314 keV. Promieniowanie gamma o energii 1460,8 keV stanowi tylko ok. 10,5 % rozpadów ^{40}K . Omawianemu zjawisku towarzyszy emisja charakterystycznego dla argonu promieniowania X, związana z wychwytem elektronu (EC — *electron capture*). Schemat rozpadu ^{40}K przedstawiono na il. 1.



1. Schemat rozpadu izotopu ^{40}K

1. Scheme of the disintegration of the ^{40}K isotope

1. Badania jednego z autorów (J. J. Kunickiego-Goldfingera) przeprowadzone zostały w ramach projektu badawczego: „Nieniszczące metody badań zabytkowych szkieł i szkieł ceramicznych” — grant promotorski KBN nr 1 H01E 001 08, promotor — prof. dr hab. W. Domasłowski, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu. Pomiar przeprowadzono dzięki życzliwej pomocy dyrektora Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, doc. dr. L. Walisia.

2. M. B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Elsevier, Amsterdam 1984 (seria: Glass Science and Technology, vol. 1).

3. M.in.: A. A. Benedetti-Pichler, *Identification of Materials via Physical Properties, Chemical Tests and Microscopy*, Springer Verlag, Wien 1964; J. Tölgessy, Š. Varga, *Nuclear Analytical Chemistry*. II. *Radioactive Indicators in Chemical Analysis*, University Park Press, Baltimore-London-Tokyo-Bratislava 1972; B. Dziunikowski, *Radiometryczne metody analizy chemicznej*, WNT, Warszawa 1991.

4. K. Kruszewski, R. Malik, *Zastosowanie techniki jądrowej w przemyśle szkła i ceramiki*, „Biuletyn Postępów Techniki Jądrowej”, seria: Materiały Techniki Jądrowej, nr 7(595), Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej, Warszawa 1976; E. Rykiert, *Szybkie radiome-*

tryczne metody kontroli zawartości wybranych składników w masie szklanej, „Szkło i Ceramika”, 32, 1981, nr 5-6, s. 90-93; *Sprawoznaczenie po produkcji stiełka*, t. I, pod red. G. I. S. Kitajgorodzkiego, Moskwa 1963.

5. S. Murray, J. Haggith, *The Estimation of Uranium in Colored Glasses*, „Journal of Glass Studies”, 15 1973, s. 184-186.

6. J. G. Festag, W. Gentner, O. Müller, *Search for Uranium and Chemical Constituents in Ancient Roman Glass Mosaics*, (w:) *Applications of Nuclear Methods in the Field of Works of Art*, International Congress, Rome — Venice 24-29 May 1973, ed. Accademia Nazionale dei Lincei, Rome 1976, s. 493-503.

7. A. P. Hudson, R. Newton, *A Means for the in-situ Identification of Medieval Glass by the Detection of Its Natural Radioactivity*, „Archaeometry”, 18, 1976, nr 2, s. 229-232, tam też dalsza literatura; oraz: R. Newton, S. Davison, *Conservation of Glass*, Butterworths, London 1989; S. Frank, *Glass and Archaeology*, Academic Press, London 1982.

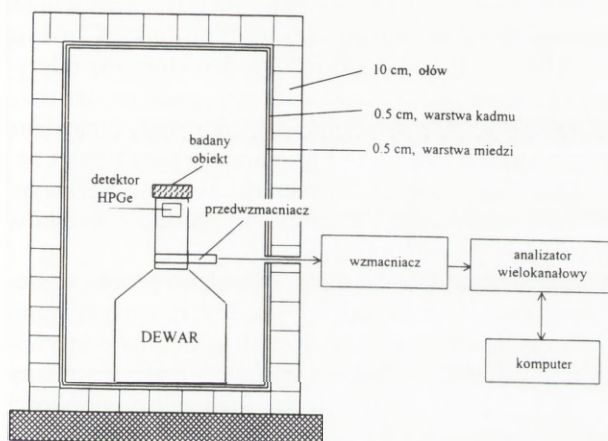
8. G. A. Cox, K. J. S. Gillies, *The X-ray Fluorescence Analysis of Medieval Durable Blue Soda Glass from York Minster*, „Archaeometry”, 28, 1986, nr 1, s. 57-68.

