



**UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU**

Wydział Sztuk Pięknych

Instytut Sztuk Plastycznych i Konserwacji Dzieł Sztuki

Katedra Konserwacji-Restauracji Architektury i Rzeźby

Adam Kaźmierczak

**Problematyka technologii i konserwacji witraży oraz oszkleń ozdobnych
w kamienicach toruńskich z końca XIX i początku XX wieku**

ANEKSY II – IX

Raporty badań specjalistycznych

Praca doktorska w dziedzinie sztuki
w dyscyplinie sztuki plastyczne i konserwacja dzieł sztuki

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Kałucki
Promotorka pomocnicza: dr Anna Zaręba

Toruń 2026

Spis treści

Aneks II – wyniki badań SEM-EDS, FTIR/RAMAN, XRD 11 próbek szkieł z witraży klatki schodowej kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1 oraz XRF, SEM-EDS 3 listew ołowianych z witraży klatki schodowej kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1, ul. Jagiellończyka 6 i ul. Mostowej 9 w Toruniu.....	3
Aneks III – wyniki badań LA-ICP-MS 4 próbek szkieł z witraży klatki schodowej kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu.....	117
Aneks IV – wyniki badań trzech fragmentów witraży z kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego skanera fluorescencji rentgenowskiej (makro XRF) M6 Jet Stream.....	126
Aneks V – wyniki badań dwóch fragmentów witraży z willi o konstrukcji szkieletowej przy ul. Bydgoskiej 50-52 w Toruniu wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego skanera fluorescencji rentgenowskiej (makro XRF) M6 Jet Stream.....	179
Aneks VI – wyniki badań fragmentów witraży z kamienicy przy ul. Mostowej 9 w Toruniu - kwatera z kołem, kwatera z czteroliściem wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego skanera fluorescencji rentgenowskiej (makro XRF) M6 Jet Stream.....	200
Aneks VII – wyniki badania składu za pomocą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRF) 7 próbek szkieł z witraży klatki schodowej kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu.....	235
Aneks VIII – wyniki badania składu za pomocą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (FT- IR) oraz fluorescencyjnej spektroskopii w rentgenowskiej (XRF) separatora PROFI na sucho.....	244
Aneks IX – wyniki badania składu za pomocą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (FT- IR) oraz fluorescencyjnej spektroskopii w rentgenowskiej (XRF) urządzenia Hot POT.....	247

Aneks II

Wyniki badań SEM-EDS, FTIR/RAMAN, XRD 11 próbek szkieł z witraży klatki schodowej kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1 oraz XRF, SEM-EDS 3 listew ołowianych z witraży klatki schodowej kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1, ul. Jagiellończyka 6 i ul. Mostowej 9 w Toruniu



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

CENTRUM BADAŃ NAWARSTWIEŃ HISTORYCZNYCH AGH

WYDZIAŁ ODLEWNICTWA,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,

WYDZIAŁ GEOLOGII, GEOFIZYKI I OCHRONY ŚRODOWISKA

2021

BADANIA WITRAŻY SECESYJNYCH Z UL. PONIATOWSKIEGO 1 W TORUNIU POPRZECZ ANALIZĘ:

- SZKIEŁ WITRAŻOWYCH
- LISTEW OPRAWY

Zlecniodawca:



Wyniki uzyskano w ramach oferty MOLAB/FIXLAB PL polskiej infrastruktury badawczej E-RIHS.pl

podczas realizacji projektu „Badania witraży secesyjnych z ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu”.



Pomiary i opracowanie:

dr hab. inż. Aldona Garbacz-Klempka,

dr hab. inż. Marta Wardas-Lasoń,

dr hab. inż. Marcin Środa,

Centrum Badań Nawarstwien Historycznych

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

KRAKÓW 2021

SPIS TREŚCI

1. Spis elementów	7
2. Metody badań metalowych opraw witraży	8
3. Wyniki badań listew metalowych XRF i SEM-EDS.....	10
ER_To_12 listwa	11
ER_To_13 listwa	33
ER_To_14 listwa	46
4. Podsumowanie badań listew metalowych	62
5. Metody badań szkła witrażowego	65
5.1. Spektroskopia FT-IR.....	67
5.2. SEM/EDS	68
5.3. Spektroskopia Ramanowska.....	114
5.4. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej XRD	115
6. Podsumowanie badań szkła	116

1. SPIS ELEMENTÓW

Badania specjalistyczne w ramach Centrum Badań Nawarstwień Historycznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie wykonano w zakresie badań witraży secesyjnych z ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu, które obejmowały:

- wykonanie badań SEM-EDS, FTIR/RAMAN, XRD szkiele witrażowych
- wykonanie badań XRF, SEM-EDS listew oprawy (szprosów)

W tabeli 1 zestawiono próbki przekazane do badań

Tabela 1. Inwentarz zabytków ruchomych stanowiących elementy witraży secesyjnych z ul. Poniatowskiego 1 wraz z wykonanymi analizami zestawionymi w tabeli.

L.p.	Nr inw.	Rodzaj	ED-XRF	SEM-EDS	FTIR/RAMAN	XRD
1.	ER_To_12	listwa	x	x		
2.	ER_To_13	listwa	x	x		
3.	ER_To_14	listwa	x	x		
4.	Nr 1	szkło		x	x	x
5.	Nr 2	szkło		x	x	
6.	Nr 3	szkło		x	x	
7.	Nr 4	szkło		x	x	
8.	Nr 5	szkło		x	x	
9.	Nr 6	szkło		x	x	
10.	Nr 7	szkło		x	x	
11.	Nr 8	szkło		x	x	
12.	Nr 9	szkło		x	x	
13.	Nr 10	szkło		x	x	
14.	Nr 11	szkło		x	x	

2. METODY BADAŃ METALOWYCH OPRAW WITRAŻY

W badaniach elementów metalowych (listew witraży) zastosowano metodę **spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF)**. Jedną z głównych zalet tej metody jest nieniszczący charakter badań oraz precyzyjne wyniki, otrzymane bez ingerencji w badany materiał.

Metoda spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej pozwoliła zidentyfikować profil chemiczny zabytków jakościowo oraz ilościowo, na podstawie badania charakterystycznego promieniowania, wzbudzanego wiązką promieniowania rentgenowskiego. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru rentgenowskiego laboratoryjnego stacjonarnego SPECTRO MIDEX o dużej precyzji i dokładności pomiarowej. Spektrometr daje możliwość wykonania nieniszczącej analizy punktowej, liniowej, jak również map rozkładu pierwiastków na powierzchni próbki. Wbudowana kamera pozwala na dokładne wyznaczenie obszarów pomiaru oraz wykonanie dokumentacji fotograficznej każdego punktu analizy. Wykonano szereg pojedynczych pomiarów w punktach o średnicy 0,02-0,5 mm. Obszary pomiarów udokumentowano na fotografiach. Wyniki analizy jakościowej przedstawiono graficznie w postaci widm fluorescencji rentgenowskiej. Ilościowo wyniki zestawiono w tabelach.

Badania składu chemicznego i mikrostruktury przeprowadzono przy zastosowaniu **skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)** z mikroanalizą (EDS) - FEI Quanta 200 FEG. Obserwację powierzchni przygotowanych elementów/artefaktów przeprowadzono w kontraście elektronów wtórnych (SE) i wstecznie rozproszonych (BSE). Technika SEM-EDS posłużyła więc do charakterystyki powierzchni oraz składu chemicznego w wybranych mikroobszarach. Obserwacje przy pomocy mikroskopu skaningowego wykonano w celu określenia charakterystyki topografii powierzchni obiektów i analizy mikrostruktury dla identyfikacji wydzielen i faz. Dzięki zastosowaniu techniki SEM-EDS, dokonano obserwacji i pomiaru składu pierwiastkowego wybranych faz (warstwa korozyjna, wydzielenia, wtrącenia niemetaliczne). Spektrometria dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego polega na wzbudzaniu widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wiązką elektronów przyspieszoną do energii kilkudziesięciu keV, tu: 20 keV. Analizę pseudo-ilościową, czyli zawartość (stężenie) pierwiastka w próbce wyznacza się na podstawie pomiaru intensywności linii jego promieniowania oraz jednej ze standardowych korekt np. ZAF.

Badania zrealizowano na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w ramach Centrum badań Nawarstwień Historycznych. Analizy przeprowadzono na powierzonym materiale, umieszczając w komorze pomiarowej spektrometru i mikroskopu skaningowego. W każdym obszarze przeprowadzono niezbędną ilość pomiarów, z których obliczono średnią wartość.

3. WYNIKI BADAŃ LISTEW METALOWYCH XRF I SEM-EDS

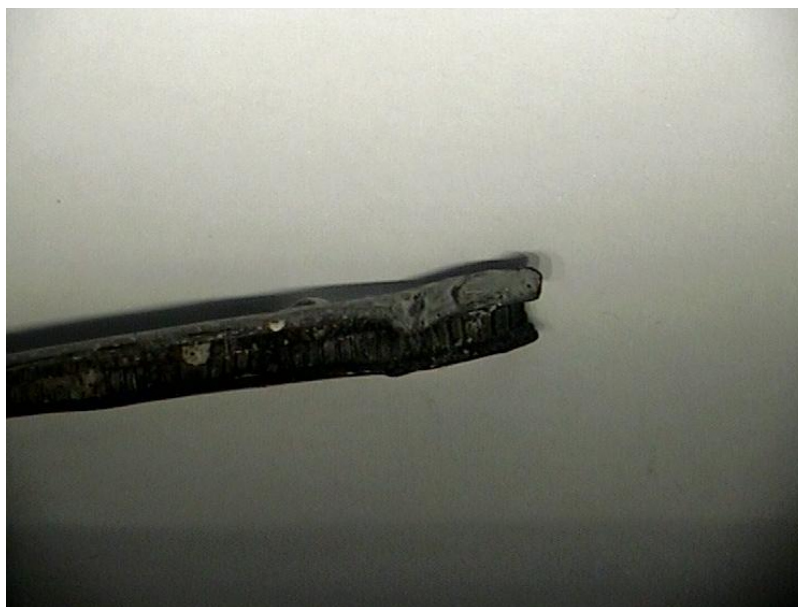
Obrazy z kamery spektrometru, dokumentujące obszary pomiarowe analizy spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF), przedstawiono na kolejnych rysunkach, natomiast wyniki analizy składu chemicznego w makroobszarach po wyliczeniu wartości średnich zestawiono w tabelach. W badaniach zastosowano dwa różne kolimatory: kol 03 (średnica punktu pomiarowego 0,2 mm) i kol 15, co oznaczono wielkością punktu pomiarowego na fotografiach. Na wykresach widm fluorescencji rentgenowskiej, na podstawie oceny intensywności pików, dokonano oceny jakościowej zawartości charakterystycznych pierwiastków w próbkach.

Dodatkowo dla listew wykonano analizę składu chemicznego z wykorzystaniem dyspersji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (EDS) w połączeniu z mikroskopią elektronową w mikroobszarach (SEM).

Badania metali zrealizowały dr hab. inż. Aldona Garbacz-Klempka oraz dr hab. inż. Marta Wardas-Lasoń.

Badania szkła zrealizował dr hab. inż. Marcin Środa

Obraz makroskopowy z kamery spektrometru listwy przedstawiono na rys. 1. Dla warstwy zewnętrznej listwy obszary punktów pomiarowych dla metody spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej obrazują rys. 2-7, dla których wyniki zawarto w tabelach 2-6 i wykresach widm fluorescencji rentgenowskiej (rys. 16). Obszary pomiarowe dla wnętrza listwy zostały przedstawione na rys. 8-15, a wyniki dla zawarto w tabelach 7-11 i na wykresie (rys. 17).



Rys. 1. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12, 1x



Rys. 2. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_01, 3x

Tabela 2. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_01 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb
ER_To_12_01	3,09	0,06	0,07	< 0,015	0,41	9,65	0,01	49,19	0,13	37,22



Rys. 3. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_02, 3x

Tabela 3. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_02 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb
ER_To_12_02	4,55	< 0,025	0,08	< 0,015	0,12	15,83	0,01	47,33	0,14	31,81



Rys. 4. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_03, 3x

Tabela 4. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_03 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_03	5,33	0,03	0,08	< 0,015	0,19	17,14	< 0,02	45,71	0,13	31,25	0,13



Rys. 5. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_04, 3x

Tabela 5. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_04 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_04	5,69	0,07	0,09	< 0,015	0,14	22,14	0,01	43,70	0,17	27,88	0,12



Rys. 6. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_05, 3x



Rys. 7. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_05, 5x

Tabela 6. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_05 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_05	4,65	0,11	0,09	< 0,015	0,45	19,20	< 0,020	51,05	0,09	24,26	0,09



Rys. 8. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_06, 3x



Rys. 9. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_06, 5x

Tabela 7. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_06 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_06	< 0,03	0,05	0,12	0,02	0,11	1,11	< 0,020	1,95	0,06	96,33	0,25



Rys. 10. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_07, 5x

Tabela 8. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_07 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_07	< 0,03	0,03	0,10	< 0,015	0,09	< 0,01	< 0,02	1,63	< 0,05	97,79	0,37



Rys. 11. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_08, 5x

Tabela 9. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_08 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_08	< 0,03	0,04	0,12	0,02	0,11	0,93	< 0,02	1,86	0,09	96,61	0,22



Rys. 12. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_09, 5x

Tabela 10. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_09 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_09	< 0,03	0,04	0,12	0,04	0,09	0,95	0,02	1,86	0,13	96,56	0,19



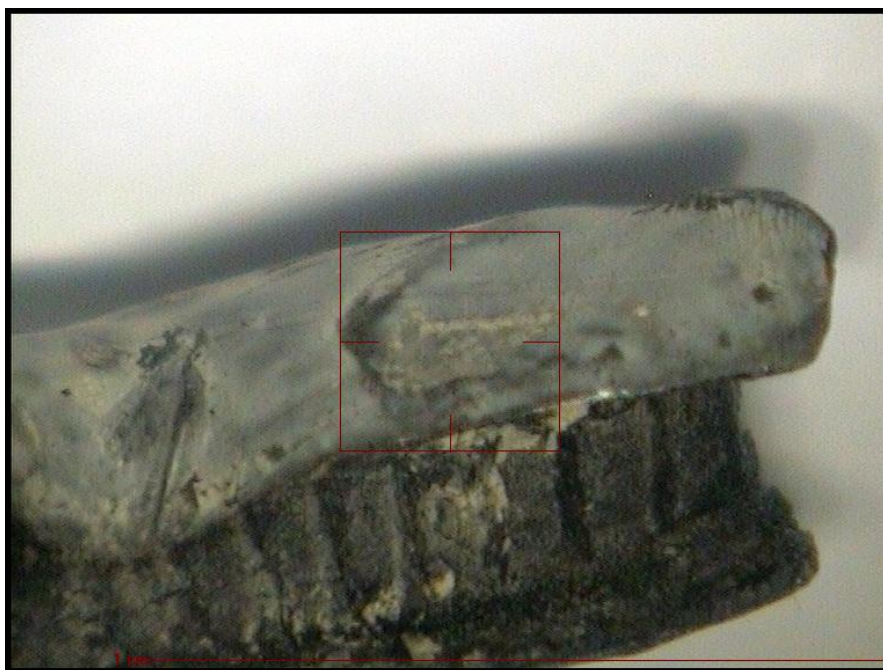
Rys. 13. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_10, 3x

Tabela 11. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_12_10 (wt%)

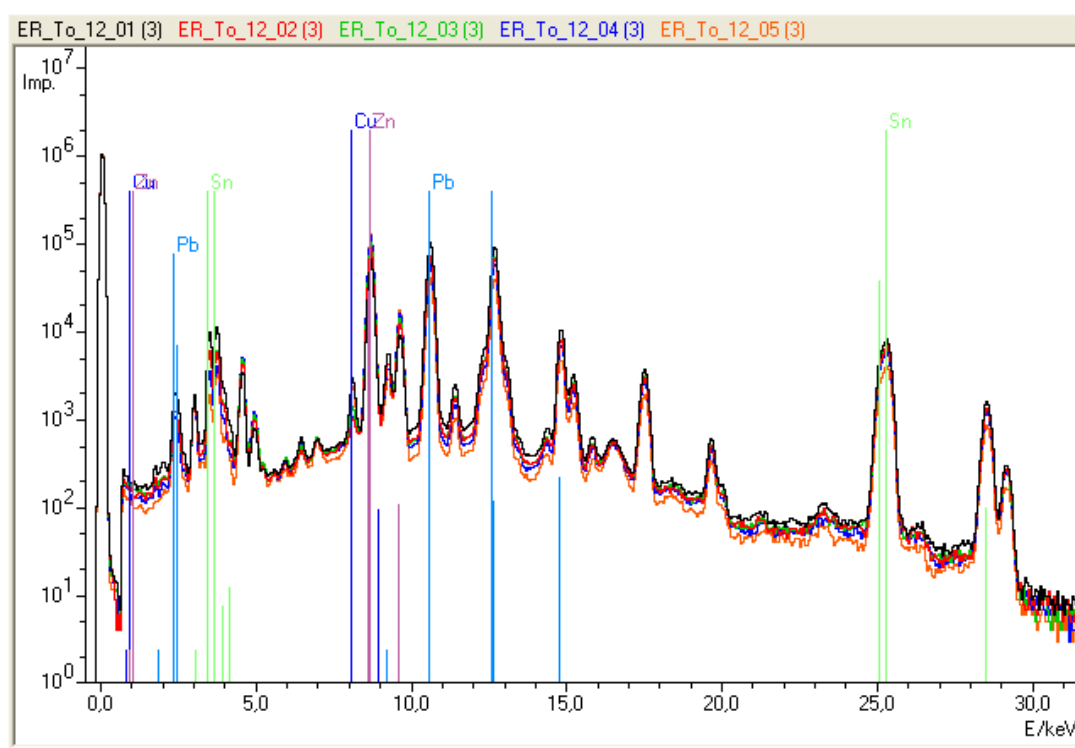
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_10	< 0,030	0,09	0,11	0,04	0,10	1,32	< 0,02	2,58	0,13	95,42	0,21



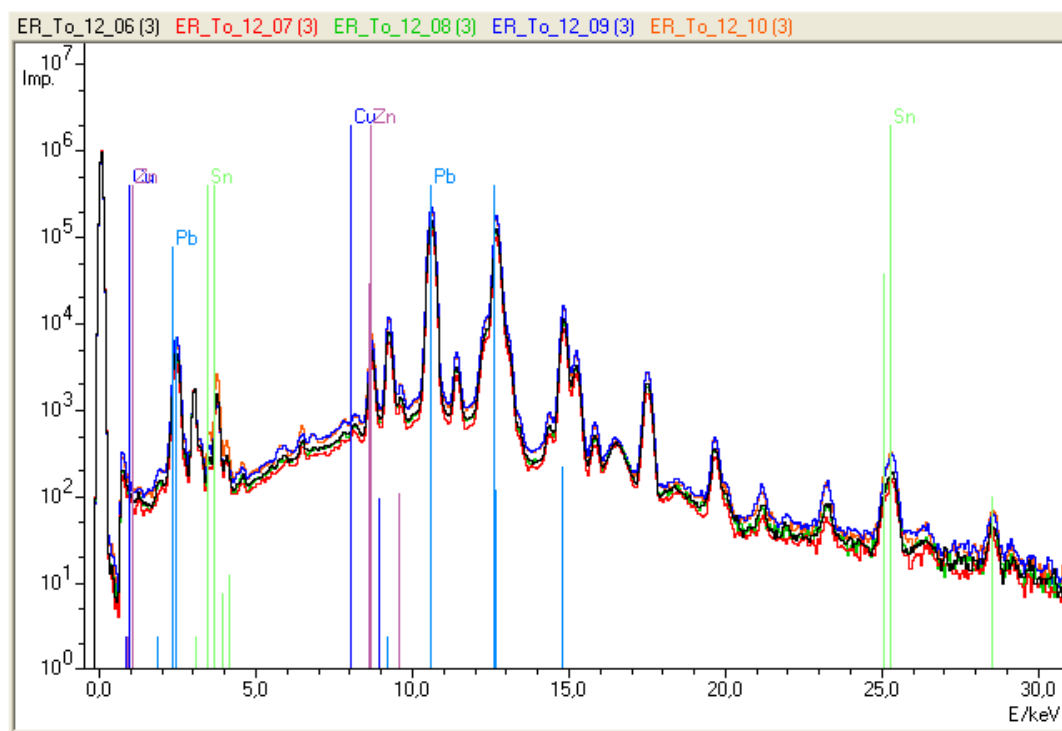
Rys. 14. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_11_kol15, 3x



Rys. 15. Widok obszaru pomiarowego ER_To_12_11_kol15, 5x

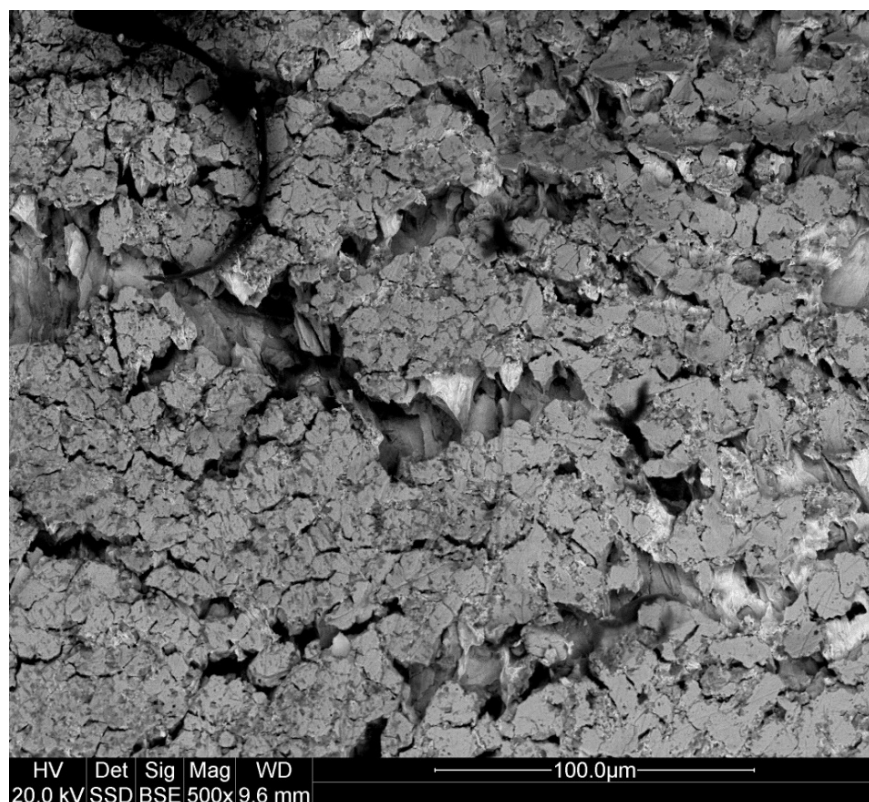


Rys. 16. Wykres widm fluorescencji rentgenowskiej dla próbki ER_To_12, punkty 01-05, kol 03.
Zidentyfikowano: ołów, cynę, cynk, miedź.

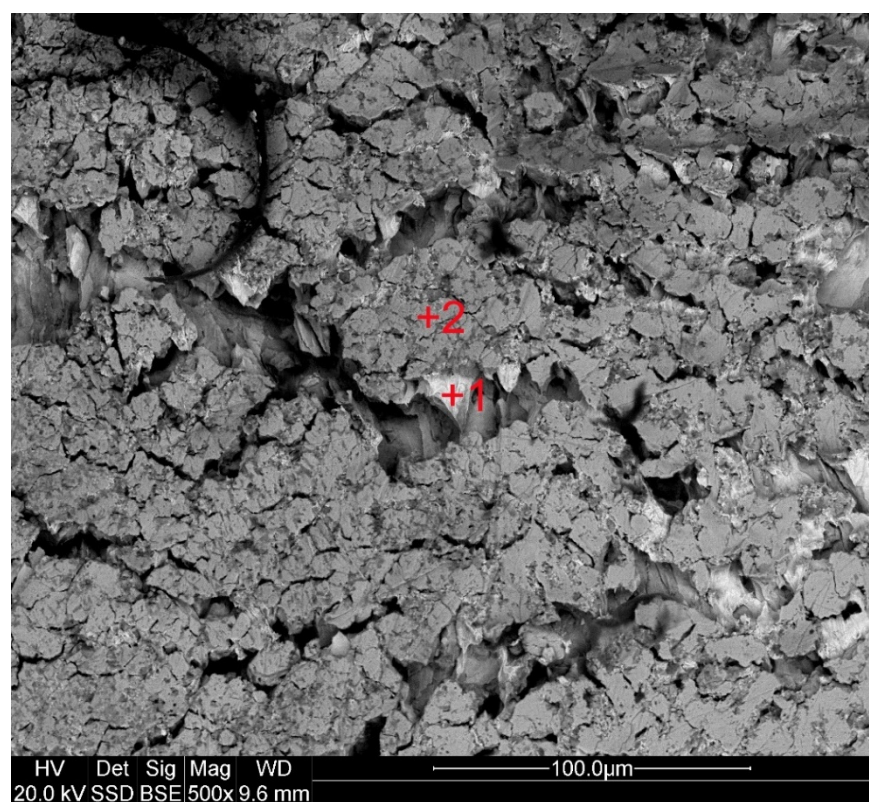


Rys. 17. Wykres widm fluorescencji rentgenowskiej dla próbki ER_To_12, punkty 06-012, kol 03.
Zidentyfikowano: ołów, cynę, cynk.

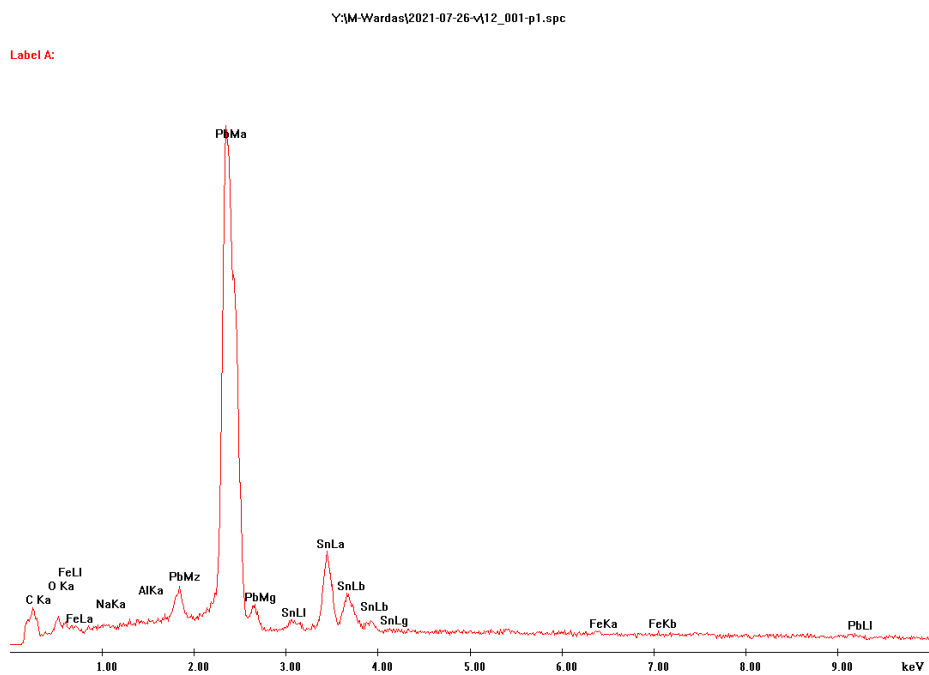
W badaniach metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) zaobserwowano obszary na powierzchni obiektu (rys. 18, 22, 26, 29, 36), punkty pomiarowe analizy chemicznej w mikroobszarach (EDS) zaznaczono na fotografiach (rys. 19, 23, 27, 30, 37). Wyniki przedstawiono na wykresach widm fluorescencji rentgenowskiej i przedstawiono w tabelach. Dla obszaru 1 analizy przedstawiono na rys. 18-21, tabelach 12-13, dla obszaru 2 analizy przedstawiono na rys. 22-25, tabeli 14-15, dla obszaru 3 analizy zebrano na rysunkach 26-28, tabeli 16, dla obszaru 4 wyniki zestawiono na rys. 26-28, tabelach 17-20 dla obszaru 5 rys. 29-35, tabelach , dla obszaru 6 rys. 36-38.



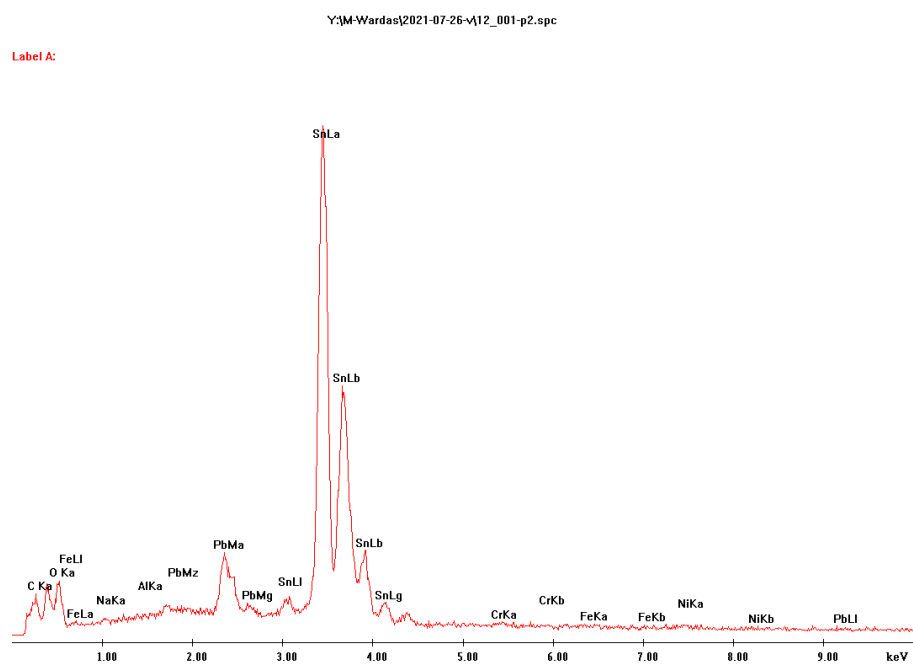
Rys. 18. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 1



Rys. 19. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 1, zaznaczone punkty 1-2



Rys. 20. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 1, punkt 1



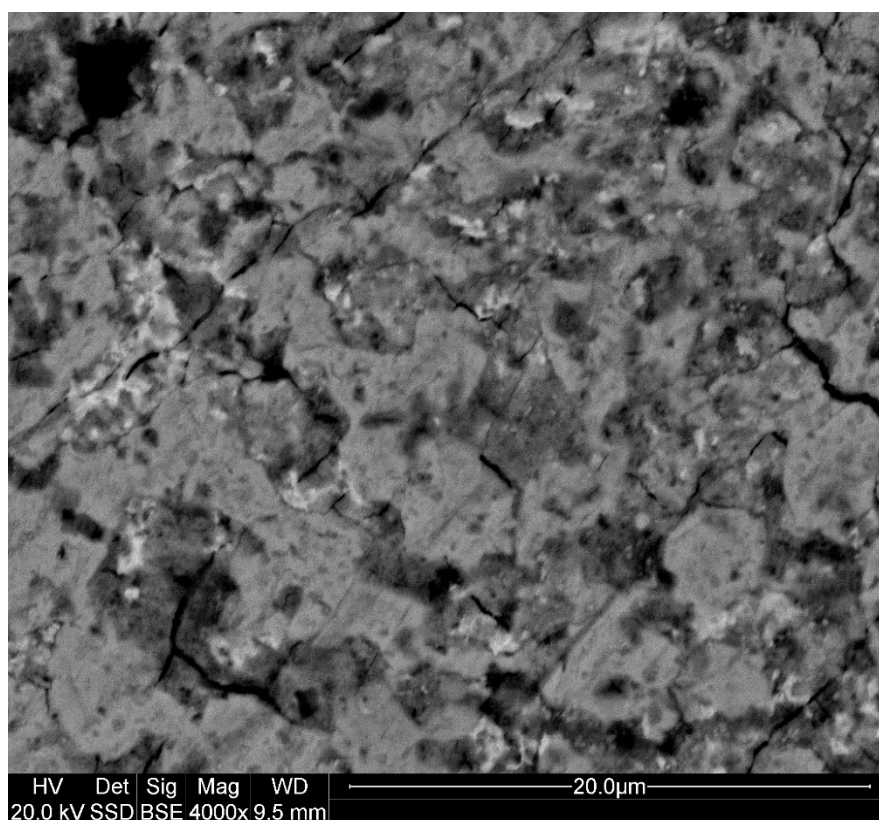
Rys. 21. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 1, punkt 2

Tabela 12. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-1-1 (wt%, at%)

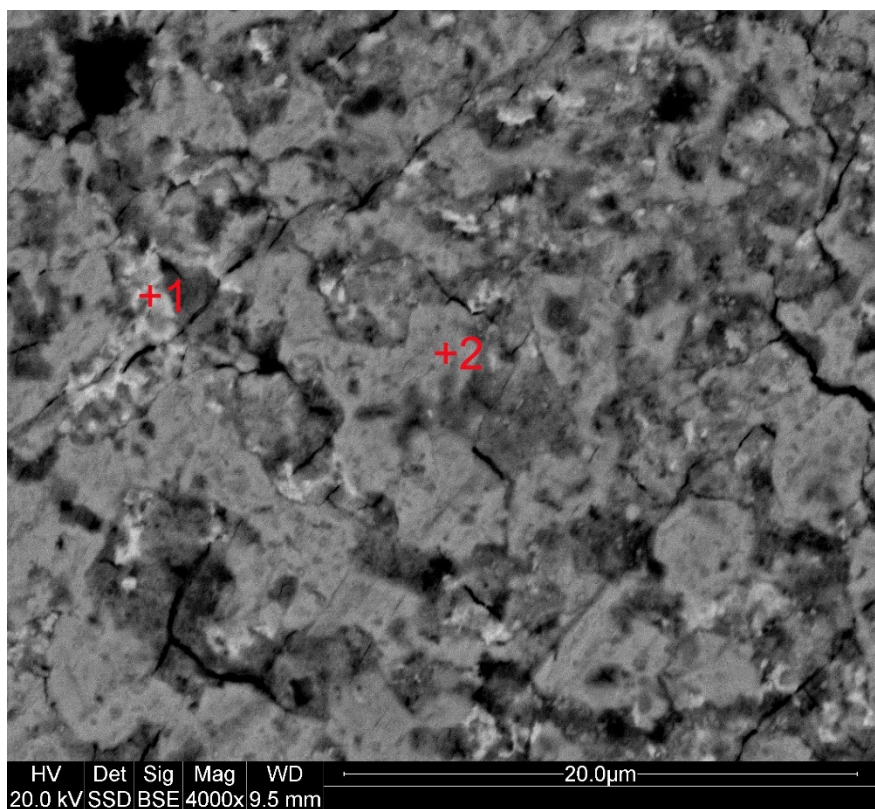
12-1-1	C	O	Na	Al	Sn	Fe	Pb
Wt%	7.48	3.24	0.38	0.04	13.34	0.42	75.11
At%	47.00	15.28	1.24	0.10	8.48	0.56	27.34

Tabela 13. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-1-2 (wt%, at%)

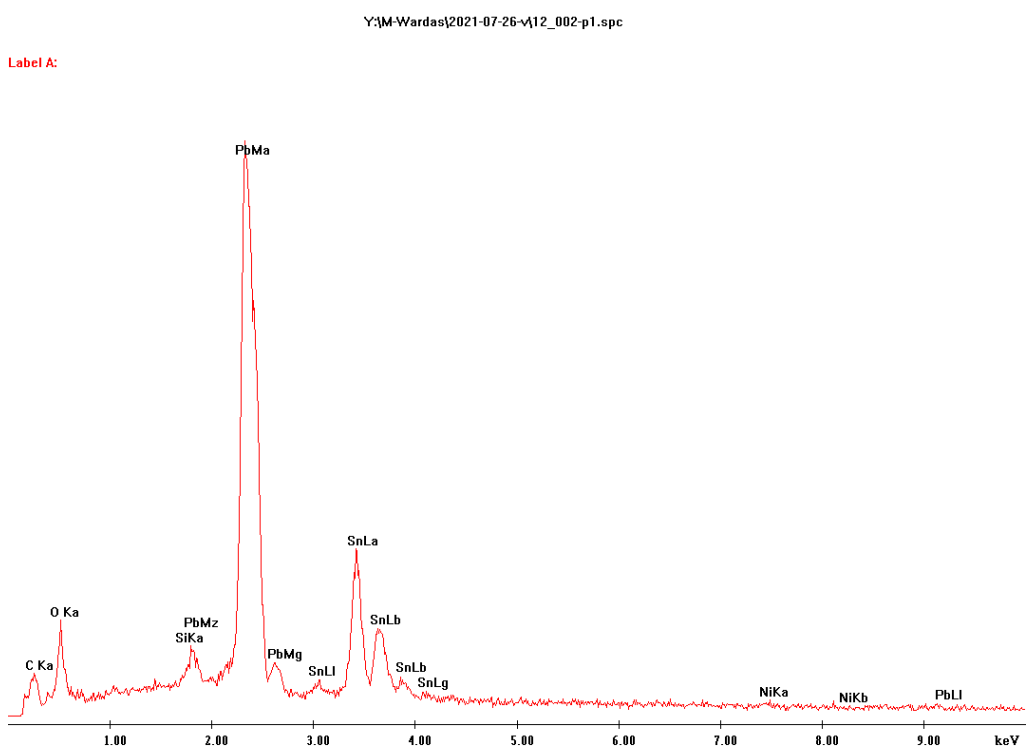
12-1-2	C	O	Na	Sn	Cr	Fe	Ni	Pb
Wt%	5.19	9.33	0.46	69.88	0.56	0.44	0.61	13.52
At%	25.16	33.93	1.16	34.26	0.63	0.46	0.60	3.80



Rys. 22. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 2

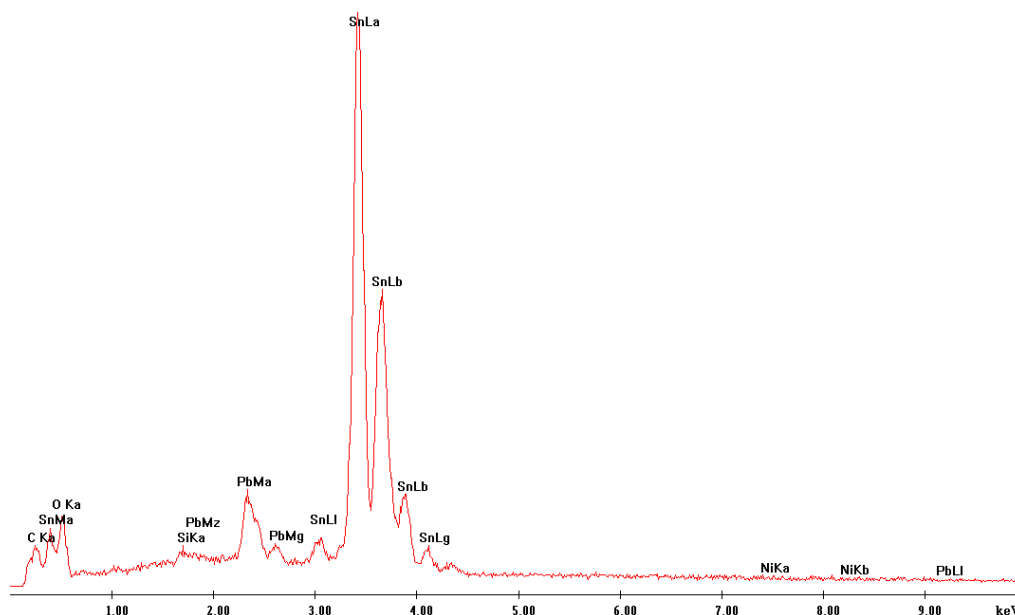


Rys. 23. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 2, zaznaczone punkty 1-2



Rys. 24. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 2, punkt 1

Label A:



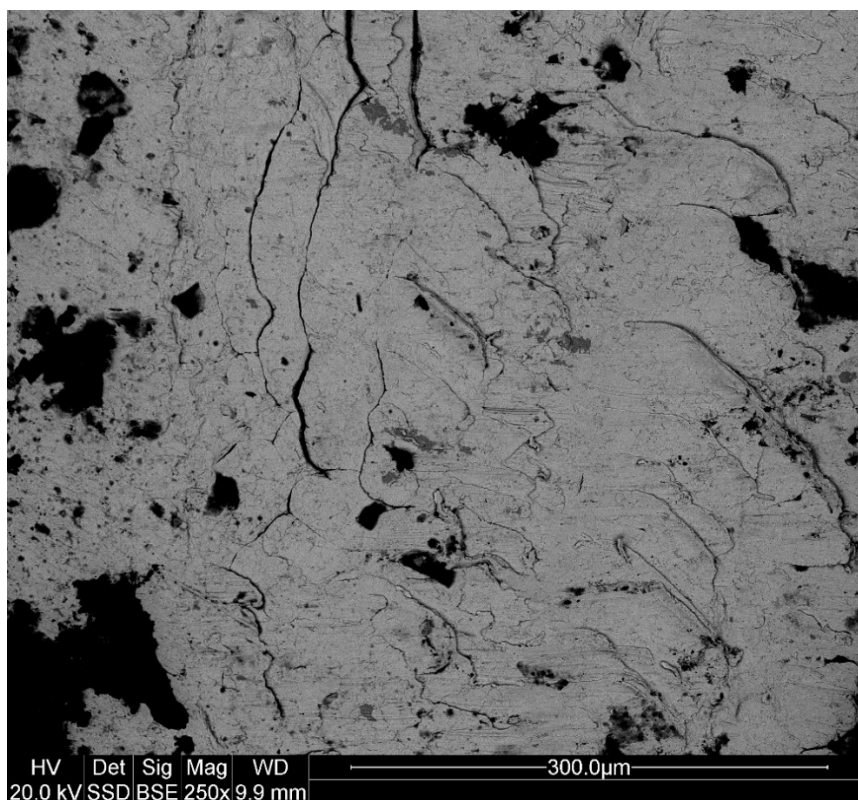
Rys. 25. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 2, punkt 2

Tabela 14. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-2-1 (wt%, at%)

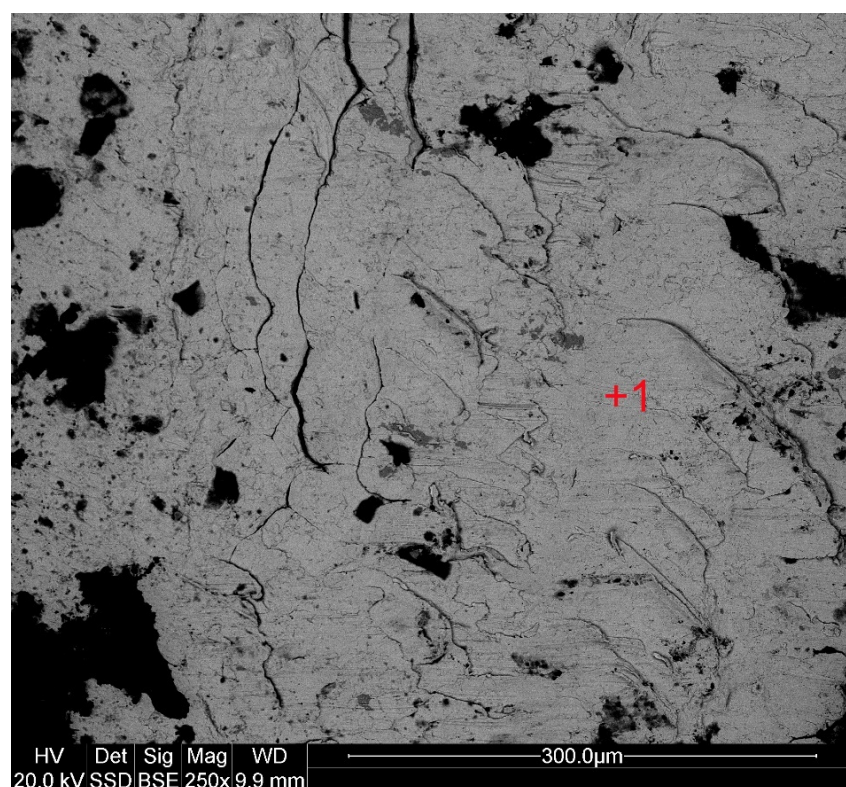
12-2-1	C	O	Si	Sn	Ni	Pb
Wt%	8.95	13.49	0.74	25.19	1.06	50.58
At%	35.66	40.37	1.26	10.16	0.86	11.69

Tabela 15. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-2-2 (wt%, at%)

12-2-2	C	O	Si	Sn	Ni	Pb
Wt%	5.36	12.22	0.56	74.37	0.41	7.08
At%	23.52	40.25	1.05	33.01	0.37	1.80

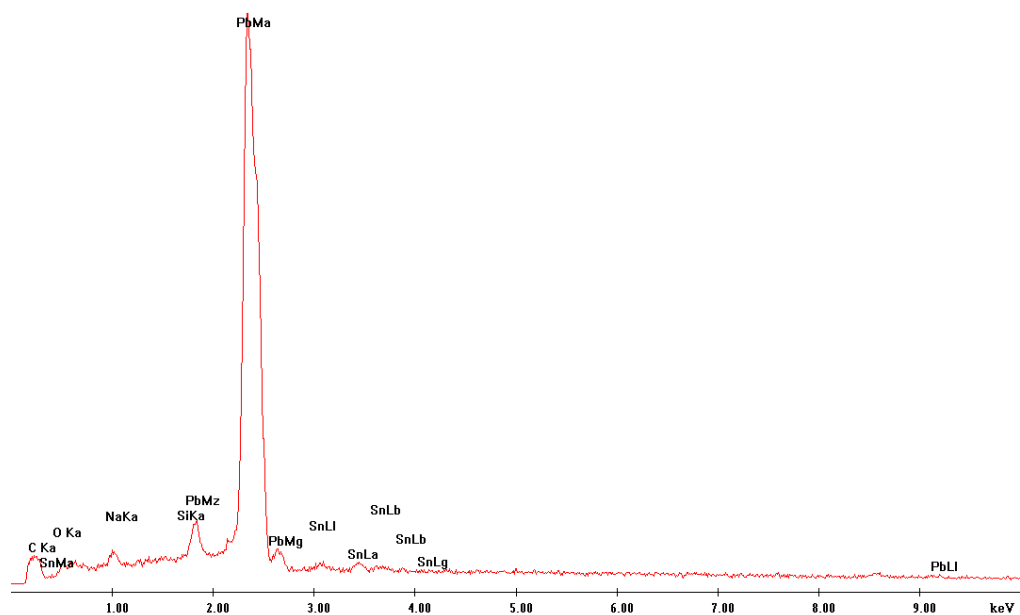


Rys. 26. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 3



Rys. 27. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 3, zaznaczony punkt 1

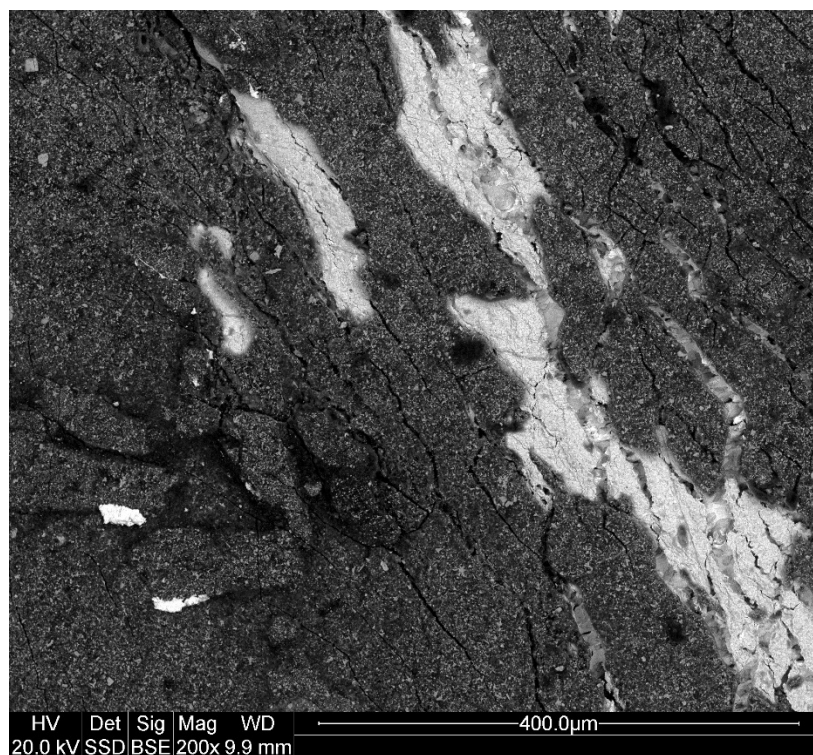
Label A:



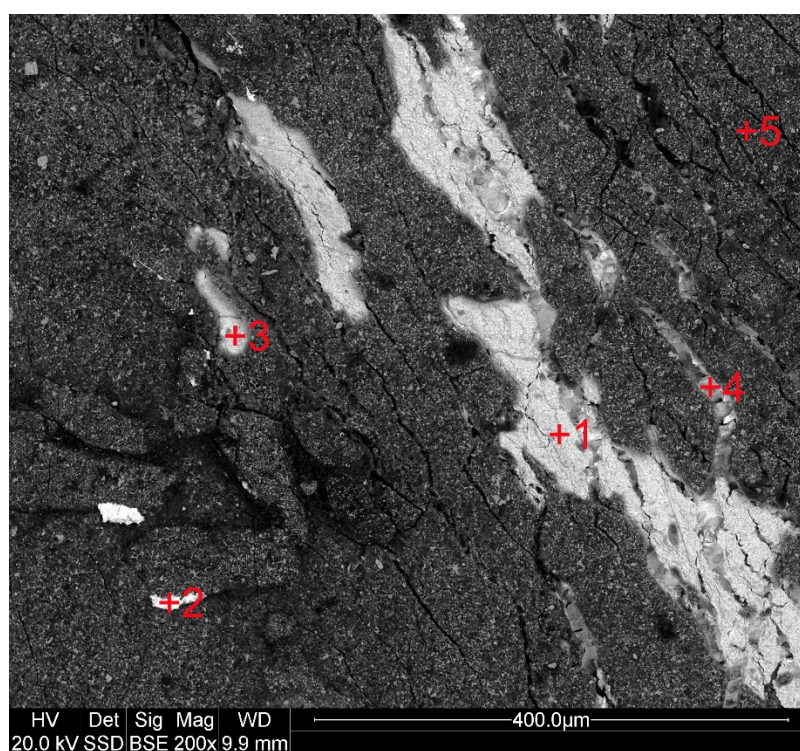
Rys. 28. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 3, punkt1

Tabela 16. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-3-1 (wt%, at%)

12-3-1	C	O	Na	Si	Sn	Pb
Wt%	8.67	3.14	1.37	0.70	1.87	84.24
At%	50.65	13.78	4.19	1.75	1.10	28.53



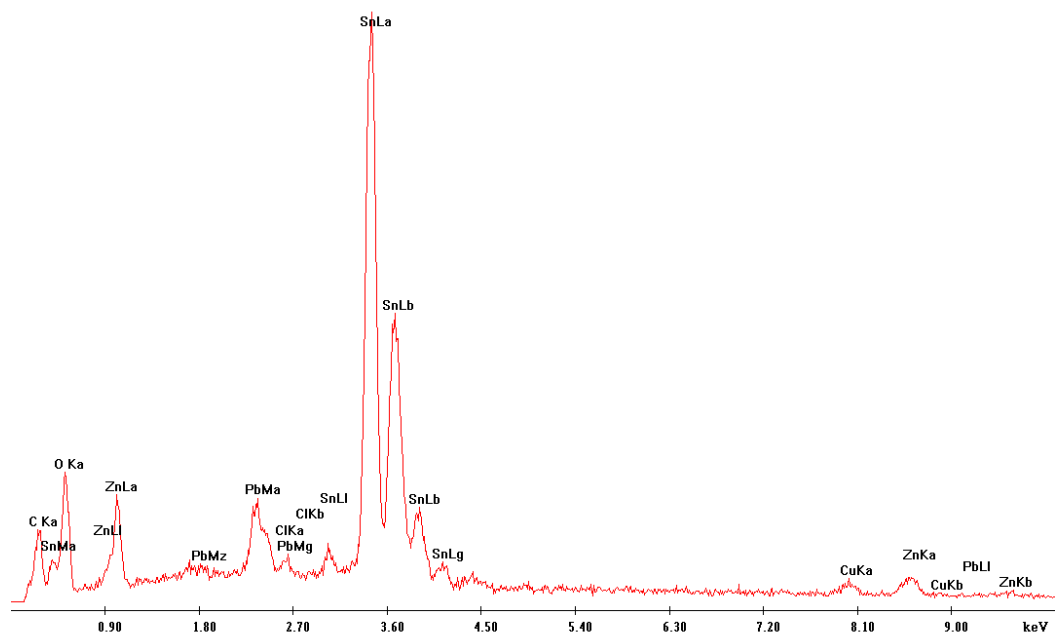
Rys. 29. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 4



Rys. 30. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 4, zaznaczone punkty 1-5

Y:\M-Wardas\2021-07-26-v\12-4_001-p1.spc

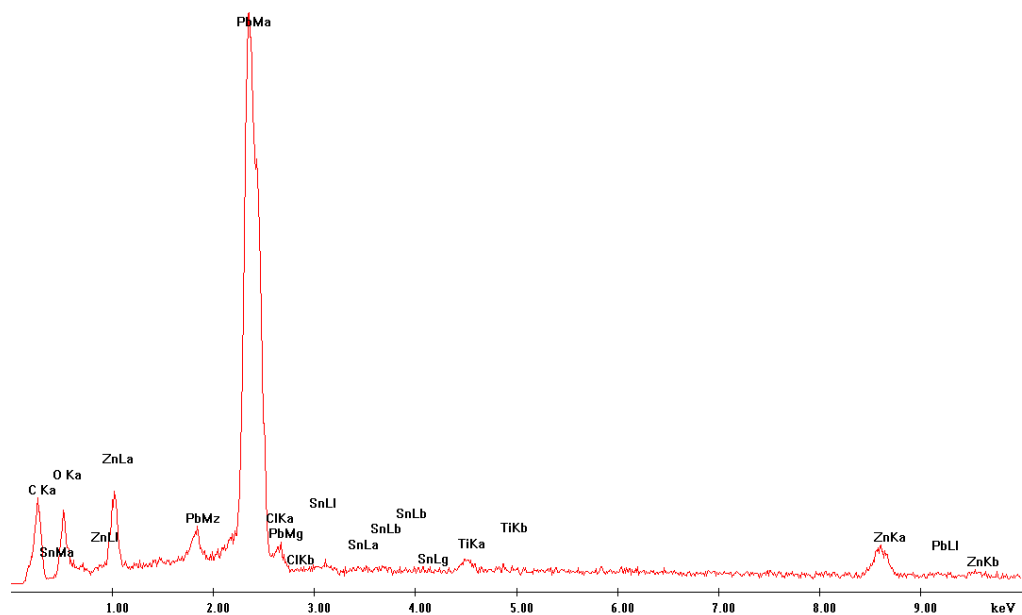
Label A:



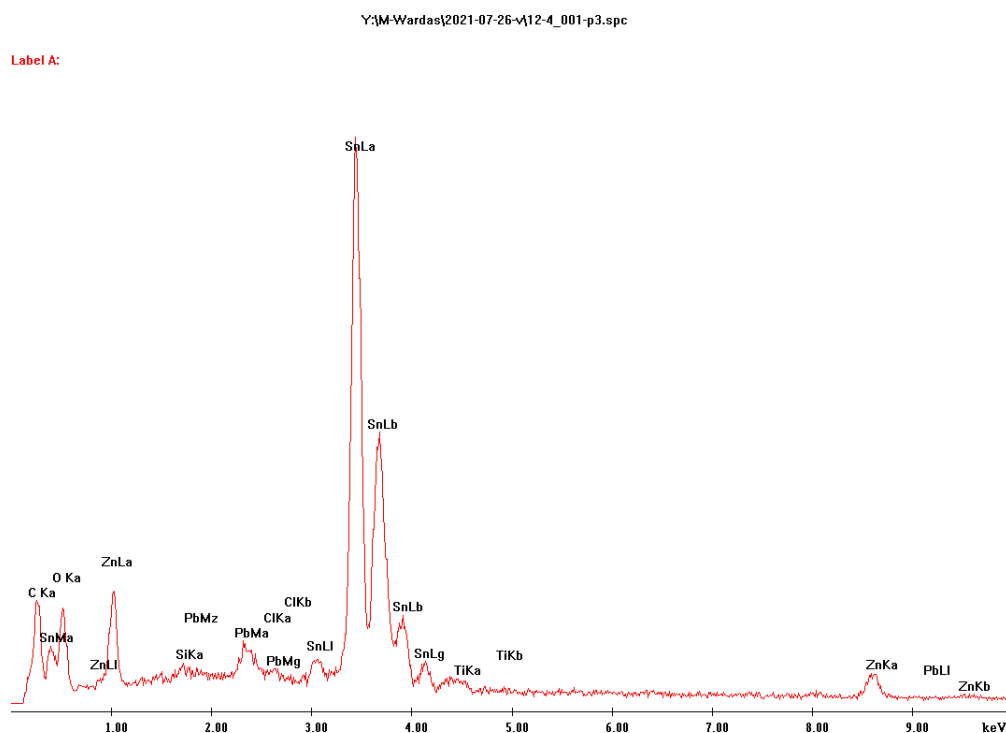
Rys. 31. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 4, punkt1

Y:\M-Wardas\2021-07-26-v\12-4_001-p2.spc

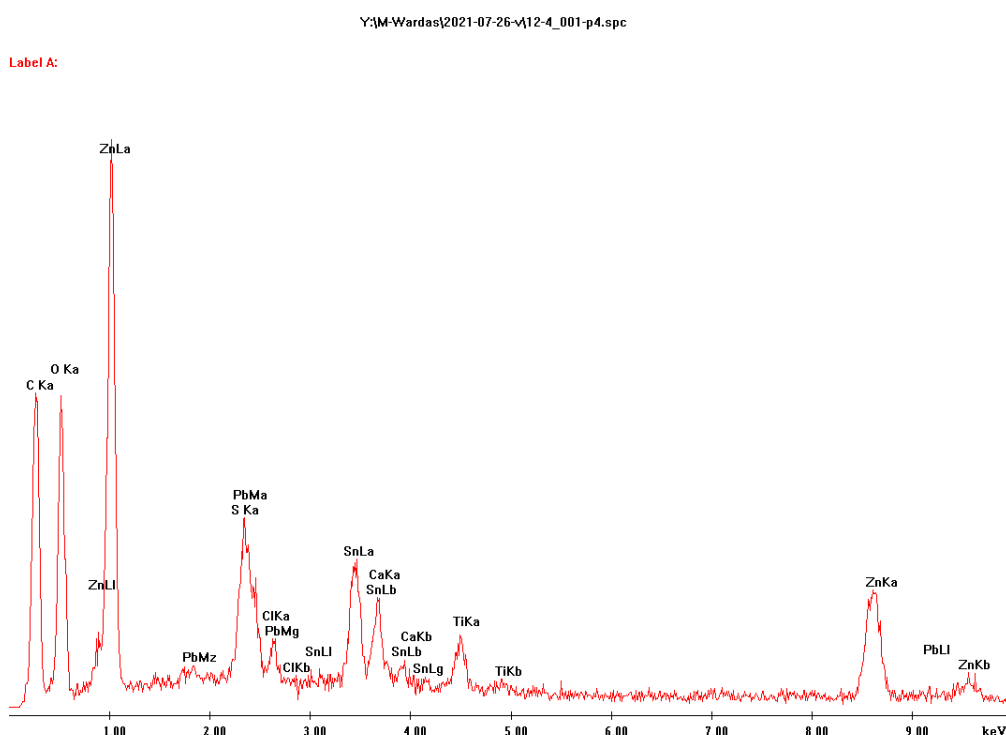
Label A:



Rys. 32. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 4, punkt 2

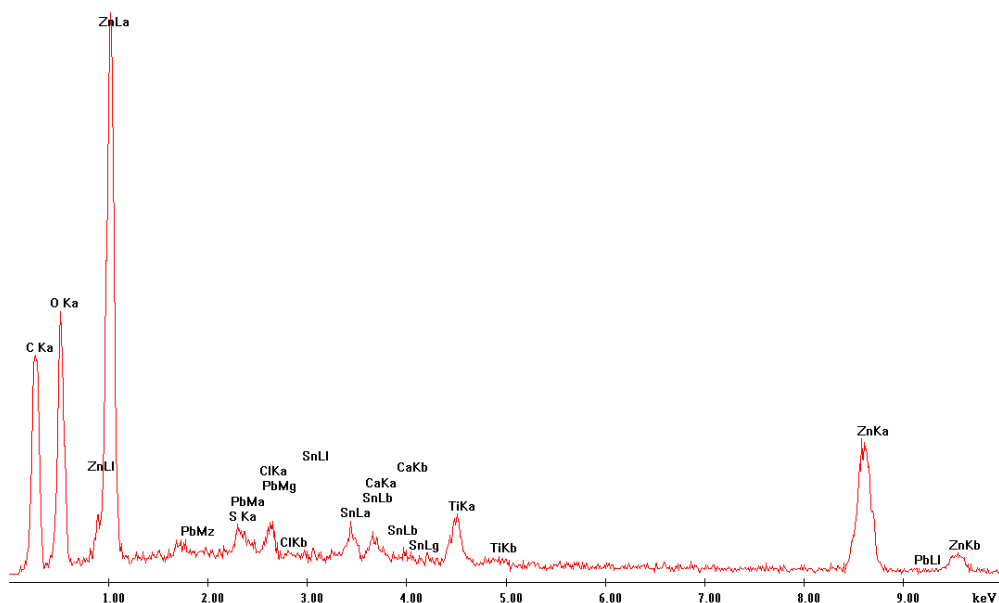


Rys. 33. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 4, punkt 3



Rys. 34. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 4, punkt 4

Label A:



Rys. 35. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 4, punkt 5

Tabela 17. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-4-1 (wt%, at%)

12-4-1	C	O	Cl	Sn	Cu	Zn	Pb
Wt%	8.21	15.11	0.69	57.54	2.21	3.97	12.27
At%	29.89	41.30	0.85	21.20	1.52	2.65	2.59

Tabela 18. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-4-2 (wt%, at%)

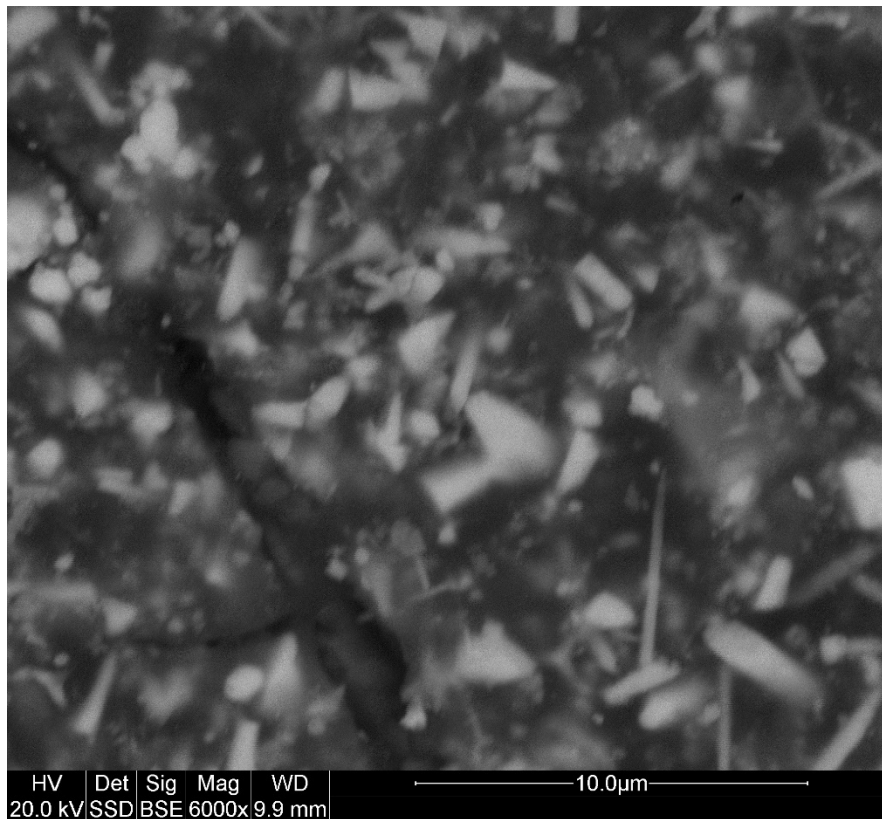
12-4-2	C	O	Cl	Sn	Ti	Zn	Pb
Wt%	16.06	7.78	0.00	0.60	0.98	6.76	67.82
At%	58.66	21.32	0.00	0.22	0.89	4.54	14.36

Tabela 19. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-4-3 (wt%, at%)

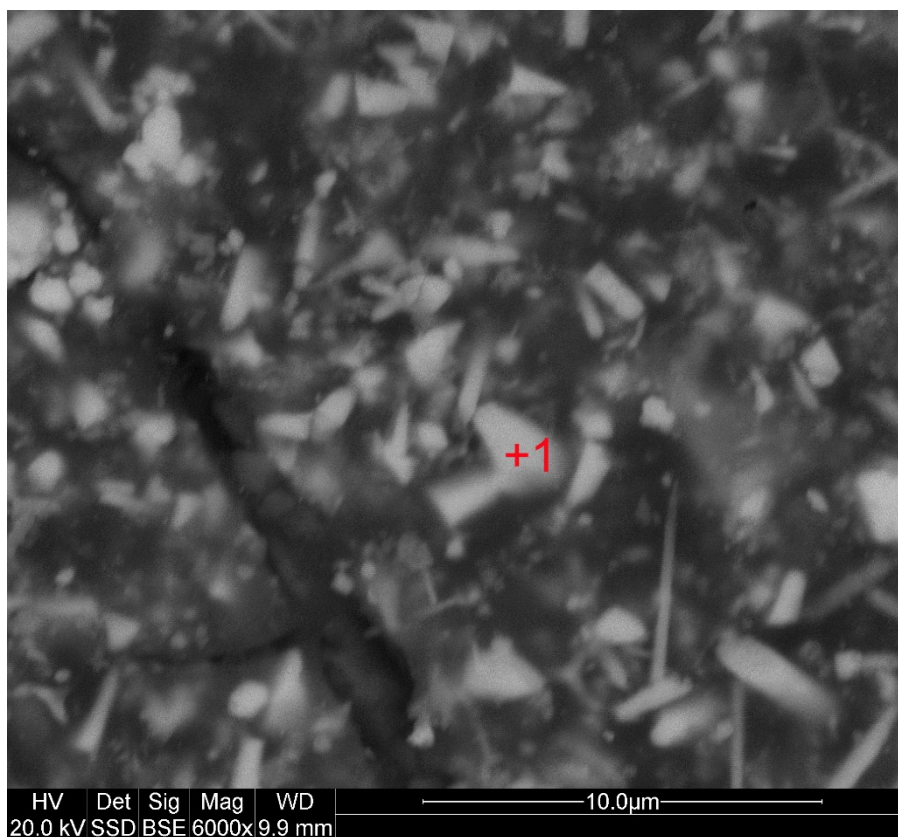
12-4-3	C	O	Si	Cl	Sn	Ti	Zn	Pb
Wt%	13.15	12.91	0.59	0.53	60.37	0.76	5.36	6.34
At%	42.53	31.33	0.82	0.58	19.76	0.62	3.18	1.19

Tabela 20. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-4-4 (wt%, at%)

12-4-4	C	O	S	Cl	Sn	Ca	Ti	Zn	Pb
Wt%	32.04	19.98	1.29	0.85	9.66	0.59	1.96	15.88	17.76
At%	59.99	28.09	0.91	0.54	1.83	0.33	0.92	5.46	1.93

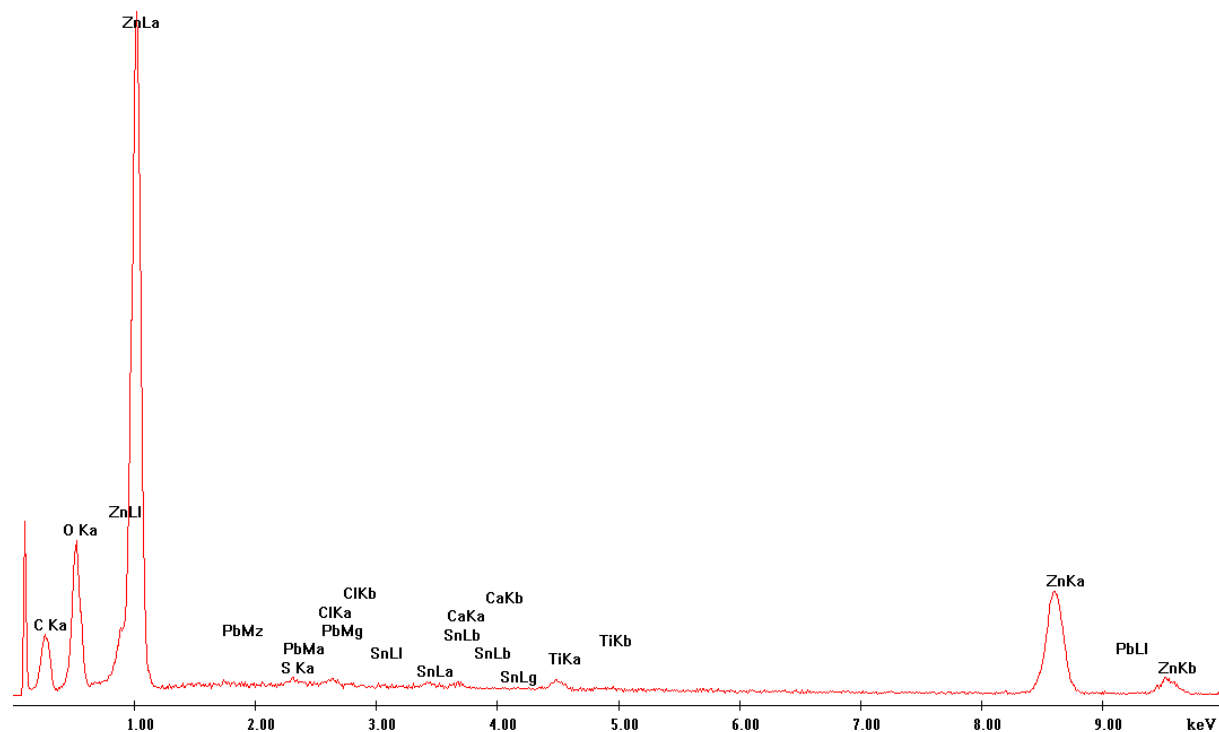


Rys. 36. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 5



Rys. 37. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 12, obszar 5, zaznaczony punkt 1

Label A:



Rys. 38. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 12, obszar 5, punkt 1

Tabela 21. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 12-5-1 (wt%, at%)

12-5-1	C	O	S	Cl	Sn	Ca	Ti	Zn	Pb	Total
Wt%	32.04	19.98	1.29	0.85	9.66	0.59	1.96	15.88	17.76	100.000
At%	59.99	28.09	0.91	0.54	1.83	0.33	0.92	5.46	1.93	100.000

Obrazy makroskopowe z kamery spektrometru przedstawiono dla warstwy zewnętrznej na rys. 39-41, tabelach 22-24 i wykresie fluorescencji rentgenowskiej na rys. 45. Dla warstwy wewnętrznej obraz z kamery spektrometru przedstawiono na rys. 42-44, wyniki przedstawiono w tabelach 25-27 oraz na wykresie 46. Zastosowano kolimator: kol03.



Rys. 39. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_13_01_3x

Tabela 22. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_13_01 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_01	< 0,03	0,05	0,08	< 0,015	0,37	0,04	0,01	58,95	0,40	39,95	0,15



Rys. 40. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_13_02_3x

Tabela 23. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_13_02 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_02	< 0,03	0,03	0,09	< 0,015	0,44	0,05	< 0,02	57,98	0,34	40,94	0,14



Rys. 41. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_13_03_3x

Tabela 24. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_13_03 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_03	< 0,03	< 0,03	0,09	< 0,015	0,44	0,03	0,01	58,24	0,36	40,67	0,16



Rys. 42. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_13_04_3x

Tabela 25. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_13_04 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_04	< 0,03	0,06	0,11	0,04	0,11	0,16	< 0,02	0,54	0,07	98,67	0,24



Rys. 43. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_13_05_3x

Tabela 26. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_13_05 (wt%)

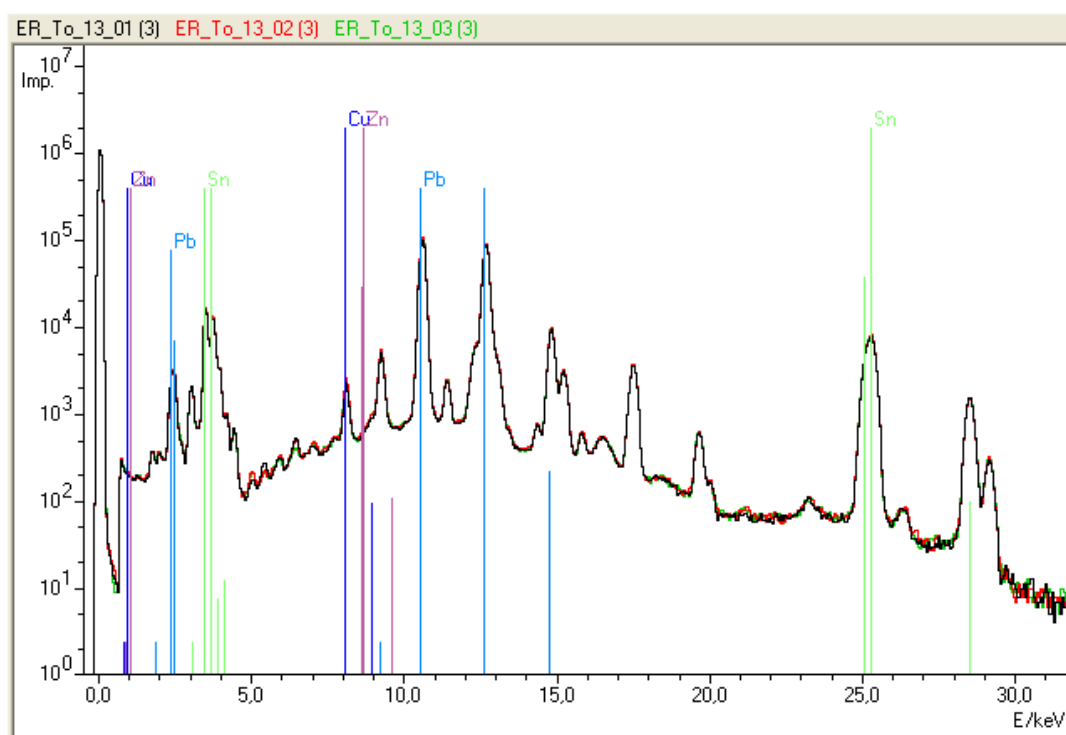
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_05	< 0,03	0,04	0,12	0,04	0,11	0,10	< 0,02	0,40	0,05	98,86	0,26



Rys. 44. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_13_06_3x

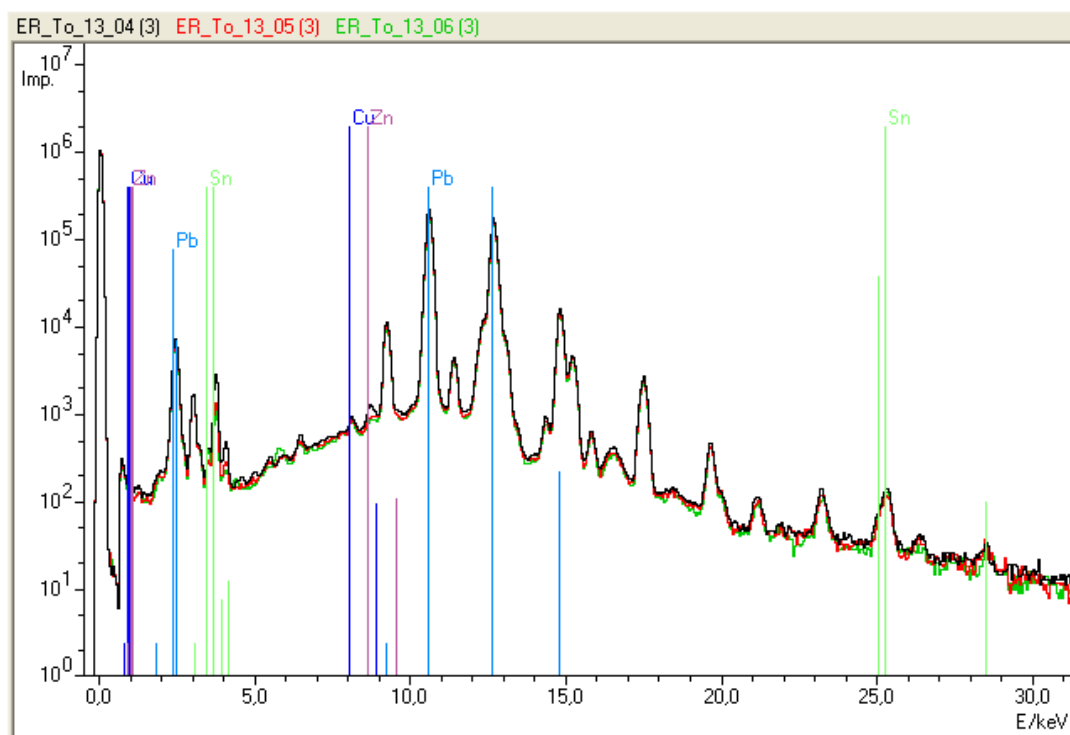
Tabela 27. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_13_06 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_06	< 0,03	0,05	0,12	0,04	0,12	0,10	< 0,02	0,73	0,02	98,57	0,25



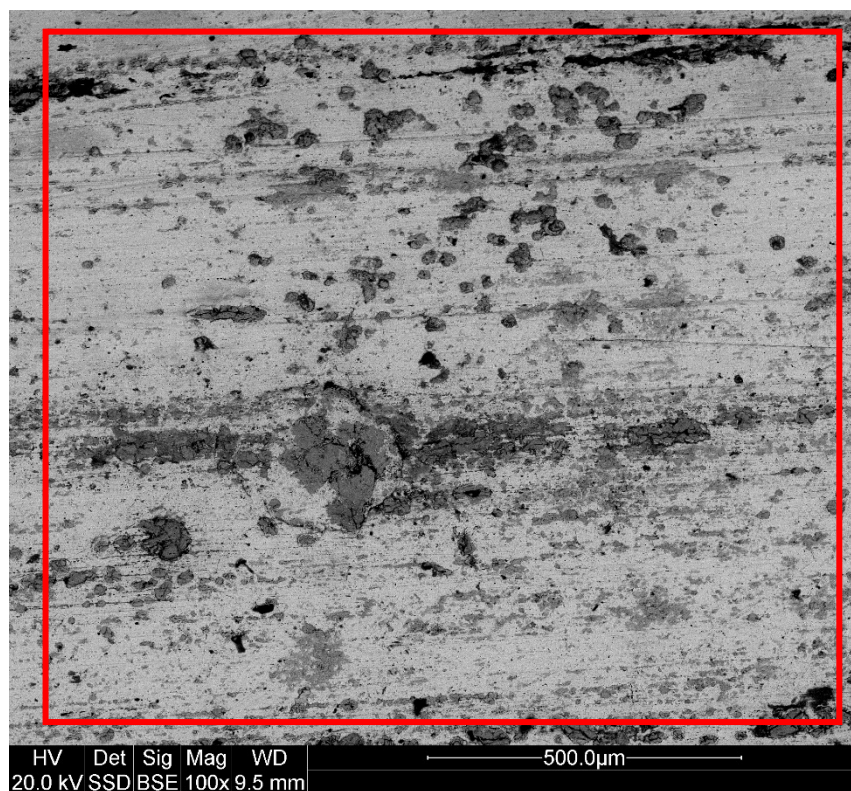
Rys. 45. Wykres widm fluorescencji rentgenowskiej dla próbki ER_To_13, punkty 01-03, kol 03.

Zidentyfikowano: miedź cynę i ołów.



Rys. 46. Wykres widm fluorescencji rentgenowskiej dla próbki ER_To_13, punkty 04-06, kol 15.
Zidentyfikowano: cynę i ołów.

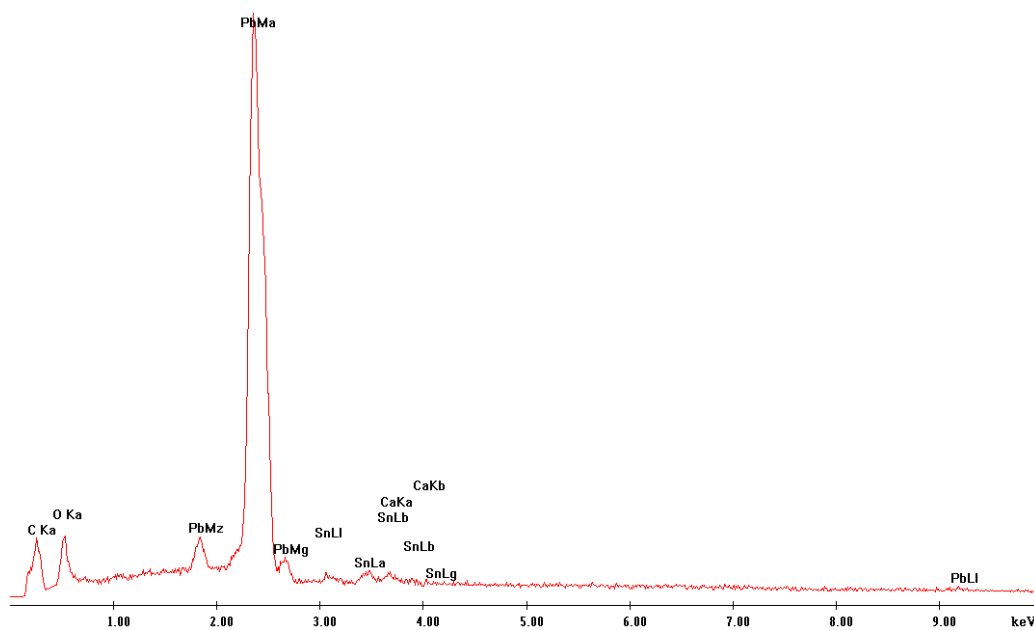
W badaniach metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) zaobserwowano obszary na powierzchni obiektu (rys. 47,), punkty pomiarowe analizy chemicznej w mikroobszarach (EDS) zaznaczono na fotografiach. Wyniki przedstawiono na wykresach widm fluorescencji rentgenowskiej i przedstawiono w tabelach. Dla obszaru 1 analizy przedstawiono na rys. 47-48, tabeli 28, dla obszaru 2 analizy przedstawiono na rys. 49-51, tabeli 29, dla obszaru 3 analizy zebrano na rysunkach 52-57, w tabelach 30-32.