Część doświadczalna

Do pomiarów promieniowania gamma o energii 1460,8 keV wykorzystano układ spektrometryczny zawierający detektor półprzewodnikowy HPGe o wydajności względnej 92,4 % i zdolności rozdzielczej 1,91 keV dla linii 1,33 MeV⁹.

W związku z występowaniem potasu w skałach, betonie i innych materiałach budowlanych tworzących naturalne tło radioaktywne, pomiary przeprowadzano w domku osłonowym, wykonanym z ołowiu o grubości ścian 10 cm i wyłożonym od środka warstwami kadmu i miedzi, każda po 0,5 cm grubości. Poziom tła dla pików potasu wynosił w nim, w przeliczeniu na 80 000 s — 1730 zliczeń.

Cały układ pomiarowy przedstawiony jest schematycznie na il. 2.



2. Schemat układu pomiarowego

2. Scheme of measurement configuration

Omawiana metoda wymaga kalibracji układu, aby więc oszacować bezwzględną zawartość potasu w badanym przedmiocie, stosowano specjalne „wzorce”. Miały one ten sam kształt i umieszczane były w tej samej pozycji na detektorze, co badany obiekt, tak aby zachować stałą geometrię pomiarów. W tym celu każdorazowo przygotowywano formę, powtarzającą kształt badanego obiektu, którą następnie napełniano siarczanem potasu (w postaci proszku). Formy były wykonywane z różnych materiałów nie zawierających potasu. Stosowano, w zależności od potrzeby, kauczuki silikonowe, wosk dentystyczny, folie aluminiowe i polietylenowe.

We wstępnej fazie eksperymentu pełna analiza składała się z trzech etapów:

a) pomiar tła (w domku osłonowym znajdowała się pusta forma);

9. W pierwszej fazie eksperymentów stosowano detektor Ge(Li), o wydajności względnej 5,4 % i zdolności rozdzielczej 4 keV dla linii 1,33 MeV. Uzyskiwany poziom tła wynosił wtedy, w przeliczeniu na 80 000 s — 77 zliczeń, a dokładność wyników — około 10 %,

b) pomiar obiektu w formie;

c) pomiar formy wypełnionej siarczanem potasu.

Ponieważ naturalne tło nie ulegało istotnym zmianom, kolejne analizy ograniczono do etapów b) i c).

Czas pojedynczych pomiarów wahał się w granicach 10 000–120 000 s. Dawało to względną precyzję wyników nie przekraczającą 6%.

Pomiary wstępne

Zastosowano specjalnie przygotowane płytki szklane (o wymiarach ok. 35 x 35 x 5 mm), różniące się tylko zawartością potasu, w zakresie 1,09–19,7% wagowych. K₂O był w nich odpowiednio zastępowany przez Na₂O. Ponieważ płytki były jednakowego kształtu (ich wymiary różniły się w niewielkim stopniu), możliwe było użycie jednej formy. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Zawartości K₂O w kolejnych płytkach określano porównując intensywność promieniowania gamma zmierzoną dla każdej z nich, z intensywnością zarejestrowaną dla użytego źródła kalibracji, którym była forma wypełniona siarczanem potasu — wynik na dole tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki pomiarów zawartości K₂O w szklanych płytkach metodą spektrometrii gamma — detektor Ge(Li) — i atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA)

| | Nr płytki | m (g) | K ₂ O (%) | ASA* | | |
|--|-----------|---------|----------------------|--|-------|----------------------|
| | | | | (I _C - I _B)/m (l. zlicz./g) | K (%) | K ₂ O (%) |
| Szklane płytki | 1 | 14,9757 | 19,7 | 147,17 | 16,9 | 20,4 |
| | 2 | 15,2773 | 15,7 | 119,59 | 13,8 | 16,6 |
| | 3 | 14,9975 | 11,5 | 85,75 | 9,86 | 11,9 |
| | 4 | 14,9373 | 9,57 | 61,19 | 7,03 | 8,47 |
| | 5 | 14,9259 | 5,15 | 33,63 | 3,87 | 4,66 |
| | 6 | 15,4670 | 1,09 | 7,44 | 0,86 | 1,04 |
| Źródło kalibracji K ₂ SO ₄ | | 10,0920 | | 390,31 | 44,87 | |