Rys. 47. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 13, pole 1

Y:\M-Wardas\2021-07-28-\13-m1_001-pole.spc

Label A:



Rys. 48. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 13, obszar 1, pole 1

Tabela 28. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 13-1-1 pole (wt%, at%)

13-1-1	C	O	Sn	Ca	Pb
Wt%	12.75	8.37	2.41	0.46	76.01
At%	53.51	26.38	1.02	0.58	18.50



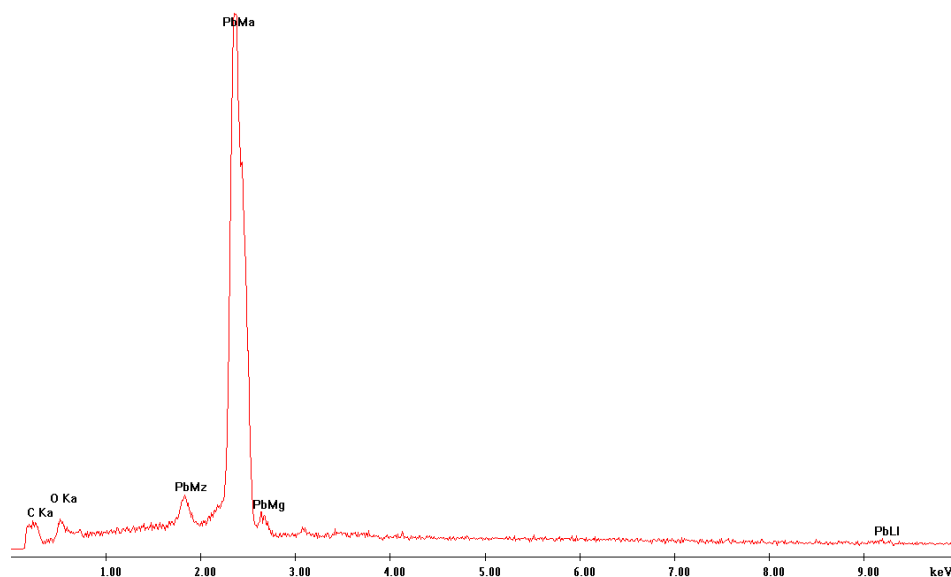
Rys. 49. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 13, obszar 2



Rys. 50. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 13, obszar 2, pole 1

Y:\M-Wardas\2021-07-28-v\13-m2_001-pole.spc

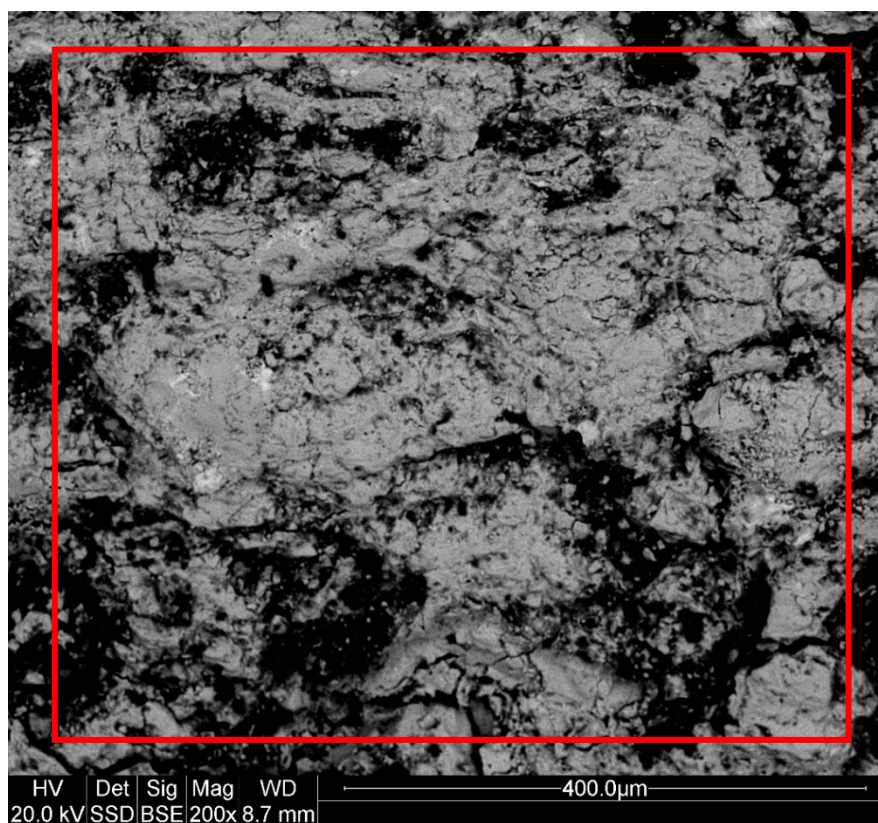
Label A:



Rys. 51. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 13, obszar 2, pole 1

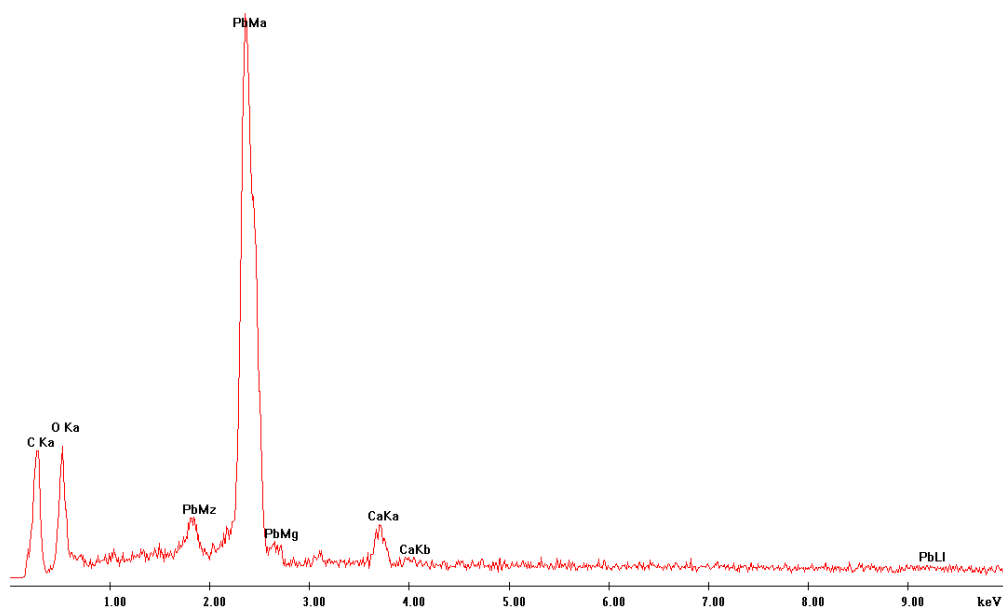
Tabela 29. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 13-2-1 pole (wt%, at%)

13-2-1	C	O	Pb
Wt%	6.78	4.32	88.90
At%	44.67	21.38	33.95



Rys. 52. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 13, obszar 3, pole 1

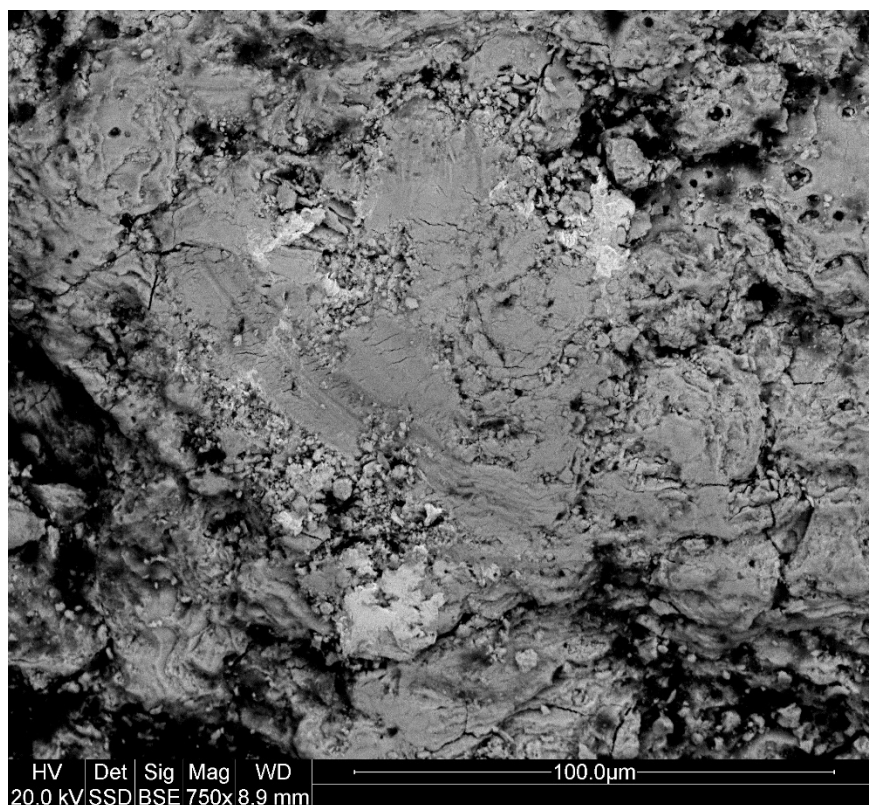
Label A:



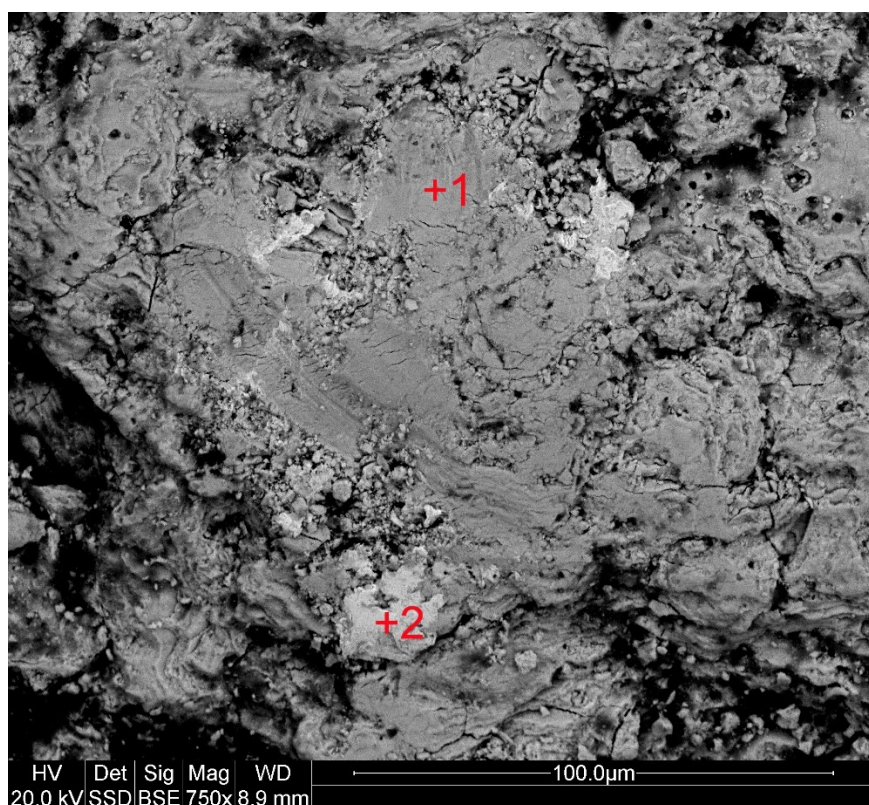
Rys. 53. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 13, obszar 3, pole 1

Tabela 30. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 13-2-1 pole (wt%, at%)

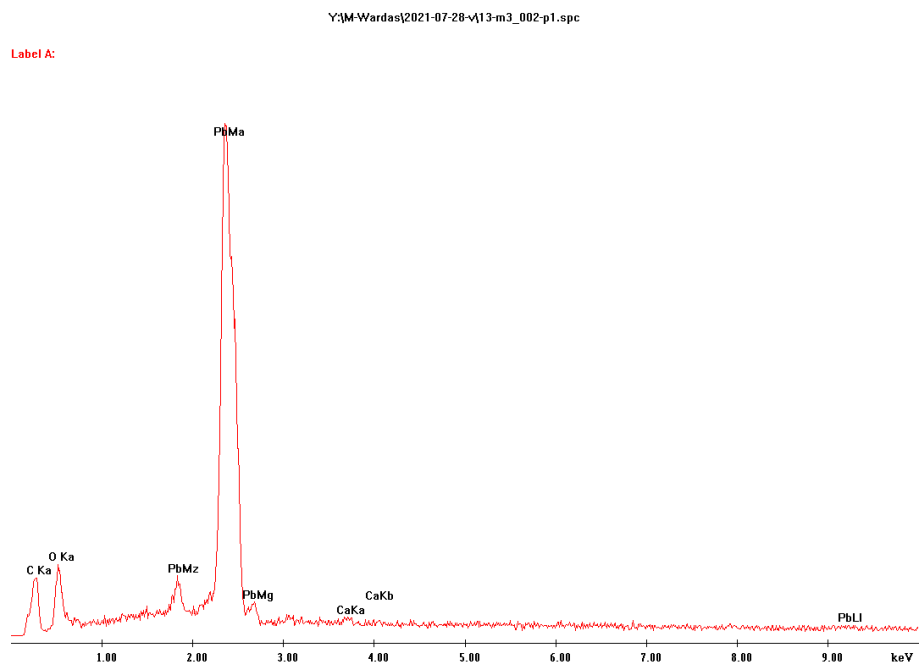
13-3-pole1	C	O	Ca	Pb
Wt%	18.23	10.86	1.78	69.13
At%	58.95	26.36	1.73	12.96



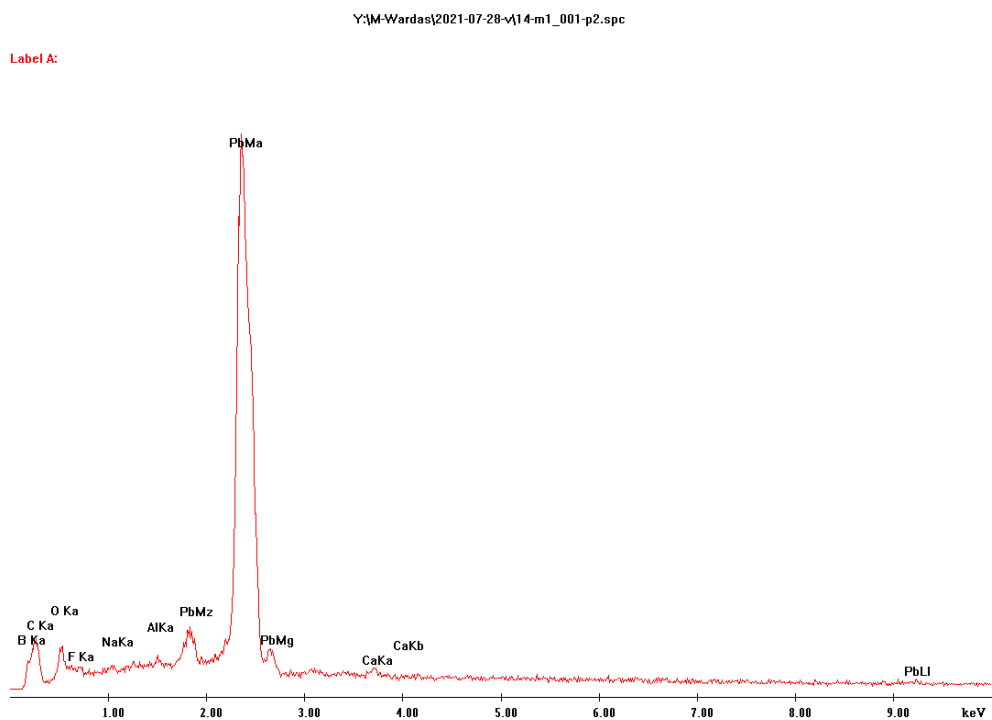
Rys. 54. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 13, obszar 3



Rys. 55. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 13, obszar 3, zaznaczone punkty 1-2



Rys. 56. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 13, obszar 3, punkt 1



Rys. 57. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 13, obszar 3, punkt 2

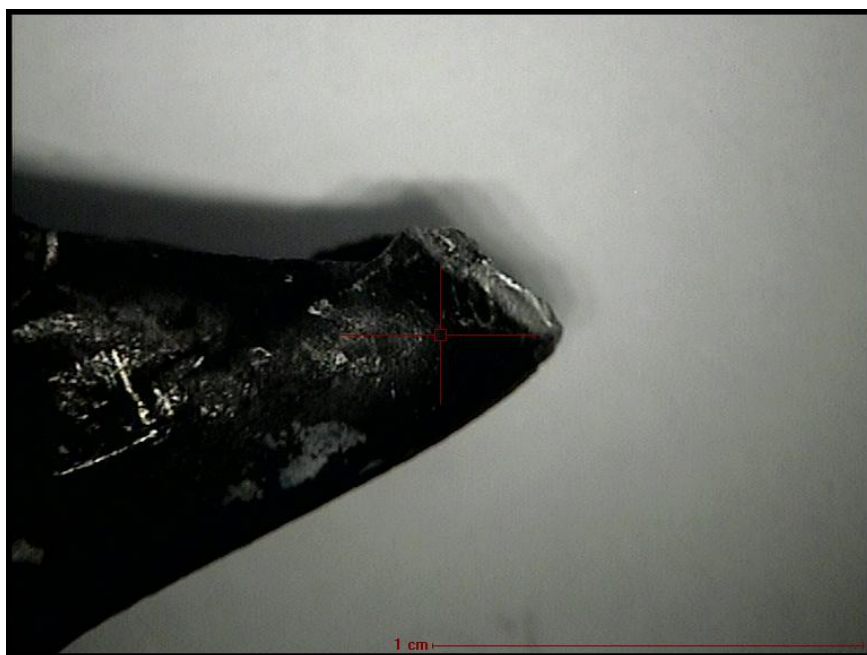
Tabela 31. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 13-3-1 (wt%, at%)

13-3-1	C	O	Ca	Pb
Wt%	12.56	8.77	0.43	78.25
At%	52.76	27.65	0.54	19.06

Tabela 32. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 13-3-2 (wt%, at%)

13-3-2	C	O	Ca	Pb
Wt%	6.91	2.85	0.44	89.80
At%	8.02	14.86	0.93	36.19

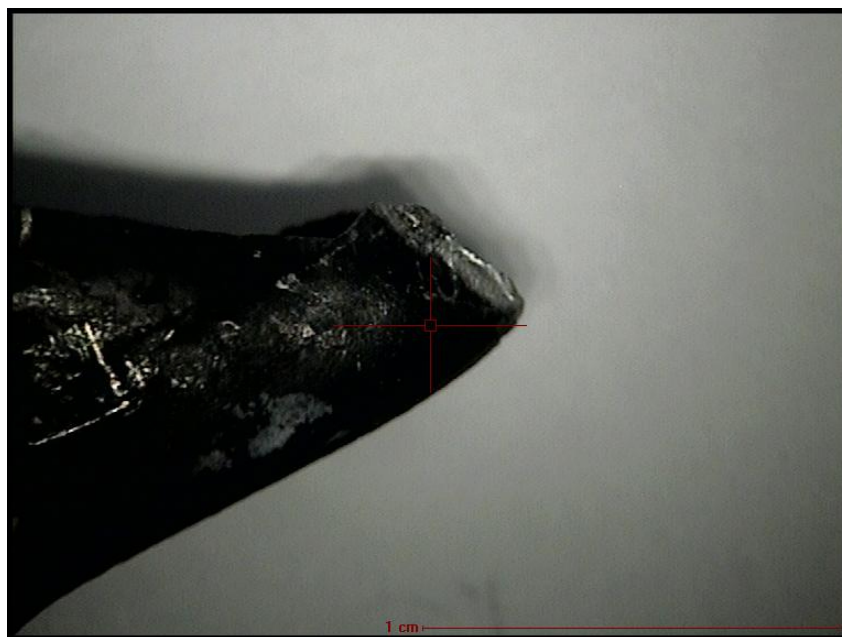
Obraz makroskopowy z kamery spektrometru przedstawiono dla powierzchni (punkty 01-03) na rys. 58-60, natomiast wyniki w tabelach (tab. 33-35) i na wykresach fluorescencji rentgenowskiej na rys. 67. Dla przełomu (punkty 04-06) wyniki zestawiono na obrazach rys. 61-63, w tabelach 36-38 i na wykresie . Na zewnątrz w pobliżu przełomu wyniki przedstawiają obrazy rys. 64-66 i tabele 39-41.



Rys. 58. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_01_3x

Tabela 33. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_01 (wt%)

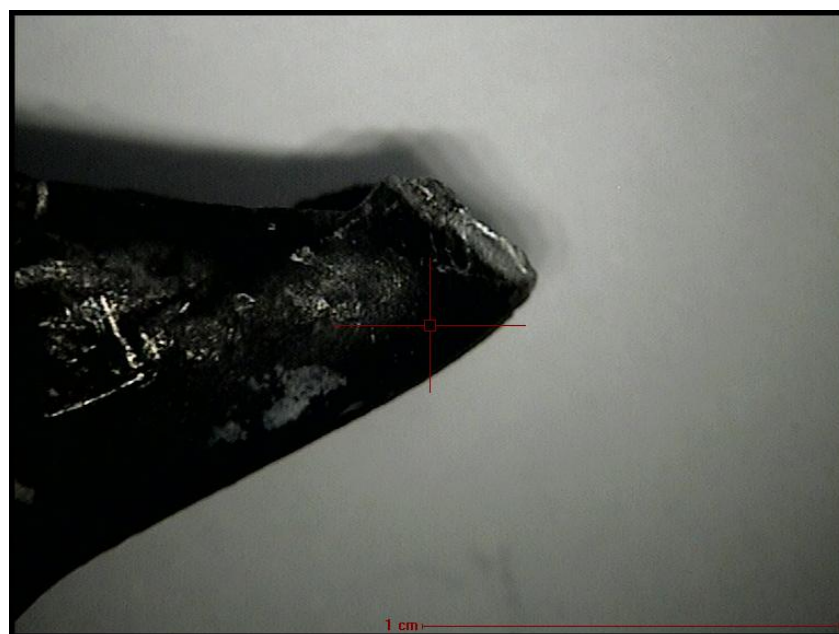
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_01	< 0,030	0,19	0,10	< 0,015	0,36	0,07	< 0,02	57,35	0,17	41,66	0,12



Rys. 59. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_02_3x

Tabela 34. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_02 (wt%)

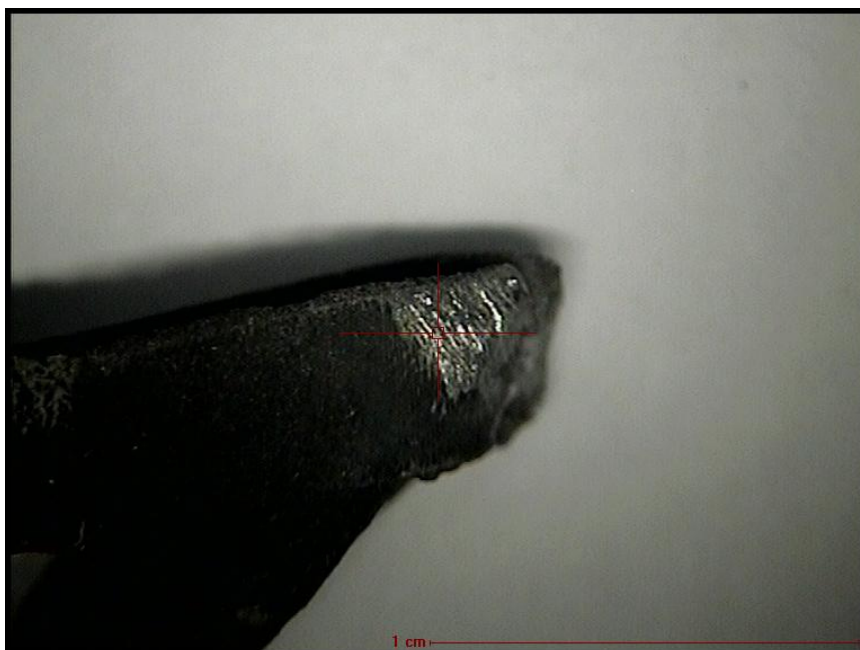
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_02	< 0,030	0,16	0,09	0,01	0,38	0,08	< 0,020	58,09	0,19	40,89	0,10



Rys. 60. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_03_3x

Tabela 35. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_03 (wt%)

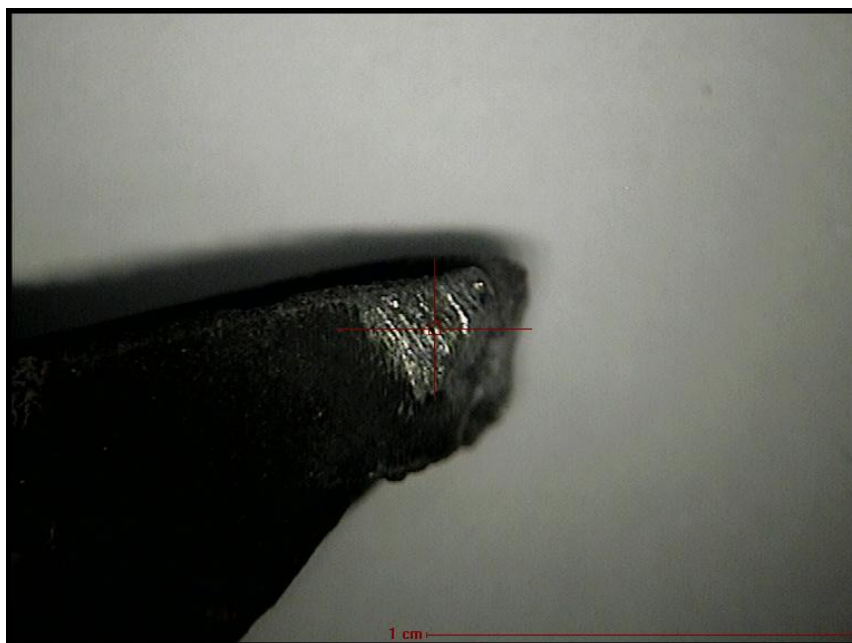
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_03	< 0,03	0,17	0,09	< 0,015	0,37	0,06	< 0,02	59,34	0,17	39,68	0,11



Rys. 61. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_04_3x

Tabela 36. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_04 (wt%)

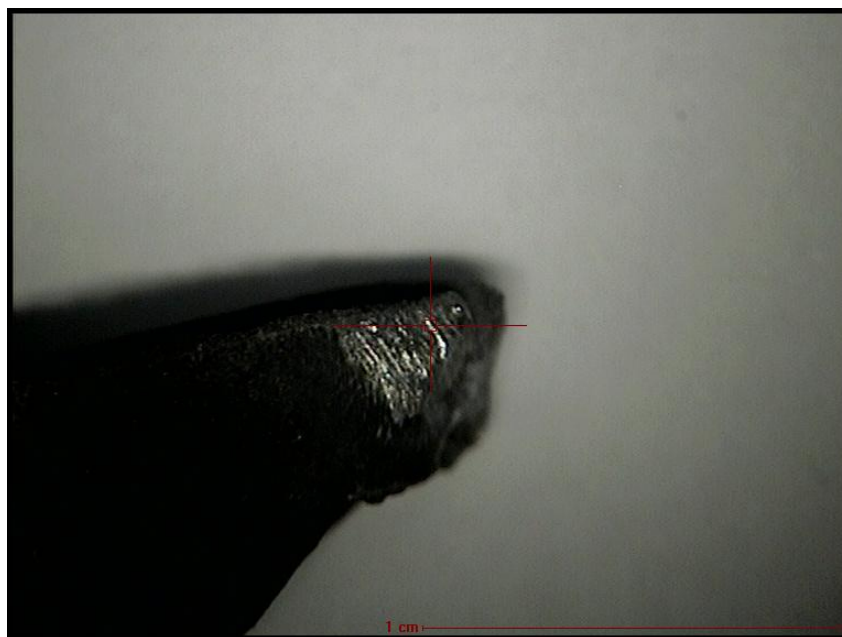
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_03	< 0,03	0,28	0,09	0,03	0,52	0,21	< 0,02	48,03	0,20	50,25	0,11



Rys. 62. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_05_3x

Tabela 37. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_05 (wt%)

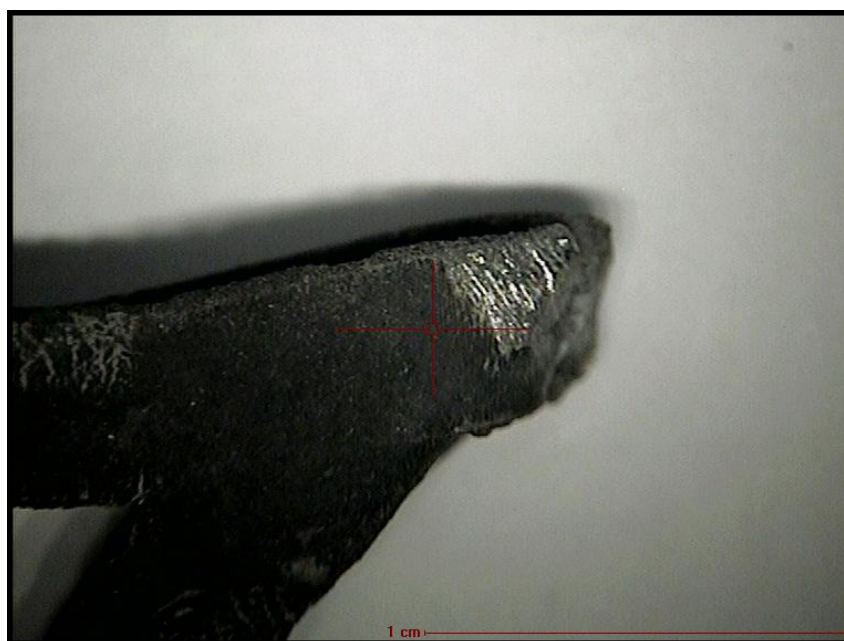
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_05	< 0,03	0,25	0,10	0,03	0,33	0,05	< 0,02	35,33	0,12	63,19	0,16



Rys. 63. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_06_3x

Tabela 38. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_06 (wt%)

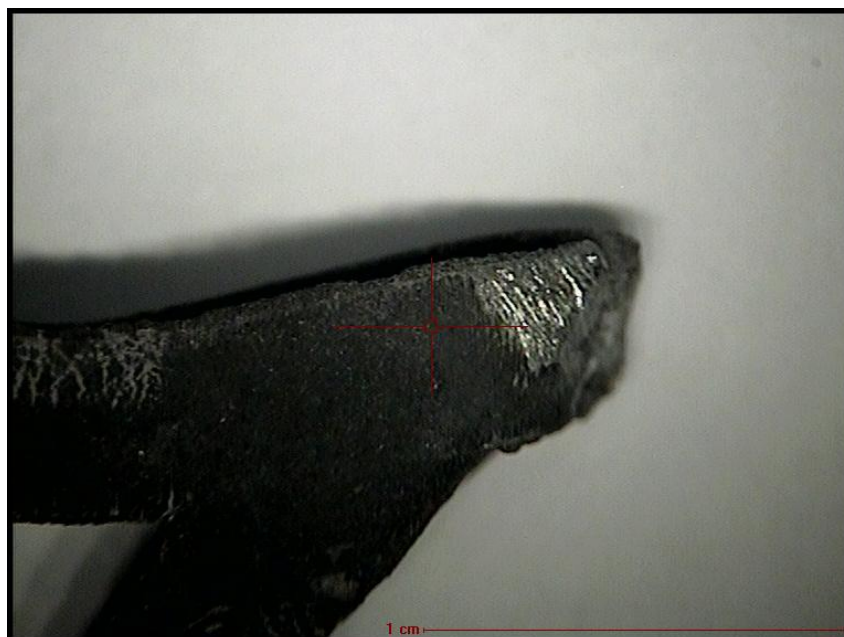
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_06	< 0,03	0,51	0,09	0,04	0,18	0,06	< 0,02	7,41	<0,05	90,64	0,25



Rys. 64. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_07_3x

Tabela 39. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_07 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_07	< 0,03	0,69	0,08	0,04	0,42	0,31	< 0,02	40,08	0,18	57,82	0,07



Rys. 65. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_08_3x

Tabela 40. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_08 (wt%)

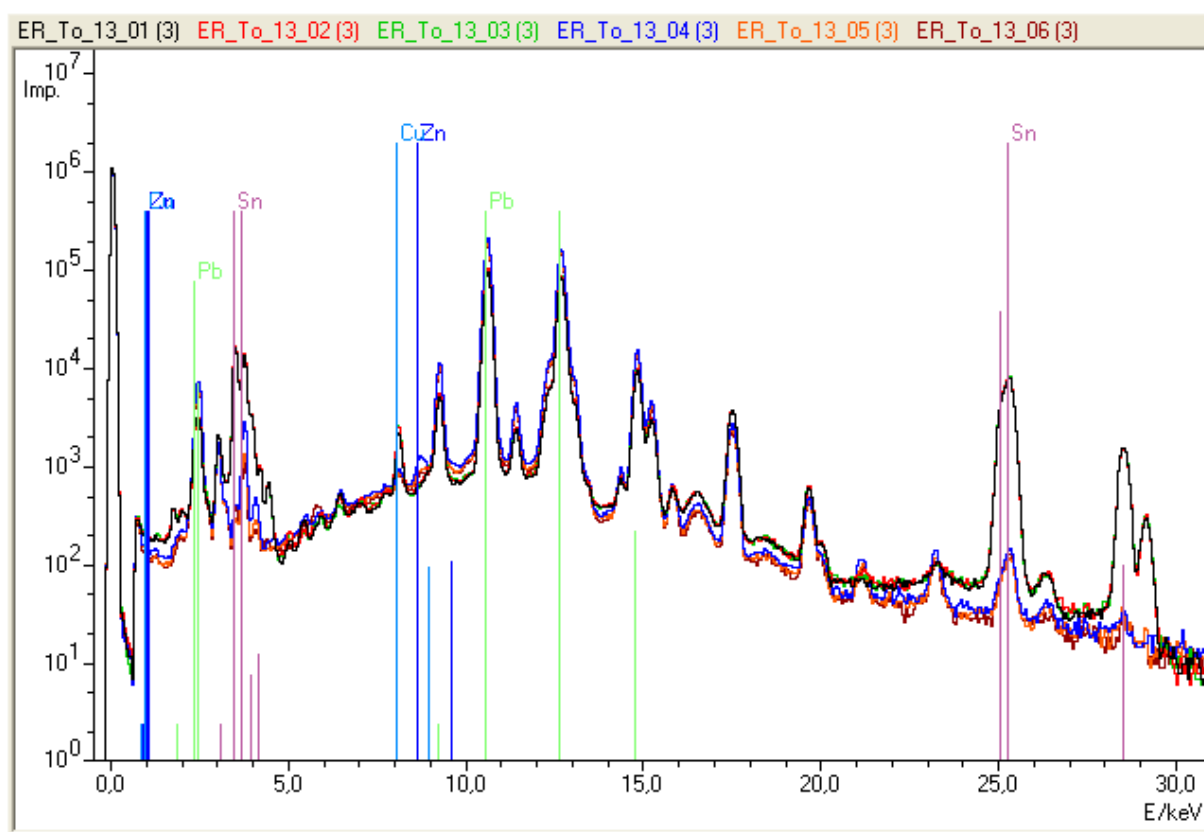
Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_08	< 0,03	0,65	0,08	0,04	0,48	0,32	< 0,02	40,06	0,17	57,80	0,08



Rys. 66. Widok obszaru pomiarowego. Punkt ER_To_14_09_3x

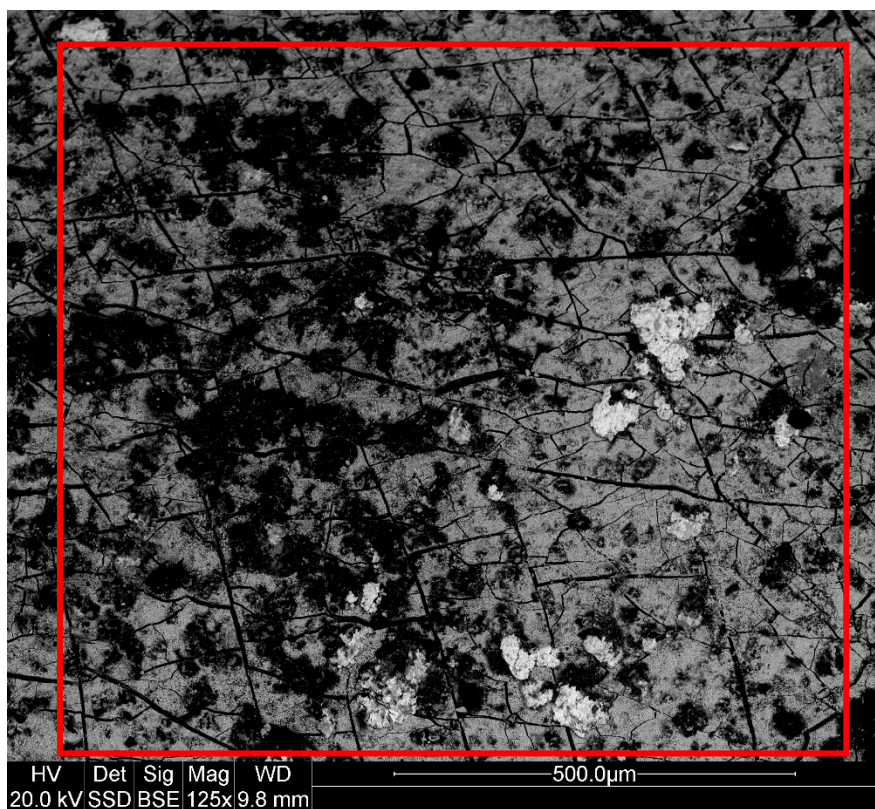
Tabela 41. Wyniki składu chemicznego w punkcie ER_To_14_09 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_09	< 0,03	0,54	0,07	0,04	0,41	0,34	< 0,02	39,71	0,08	58,40	0,07



Rys. 67. Wykres widm fluorescencji rentgenowskiej dla próbki ER_To_14, punktów 01-06, kol 03.
Zidentyfikowano: miedź, cynę, ołów.

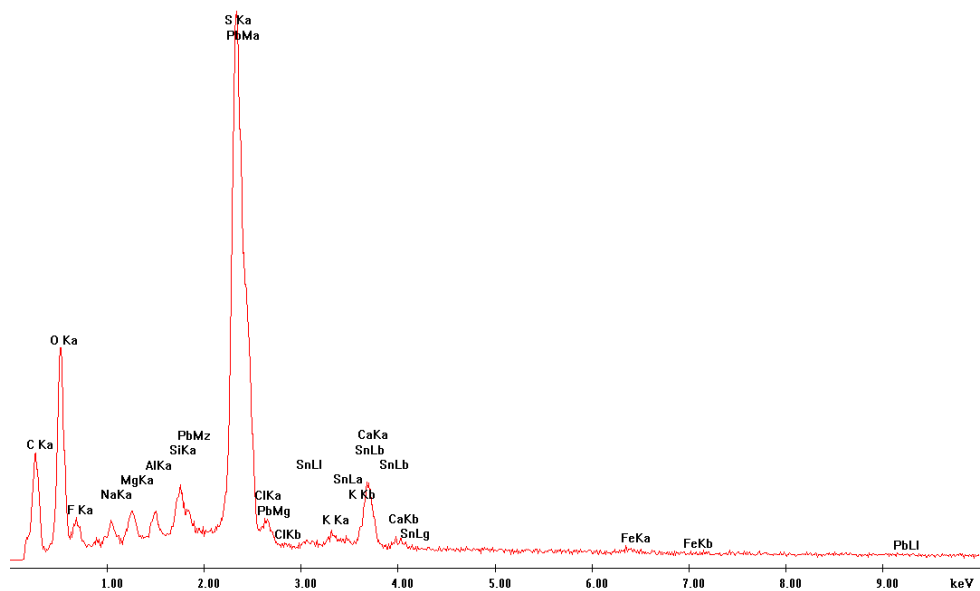
W badaniach metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) zaobserwowano obszary na powierzchni obiektu (rys. 47,), punkty pomiarowe analizy chemicznej w mikroobszarach (EDS) zaznaczono na fotografiach. Wyniki przedstawiono na wykresach widm fluorescencji rentgenowskiej i przedstawiono w tabelach. Dla obszaru 1 analizy przedstawiono na rys. 47-48, tabeli 28, dla obszaru 2 analizy przedstawiono na rys. 49-51, tabeli 29, dla obszaru 3 analizy zebrano na rysunkach 52-57, w tabelach 30-32.