* — analiza wykonana w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie

Zamieszczone w tabeli 1 intensywności promieniowania gamma podane są w przeliczeniu na jednostkę masy (gram), dla znormalizowanego czasu 80 000 s, i obliczone według wzoru:

czas pomiaru w zależności od masy próbki mieścił się w granicach 80 000–250 000 s. Lepsze parametry drugiego układu umożliwiały analizy obiektów o mniejszych masach, zwiększały dokładność pomiarów i umożliwiały skrócenie czasu analizy.

$$I = (I_C - I_B) / m$$

gdzie:

I_C — liczba zliczeń w piku 1460,8 keV, w przeliczeniu na 80000 s;

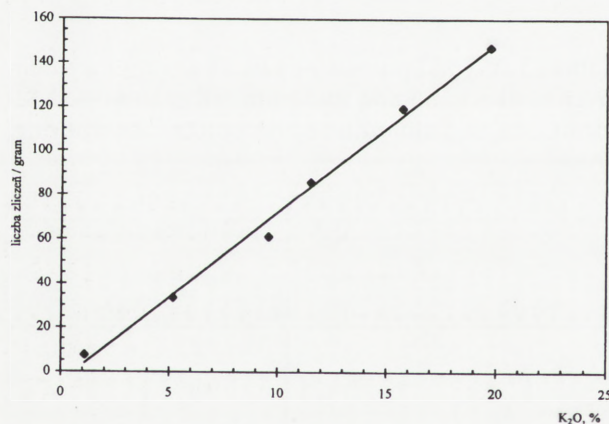
I_B — liczba zliczeń dla tła, w przeliczeniu na 80000 s;

m — masa obiektu poddanego pomiarom w g.

Wyniki pomiarów gamma spektrometrii wykazały bardzo dobrą zgodność z otrzymanymi metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA). Na ich podstawie wykreślono krzywą kalibracyjną, przedstawioną na il. 3, za pomocą której można by było oznaczać zawartości K_2O w płytkach szklanych tego samego kształtu. Otrzymana krzywa kalibracyjna jest bardzo zbliżona do wykresu funkcji liniowej.

Badania szkieł zabytkowych

W przypadku szkieł muzealnych o różnorodnych i często skomplikowanych kształtach nie ma możliwości wykorzystania jednej krzywej kalibracyjnej (por. il. 3). Dla każdego obiektu przygotowano więc osobne źródło kalibracji.



3. Intensywność promieniowania gamma dla znormalizowanego czasu pomiaru 80 000 s w funkcji zawartości potasu; detektor Ge(Li)

3. Intensity of gamma radiation for normalised measurement time 80 000 s. in the function of potassium contents; Ge(Li) detector

Do badań wybierano szkła, które były już analizowane innymi metodami, lub z których można było pobrać próbkę w celu wykonania analizy porównawczej¹⁰.

Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2.

Omówienie wyników

Otrzymane wyniki wykazują dobrą zgodność z danymi porównawczymi, które pochodzą z różnych źró-