Rys. 68. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 14, obszar 1

Y:\M-Wardas\2021-07-28-\A14-m1_001-pole.spc

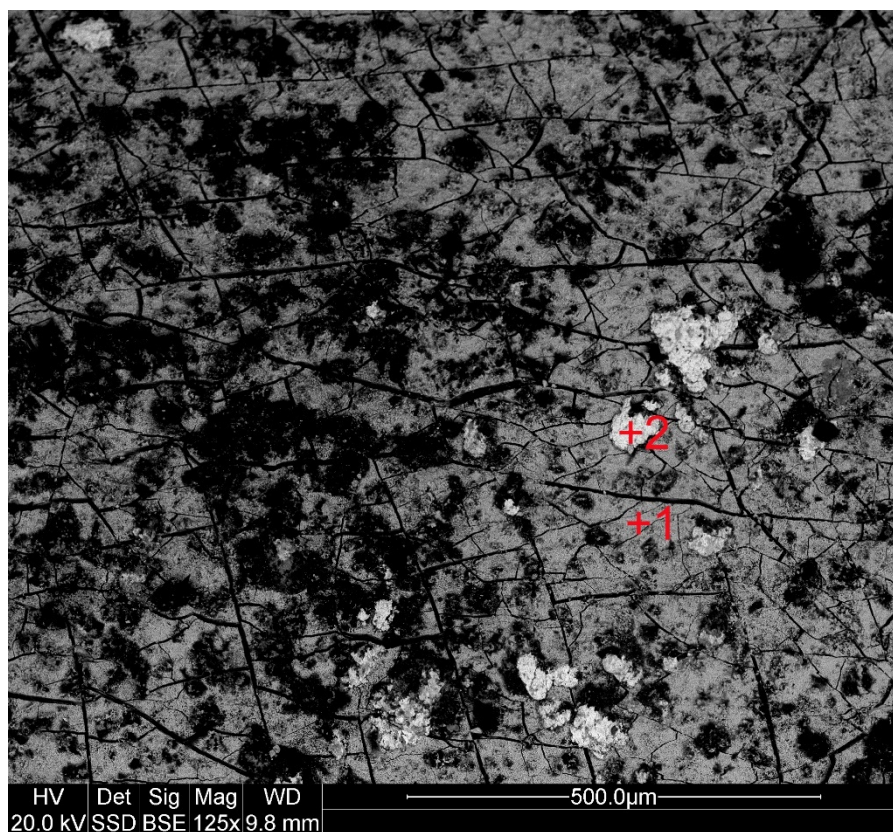
Label A:



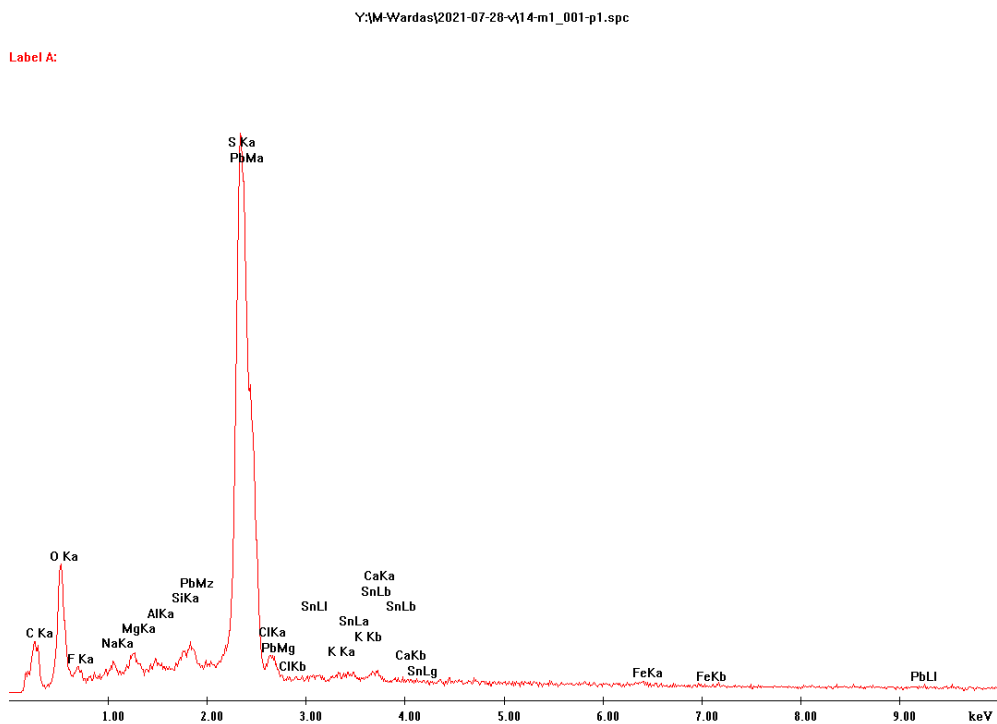
Rys. 69. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 1, pole

Tabela 42. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-1-pole1 (wt%, at%)

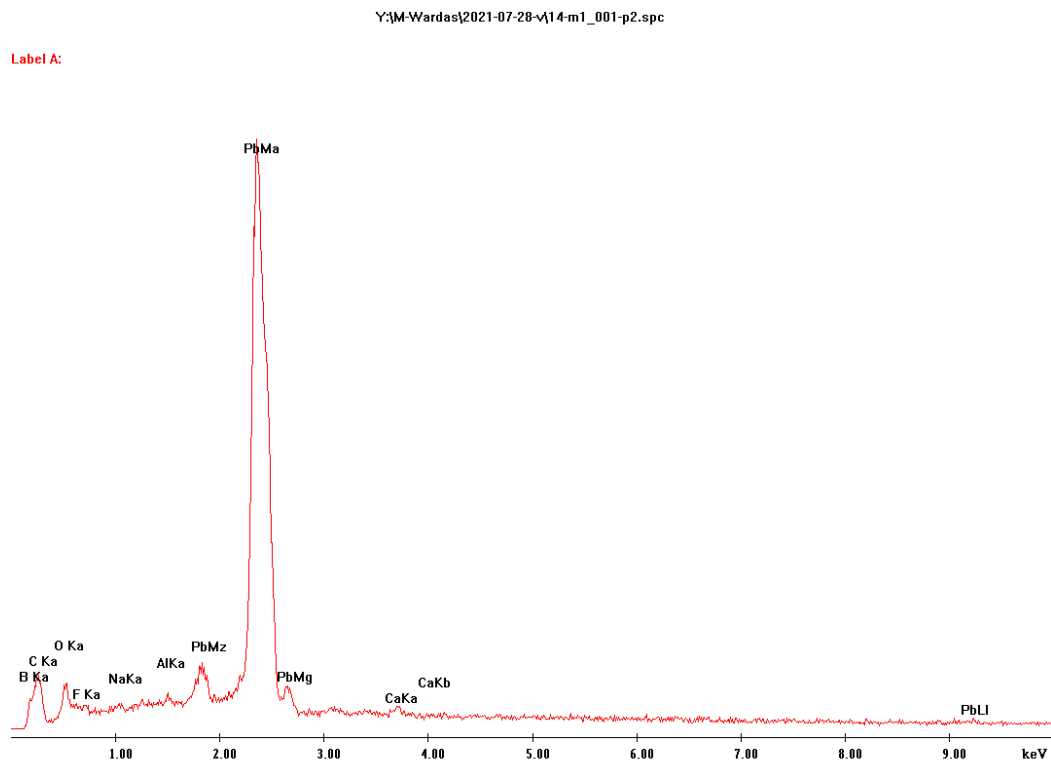
14-1-po1	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Sn	Ca	Fe	Pb
Wt%	21.19	21.76	2.89	1.00	0.99	0.65	1.19	8.13	0.45	0.58	1.13	2.81	0.58	36.67
At%	44.38	34.22	3.82	1.09	1.03	0.61	1.06	6.38	0.32	0.38	0.24	1.76	0.26	4.45



Rys. 70. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 14, obszar 1, zaznaczone punkty 1-2



Rys. 71. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 1, punkt 1



Rys. 72. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 1, punkt 2

Tabela 43. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-1-1 (wt%, at%)

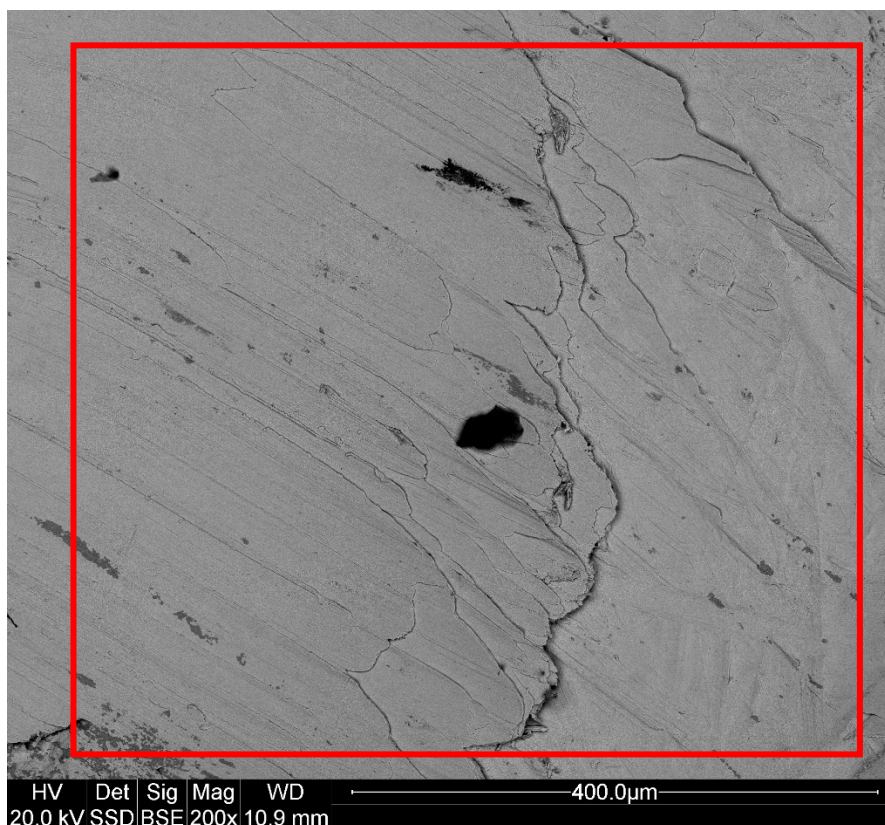
14-1-1	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Sn	Ca	Fe	Pb
Wt%	14.82	17.05	1.50	0.79	0.93	0.35	0.54	8.42	0.38	0.36	1.35	0.46	0.49	52.55
At%	40.43	34.93	2.59	1.12	1.26	0.43	0.63	8.60	0.35	0.31	0.37	0.38	0.29	8.31

Tabela 44. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-1-2 (wt%, at%)

14-1-2	B	C	O	F	Na	Al	Ca	Pb
Wt%	9.77	13.53	5.00	1.22	0.23	0.24	0.61	69.40
At%	32.55	40.59	11.26	2.30	0.36	0.32	0.55	12.07



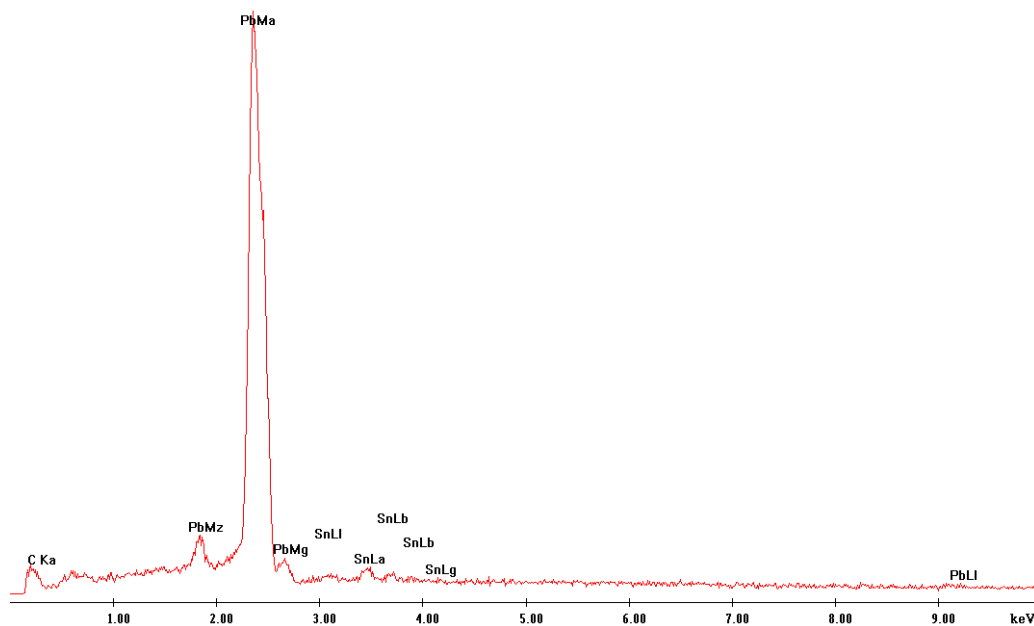
Rys. 73. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 14, obszar 2



Rys. 74. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 14, obszar 2

Y:\M-Wardas\2021-07-28-\A14-m2_001-pole.spc

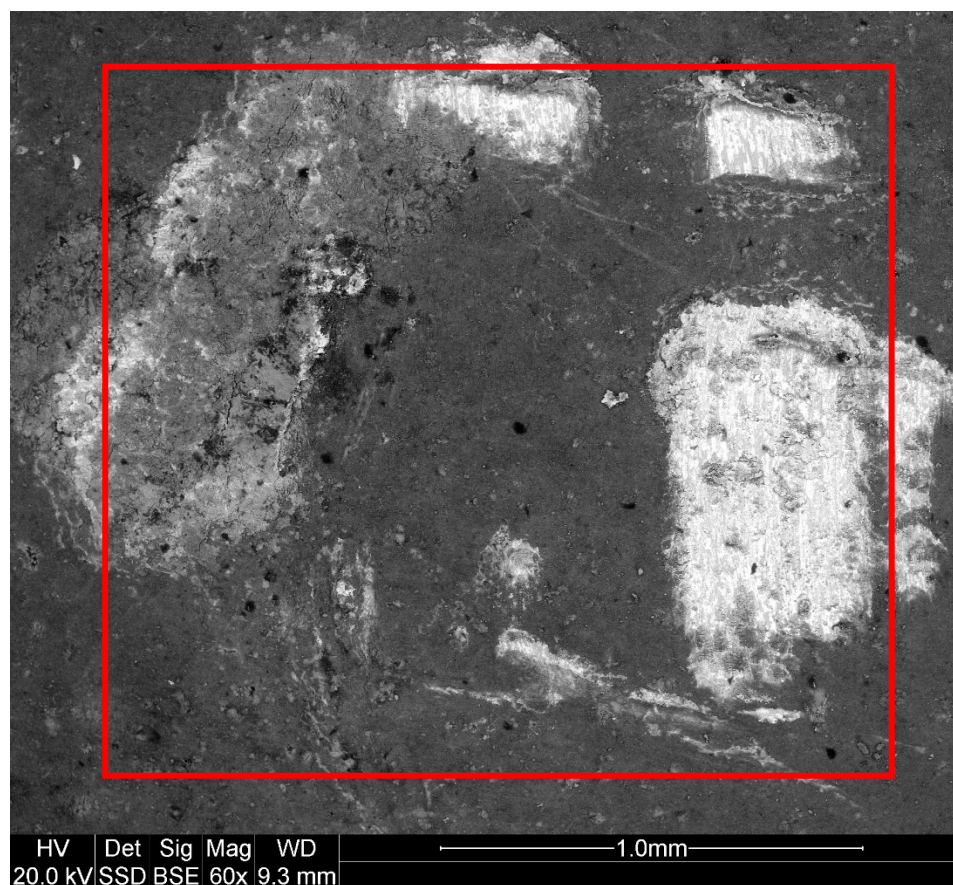
Label A:



Rys. 75. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 2, pole

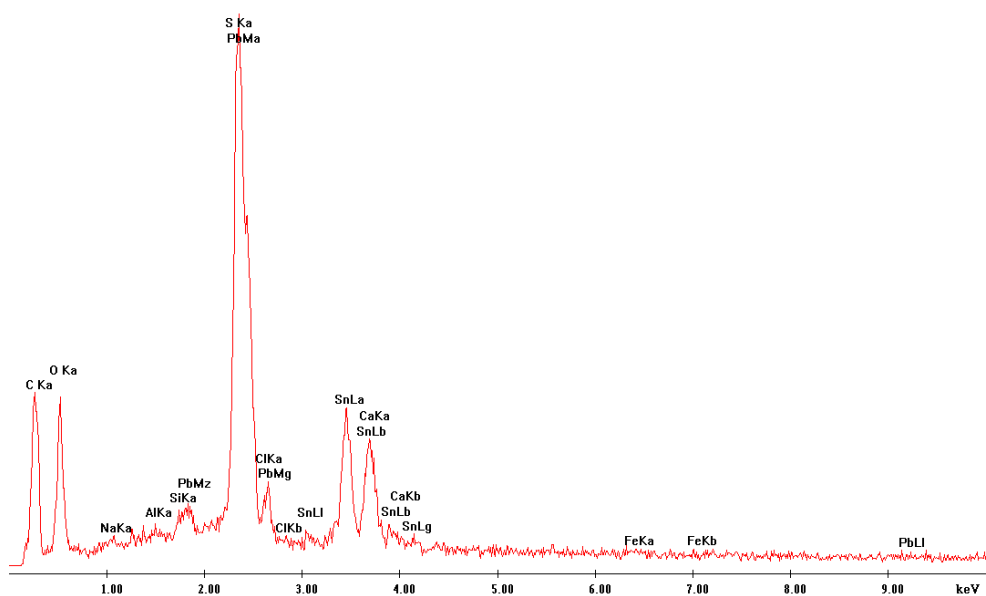
Tabela 45. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-2-1 pole (wt%, at%)

14-2-1	C	Sn	Pb
Wt%	4.64	2.84	92.52
At%	45.08	2.79	52.13



Rys. 76. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 14, obszar 3

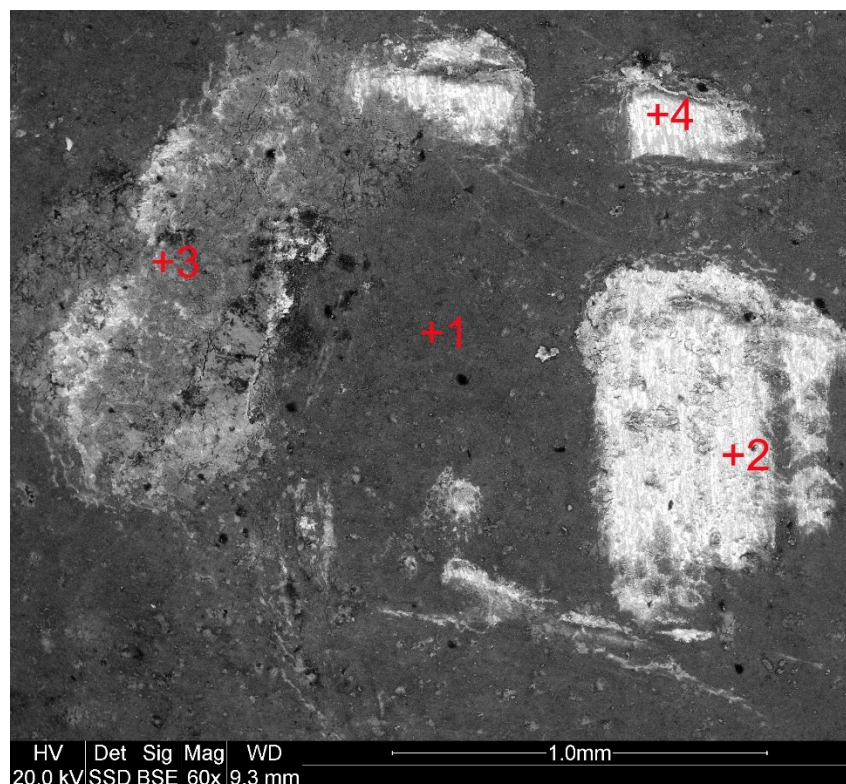
Label A:



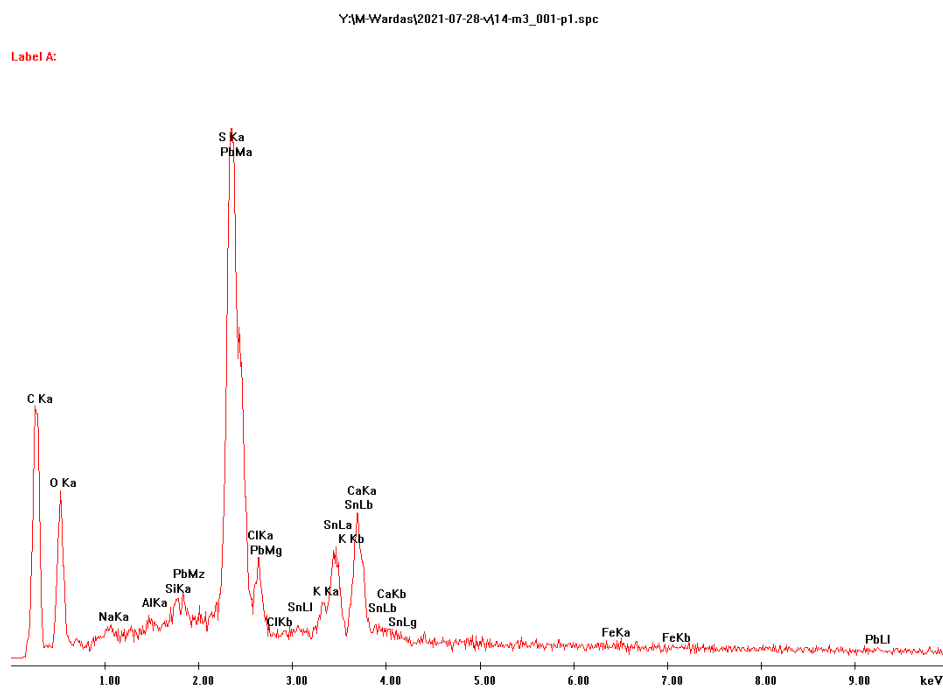
Rys. 77. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 3, pole

Tabela 46. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-3-1 pole (wt%, at%)

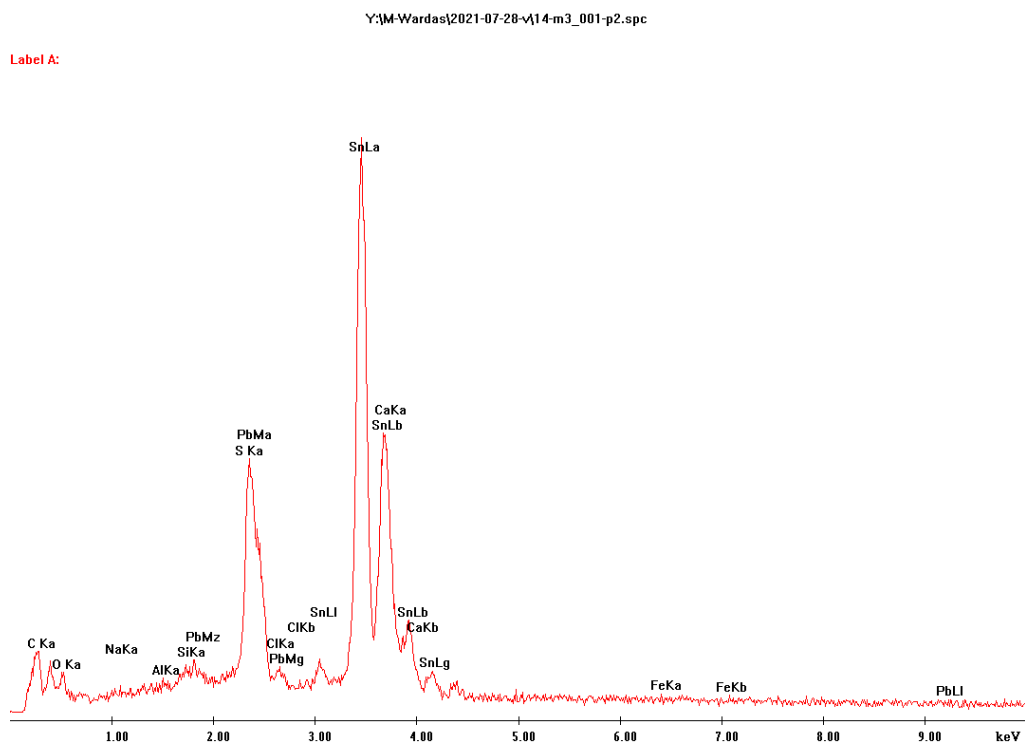
14-3-1p	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Sn	Ca	Fe	Pb
Wt%	24.44	13.95	0.50	0.26	0.42	3.34	1.08	13.48	2.17	0.70	39.67
At%	58.82	25.21	0.63	0.28	0.43	3.01	0.88	3.28	1.57	0.36	5.54



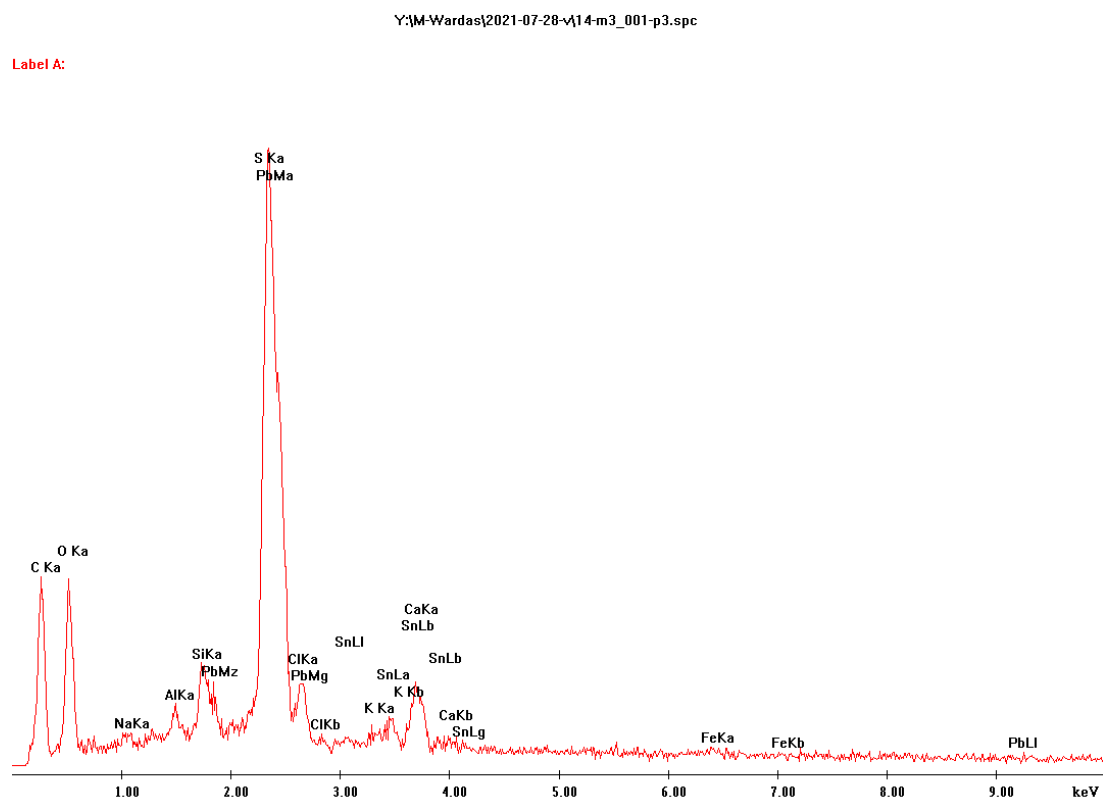
Rys. 78. Obraz BSE topografii powierzchni próbki 14, obszar 3, zaznaczone punkty 1-4



Rys. 79. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 3, punkt 1

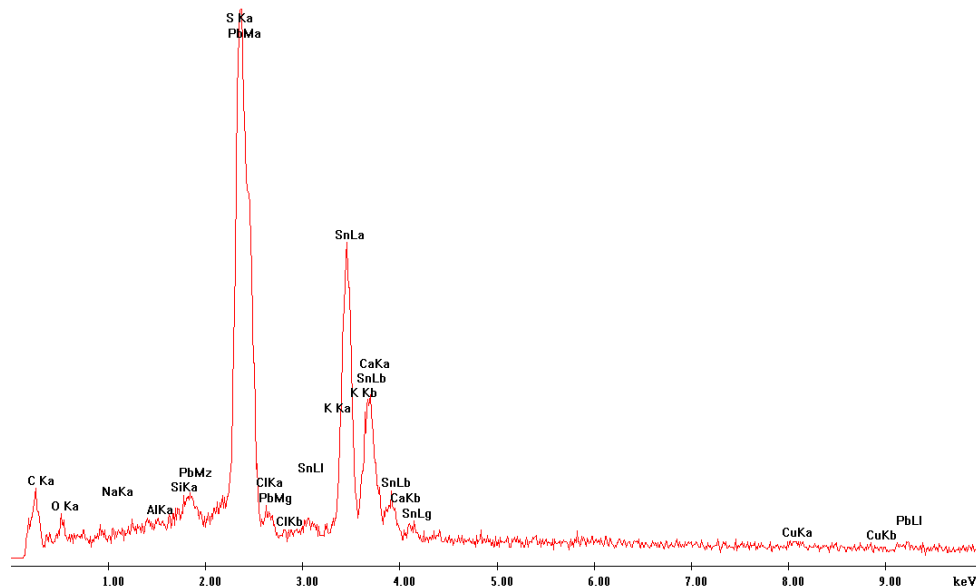


Rys. 80. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 3, punkt 2



Rys. 81 Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 3, punkt 3

Label A:



Rys. 82. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki 14, obszar 3, punkt 4

Tabela 47. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-3-1 (wt%, at%)

14-3-1	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Sn	Ca	Fe	Pb
Wt%	31.98	13.71	0.72	0.08	0.39	3.23	1.39	0.96	8.12	2.93	0.37	36.12
At%	65.66	21.13	0.77	0.08	0.34	2.49	0.97	0.60	1.69	1.80	0.16	4.30

Tabela 48. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-3-2 (wt%, at%)

14-3-2	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Sn	Ca	Fe	Pb
Wt%	7.70	4.28	0.46	0.16	0.47	0.68	0.18	55.41	1.66	0.52	28.48
At%	39.27	16.40	1.22	0.35	1.03	1.30	0.31	28.60	2.54	0.57	8.42

Tabela 49. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-3-3 (wt%, at%)

14-3-3	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Sn	Ca	Fe	Pb
Wt%	26.59	15.46	0.62	0.62	1.49	4.84	1.58	0.60	2.90	2.18	0.81	42.31
At%	58.39	25.49	0.71	0.61	1.40	3.98	1.18	0.41	0.64	1.43	0.38	5.39

Tabela 50. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze 14-3-4 pole (wt%, at%)

14-3-4	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Sn	Ca	Cu	Pb
Wt%	8.88	3.67	0.15	0.27	0.56	2.06	0.00	0.15	33.50	0.97	1.40	48.39
At%	45.20	14.02	0.40	0.61	1.22	3.93	0.00	0.23	17.26	1.48	1.35	14.29

4. PODSUMOWANIE BADAŃ LISTEW METALOWYCH

W badaniach listew metalowych witraży zidentyfikowano ołów oraz cynk, cynę, a także tytan.

W listwie oznaczonej nr 12 badano warstwę zewnętrzną w punktach 01-05 (Tab. 51) oraz warstwę wewnętrzną w punktach 06-11 (Tab. 52). Badanie wewnątrz listwy pozwoliło zidentyfikować skład stopu, natomiast na zewnątrz stop i jego pokrycie. Analiza składu chemicznego listwy wskazuje głównie na ołów w ilości 96,5% Pb i nieznacznym udziałem cyny (2%) oraz cynku (0,9%). Analiza składu zewnętrznej warstwy listwy wykazała podniesiony, w stosunku do tła, udział cyny i cynku o wartościach średnich: 47,4% Sn oraz 16,8% Zn oraz tytanu (4,66% Ti). Zawartość ołowiu wynosi w tych badaniach 30,5% co jest efektem tła. Wyniki te zostały potwierdzone w badaniach składu chemicznego w mikroobszarach, gdzie w warstwie zewnętrznej zidentyfikowano Pb i Sn a w warstwie wewnętrznej głównie Pb.

Tabela 51. Wyniki składu chemicznego w punktach ER_To_12_01-05 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_01	3,09	0,06	0,07	< 0,015	0,41	9,65	0,01	49,19	0,13	37,22	0,17
ER_To_12_02	4,55	< 0,03	0,08	< 0,015	0,12	15,83	0,01	47,33	0,14	31,81	0,13
ER_To_12_03	5,33	0,03	0,08	< 0,015	0,19	17,14	< 0,02	45,71	0,13	31,25	0,13
ER_To_12_04	5,69	0,07	0,09	< 0,015	0,14	22,14	0,01	43,70	0,17	27,88	0,12
ER_To_12_05	4,65	0,11	0,09	< 0,015	0,45	19,20	< 0,02	51,05	0,09	24,26	0,09
Średnia	4,66	0,07	0,08	< 0,015	0,26	16,79	0,01	47,40	0,13	30,48	0,13

Tabela 52. Wyniki składu chemicznego w punktach ER_To_12_06-10 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_12_06	< 0,03	0,05	0,12	0,02	0,11	1,11	< 0,02	1,95	0,06	96,33	0,25
ER_To_12_07	< 0,03	0,03	0,1	0,01	0,09	0,01	< 0,02	1,63	0,05	97,79	0,37
ER_To_12_08	< 0,03	0,04	0,12	0,02	0,11	0,93	< 0,02	1,86	0,09	96,61	0,22
ER_To_12_09	< 0,03	0,04	0,12	0,04	0,09	0,95	< 0,02	1,86	0,13	96,56	0,19
ER_To_12_10	< 0,03	0,09	0,11	0,04	0,1	1,32	< 0,02	2,58	0,13	95,42	0,21
Średnia	< 0,03	0,05	0,11	0,03	0,10	0,86	< 0,02	1,98	0,09	96,54	0,25

W listwie 13 w warstwie analizę przeprowadzono w punktach 01-03 (Tab. 53) i warstwie wewnętrznej w punktach 04-06 (Tab. 54). Warstwa zewnętrzna zawiera cynę (58,4%) i ołów (40,5%). W warstwie wewnętrznej analiza wskazuje ołów (98,7%) z niewielkim udziałem bizmutu, cynku, miedzi. Na tej podstawie należy uznać, że listwa jest ołowiana i ma pokrycie cyny i ołowiu.

Tabela 53. Wyniki składu chemicznego w punktach ER_To_13_01-03 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_01	< 0,03	0,05	0,08	< 0,015	0,37	0,04	0,01	58,95	0,4	39,95	0,15
ER_To_13_02	< 0,03	0,03	0,09	< 0,015	0,44	0,05	< 0,02	57,98	0,34	40,94	0,14
ER_To_13_03	< 0,03	0,03	0,09	< 0,015	0,44	0,03	0,01	58,24	0,36	40,67	0,16
Średnia	< 0,03	0,04	0,09	< 0,015	0,42	0,04	0,01	58,39	0,37	40,52	0,15

Tabela 54. Wyniki składu chemicznego w punktach ER_To_13_04-06 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_13_04	< 0,03	0,06	0,11	0,04	0,11	0,16	< 0,02	0,54	0,07	98,67	0,24
ER_To_13_05	< 0,03	0,04	0,12	0,04	0,11	0,1	< 0,02	0,4	0,05	98,86	0,26
ER_To_13_06	< 0,03	0,05	0,12	0,04	0,12	0,1	< 0,02	0,73	0,02	98,57	0,25
Średnia	< 0,03	0,05	0,12	0,04	0,11	0,12	< 0,02	0,56	0,05	98,70	0,25

W listwie 14 pomiary ED-XRF dokonane zostały w trzech obszarach, zewnętrznym ciemnym (punkty 01-03), których wyniki zostały przedstawione w tabeli 55, wewnętrznym (punkty 04-05) wyniki w tabeli 56 i zewnętrznym jasnym (punkty 07-09) wyniki w tabeli 57. W każdym z tych obszarów zidentyfikowano cynę i ołów, w obszarze ciemnym większość cyny (58,3% Sn) w stosunku do ołowiu (40,7% Pb), w obszarze jasnym przewaga ołowiu (58,5% Pb), w stosunku do cyny (39,95% Sn). W warstwie wewnętrznej doczyszczzonej znacznie przeważa ołów w zakresie 50,3-90,6% Pb do cyny obecnej w zakresie 7,4-48,0% Sn. Zwłaszcza wartość najwyższa ołowiu sugeruje że listwa może być w przeważającej ilości ołowiana. Potwierdzają to wyniki składu chemicznego w mikroobszarach (SEM-EDS), w których w większości wyników, zwłaszcza wewnątrz listwy przeważa ołów, natomiast na zewnątrz cyna i ołów.

Tabela 55. Wyniki składu chemicznego w punktach ER_To_14_01-03 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_01	< 0,03	0,19	0,1	< 0,015	0,36	0,07	< 0,02	57,35	0,17	41,66	0,12
ER_To_14_02	< 0,03	0,16	0,09	< 0,015	0,38	0,08	< 0,02	58,09	0,19	40,89	0,1
ER_To_14_03	< 0,03	0,17	0,09	< 0,015	0,37	0,06	< 0,02	59,34	0,17	39,68	0,11
średnia	< 0,03	0,17	0,09	< 0,015	0,37	0,07	< 0,02	58,26	0,18	40,74	0,11

Tabela 56. Wyniki składu chemicznego w punktach ER_To_14_04-06 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_04	< 0,03	0,28	0,09	0,03	0,52	0,21	< 0,02	48,03	0,2	50,25	0,11
ER_To_14_05	< 0,03	0,25	0,1	0,03	0,33	0,05	< 0,02	35,33	0,12	63,19	0,16
ER_To_14_06	< 0,03	0,51	0,09	0,04	0,18	0,06	< 0,02	7,41	0,05	90,64	0,25
średnia	< 0,03	0,35	0,09	0,03	0,34	0,11	< 0,02	30,26	0,12	68,03	0,17

Tabela 57. Wyniki składu chemicznego w punktach ER_To_14_07-09 (wt%)

Nr pomiaru	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
ER_To_14_07	< 0,03	0,69	0,08	0,04	0,42	0,31	< 0,02	40,08	0,18	57,82	0,07
ER_To_14_08	< 0,03	0,65	0,08	0,04	0,48	0,32	< 0,02	40,06	0,17	57,80	0,08
ER_To_14_09	< 0,03	0,54	0,07	0,04	0,41	0,34	< 0,02	39,71	0,08	58,40	0,07
średnia	< 0,03	0,63	0,08	0,04	0,44	0,32	< 0,02	39,95	0,14	58,01	0,07

W nieniszczących badaniach ED-XRF oraz SEM-EDS elementów wyrobów metalowych wykazano różnicę pomiędzy składem listew witraży i ich zewnętrznym pokryciem.

5. METODY BADAŃ SZKŁA WITRAŻOWEGO

W badaniach szkła witrażowego zastosowano metody: spektroskopię fourierowską w podczerwieni (FTIR), skaningową mikroskopię elektronową, z analizą składu chemicznego w mikroobszarach, spektroskopię Ramana oraz analizę metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR) to metoda stosowana do badania struktury poszczególnych cząsteczek oraz składu mieszanin cząsteczkowych. Spektroskopia FTIR wykorzystuje do badania próbek modulowaną energię w średniej podczerwieni. Światło podczerwone jest pochłaniane przy określonych częstotliwościach związanych bezpośrednio z energiami drgań wiązań pomiędzy atomami w cząsteczce. Kiedy energia wiązania drgań i energia światła średniej podczerwieni są sobie równe, wiązanie może pochłaniać tę energię. Różne wiązania w cząsteczce drgają z różną energią i dlatego pochłaniają różne długości fal promieniowania podczerwonego. Położenie (częstotliwość) i intensywność tych poszczególnych pasm absorpcji składają się na ogólne widmo, tworząc charakterystyczny ślad cząsteczki. W projekcie pomiar metodą fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni przeprowadzono na spektrometrze Vertex 70v firmy Bruker.

Obserwacje próbek przeprowadzono z wykorzystaniem ultrawysokorozdzielczego **skaningowego mikroskopu elektronowego** z działem z emisją polową (FEG – emiter SCHOTKYEGO) – NOVA NANO SEM 200 (producent FEI EUROPE COMPANY), który współpracuje z analizatorem EDS firmy EDAX.

Spektroskopia Ramana pozwala uzyskać chemiczny „odcisk palca” (fingerprint) danej próbki. Spektrometry Ramana wykorzystując efekt Ramana do pomiaru światła nieelastycznie rozproszonego. Umożliwiają identyfikację pasm stokesowskich i antytokesowskich w rozproszonym świetle laserowym, a tym samym na określenie rodzaju i stężeń związków chemicznych. Widmo Ramana (wykres intensywności rozproszonego światła w funkcji różnicy energii) dostarcza szczegółowych informacji o: strukturze chemicznej, fazie i polimorfii, naprężeniach/odkształceniach wewnętrznych i zanieczyszczeniach badanego materiału. Sygnał rozproszenia Ramana jest wprost proporcjonalny do stężeń związków w materiale pomiarowym. W zależności od zapotrzebowania wynik pomiaru może być określony w rozumieniu zarówno jakościowym, jak i (po odpowiedniej kalibracji) ilościowym. Do badań użyto spektrometru ramanowskiego Witec Alpha 300M+ z laserami 488 nm oraz 633 nm.

Dyfrakcja rentgenowska (ang. X-Ray Diffraction - XRD) to technika, którą można zastosować do badań struktury krystalicznej materiałów. Daje ona możliwość uzyskania informacji m.in. na temat parametrów sieci krystalicznej, orientacji płaszczyzn 12 krystalograficznych oraz

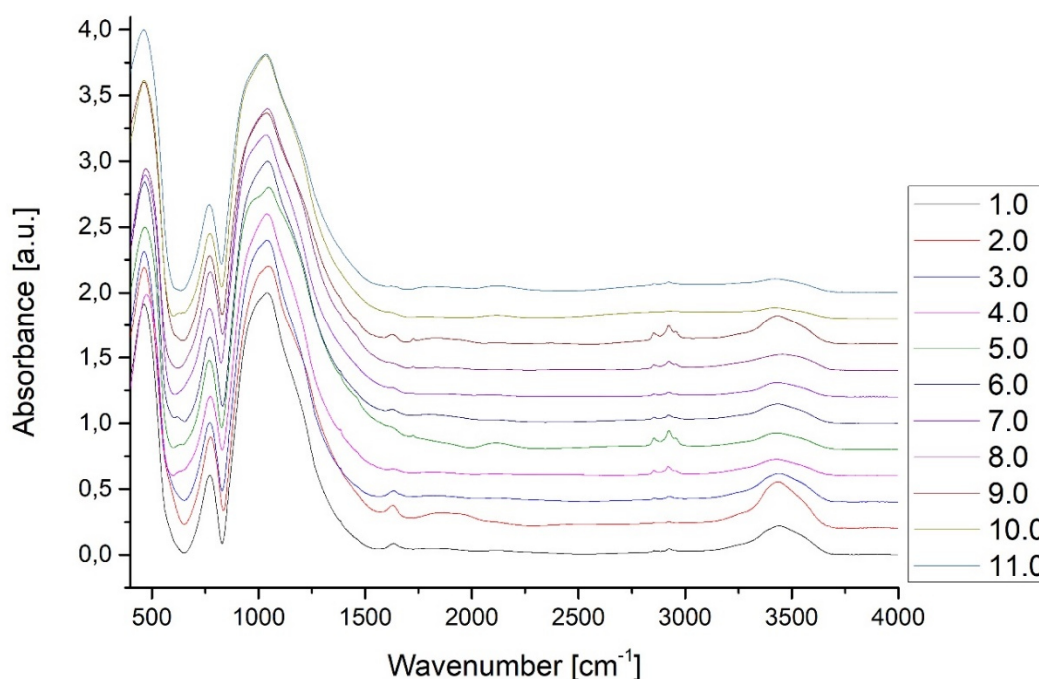
dostarcza informacji o nieprężeniach występujących w badanym materiale. Metoda dyfrakcji rentgenowskiej oparta jest na zjawisku elastycznego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na badanym materiale. Wiązka rentgenowska padająca na strukturę krystaliczną, składającą się z atomów ułożonych w uporządkowany sposób, ulega dyfrakcji na płaszczyznach sieciowych i interferencji.

Technika dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystuje wiązkę promieniowania rentgenowskiego o znanej długości fali λ . Mierząc kąt θ , przy którym zachodzi wzmocnienie fali ugiętej można obliczyć odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} . W trakcie pomiaru następuje obrót próbki o kąt θ , i jednocześnie zmieniana jest pozycja detektora o kąt 2θ . Pomiar XRD wykonano na analizatorze HZG-4 z lampą miedziową.

Badania wykonano na Akademii Górniczo-Hutniczej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki. Pomiary szkieł witrażowych i analizę wyników przeprowadził dr hab. inż. Marcin Środa, prof. AGH.

5.1. SPEKTROSKOPIA FT-IR

Dane pomiarowe były zbierane w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, stosując typową liczbę 128 skanów i rozdzielczość 4 cm^{-1} . Próbkę szkła sproszkowano. Preparaty do badań w formie pastylek zostały przygotowane przez wymieszanie i sprasowanie 6-8 mg naważek proszków szklanych z KBr. Znormalizowane widma FTIR szkła witrażowych przedstawiono na rys. 83.



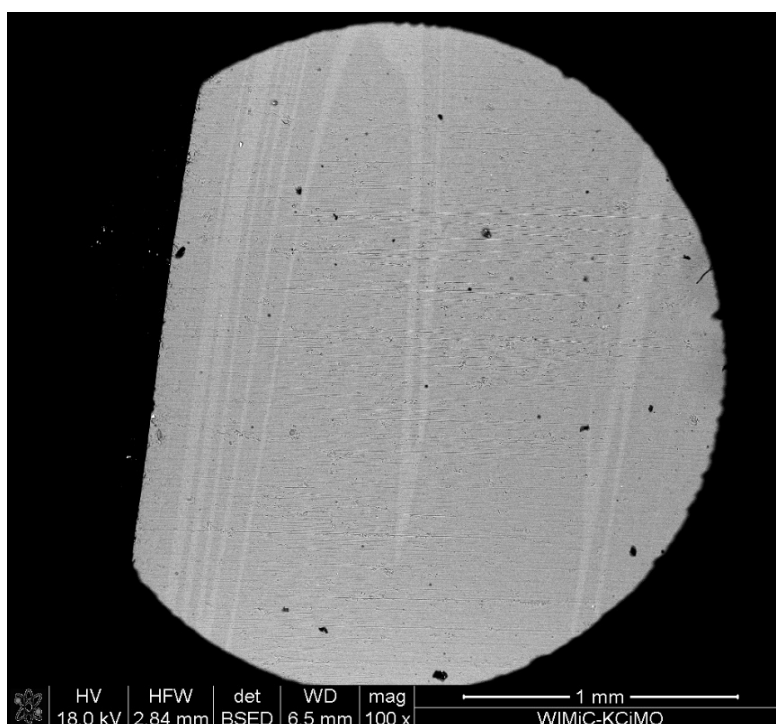
Rys. 83. Znormalizowane widma FTIR szkła witrażowych.

Widma charakteryzują się szerokimi liniami absorpcyjnymi co potwierdza amorficzny charakter materiału. Z badań wynika, że szkła witrażowe otrzymano na bazie więzby krzemianowej, zbudowanej z tetraedrów krzemianowych [SiO₄], której charakterystyczne pasma wibracyjne: zginające przy ok. 460 cm^{-1} i rozciągające w zakresie $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ są widoczne na otrzymanych widmach. To drugie pasmo jest złożeniem kilku pasm podstawowych. Jego przesunięcie w kierunku mniejszych liczb falowych świadczy o zawartości modyfikatorów w szkłe i tworzeniu się tlenów niemostkowych (Si-O-). Różnicę między szklami można zauważyć przy większych liczbach falowych, gdzie widać pasma pochodzące od drgań grup OH. Próbkę nr 5.0, 10.0 i 11.0 charakteryzują się widocznym pasmem absorpcyjnym w zakresie $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające O-H) i przy 1630 cm^{-1} (drgania zginające cząsteczki wody) co świadczy o większej zawartości w nich wody, ewentualnie zwiększonej korozji hydrolitycznej.

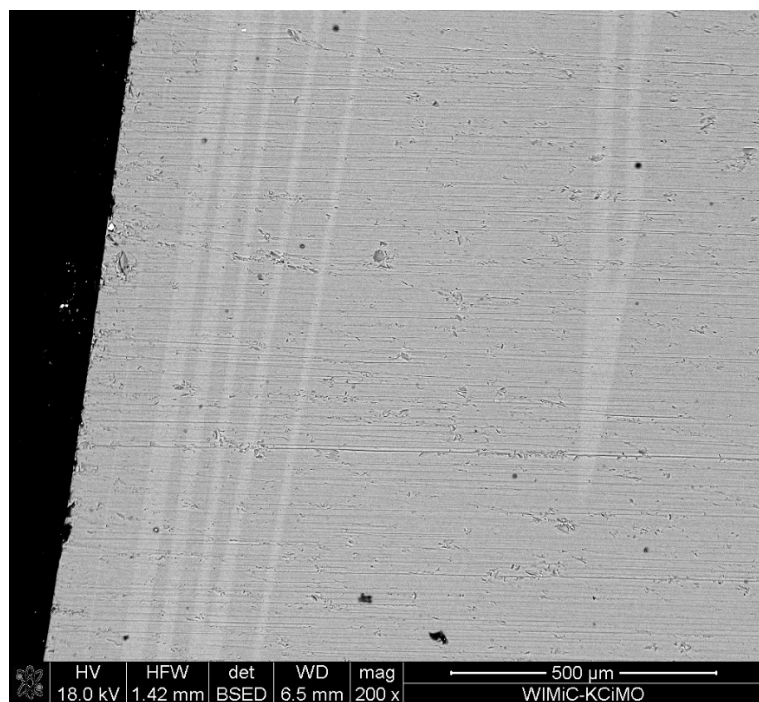
5.2. SEM/EDS

Badaniom poddano przełamy próbki po ich wcześniejszym napyleniu węglem. Na zdjęciach zaznaczono punkty, w których przeprowadzono analizę chemiczną w mikroobszarach.

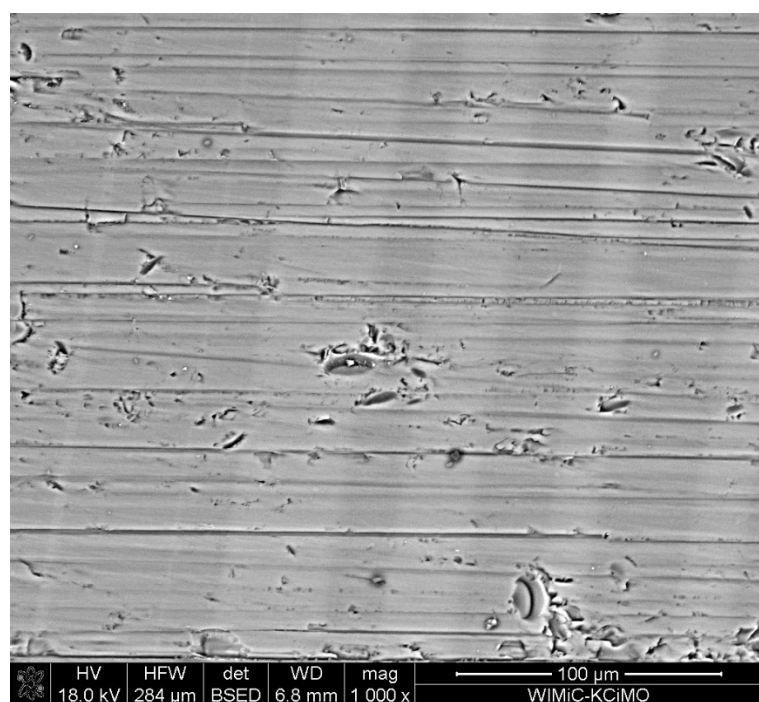
Dla próbki nr 1.0, z widocznymi pasmami niejednorodności przeprowadzono analizę liniową. Wyniki przedstawiono na rysunkach 84-91 i w tabelach 58-61. Z przeprowadzonej analizy wynika, że badane szkło zostało otrzymane na bazie następujących tlenków: SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO . Dodatkowo stwierdzono obecność manganu, który mógł zostać użyty jako składnik barwiący szkło. Analiza EDS ujawniła również obecność ołowiu. Może on być wynikiem obecności listew ołowiowych łączących poszczególne szklane fragmenty witraży. Nie można jednak wykluczyć, że PbO mógł być wprowadzony również jako składnik szkła. Nie stwierdzono znaczących różnic w składzie szkła pomiędzy poszczególnymi warstwami widocznymi na zdjęciu.



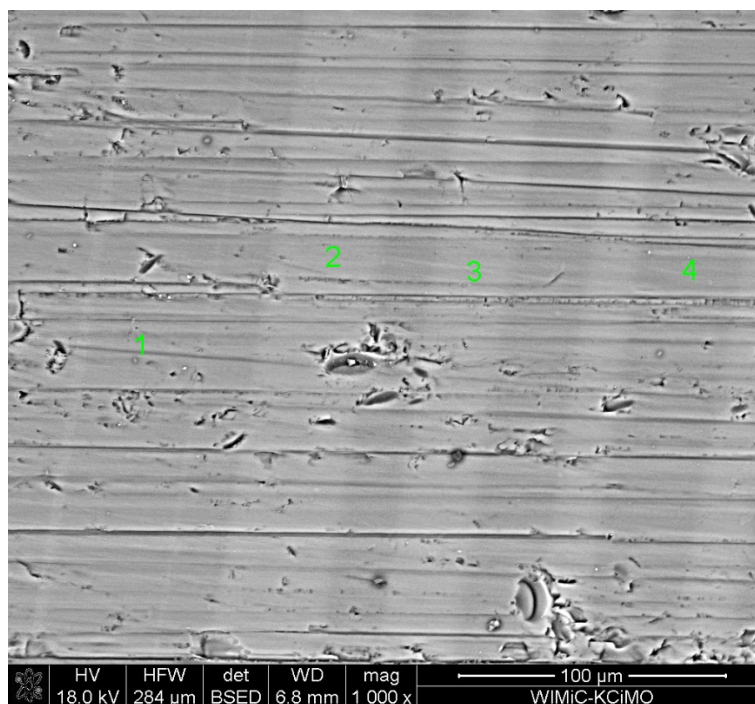
Rys. 84. Obraz BSE próbki nr 1, 100x



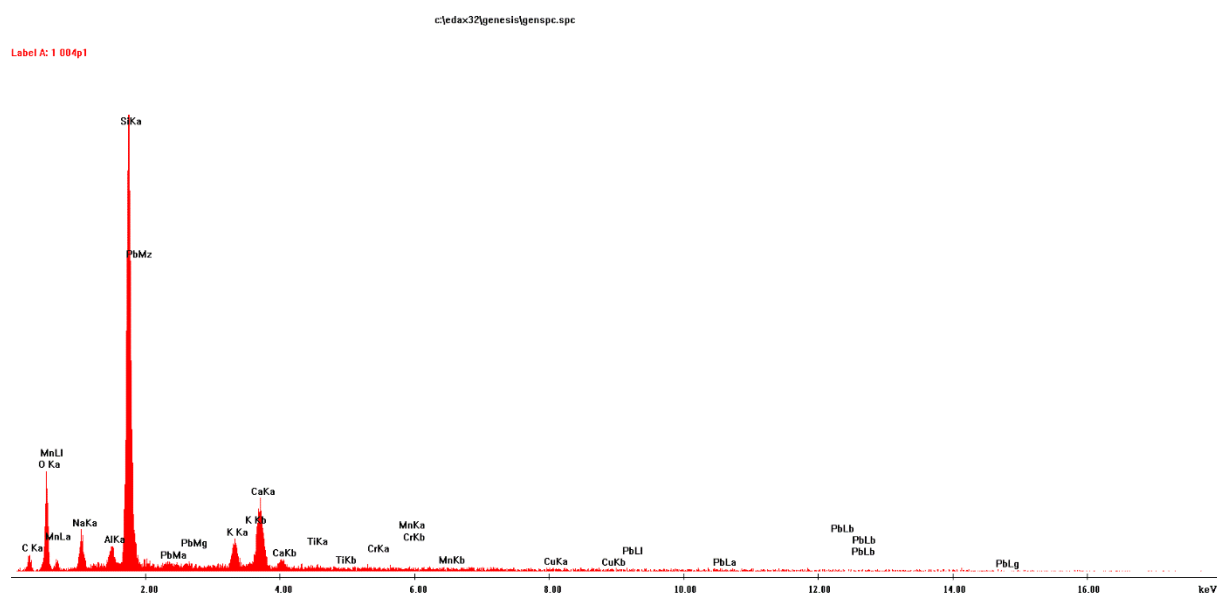
Rys. 85. Obraz BSE próbki nr 1, 200x



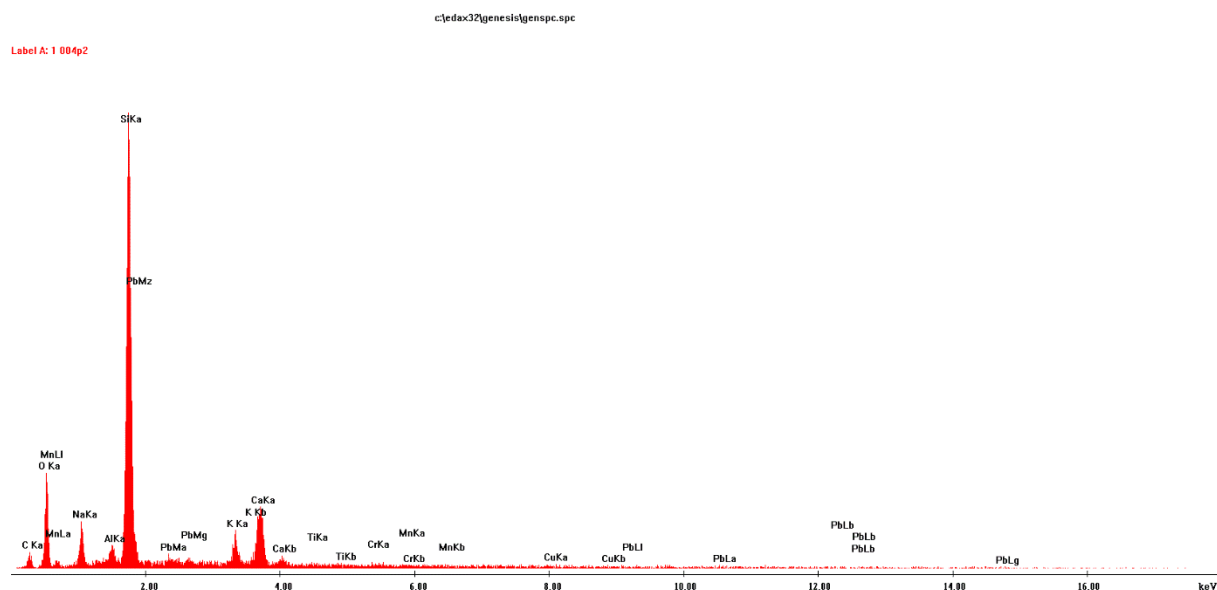
Rys. 86. Obraz BSE próbki nr 1, 1000x



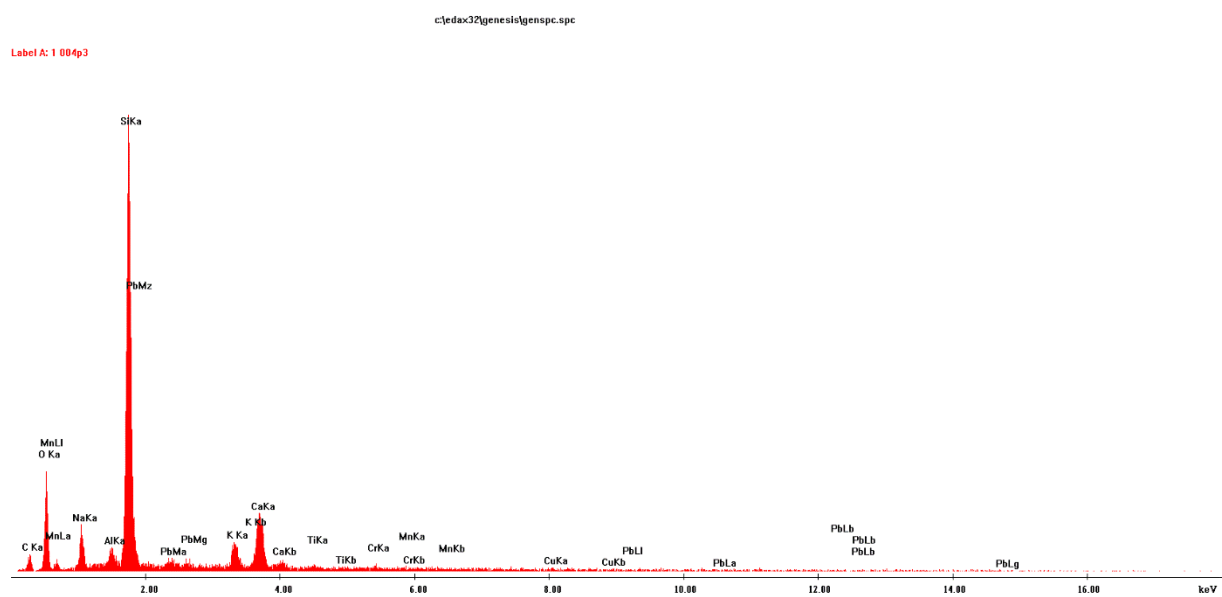
Rys. 87. Obraz BSE próbki nr 1, zaznaczone punkty pomiarowe 1-4, 100x



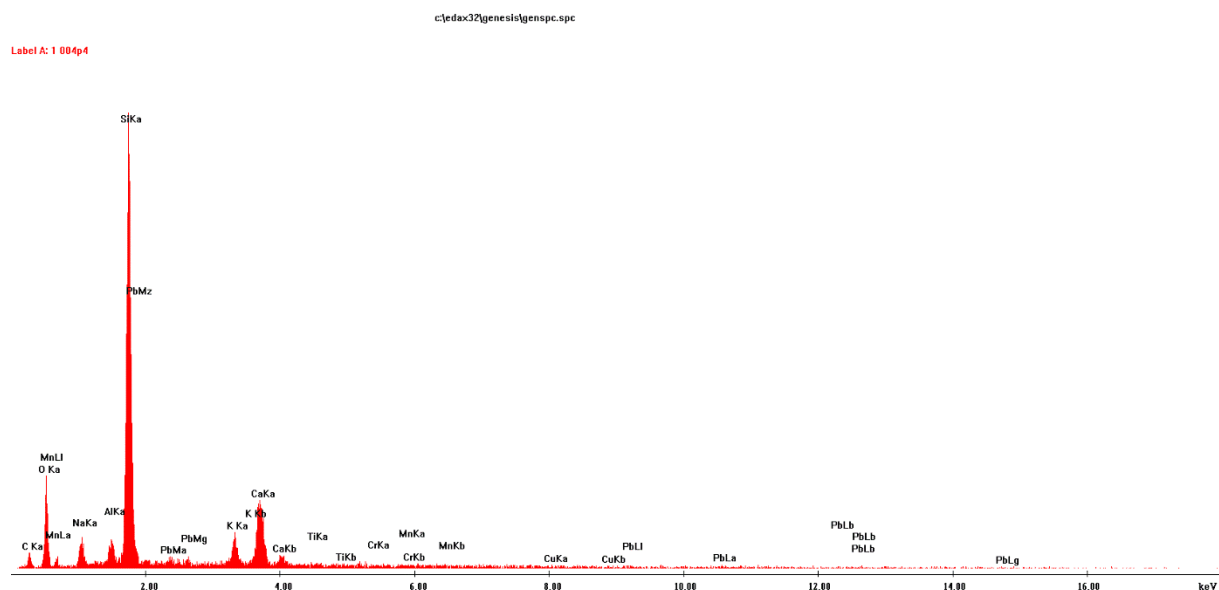
Rys. 88. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 1, punktu 1



Rys. 89. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 1, punktu 2



Rys. 90. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 1, punktu 3



Rys. 91. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 1, punktu 4

Tabela 58. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 1, punkt 1 (wt%, at%)

1-1	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	27.83	4.30	1.84	44.16	2.50	4.43	11.85	0.89	0.58	0.61	1.02
At %	43.00	4.62	1.68	38.87	0.30	2.80	7.31	0.46	0.28	0.27	0.40

Tabela 59. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 1, punkt 2 (wt%, at%)

1-2	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	27.01	4.91	1.75	43.16	2.97	4.23	10.73	0.95	1.50	0.84	1.95
At %	42.33	5.35	1.63	38.53	0.36	2.71	6.71	0.50	0.72	0.38	0.77

Tabela 60. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 1, punkt 3 (wt%, at%)

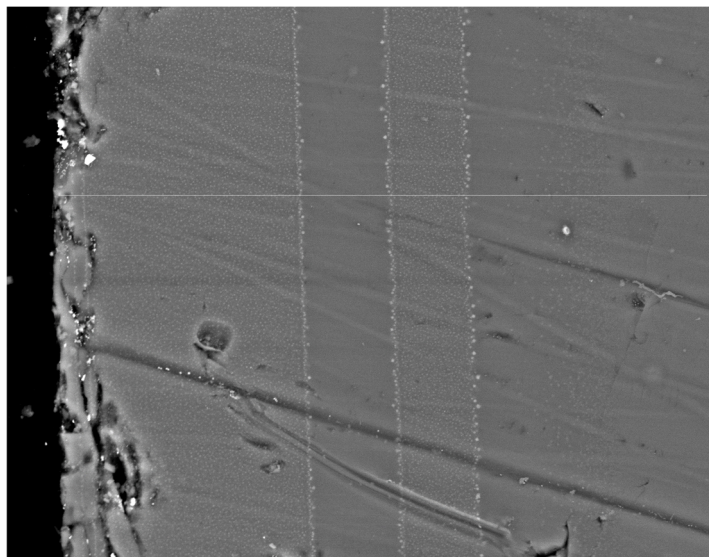
1-3	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	27.94	5.05	1.42	42.56	3.22	4.24	10.73	0.90	1.32	0.75	1.89
At %	43.52	5.47	1.31	37.77	0.39	2.70	6.67	0.47	0.63	0.34	0.74

Tabela 61. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 1, punkt 4 (wt%, at%)

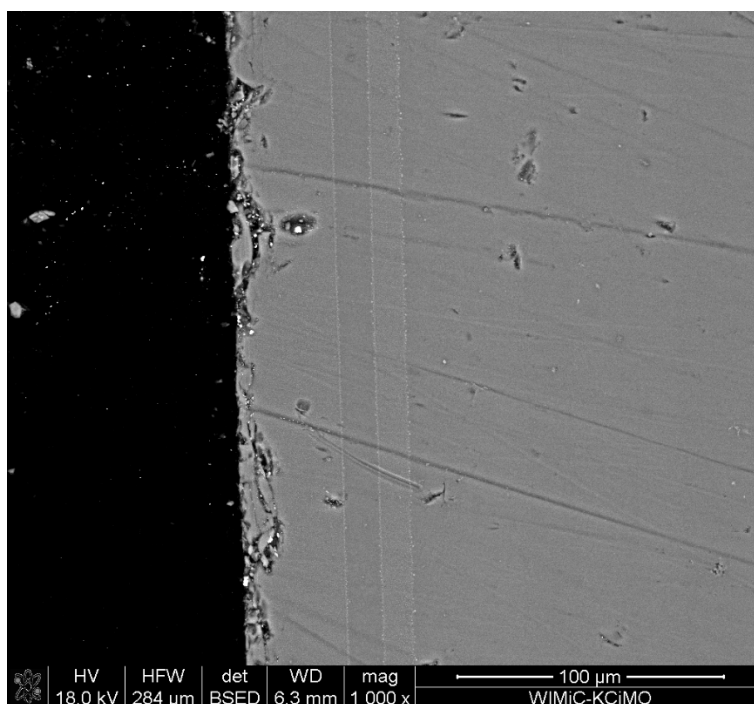
1-4	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	26.54	3.66	2.29	43.80	3.04	4.61	13.05	0.55	0.50	0.72	1.25
At %	41.74	4.00	2.13	39.24	0.37	2.97	8.19	0.29	0.24	0.33	0.49

W przypadku szkła nr 2.0 oprócz analizy punktowej przeprowadzono liniową analizę EDS (rys. 92-105, tab. 62-67). Próbką ta różni się jednak od szkła nr 1 brakiem pasm pochodzących od atomów ołowiu oraz mniejszym stosunkiem udziału sodu do glinu.

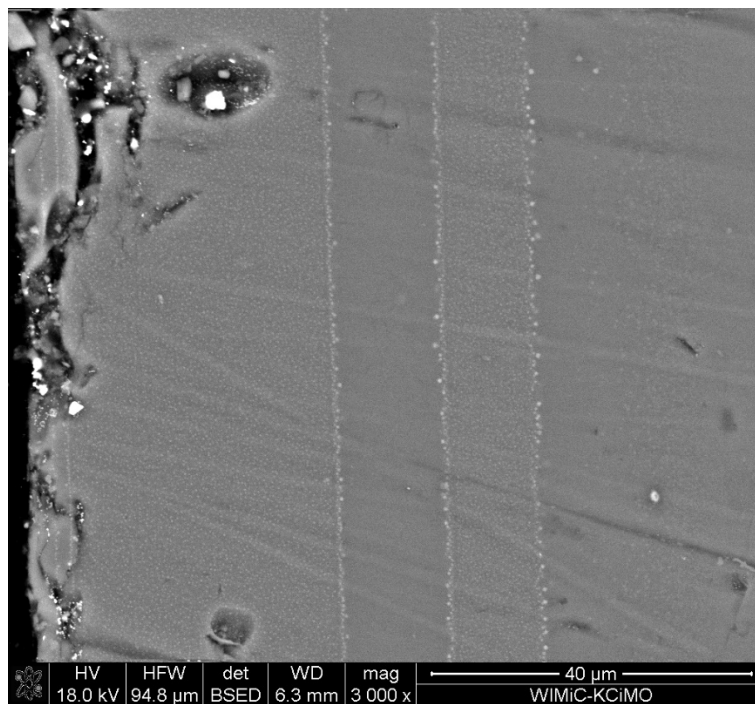
Z analizy liniowej wynika, że poszczególne warstwy różnią się jedynie zawartością manganu. Może to świadczyć, o wykorzystaniu tego samego szkła bazowego, które następnie było modyfikowane tlenkiem barwiącym, w celu zmiany jego barwy.



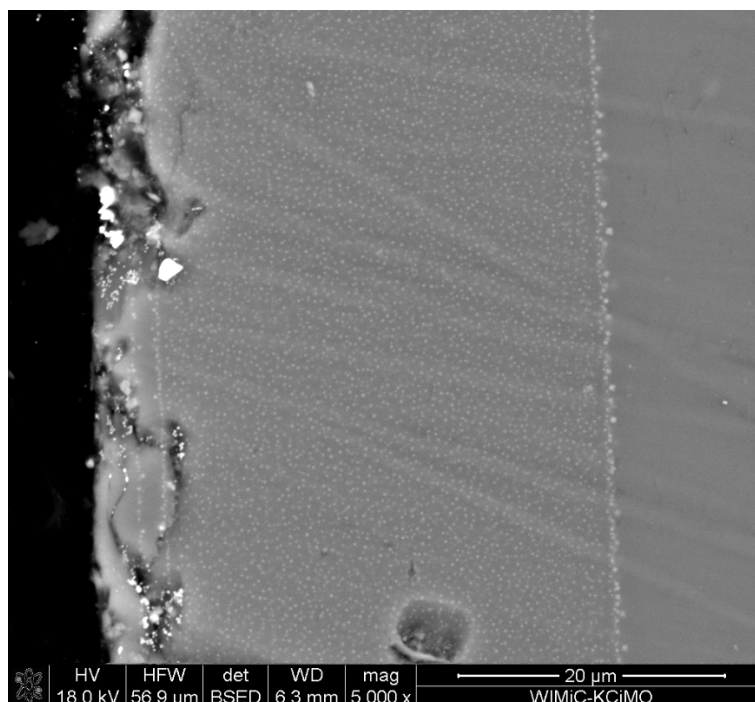
Rys. 92. Obraz BSE próbki nr 2, 1000x



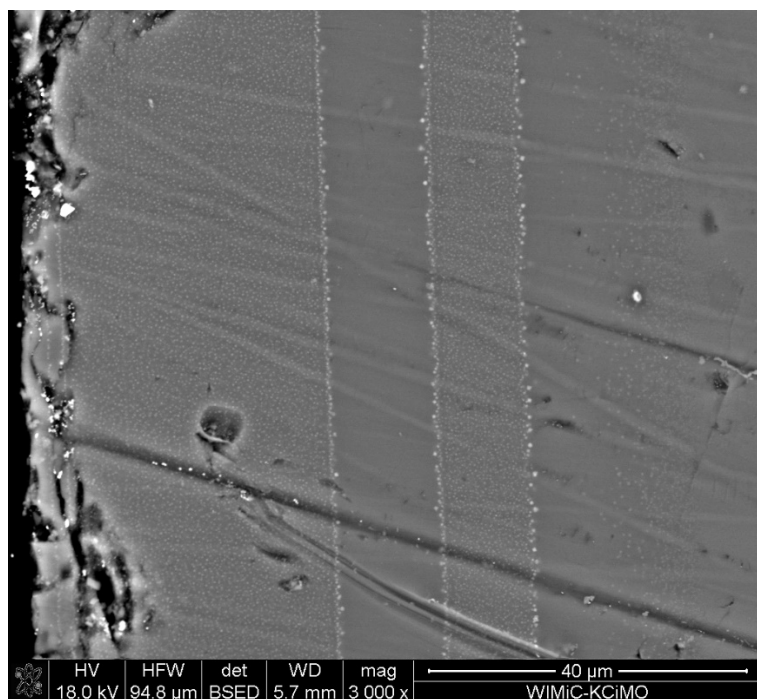
Rys. 93. Obraz BSE próbki nr 2, 1000x



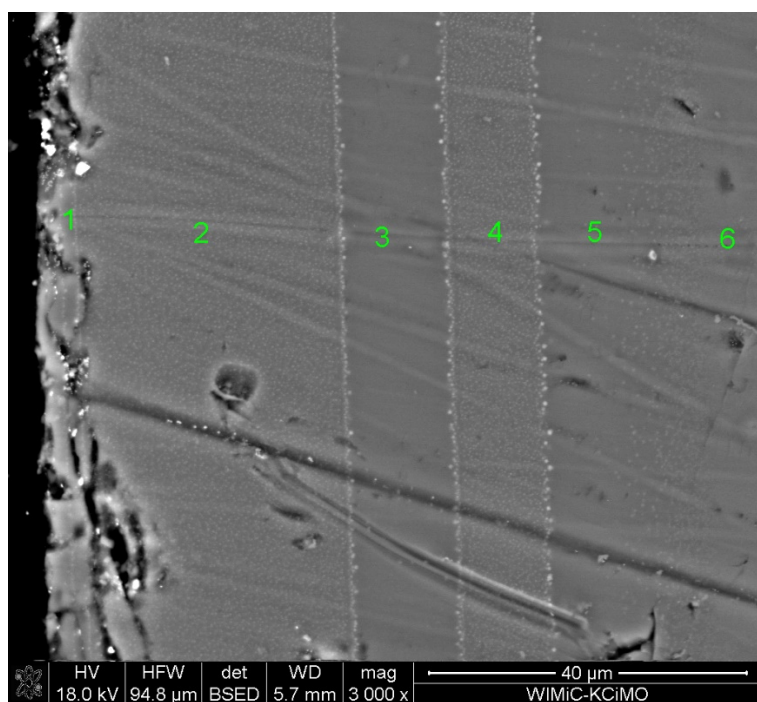
Rys. 94. Obraz BSE próbki nr 2, 3000x



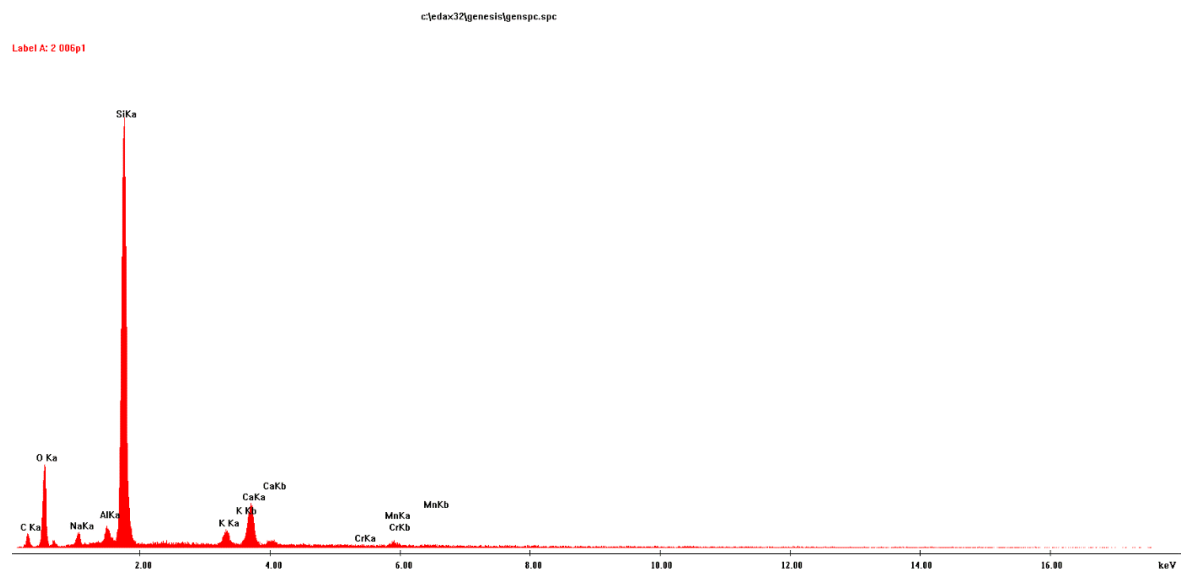
Rys. 95. Obraz BSE próbki nr 2, 3000x



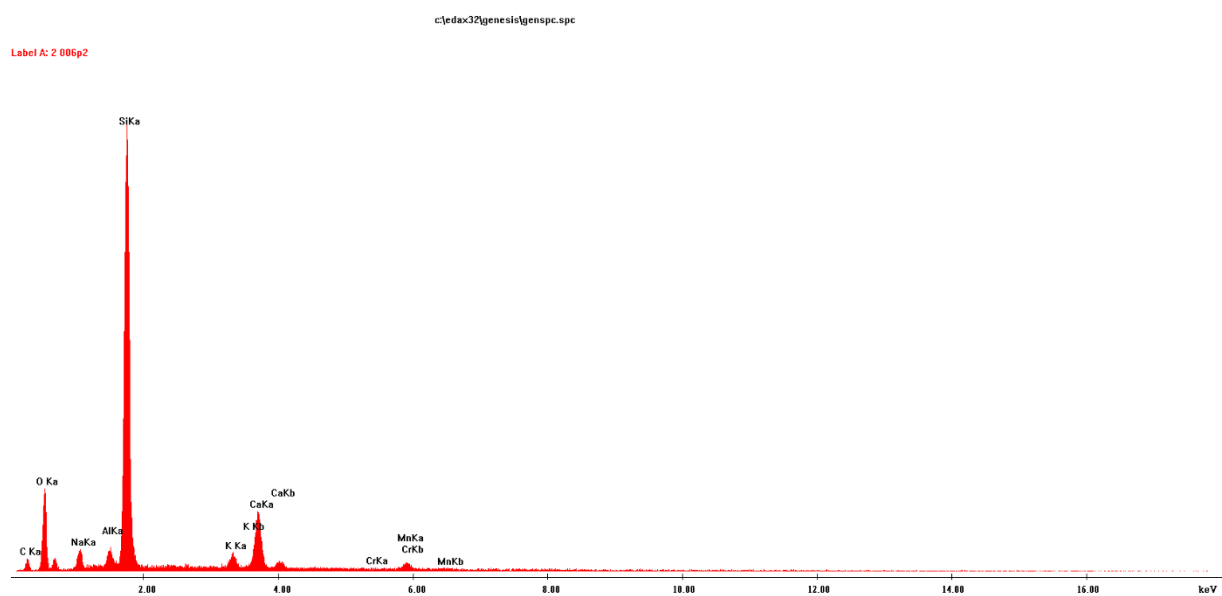
Rys. 96. Obraz BSE próbki nr 2, 3000x



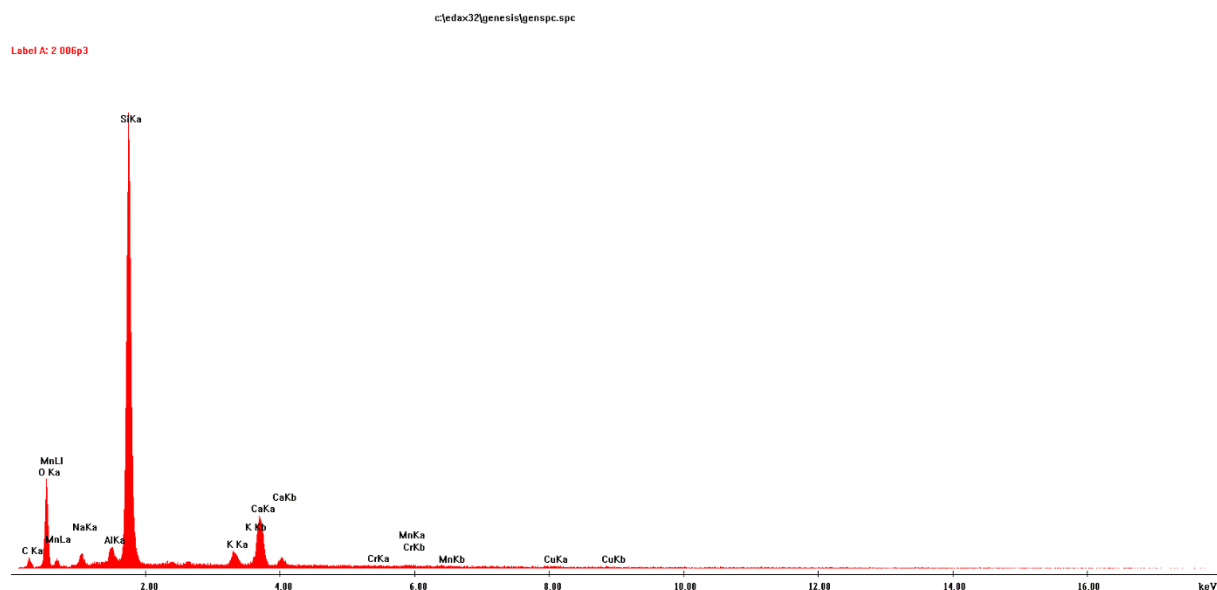
Rys. 97. Obraz BSE próbki nr 2, zaznaczone punkty analizy 1-6, 3000x



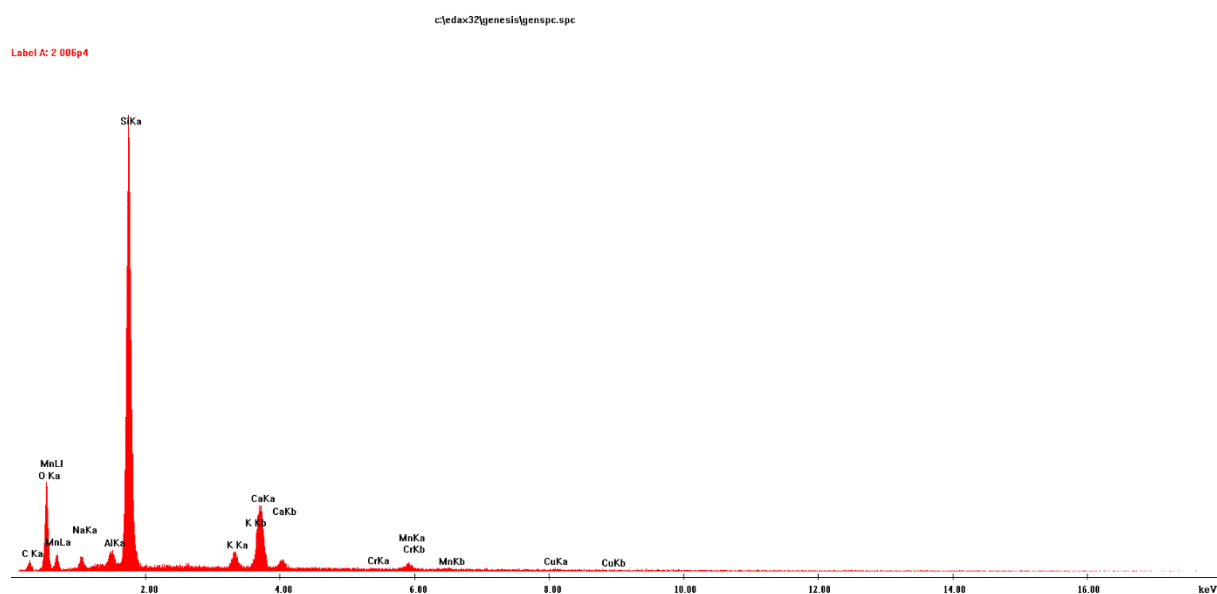
Rys. 98. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 2, punktu 1



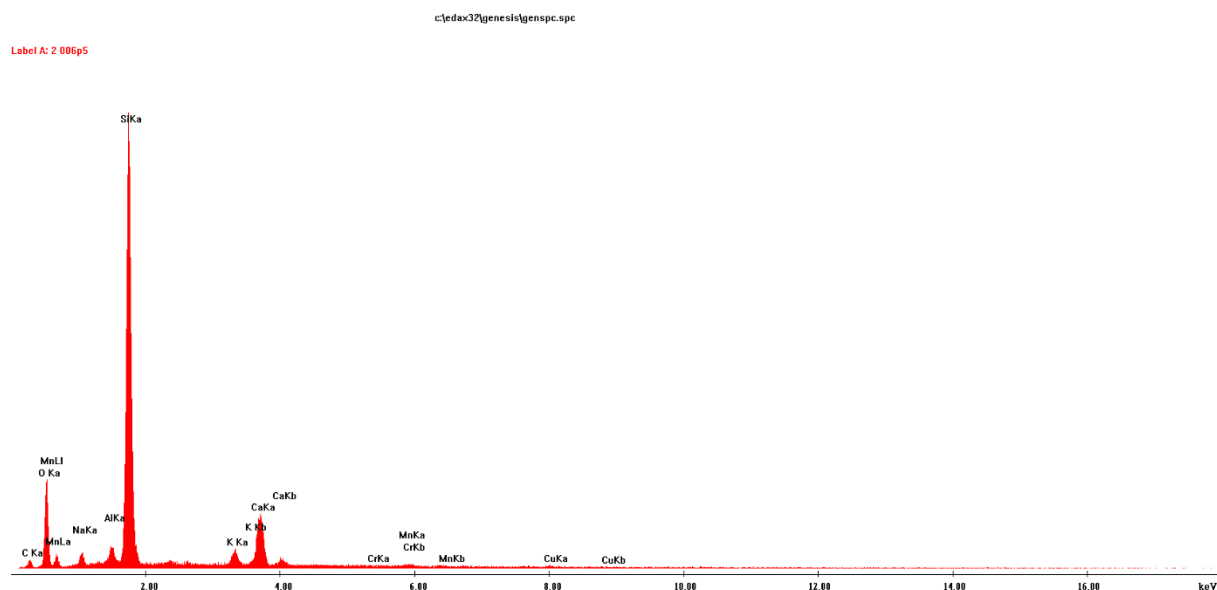
Rys. 99. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 2, punktu 2



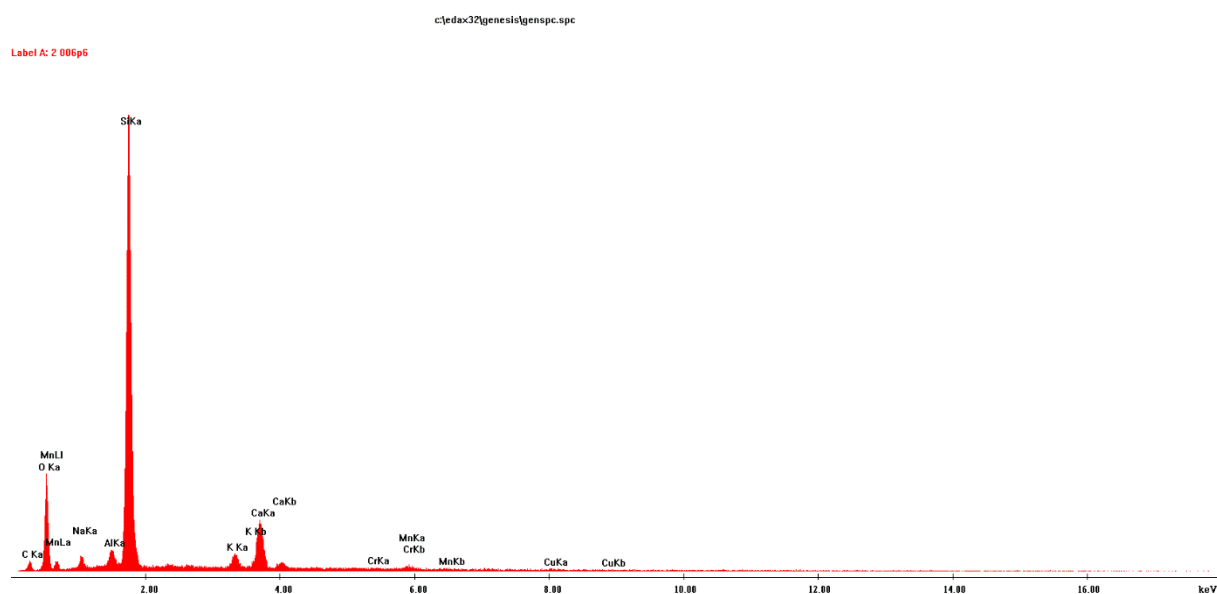
Rys. 100. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 2, punktu 3



Rys. 101. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 2, punktu 4



Rys. 102. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 2, punktu 5



Rys. 103. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 2, punktu 6

Tabela 62. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 2, punkt 1 (wt%, at%)