deł (różne laboratoria, metody analityczne, różne masy, metody pobrania i przygotowania próbek, itp.), podane są z różną, często nieznaną dokładnością i reprezentują za każdym razem tylko jedną analizowaną próbkę. Nie można więc przeprowadzić dokładnego ilościowego ich porównywania z wynikami spektrometrii gamma. Niewielkie różnice, o 1–1,5 %, mieszczą się w granicach błędów analiz. Jedyne wyniki pomiaru małego fragmentu bransolety (poz. 4) różni się od podawanego w literaturze o prawie 3 %. Jednak nawet ta różnica nie jest duża, może świadczyć o pewnych niejednorodnościach masy szklanej, co mogło znaleźć odzwierciedlenie w analizie pojedynczej próbki metodą fotometrii płomieniowej. Jest to szkło typu K_2O - PbO - SiO_2 i może wykazywać niejednorodności związane z nierównomiernym rozmieszczeniem ołowiu. Z drugiej strony wyniki analiz spektrometrii gamma i porównawczej fragmentu innej bransolety ze szkła tego samego typu (poz. 5) różnią się tylko o ~0,5 %. Choć typ detektora nie odgrywał istotnej roli w większości przypadków, to przy obiektach o tak małych masach, jakie mają omawiane fragmenty bransolet (2–3 g), pomiary przy użyciu detektora Ge(Li) mogą charakteryzować się większym błędem, co tłumaczyłoby mniejszą zgodność wyników w poz. 4.

Przy użyciu detektora HPGe badano próbki w szerokim zakresie mas, od 2,5 do 252 g, i uzyskiwano dobrą zgodność wyników. Kształt szkieł nie odgrywał tu istotnej roli — badano zarówno małe fragmenty (poz. 4, 5), cały cienkościenny kieliszek o wysokości 14 cm (poz. 11), jak i masywną, dużą nogę drugiego kielicha (poz. 2).

Omawiana metoda stwarzała możliwość oznaczenia średniej zawartości potasu w całym obiekcie. To znaczy — wynik odnosił się do średniej zawartości pierwiastka, bez względu na niejednorodność masy szklanej i nie był obciążony ewentualnym błędem wynikającym z niereprezentatywności próbek.

Niewielkie rozmiary badanych obiektów umożliwiały pominięcie w obliczeniach zjawiska samoabsorpcji promieniowania gamma. Nie brano więc pod uwagę gęstości szkieł. Należy zaznaczyć, że szkło można owinać folią polietylenową, niektóre jego fragmenty można wypełnić modeliną lub zabezpieczyć w inny sposób. Te niewielkie różnice pomiędzy kształtem formy i badanego obiektu nie wpływają w istotny sposób na uzyskiwane wyniki.

Pewne zastrzeżenia może budzić natomiast fakt zbierania informacji z warstw korozyjnych i szkła nieskorodowanego, a więc pewne uśrednianie wyników¹¹. Jednak w odróżnieniu od małej próbki, pobranej z powierzchni szkła, udział tych warstw wylugowanych często jest praktycznie nieistotny w stosunku do cał-

10. Starano się pobierać próbki szkła nie zawierające wierzchnich warstw korozyjnych.

11. Podobna sytuacja występuje w badaniach powierzchniowych

(np. XRF), stąd często spotykana praktyka zeszlifowywania powierzchni w miejscu przeprowadzania pomiaru. Jednakże takie „przygotowanie” powoduje uszkodzenie obiektu.

Tabela 2. Wyniki pomiarów zawartości K₂O w zabytkowych obiektach szklanych metodą spektrometrii gamma oraz porównanie z wynikami innych metod