2-1	O	Na	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn
Wt %	29.71	1.90	1.97	49.72	3.22	10.25	0.48	2.75
At %	44.42	1.97	1.74	42.35	1.97	6.12	0.22	1.20

Tabela 63. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 2, punkt 2 (wt%, at%)

2-2	O	Na	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn
Wt %	29.71	1.90	1.97	49.72	3.22	10.25	0.48	2.75
At %	44.42	1.97	1.74	42.35	1.97	6.12	0.22	1.20

Tabela 64. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 2, punkt 3 (wt%, at%)

2-3	O	Na	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn
Wt %	29.71	1.90	1.97	49.72	3.22	10.25	0.48	2.75
At %	44.42	1.97	1.74	42.35	1.97	6.12	0.22	1.20

Tabela 65. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 2, punkt 4 (wt%, at%)

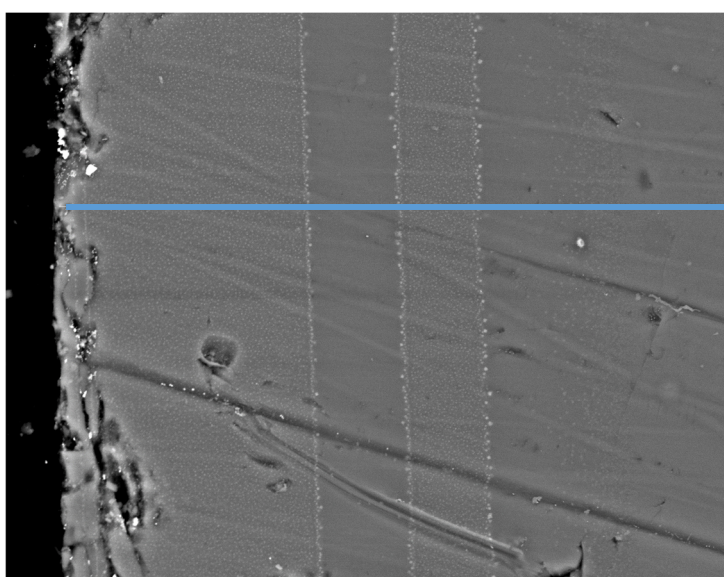
2-4	O	Na	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Cu
Wt %	28.65	1.74	1.74	46.41	2.82	13.91	0.23	3.25	1.24
At %	43.83	1.86	1.58	40.44	1.76	8.49	0.11	1.45	0.48

Tabela 66. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 2, punkt 5 (wt%, at%)

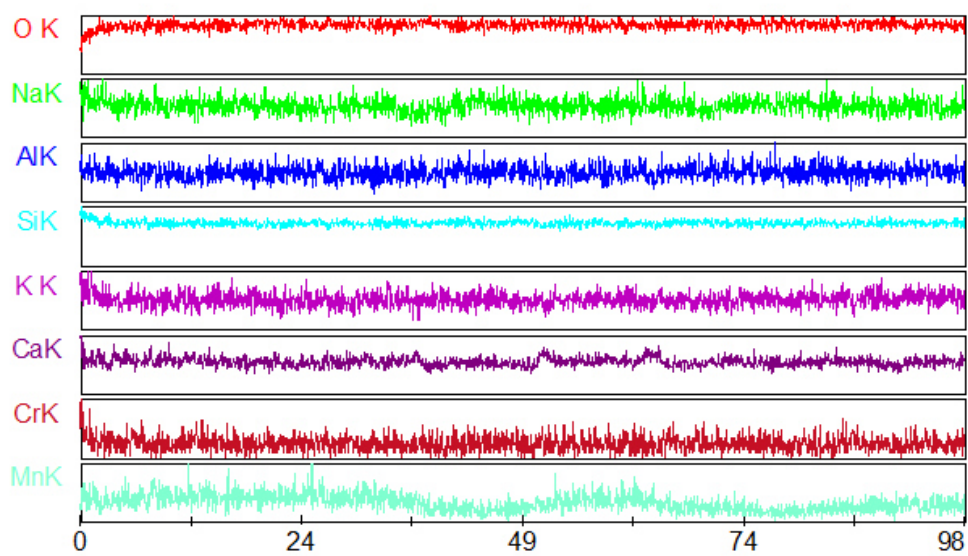
2-5	O	Na	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Cu
Wt %	29.84	1.89	1.86	48.91	2.83	11.50	0.21	1.51	1.46
At %	44.72	1.97	1.65	41.75	1.73	6.88	0.10	0.66	0.55

Tabela 67. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 2, punkt 6 (wt%, at%)

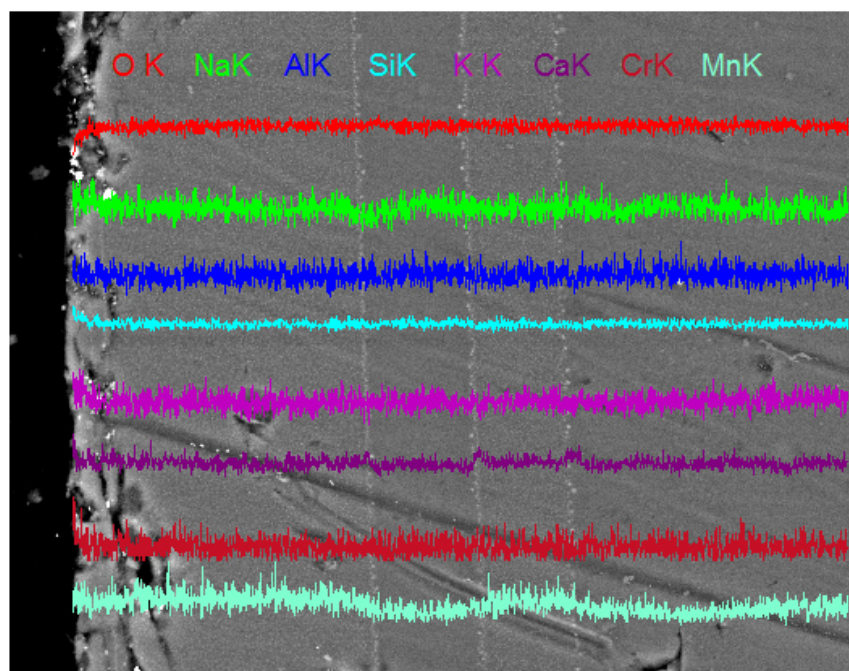
2-6	O	Na	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Cu
Wt %	30.18	1.84	1.84	49.32	2.77	10.31	0.46	2.01	1.26
At %	45.09	1.91	1.63	41.97	1.69	6.15	0.21	0.88	0.47



Rys. 104. Obraz BSE próbki nr 2, zaznaczona linia analizy liniowej, 1000x



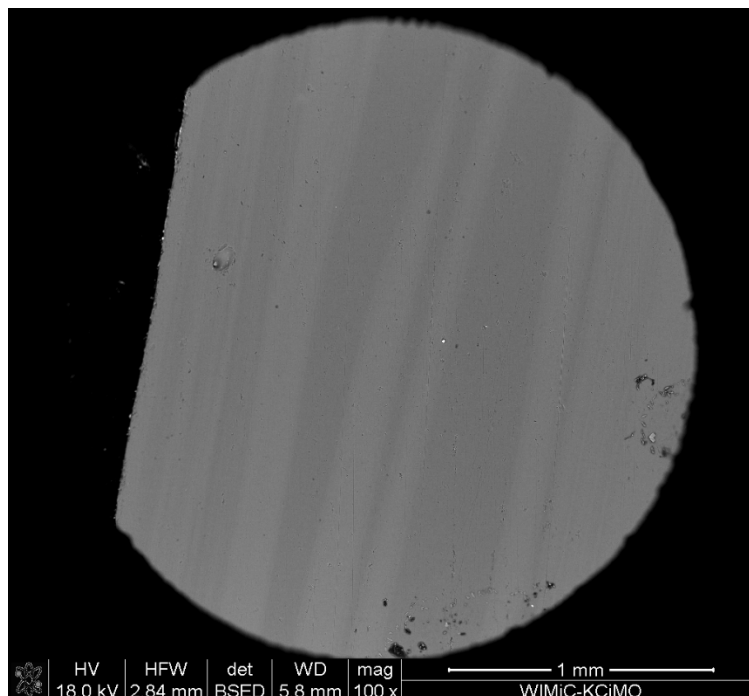
Genesis Maps-Linescan D:\SEM Data\Sroda\20210610\2 005I_1.csv 6/10/21 12:45:0 PM
ZAFAt% Concentrations Vertical Full Scale (Cps): Auto



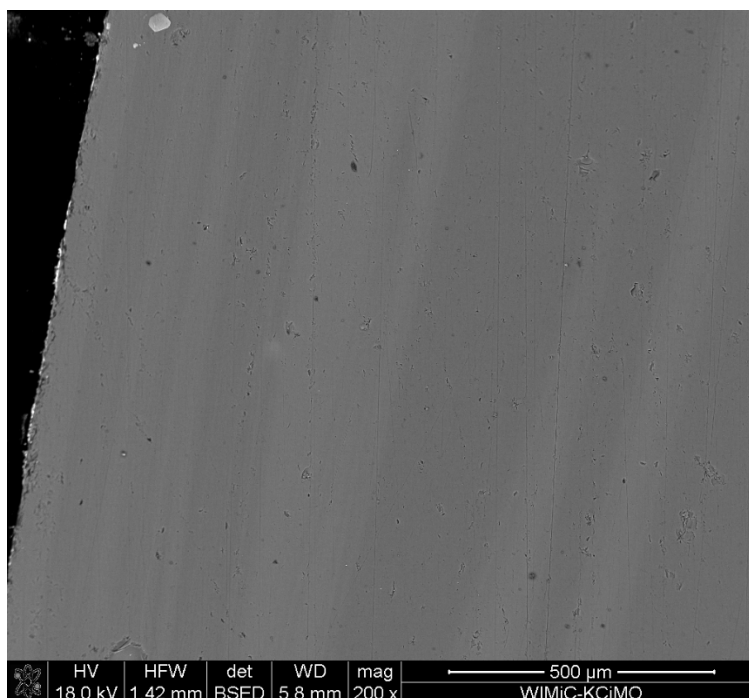
kV: 18.00 Mag: 3000x

Rys. 105. Szkło nr 2.0. Analiza składu chemicznego liniowa

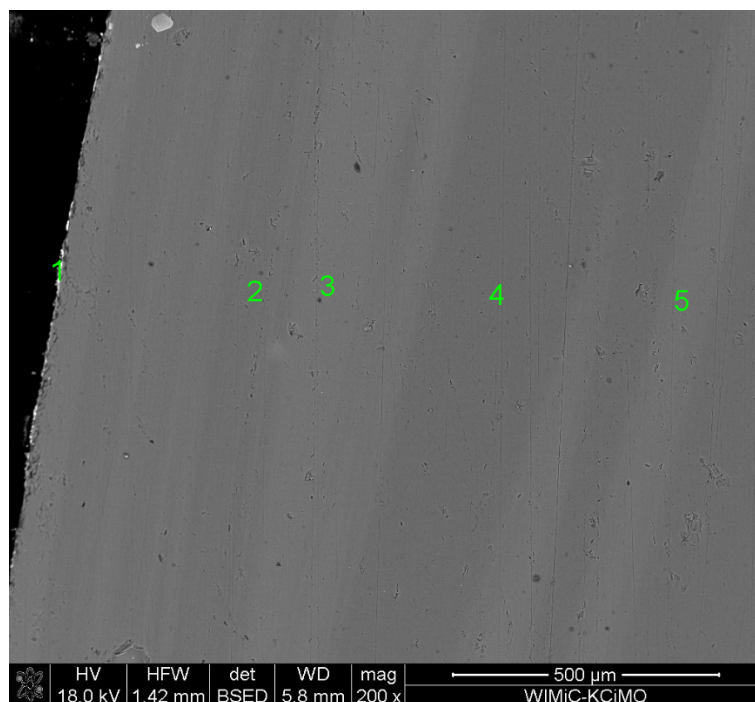
Na rysunkach 106-113 i w tabelach 68-72 przedstawiono analizę SEM/EDS próbki szkła nr 3. Warstwa powierzchniowa jest pozostałością fragmentu taśmy ołowiowej. Pozostałe warstwy wykazują różny udział zawartości atomów sodu i glinu.



Rys. 106. Obraz BSE próbki nr 3, 100x



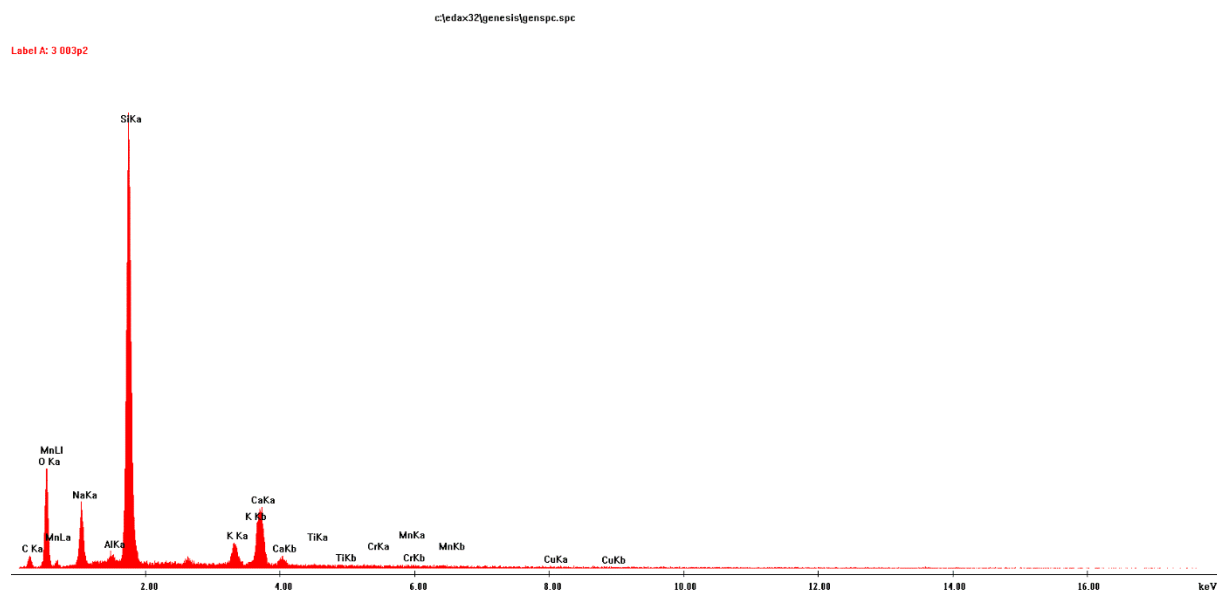
Rys. 107. Obraz BSE próbki nr 3, 200x



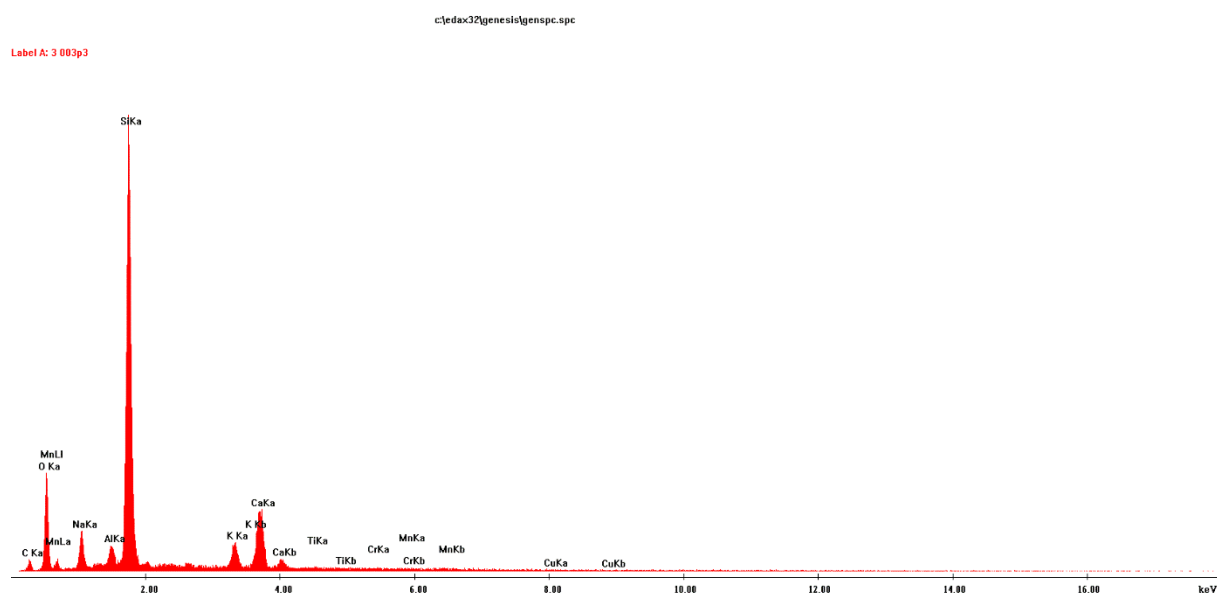
Rys. 108. Obraz BSE próbki nr 3, zaznaczone punkty analizy 1-5, 200x



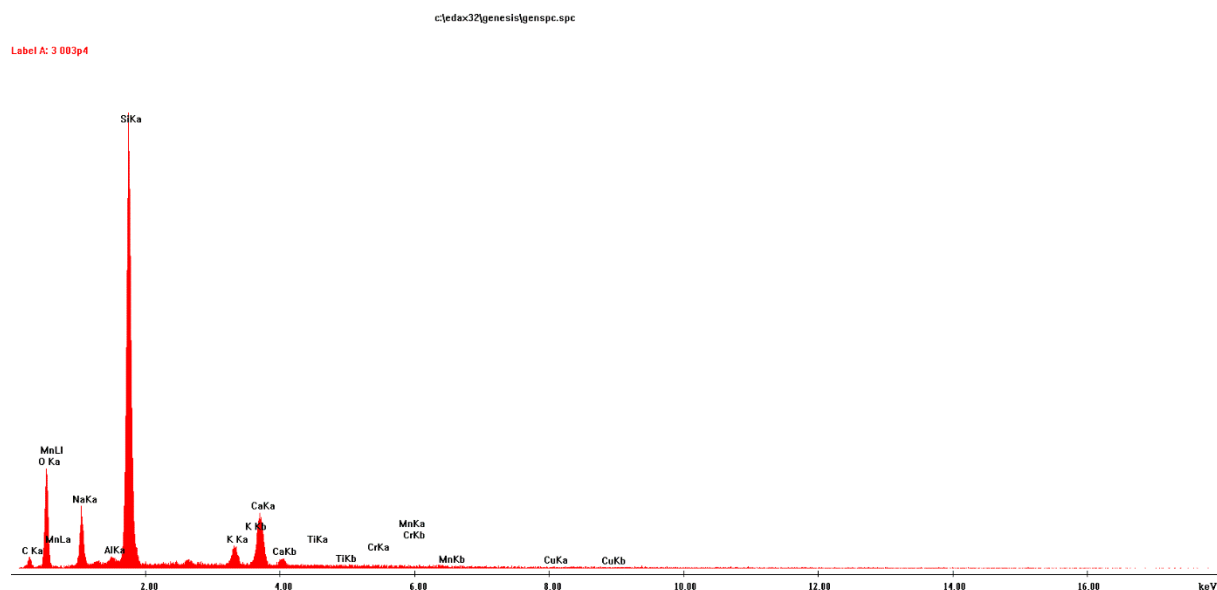
Rys. 109. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 3, punktu 1



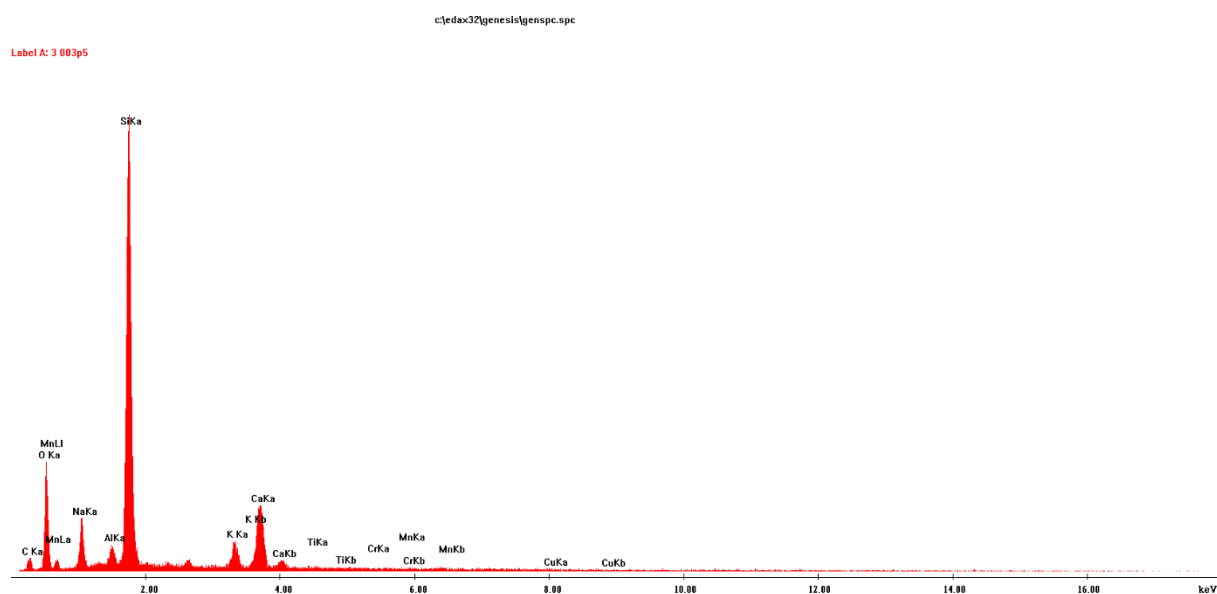
Rys. 110. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 3, punktu 2



Rys. 111. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 3, punktu 3



Rys. 112. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 3, punktu 4



Rys. 113. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 3, punktu 5

Tabela 68. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 3, punkt 1 (wt%, at%)

3-1	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	10.10	0.52	0.63	2.42	77.87	0.69	4.95	1.53	0.30	0.11	0.89
At %	47.33	1.71	1.75	6.46	28.17	1.32	9.26	2.39	0.43	0.15	1.04

Tabela 69. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 3, punkt 2 (wt%, at%)

3-2	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	30.60	7.25	0.92	43.66	3.76	11.90	0.50	0.38	0.54	0.49
At %	45.06	7.43	0.80	36.62	2.26	7.00	0.25	0.17	0.23	0.18

Tabela 70. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 3, punkt 3 (wt%, at%)

3-3	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	30.11	4.85	2.13	43.99	4.36	12.27	0.55	0.48	0.57	0.68
At %	44.84	5.03	1.88	37.31	2.66	7.30	0.27	0.22	0.25	0.26

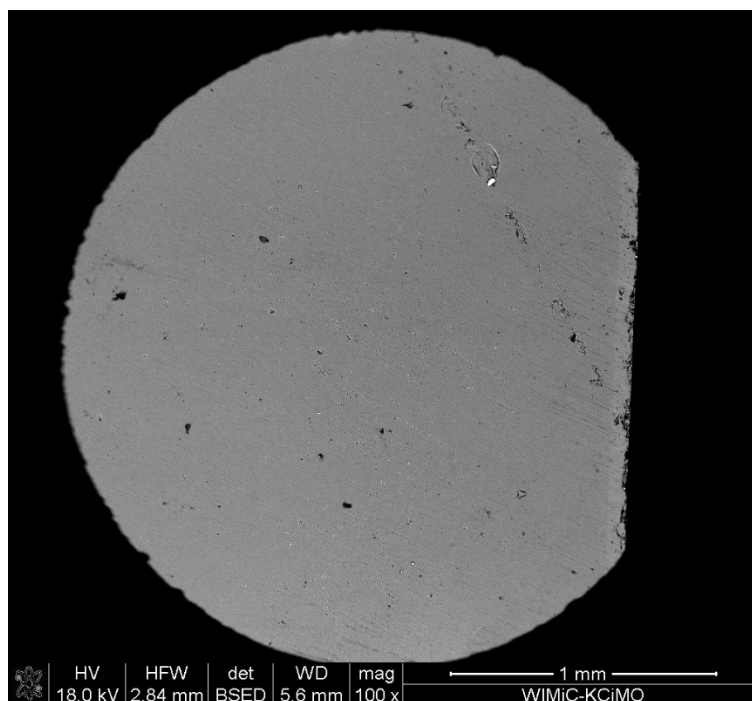
Tabela 71. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 3, punkt 4 (wt%, at%)

3-4	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	31.60	7.05	0.70	45.22	3.45	10.80	0.26	0.27	0.25	0.41
At %	45.97	7.14	0.60	37.47	2.05	6.27	0.13	0.12	0.10	0.15

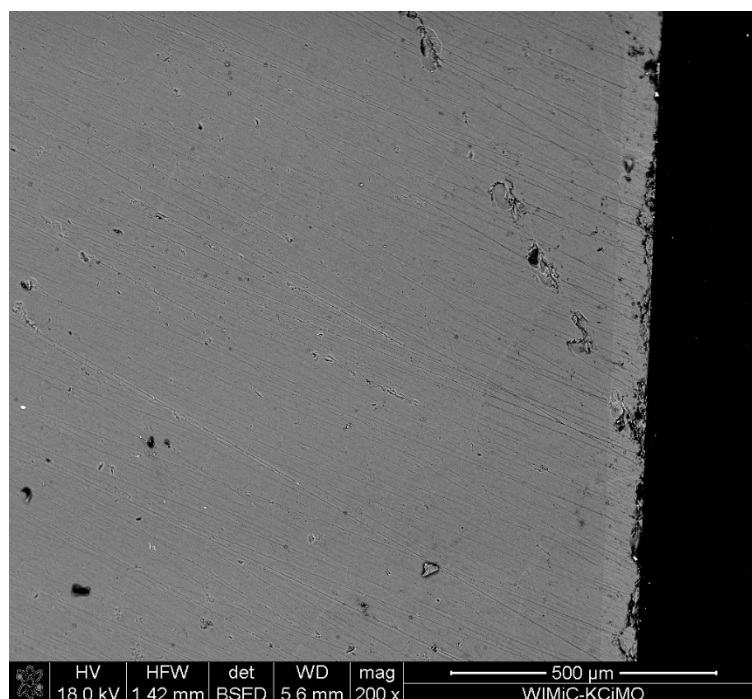
Tabela 72. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 3, punkt 5 (wt%, at%)

3-5	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Cu
Wt %	30.68	5.69	1.72	43.03	4.14	12.45	0.55	0.31	0.38	1.05
At %	45.45	5.87	1.51	36.32	2.51	7.36	0.27	0.14	0.16	0.39

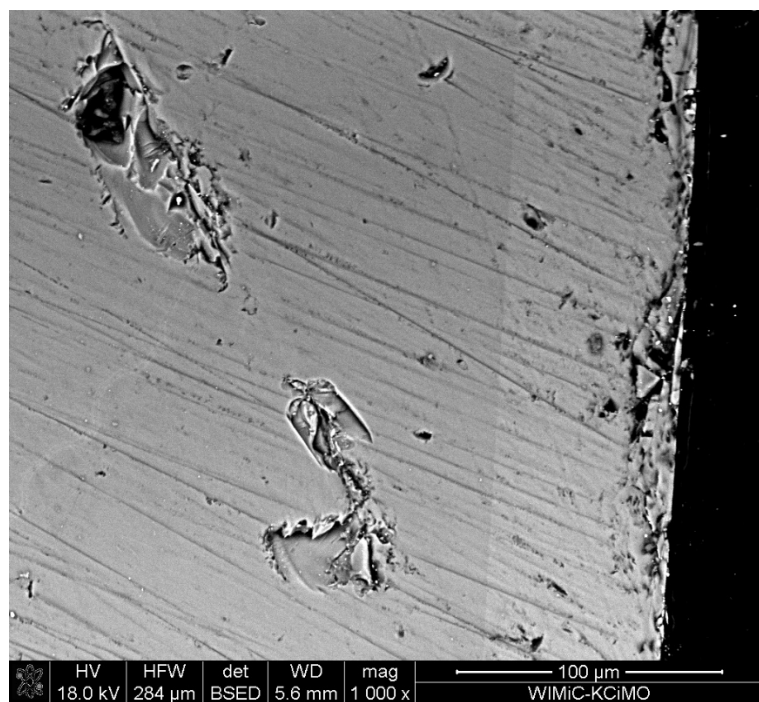
Próbka szkła nr 4 (rys. 114-121, tab. 73-76) składa się z dwóch warstw szkła, których skład chemiczny jest zbliżony. Warstwa przypowierzchniowa o grubości ok. 70 μm charakteryzuje się zwiększoną zawartością Mn/Fe jednak ze względu na niewielką ich ilość trudno określić ich różnicę w poszczególnych warstwach.



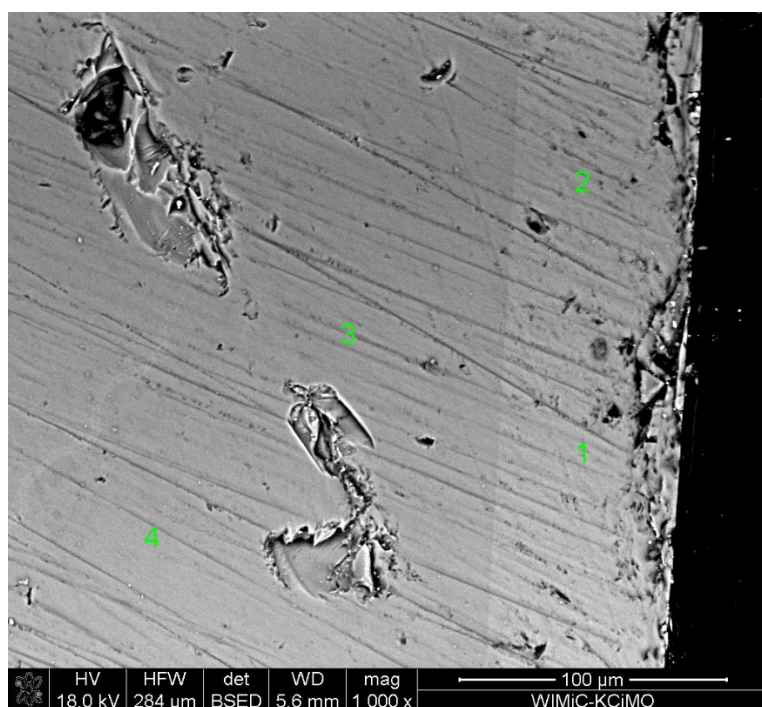
Rys. 114. Obraz BSE próbki nr 3, 100x



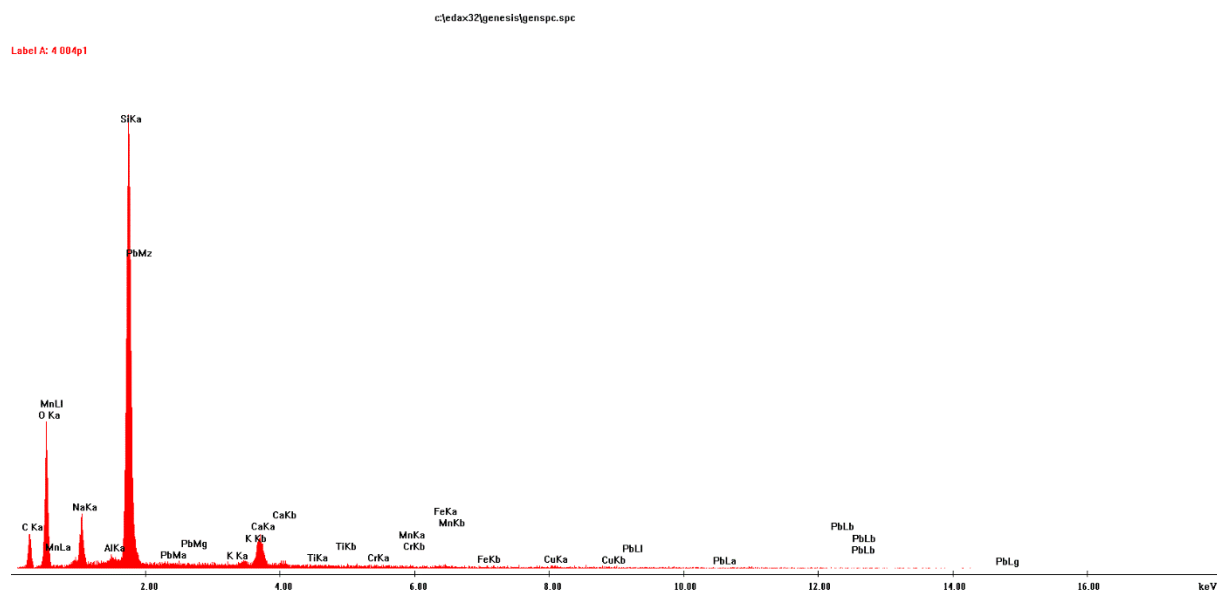
Rys. 115. Obraz BSE próbki nr 3, 200x



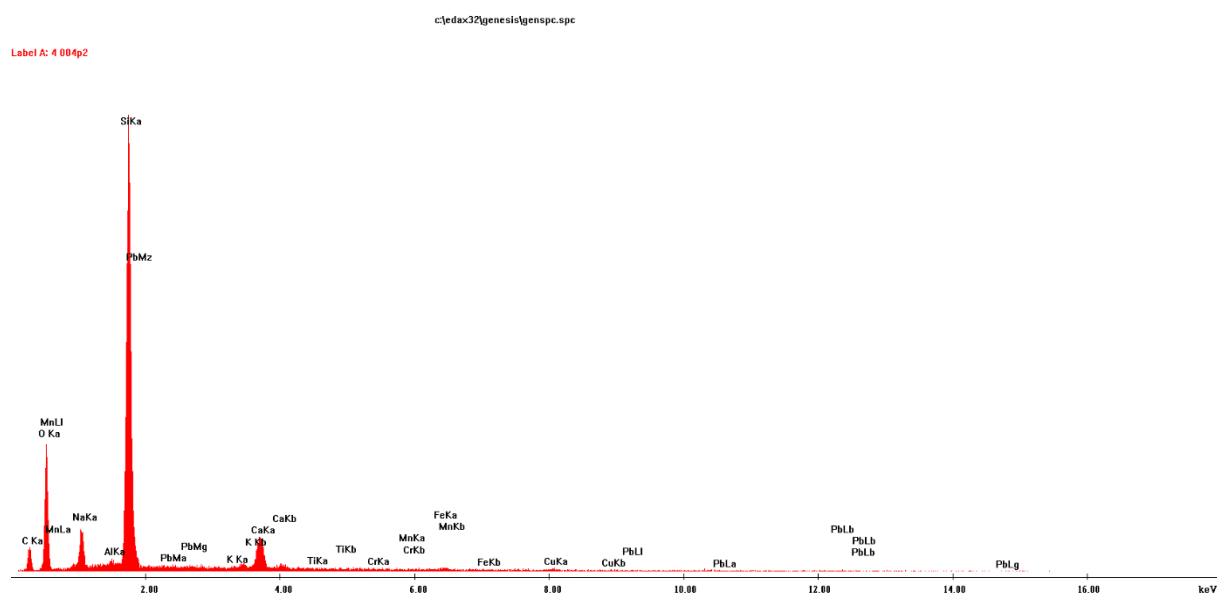
Rys. 116. Obraz BSE próbki nr 3, 1000x



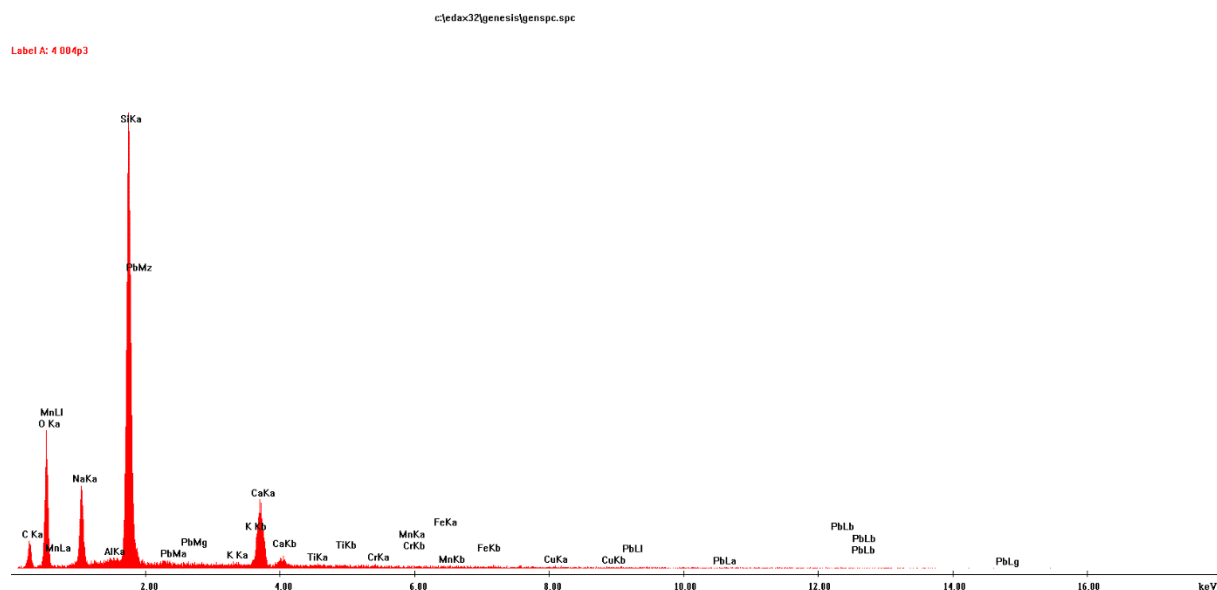
Rys. 117. Obraz BSE próbki nr 3, zaznaczone punkty analizy 1-4, 1000x



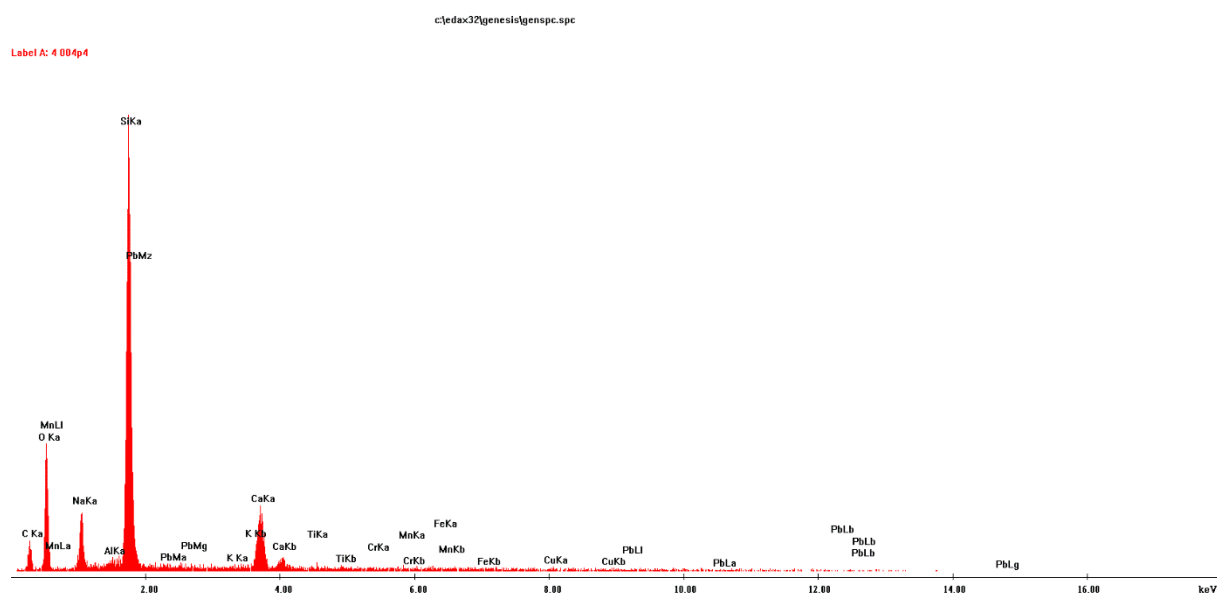
Rys. 118. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 4, punktu 1



Rys. 119. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 4, punktu 2



Rys. 120. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 4, punktu 3



Rys. 121. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 4, punktu 4

Tabela 73. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 4, punkt 1 (wt%, at%)

4-1	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu
Wt %	34.94	6.37	0.70	47.57	0.64	0.24	5.92	0.29	0.40	0.42	0.94	1.58
At %	49.63	6.30	0.59	38.49	0.07	0.14	3.35	0.14	0.18	0.17	0.38	0.56

Tabela 74. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 4, punkt 2 (wt%, at%)

4-2	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu
Wt %	34.56	5.90	0.57	48.18	0.00	0.18	6.78	0.15	0.21	0.26	1.20	2.00
At %	49.18	5.84	0.48	39.06	0.00	0.10	3.85	0.07	0.09	0.11	0.49	0.72

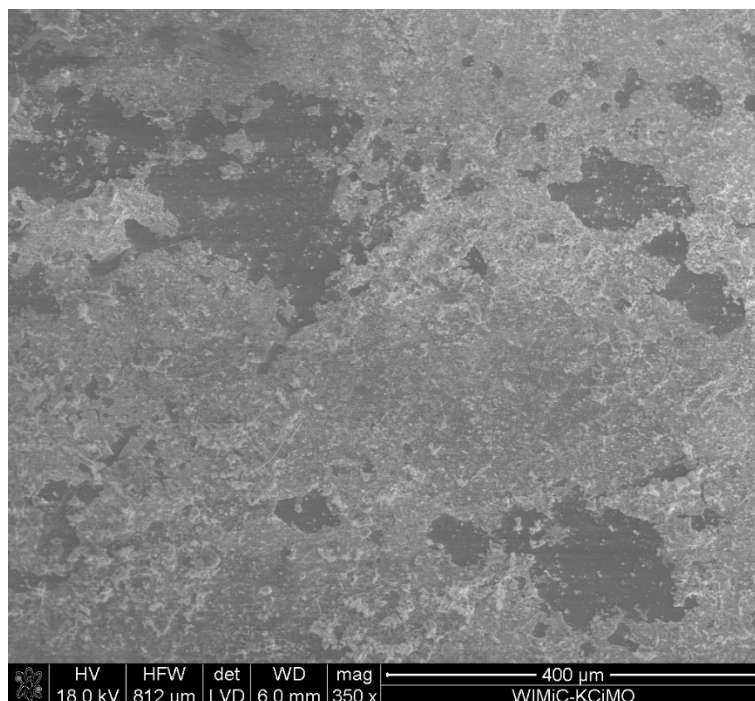
Tabela 75. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 4, punkt 3 (wt%, at%)

4-3	O	Na	Al	Si	Pb	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu
Wt %	33.35	9.42	0.55	42.61	0.99	0.30	10.62	0.40	0.48	0.24	0.40	0.64
At %	47.94	9.42	0.47	34.89	0.11	0.18	6.09	0.19	0.21	0.10	0.17	0.23

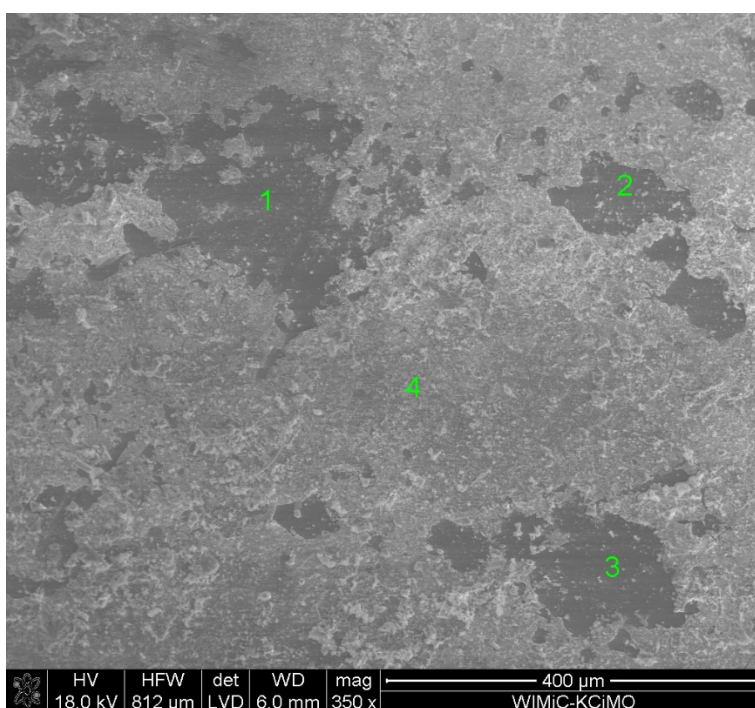
Tabela 76. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 4, punkt 4 (wt%, at%)

4-4	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu
Wt %	33.89	7.61	0.68	44.62	10.35	0.52	0.31	0.50	1.52
At %	48.46	7.57	0.58	36.35	5.91	0.25	0.13	0.20	0.55

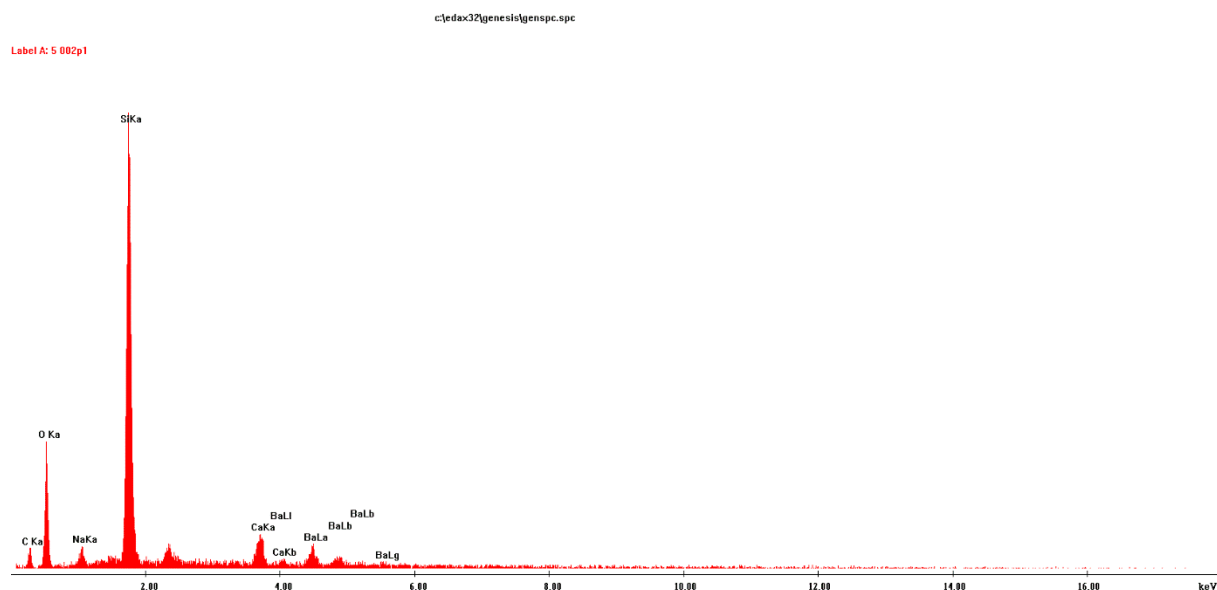
Rysunek 6 przedstawia analizę szkła nr 5 (rys. 122-127, tab. 77-80). Widać wyraźnie, że szkło to pokryte jest warstwą ołowiu (jasne obszary – punkt 4). Natomiast na powierzchni pod warstwą wzbogaconą w ołów stwierdzono obecność atomów baru (punkty 1-3), oprócz podstawowych składników szkła, które występowały w poprzednich próbkach.