| Poz. | Obiekt | Masa (g) | Detektor | K ₂ O (%) | |
|------|---|----------|----------|----------------------|--------------------|
| | | | | Spektrometria gamma | Wyniki porównawcze |
| 1 | Fragment butli z zielonego szkła — szyjka i wylew. Silnie skorodowane. 1 poł. XVIII w. (Zamek Królewski, Warszawa, ZK/95/6/98) | 80,8 | Ge(Li) | 13,4 | 14,69 ^a |
| 2 | Noga kielicha ze szkła bezbarwnego. Objawy korozji niewidoczne gołym okiem. Ok. 1730 r. Lubaczów (?) (MN, SZS mag. 486) | 252,0 | | 14,9 | 14,82 ^a |
| 3 | Stopka kieliszka ze szkła zielonego. Widoczne objawy korozji. XVIII w. (Zamek Królewski, Warszawa, ZK/95/23/0) | 25,7 | | 6,3 | 6,33 ^b |
| 4 | Fragment bransolety. Ciemnobrązowa, silnie skorodowana. Szkło typu K ₂ O – PbO – SiO ₂ . XII/XIII w. (?) (PMA, V/VI/1235, nr 4) | 3,3 | | 18,6 | 15,8 ^c |
| 5 | Fragment bransolety. Ciemnobrązowa, silnie skorodowana. Szkło typu K ₂ O – PbO – SiO ₂ . XII/XIII w. (?) (PMA, V/VI/1235, nr 2) | 2,562 | HPGe | 16,5 | 17,0 ^c |
| 6 | Fragment masy szklanej. Widoczne objawy korozji (Józwików, gm. Radoszyce, woj. kieleckie, nr inw. 56/94, pr. 17) | 8,98 | | 9,0 | 8,0 ^d |
| 7 | Fragment zielonej masy szklanej. Widoczne objawy korozji (Biała Głina, gm. Mniów, woj. kieleckie, nr inw. 2c/94, pr. 7) | 21,06 | | 7,1 | 6,2 ^d |
| 8 | Fragment bezbarwnej masy szklanej. Widoczne objawy korozji (Nowa Wieś, gm. Strawczyn, woj. kieleckie, nr inw. 1c/94, pr. 3) | 14,59 | | 11,4 | 11,4 ^d |
| 9 | Fragment zielonkawej masy szklanej. Widoczne objawy korozji. (Widielki, gm. Daleszyce, woj. kieleckie, nr inw. 13/94, pr. 6) | 15,72 | | 15,7 | 14,4 ^d |
| 10 | Fragment szkła zielonego. Widoczne objawy korozji (Cisów, gm. Daleszyce, woj. kieleckie, stan. 1, nr inw. 7/94, pr. 8) | 11,742 | | 6,0 | 6,0 ^d |
| 11 | Kieliszek. Szkło bezbarwne. Objawy korozji niewidoczne gołym okiem. Naliboki, poł. XVIII w. (MN, SZS mag. 446) | 73,440 | | 20,0 | 18,6 ^d |

^a — Analiza ASA, wykonana w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

^b — analiza wykonana przy użyciu mikros sondy elektronowej w Centralnym Laboratorium Instytutu Archeologii i Etnologii PAN w Warszawie.

^c — Analiza metodą fotometrii płomieniowej wykonana przez A. Girdwoyń i H. Pawłowską (O. Lipińska, *Wczesnośredniowieczne bransolety szklane z Warszawy–Pelcowizny*, „Wiadomości Archeologiczne”, 38, 1973, s. 329–347).

^d — Fotometria płomieniowa, analiza wykonana przez A. Girdwoyń w Centralnym Laboratorium Instytutu Archeologii i Etnologii PAN w Warszawie (poz. 6 — nr analizy 17/941; poz. 7 — nr analizy 7/941; poz. 8 — nr analizy 3/941; poz. 9 — nr analizy 6/950; poz. 10 — nr analizy 8/950).

Obiekty 6–10 zostały udostępnione do badań przez prof. dr. hab. J. Olczaka z Instytutu Archeologii i Etnografii UMK w Toruniu; pochodzą z wykopalisk archeologicznych nowożytnych hut szkła; przy pozostałych obiektach zaznaczono muzea, które udostępniły je do badań (MN — Muzeum Narodowe w Warszawie; PMA — Państwowe Muzeum Archeologiczne w Warszawie).

kowitej masy badanego obiektu. A wynikający z tego błąd będzie się mieścił w garnicach błędów analizy.

Pomimo ograniczonej liczby przeprowadzonych pomiarów, pierwsze wyniki potwierdzają możliwość

zastosowania spektrometrii gamma, w opisanej nieniszczącej wersji, do oznaczania zawartości K₂O w zabytkowych szklach.

The Determination of K₂O Contents in Old Glass with Gamma Spectrometry

The determination of potassium contents in old glass objects resorts to gamma spectrometry. The authors relied on the phenomenon of the natural radioactivity of glass and worked out a calibration method guaranteeing totally non-

destructive investigations. The measurements, which were conducted for objects with greatly variegated shapes and mass, provided satisfactory results.