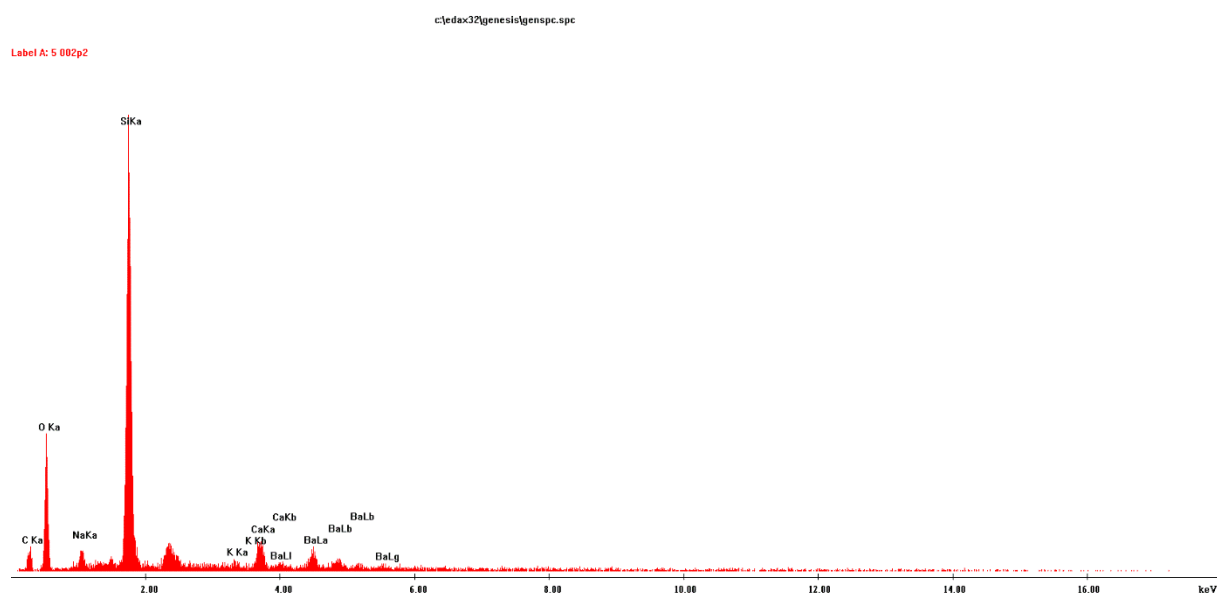
Rys. 122. Obraz BSE próbki nr 5, 350x



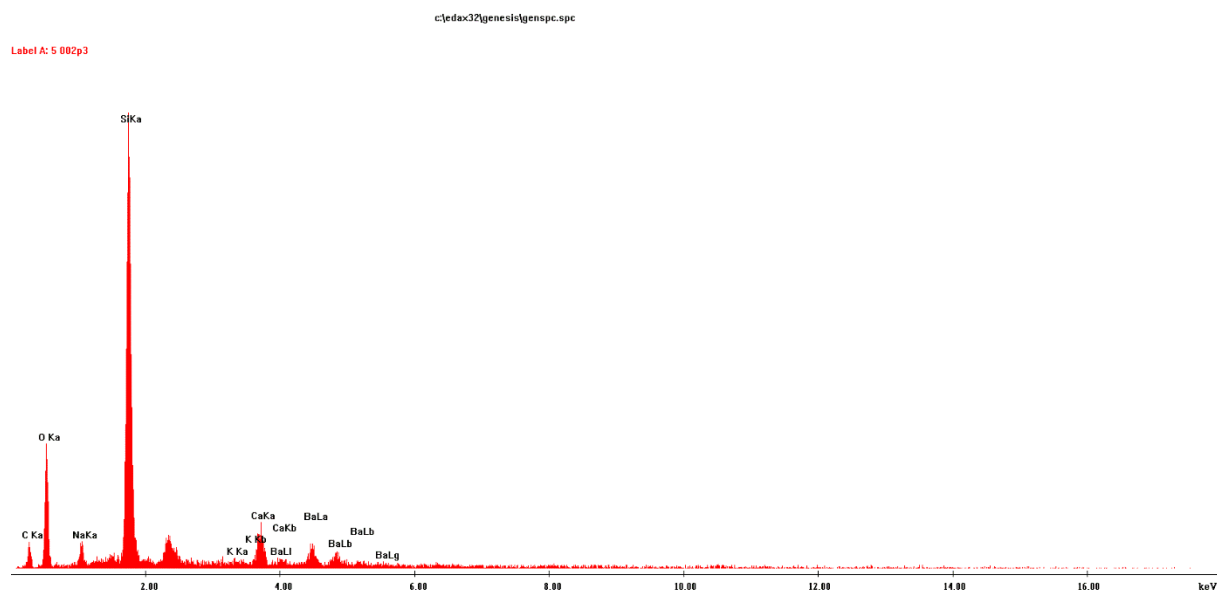
Rys. 123. Obraz BSE próbki nr 5, 350x



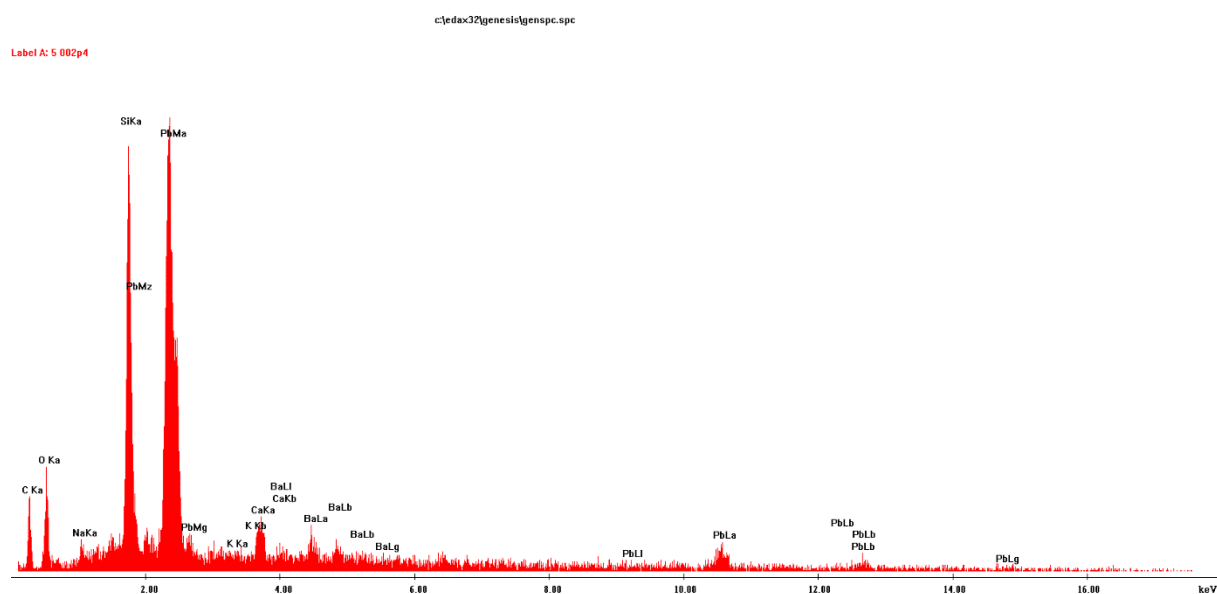
Rys. 124. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 5, punktu 1



Rys. 125. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 5, punktu 2



Rys. 126. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 5, punktu 3



Rys. 127. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 5, punktu 4

Tabela 77. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 5, punkt 1 (wt%, at%)

5-1	O	Na	Si	Ca	Ba
Wt %	28.51	2.54	49.69	5.86	13.41
At %	45.63	2.83	45.30	3.74	2.50

Tabela 78. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 5, punkt 2 (wt%, at%)

5-2	O	Na	Si	K	Ca	Ba
Wt %	30.26	3.06	45.16	0.99	5.20	15.33
At %	48.51	3.41	41.24	0.65	3.33	2.86

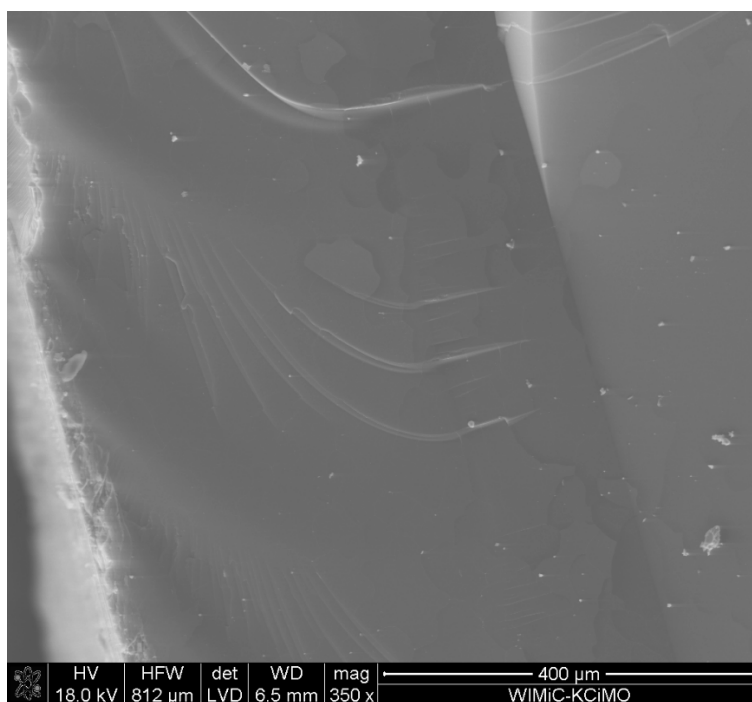
Tabela 79. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 5, punkt 3 (wt%, at%)

5-3	O	Na	Si	K	Ca	Ba
Wt %	28.66	3.14	45.62	0.68	6.45	15.45
At %	46.62	3.55	42.26	0.45	4.19	2.93

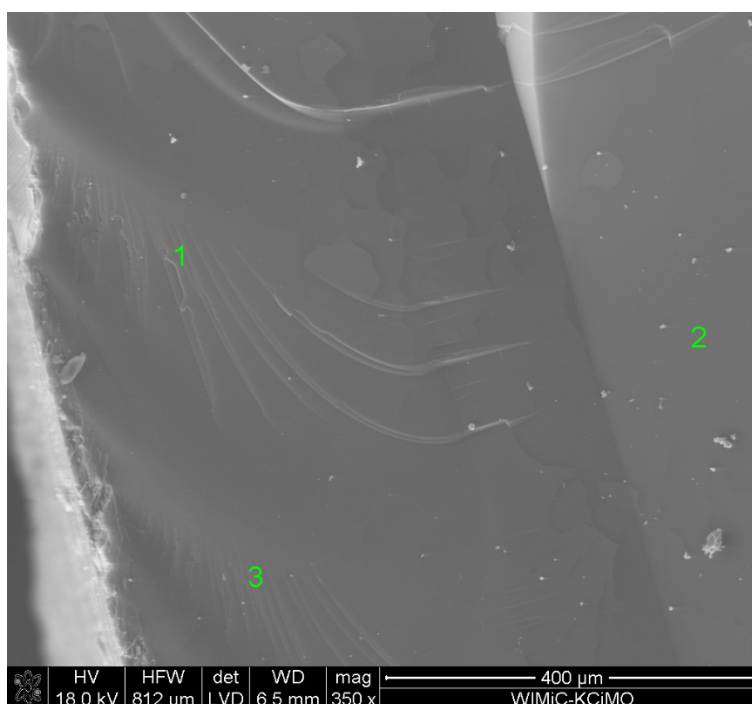
Tabela 80. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 5, punkt 4 (wt%, at%)

Element	O	Na	Si	Pb	K	Ca	Ba
Wt %	10.32	0.89	16.64	61.42	0.43	3.13	7.18
At %	37.63	2.26	34.57	17.30	0.63	4.56	3.05

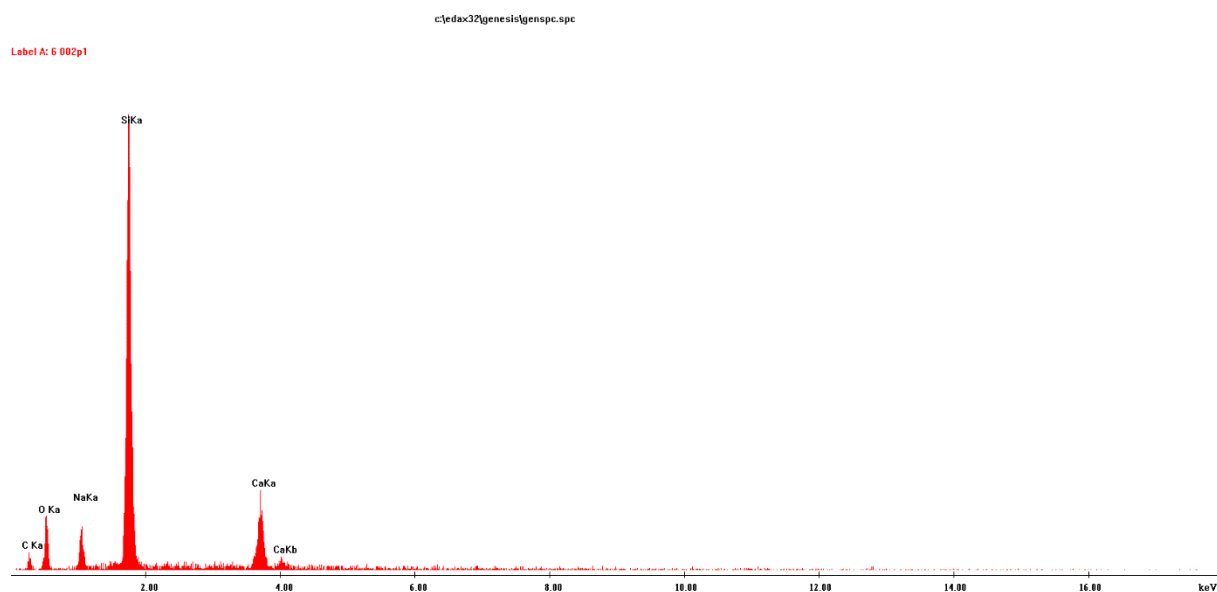
Na rysunkach 128-132 oraz 133-137 i w tabelach 81-87 odpowiednio próbek nr 6 i 7 widać charakterystyczny dla szkła przełam muszlowy. Oba szkła są jednorodne.



Rys. 128. Obraz BSE próbki nr 6, 350x



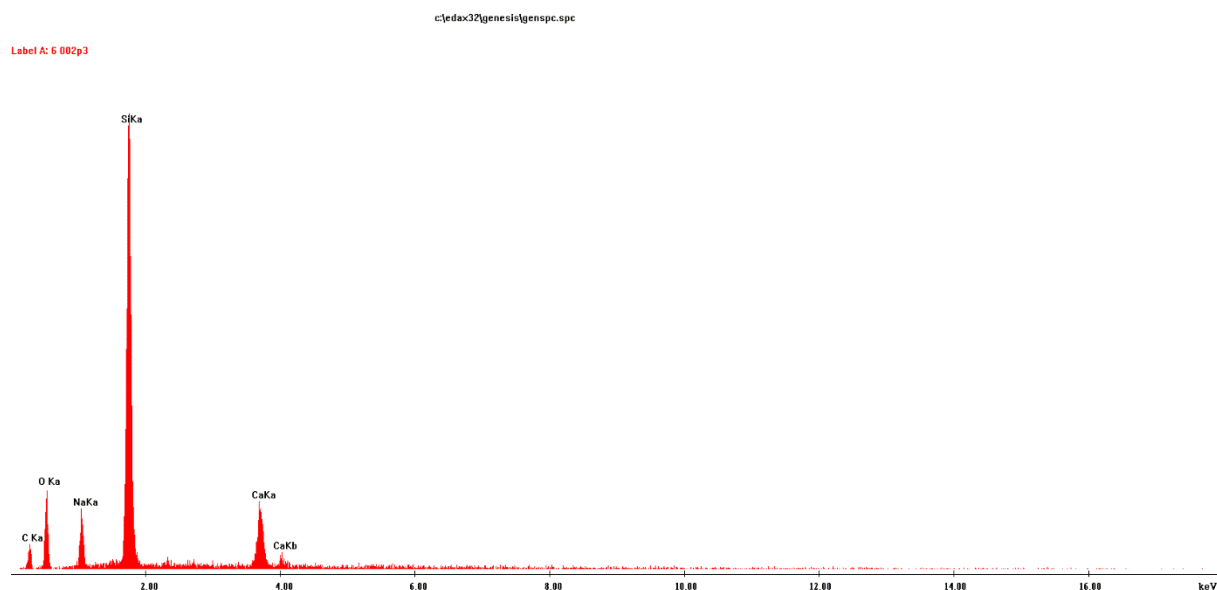
Rys. 129. Obraz BSE próbki nr 6, zaznaczone punkty analizy 1-3, 350x



Rys. 130. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 6, punktu 1



Rys. 131. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 6, punktu 2



Rys. 132. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 6, punktu 3

Tabela 81. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 6, punkt 1 (wt%, at%)

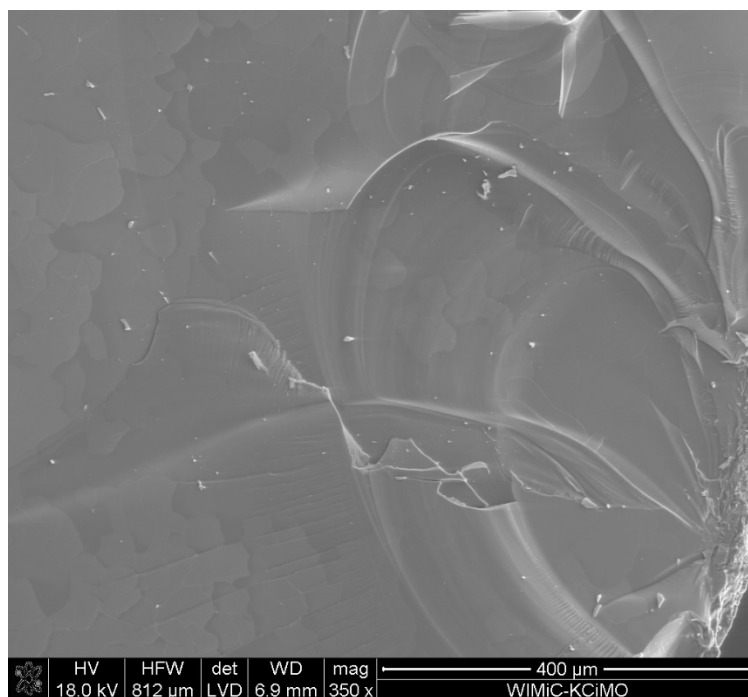
6-1	O	Na	Si	Ca
Wt %	23.49	5.97	54.75	15.79
At %	36.06	6.38	47.88	9.68

Tabela 82. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 6, punkt 2 (wt%, at%)

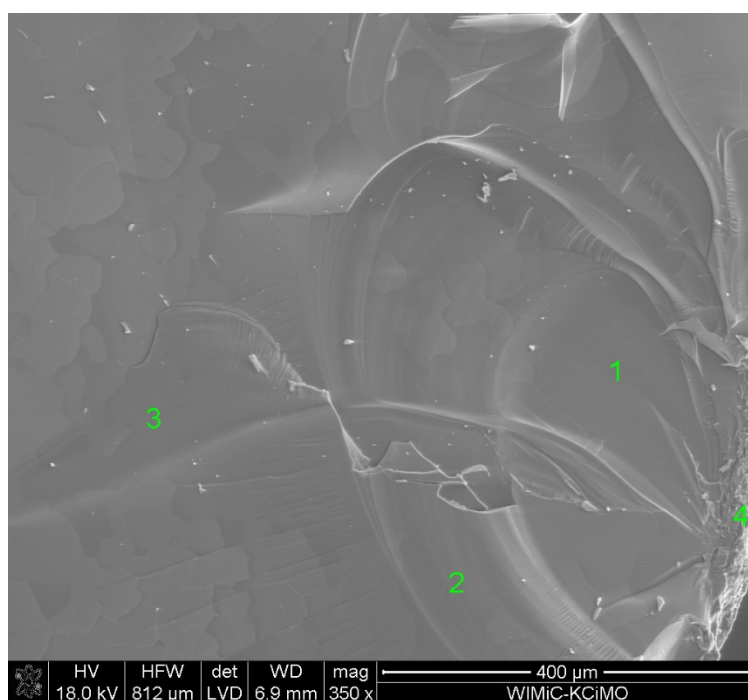
6-2	O	Na	Si	Ca
Wt %	23.20	6.18	54.05	16.57
At %	35.75	6.63	47.44	10.19

Tabela 83. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 6, punkt 3 (wt%, at%)

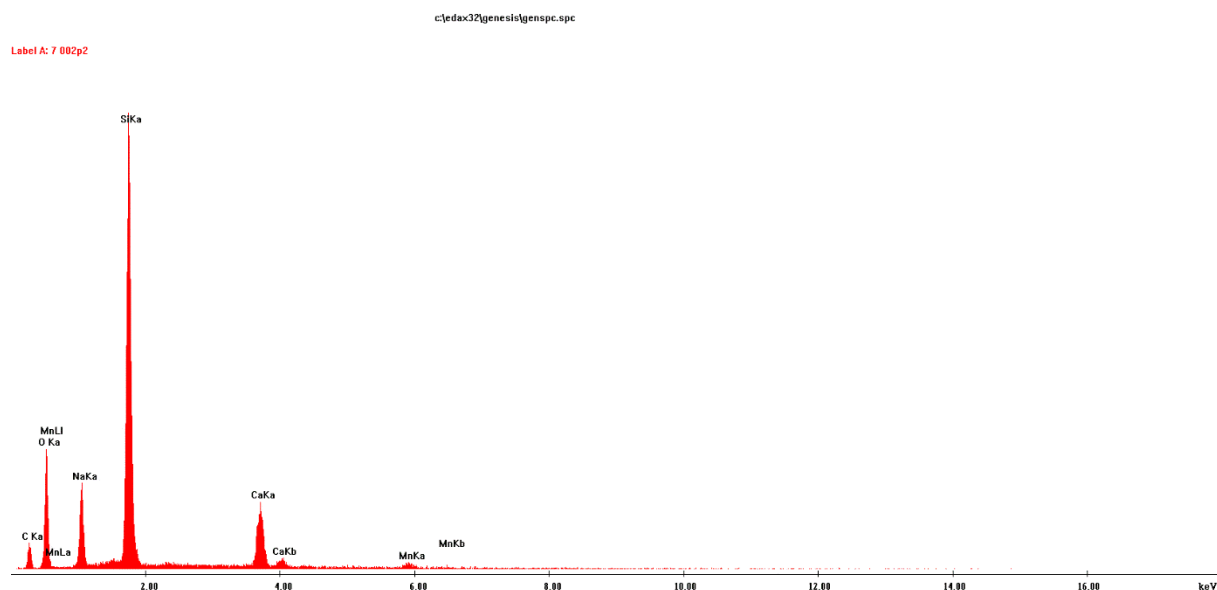
Element	O	Na	Si	Ca
Wt %	27.59	7.25	51.01	14.15
At %	40.98	7.49	43.15	8.39



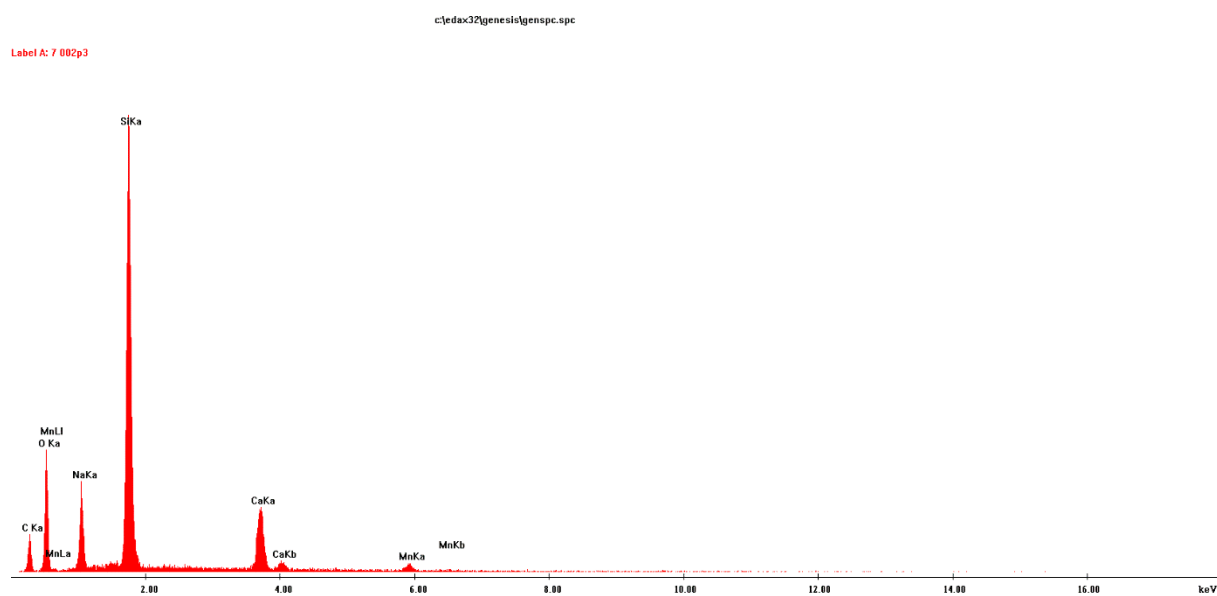
Rys. 133. Obraz BSE próbki nr 7, 350x



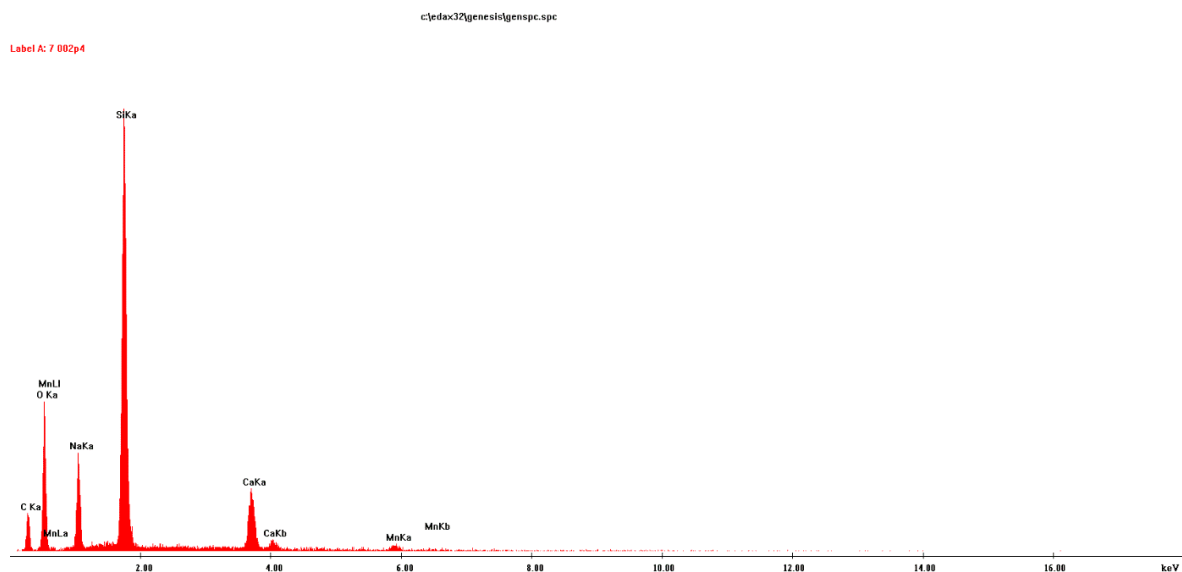
Rys. 134. Obraz BSE próbki nr 7, zaznaczone punkty analizy 1-4, 350x



Rys. 135. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 7, punktu 2



Rys. 136. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 7, punktu 3



Rys. 137. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 7, punktu 4

Tabela 84. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbki 7, punkt 1 (wt%, at%)

7-1	O	Na	Si	Ca	Mn
Wt %	32.03	10.07	43.83	11.15	2.92
At %	46.21	10.11	36.03	6.42	1.23

Tabela 85. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbki 7, punkt 2 (wt%, at%)

7-2	O	Na	Si	Ca	Mn
Wt %	32.18	10.35	43.76	11.32	2.39
At %	46.28	10.36	35.86	6.50	1.00

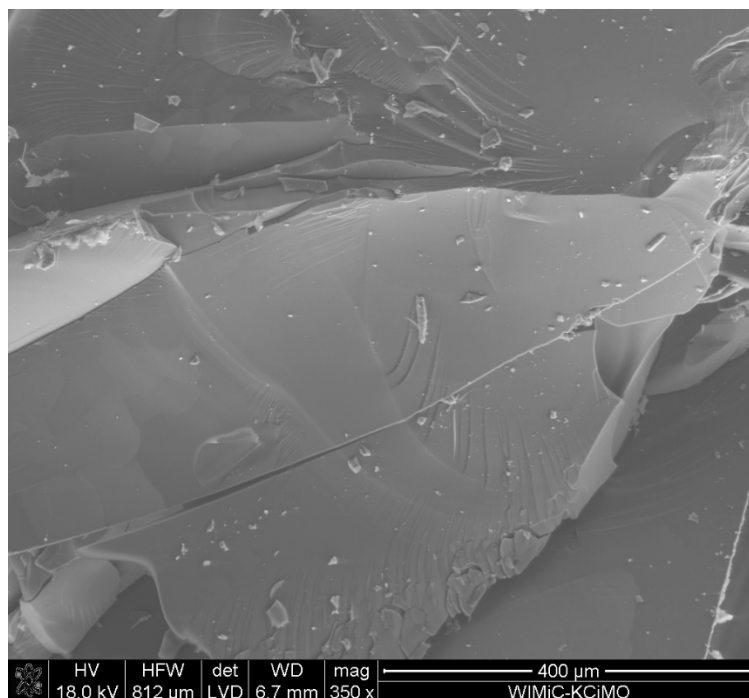
Tabela 86. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbki 7, punkt 3 (wt%, at%)

7-3	O	Na	Si	Ca	Mn
Wt %	31.58	9.53	44.02	11.62	3.24
At %	45.85	9.63	36.41	6.74	1.37

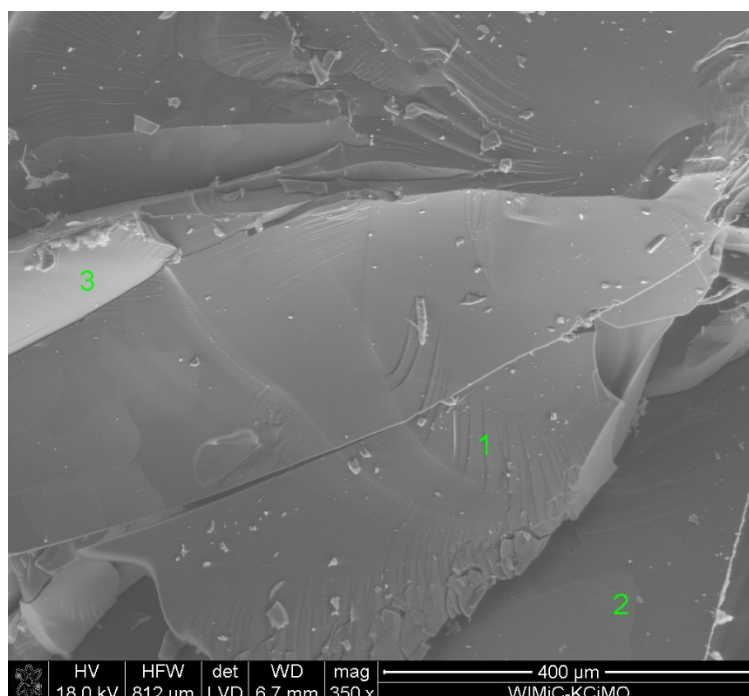
Tabela 87. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbki 7, punkt 4 (wt%, at%)

7-4	O	Na	Si	Ca	Mn
Wt %	34.84	10.54	41.93	10.13	2.56
At %	49.18	10.35	33.72	5.71	1.05

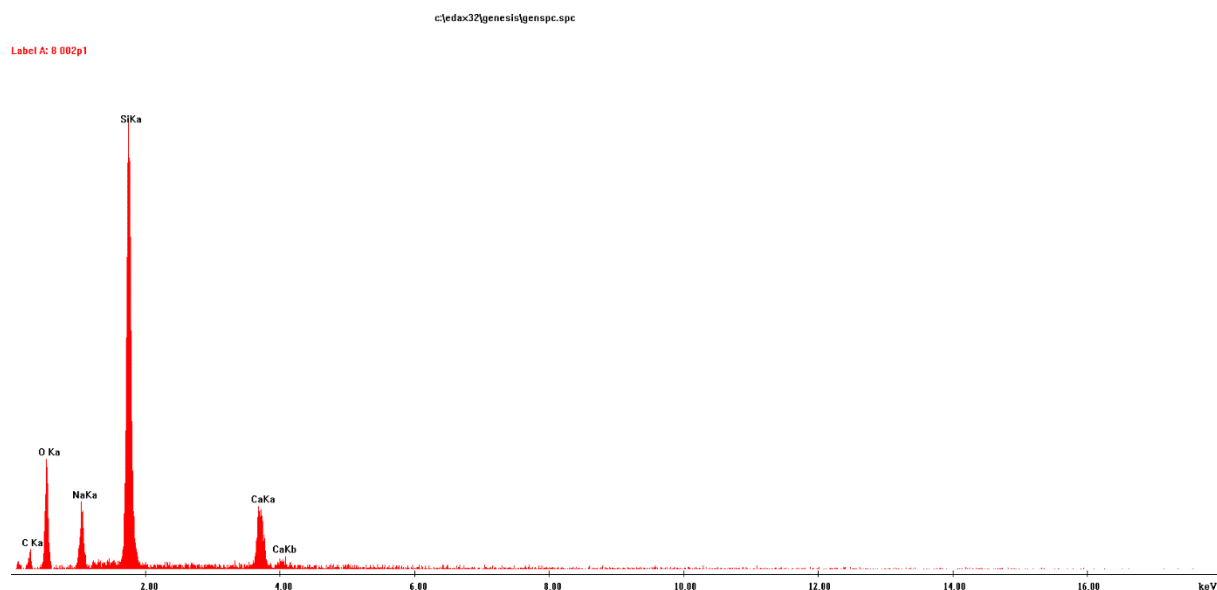
Analizy SEM-EDS dla próbki nr 8 (rys. 138-142, tab. 88-90).



Rys. 138. Obraz BSE próbki nr 8, zaznaczone punkty analizy 1-4, 350x



Rys. 139. Obraz BSE próbki nr 8, zaznaczone punkty analizy 1-3, 350x



Rys. 140. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 8, punktu 1



Rys. 141. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 8, punktu 2



Rys. 142. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 8, punktu 3

Tabela 88. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 8, punkt 1 (wt%, at%)

8-1	O	Na	Si	Ca
Wt %	32.32	7.91	47.55	12.21
At %	46.31	7.89	38.81	6.99

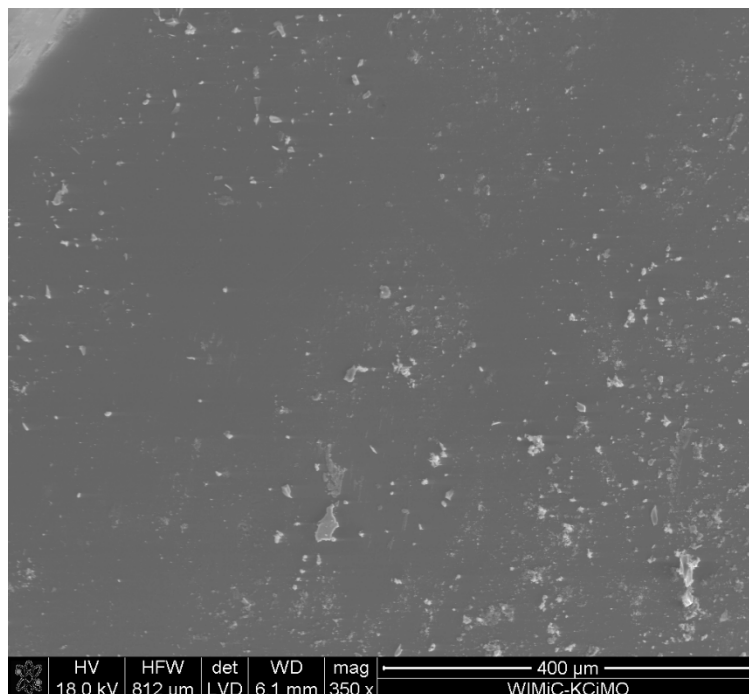
Tabela 89. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 8, punkt 2 (wt%, at%)

8-2	O	Na	Si	Ca	Cr
Wt %	33.27	8.47	45.50	11.54	1.21
At %	47.49	8.42	36.99	6.58	0.53

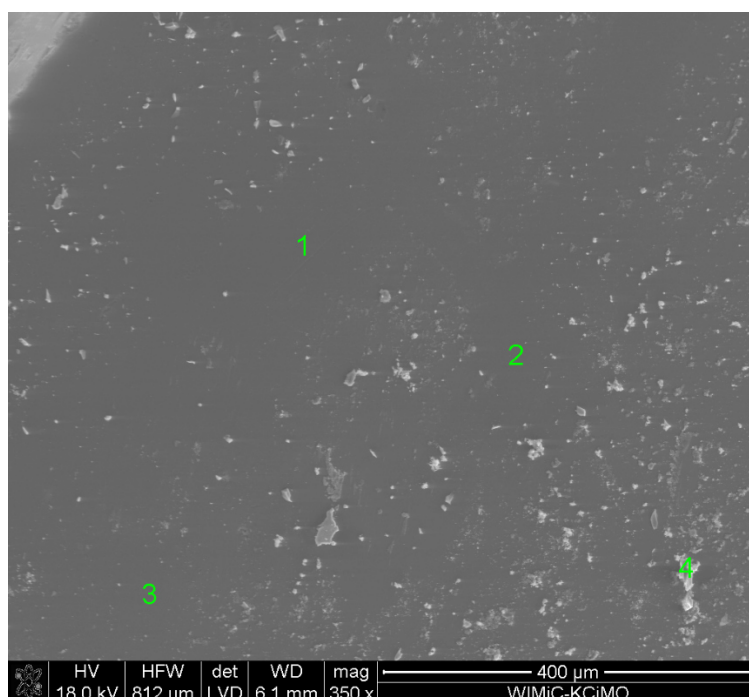
Tabela 90. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 8, punkt 3 (wt%, at%)

8-3	O	Na	Si	Ca
Wt %	24.37	7.14	51.33	17.17
At %	37.24	7.59	44.69	10.48

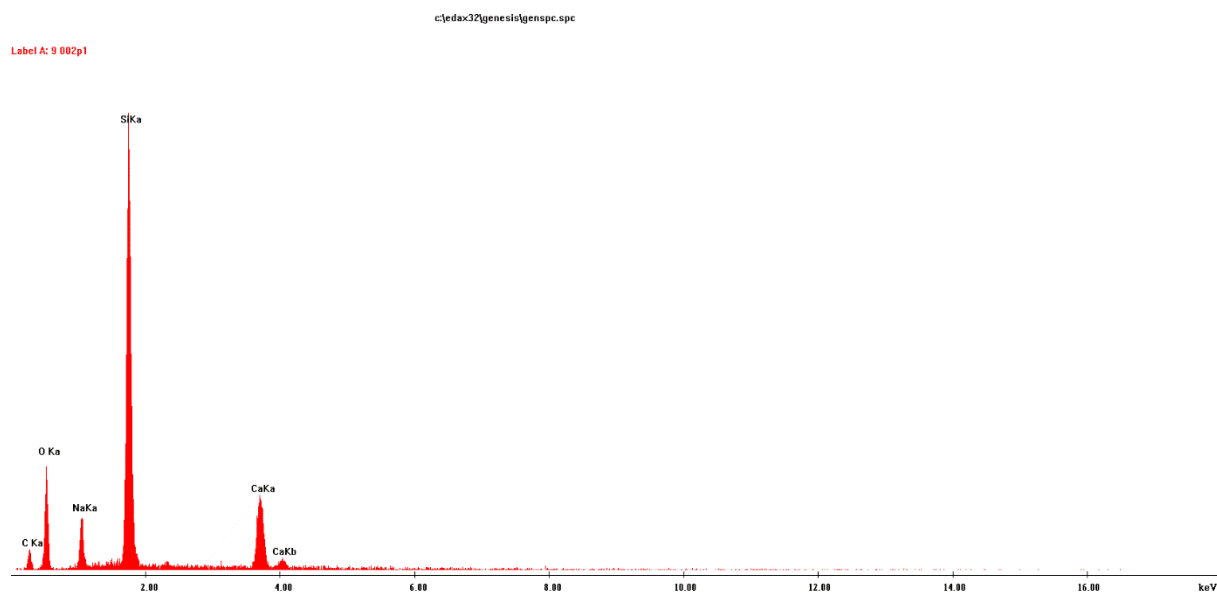
Na rysunkach 143-148 widać powierzchnię szkła nr 9 z fragmentami pozostałości o taśmie ołowiowej (punkt 4, tab. 94). Analiza EDS potwierdziła trójskładnikowy charakter szkła opartego na SiO_2 , Na_2O i CaO (punkty 1-3, tab. 91-93).



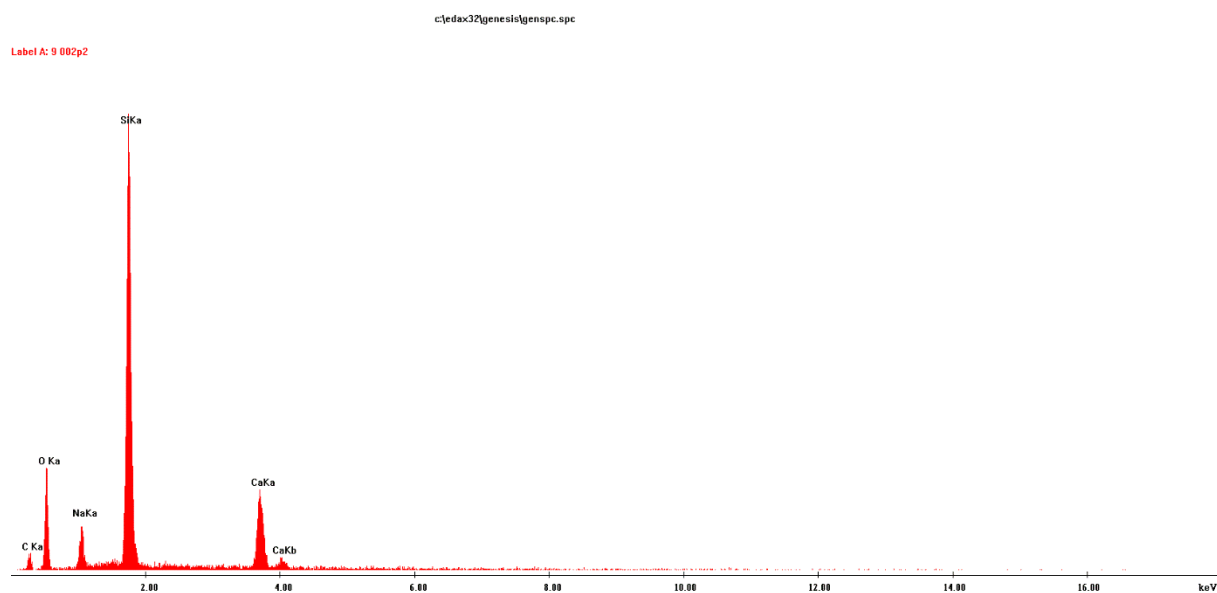
Rys. 143. Obraz BSE próbki nr 9, 350x



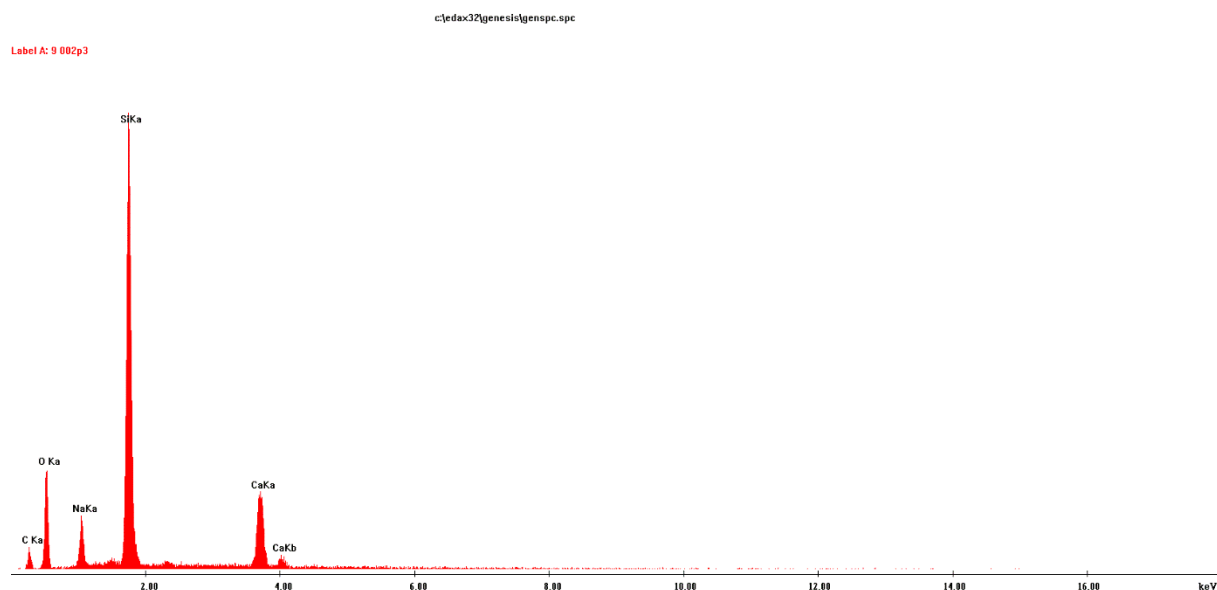
Rys. 144. Obraz BSE próbki nr 9, zaznaczone punkty analizy 1-4, 350x



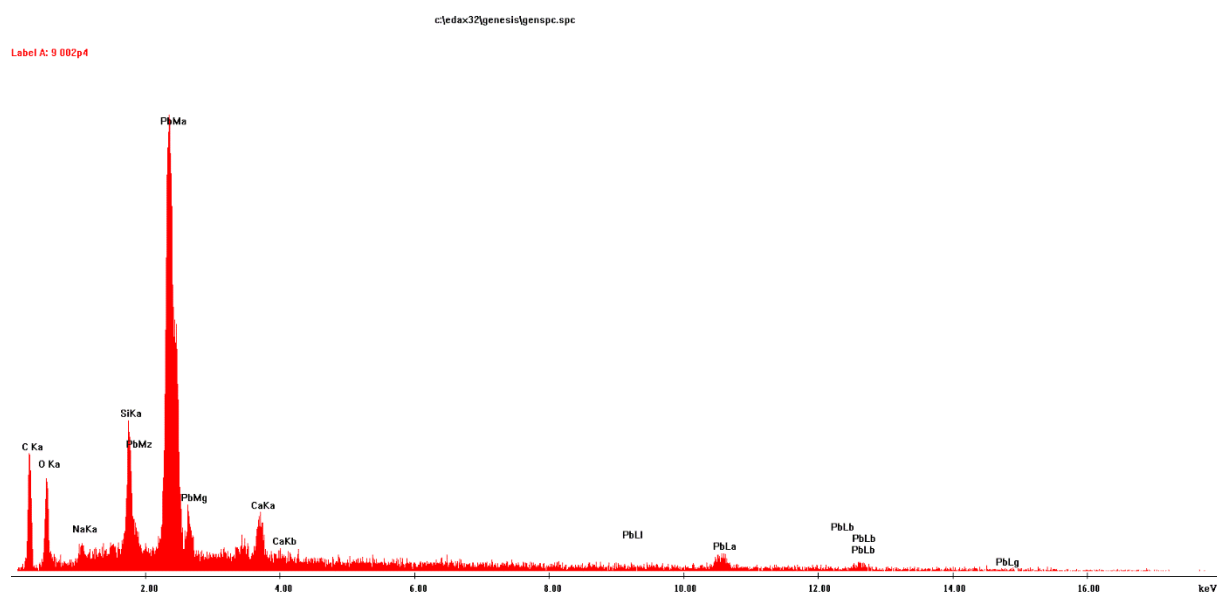
Rys. 145. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 9, punktu 1



Rys. 146. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 9, punktu 2



Rys. 147. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 9, punktu 3



Rys. 148. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 9, punktu 4

Tabela 91. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 9, punkt 1 (wt%, at%)

9-1	O	Na	Si	Ca
Wt %	32.68	6.97	45.56	14.80
At %	47.10	6.99	37.40	8.51

Tabela 92. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 9, punkt 2 (wt%, at%)

9-2	O	Na	Si	Ca
Wt %	32.90	6.03	45.84	15.23
At %	47.48	6.06	37.68	8.77

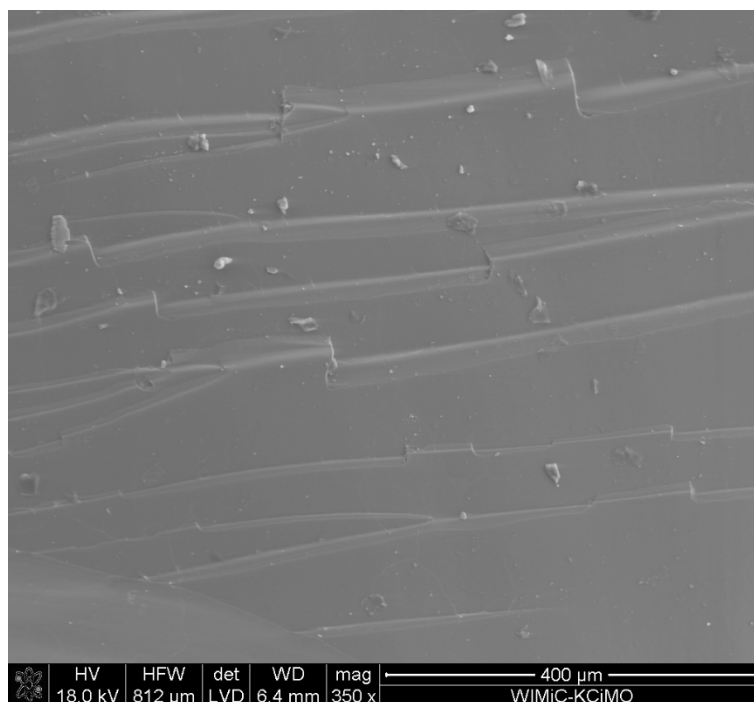
Tabela 93. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 9, punkt 3 (wt%, at%)

9-3	O	Na	Si	Ca
Wt %	33.20	6.18	45.33	15.29
At %	47.82	6.19	37.19	8.79

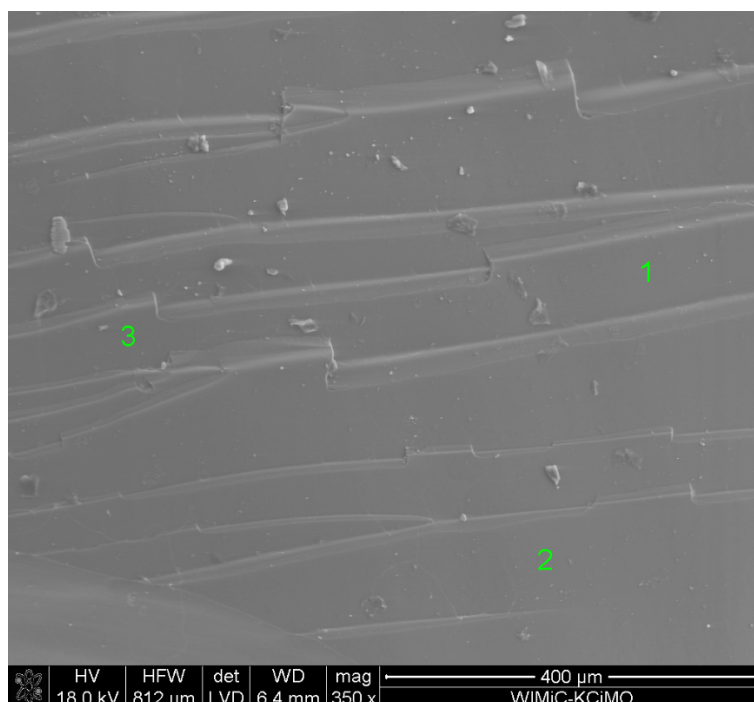
Tabela 94. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 9, punkt 4 (wt%, at%)

9-4	O	Na	Si	Pb	Ca
Wt %	13.75	1.34	6.42	74.05	4.44
At %	53.23	3.62	14.15	22.14	6.86

Szkło nr 10 (rys. 149-153, tab. 95-97) i 11 (rys. 154-158, tab. 98-100) odpowiadają składowi szkła nr 9.



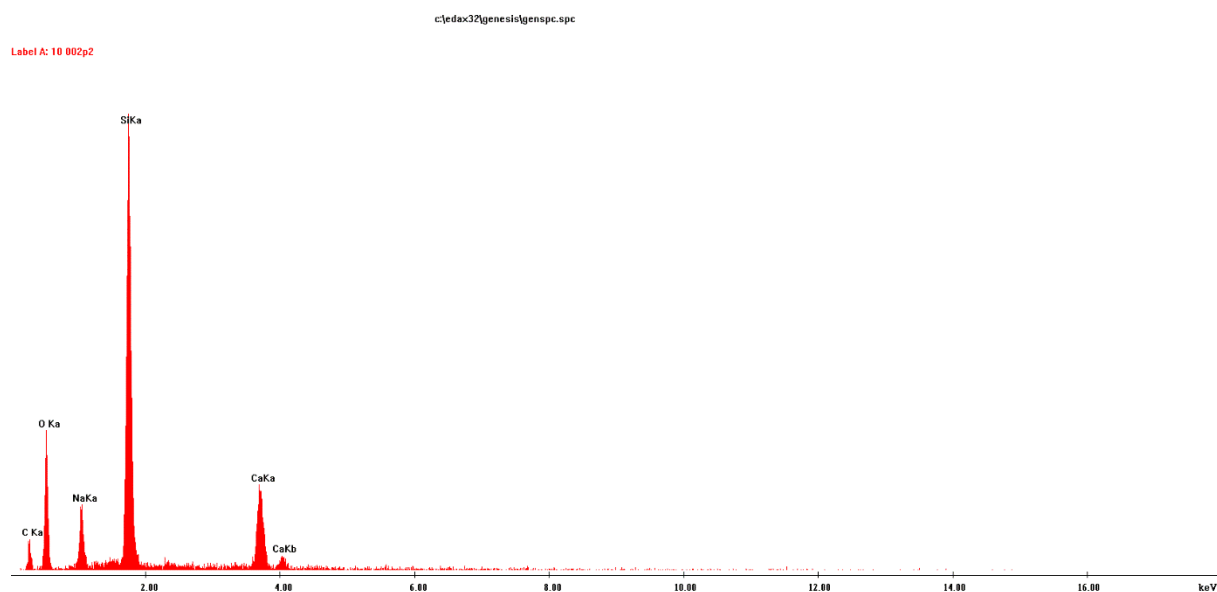
Rys. 149. Obraz BSE próbki nr 10, 350x



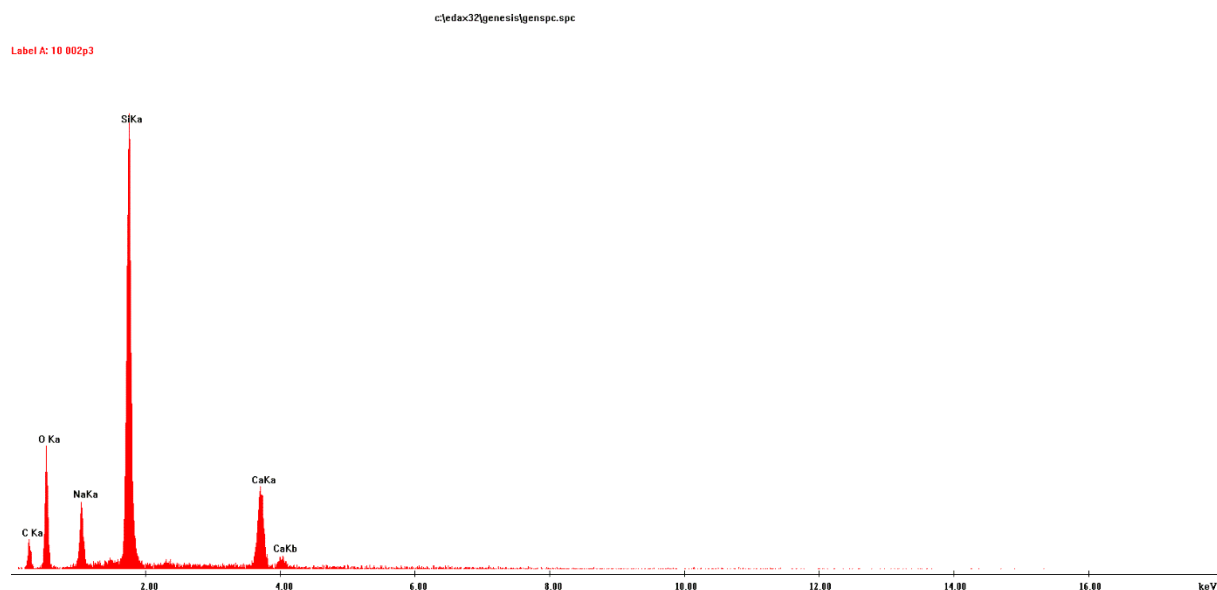
Rys. 150. Obraz BSE próbki nr 10, zaznaczone punkty analizy 1-3, 350x



Rys. 151. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 10, punktu 1



Rys. 152. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 10, punktu 2



Rys. 153. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 10, punktu 3

Tabela 95. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 10, punkt 1 (wt%, at%)

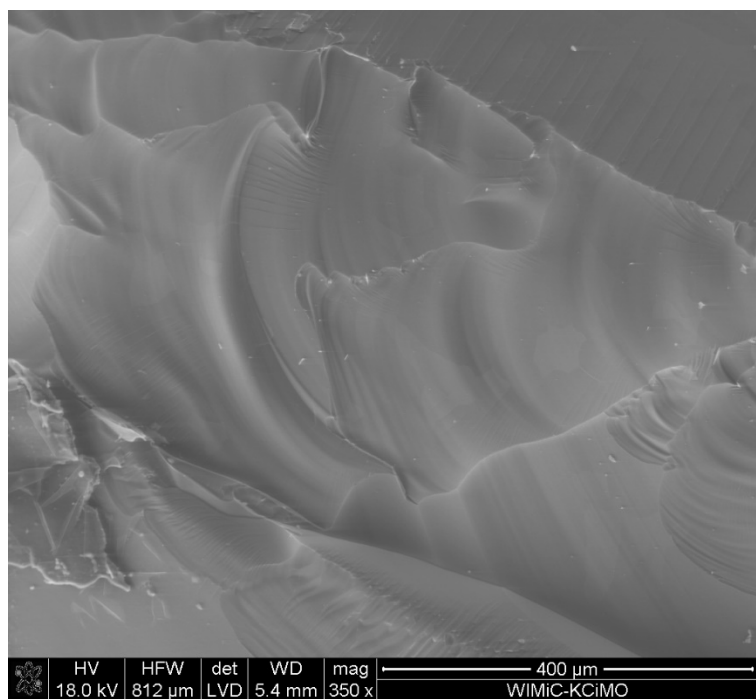
10-1	O	Na	Si	Ca
Wt %	36.04	7.52	40.66	15.77
At %	50.95	7.40	32.74	8.90

Tabela 96. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 10, punkt 2 (wt%, at%)

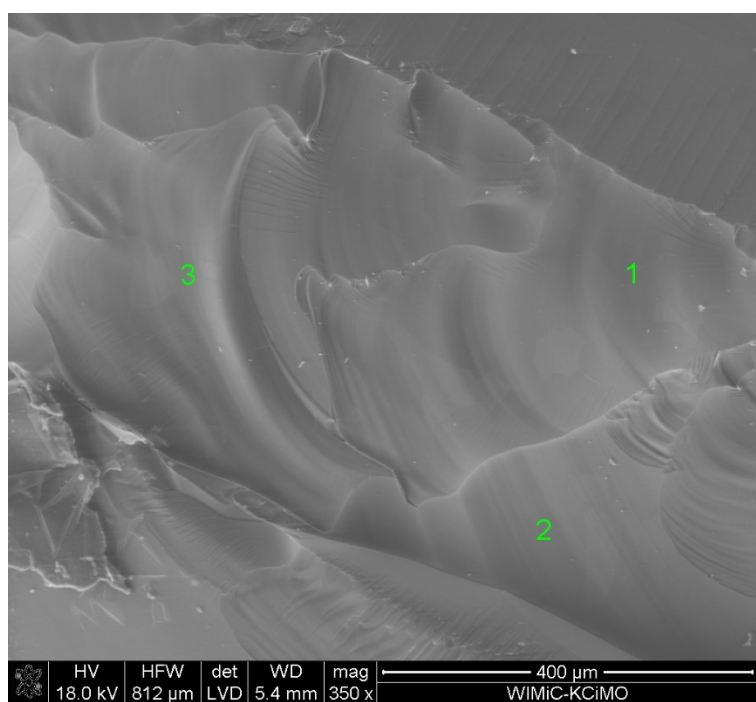
10-2	O	Na	Si	Ca
Wt %	36.38	7.67	41.51	14.43
At %	51.15	7.51	33.25	8.10

Tabela 97. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 10, punkt 3 (wt%, at%)

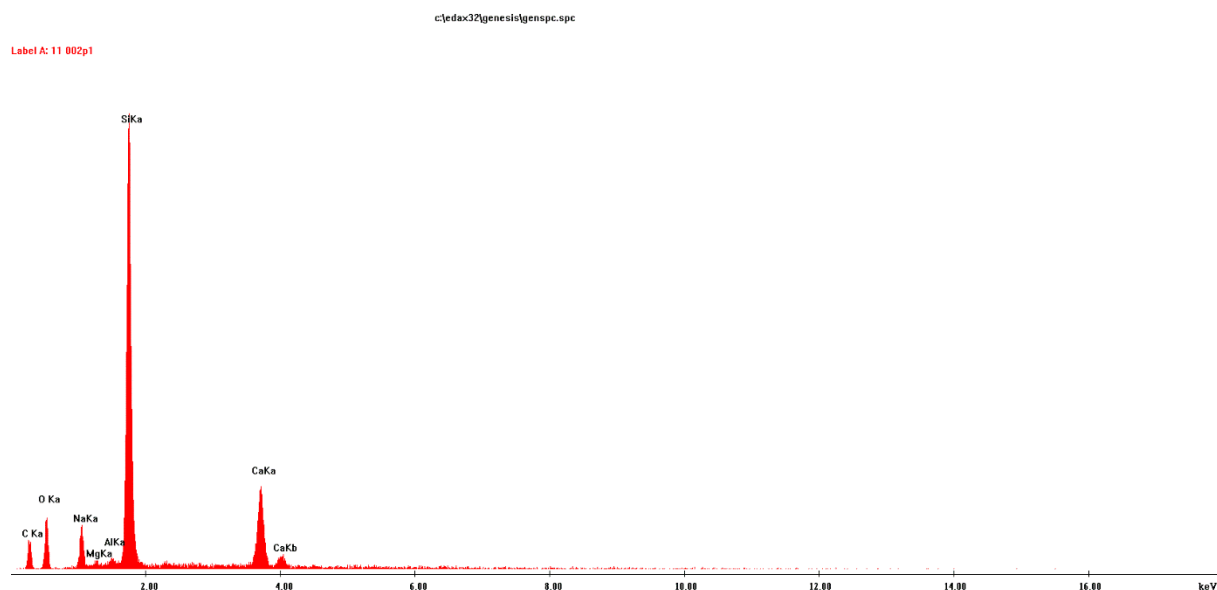
10-3	O	Na	Si	Ca
Wt %	34.46	7.75	42.61	15.18
At %	49.09	7.69	34.59	8.63



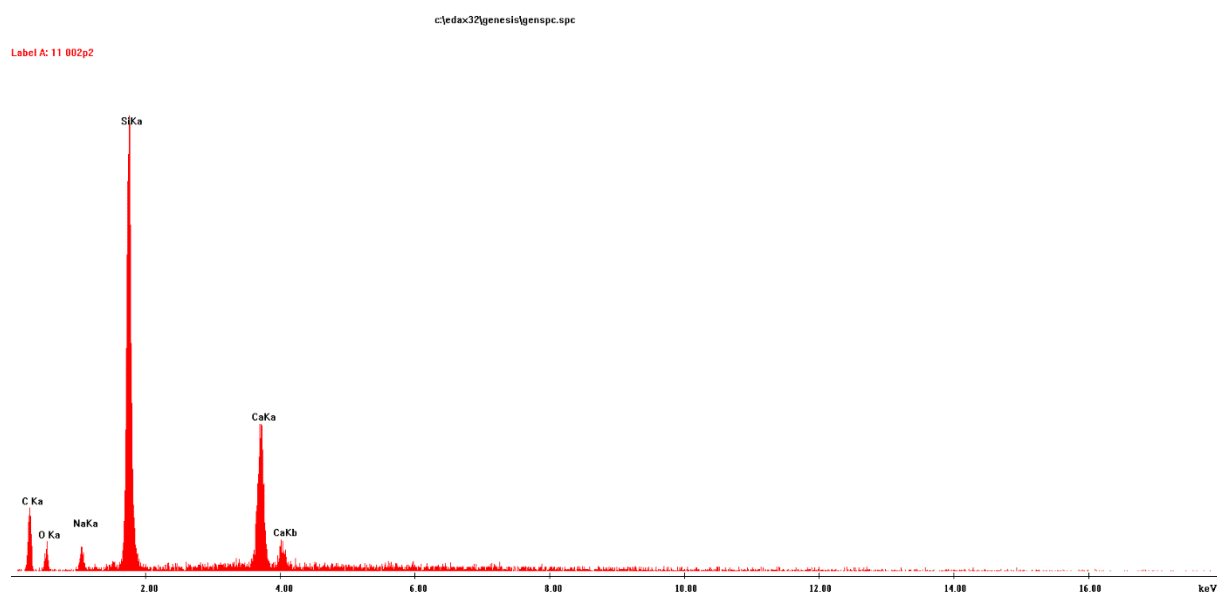
Rys. 154. Obraz BSE próbki nr 11, 350x



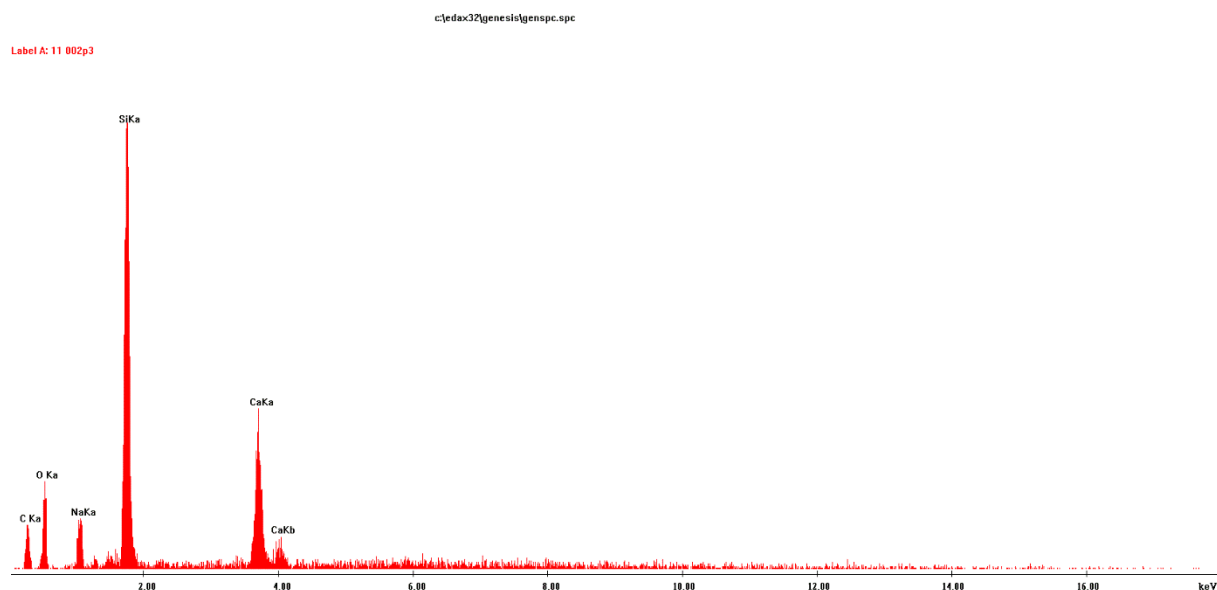
Rys. 155. Obraz BSE próbki nr 11, zaznaczone punkty analizy 1-3, 350x



Rys. 156. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 11, punktu 1



Rys. 157. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 11, punktu 2



Rys. 158. Widma fluorescencji rentgenowskiej próbki nr 11, punktu 3

Tabela 98. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 11, punkt 1 (wt%, at%)

11-1	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
Wt %	23.16	6.08	0.54	0.69	50.87	18.66
At %	35.87	6.55	0.55	0.63	44.87	11.53

Tabela 99. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 11, punkt 2 (wt%, at%)

Element	O	Na	Si	Ca
Wt %	12.54	3.44	50.93	33.08
At %	21.94	4.19	50.76	23.10

Tabela 100. Wyniki składu chemicznego w mikroobszarze próbka 11, punkt 3 (wt%, at%)

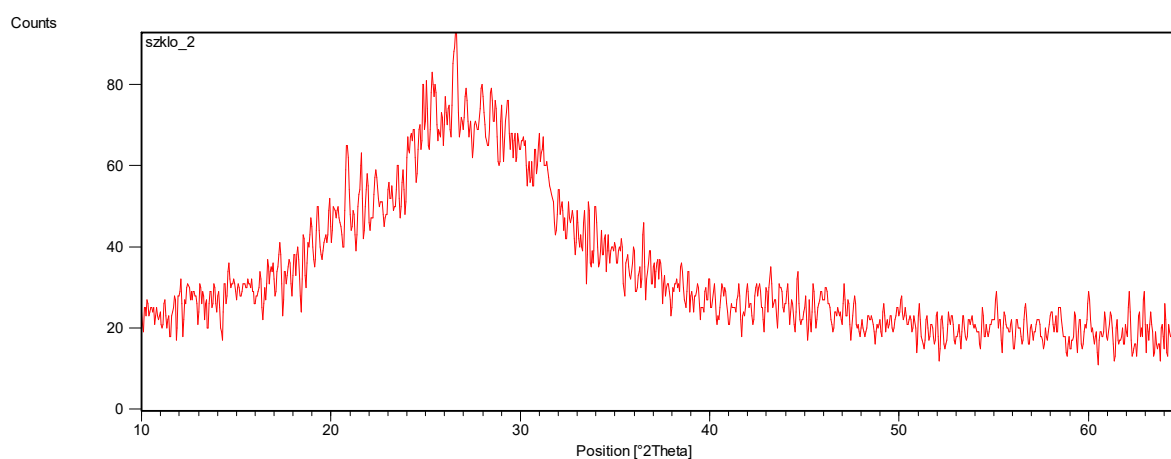
Element	O	Na	Si	Ca
Wt %	28.01	6.51	41.80	23.69
At %	42.56	6.88	36.18	14.37

5.3. SPEKTROSKOPIA RAMANOWSKA

Do badań użyto spektrometru ramanowskiego Witec Alpha 300M+ z laserami 488 nm oraz 633 nm. Nie udało się zarejestrować widm metodą spektroskopii ramanowskiej z powodu wzbudzenia się próbki i intensywnego sygnału luminescyjnego, który wynika z obecności atomów metali przejściowych w materiale. Są one odpowiedzialne za uzyskanie barwy w szkle.

5.4. ANALIZA DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ XRD

Pomiar XRD wykonano na analizatorze HZG-4 z lampą miedziową. Rentgenowska analiza fazowa potwierdziła amorficzny charakter próbek. Na dyfraktogramie brak jest refleksów pochodzących od fazy krystalicznej, natomiast widać podniesione tła w szerokim zakresie kątowym 2θ tj. $20-40^\circ$. Przykładowy kształt linii dyfrakcyjnej przedstawiono na rysunku 159.



Rys. 159. Dyfraktogram szkła nr 1.

6. PODSUMOWANIE BADAŃ SZKŁA

Badane próbki są szklami krzemianowymi na co wskazują wyniki analizy FT-IR i analizy w mikroobszarach EDS. Zróżnicowana zawartość grup OH⁻ w szkłe (pasma ok. 1600 cm⁻¹ i 3500 cm⁻¹ na widmie FT-IR) może wynikać z procesów korozyjnych.

Podstawowymi składnikami badanych szkieł jest SiO₂, Na₂O, CaO. Stwierdzono również obecność K₂O, który dodaje się w celu poprawy właściwości optycznych szkła, np. zwiększenia współczynnika załamania światła i poprawy zabarwienia szkła. W próbce nr 1. pojawił się ołów, który jest prawdopodobnie pozostałością taśmy ołowiowej łączącej fragmenty witrażu. W szklach stwierdzono również niewielkie ilości chromu i manganu, które wprowadza się jako związki barwiące masę szkła. Potwierdzono dodatkowo obecność glinu, który dodawany w niewielkich ilościach do szkła zmniejsza jego podatność na krystalizację i ułatwia topienie. Obserwowane niejednorodności w próbkach szklanych, tworzące charakterystyczne cienkie warstwy o grubości od kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów różnią się głównie zawartością jonów barwiących. W przypadku próbki nr 2 widać, że w warstwach pojawiają się drobne, równomiernie zdyspergowane krystality (jasne punkty). Są one jednak zbyt małe, aby określić ich skład chemiczny, gdyż EDS analizuje obszar o średnicy ok. 1 μm. Analiza liniowa wykazała, że te obszary są wzbogacone w mangan. W pozostałych próbkach nie stwierdzono takich krystalitów. W próbkach 6, 9, 10 analiza EDS nie potwierdziła w składzie szkła tlenków barwiących.

Analiza XRD potwierdziła amorficzny charakter próbek.

Aneks III

**Wyniki badań LA-ICP-MS 4 próbek szkieł z witraży klatki schodowej kamienicy
przy ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu**

InterLaBAr
Interdyscyplinarne Laboratorium Badań Archeometrycznych

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych

Uniwersytet Warszawski

Żwirki i Wigury 101; 02-089 Warszawa



**Analiza składu pierwiastkowego szkła witraży secesyjnych z ul. Poniańskiego 1 w Toruniu
metodą LA-ICP-MS**

Zleceniodawca : **UMK, WSzP**

Kierownik projektu : **mgr Adam Kaźmierczak**



Wyniki uzyskano w ramach oferty MOLAB/FIXLAB PL polskiej infrastruktury badawczej E-RIHS.pl podczas realizacji projektu „**Badania witraży secesyjnych z ul. Poniańskiego 1 w Toruniu**”

Pomiary przeprowadziła:

dr hab. Barbara Wagner

Opracowanie i interpretacja wyników, autorstwo raportu:

dr hab. Barbara Wagner

Warszawa, listopad 2021 r.

Prawa autorskie zastrzeżone
© Uniwersytet Warszawski i Autorzy

Opis projektu:

Celem badań było oznaczenie składu pierwiastkowego szkła witraży secesyjnych z ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu. Na czas pomiarów obiekty zostały dostarczone do Interdyscyplinarnego Laboratorium Badań Archeometrycznych (InterLaBAr) znajdującego się w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Badania przeprowadzone zostały metodą LA-ICP-MS.

Aparatura pomiarowa:

Badania zostały prowadzone z wykorzystaniem metody LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* = *spektrometria mas z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej*). Metoda charakteryzuje się wysoką czułością i niskimi granicami wykrywalności dla większości pierwiastków układu okresowego i dlatego jest szeroko wykorzystywana do oznaczeń pierwiastków głównych i śladowych w próbkach stałych.

Ablacja laserowa powoduje wyrwanie materiału bezpośrednio z powierzchni próbki i utworzenie aerozolu w gazie nośnym (Ar). Uzyskany aerozol wprowadzany jest do plazmy argonowej, w której następuje jonizacja atomów poszczególnych pierwiastków obecnych w materiale pobranym z próbki. Zasada działania spektrometru mas polega na wytworzeniu jonów, które następnie są rozdzielane pod względem stosunku masy do ładunku (m/z). Intensywność rejestrowanych sygnałów dla poszczególnych m/z odzwierciedla obecność danego izotopu w próbce i może być wykorzystana do przeliczania zawartości pierwiastków w badanych obiektach.

W badaniach zastosowany został spektrometr ICP-MS NeXION 300D firmy Perkin Elmer sprzężony z układem do ablacji laserowej LS-213 firmy CETAC (USA). Układ do ablacji laserowej LS-213 składa się ze stałego lasera Nd:YAG umożliwiającego uzyskanie wiązki promieniowania o długości fali 213nm. Maksymalna energia generowanej wiązki laserowej wynosi 5mJ, z możliwością regulowania częstotliwości pracy lasera w granicach od 1 do 20Hz. Układ umożliwia skupienie energii wiązki lasera na powierzchni analizowanej próbki na obszarze o średnicy od 10 do 300 μ m. Parametry opisujące warunki pracy lasera zostały przedstawione razem z parametrami opisującymi pracę układu ICP-MS w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry pracy układu pomiarowego.

Parametry pracy układu pomiarowego ICP-MS :	
Moc Plazmy	1350 W
Przepływ gazu nośnego / Ar	0,9 l/min
Liczba przemian widma	1
Liczba odczytów	695
Liczba powtórzeń	1
Czas odczytu intensywności sygnału dla jednego izotopu	5 ms
Warunki ablacji laserowej :	
Długość fali lasera	213 nm
Energia lasera	5 mJ
Średnica wiązki lasera	150 μ m
Częstotliwość pracy lasera	20 Hz
Sposób ablacji	ablacja punktowa

Analiza metodą LA-ICP-MS obejmowała następujące etapy pracy:

1. Umieszczenie obiektu wewnątrz na stoliku pomiarowym
2. Obserwacja obiektu przy pomocy kamery CCD i wybór odpowiedniego miejsca do analizy.
3. Zarejestrowanie sygnałów ślepej próby (przepływ samego gazu nośnego) oraz próbki uzyskanej w

wyniku ablacji laserowej dla następujących izotopów (^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{35}Cl , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{45}Sc , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{143}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{173}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{182}W , ^{197}Au , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U).

4. Przeniesienie uzyskanych danych do programu Microsoft Excel i dokonanie stosownych obliczeń.
5. Zaprezentowanie wyników ilościowych w postaci tabel.

Wiarygodność oznaczeń składu pierwiastkowego badanych próbek można oszacować na podstawie uzyskanych zawartości tlenków w szkle o zdefiniowanym składzie chemicznym (Corning CMG A,B,C,D)[1]. Porównanie uzyskanych wyników wartości średnich (z 3 miejsc pomiarowych dla każdej próbki) oraz względnych odchyłeń standardowych (RSD,%) z danymi literaturowymi niesie informacje o dokładności oznaczeń metodą LA-ICP-MS (Tabela 2).

Zawartości tlenków wybranych pierwiastków we fragmentach szkieł obliczane były na podstawie przeliczenia zarejestrowanego sygnału dla oznaczanych izotopów w próbce względem sygnału zarejestrowanego dla tego izotopu w certyfikowanym materiale odniesienia (wzorzec zewnętrzny) z zastosowaniem SiO_2 jako wzorca wewnętrznego i następnie normalizowane do 100%. Zawartości tlenków wybranych pierwiastków w szklanym materiale w procentach wagowych (%wag) wraz z odchyleniem standardowym (SD) oraz zdjęciem obiektu przedstawione zostały w Tabeli 2.

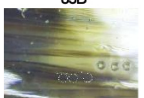
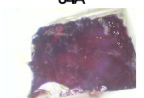
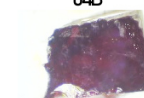
Tabela 2 Wyniki oznaczeń LA-ICP-MS i dane literaturowe (wartości odniesienia dla szkieł CORNING A-B-C-D)

Oznaczany pierwiastek	GW [%m/m]	Corning A			Corning B			Corning C			Corning D		
		min- max	wynik	SD	min- max	wynik	SD	min- max	wynik	SD	min- max	wynik	SD
Li_2O	0,00008	0,0107-0,0113	0,0083	0,0003	0,0029-0,0031	0,0014	0,0001	0,0079-0,0092	0,0067	0,0002	0,0069-0,0061	0,0043	0,0009
B_2O_3	0,00001	0,212-0,289	0,136	0,045	0,0096-0,0119	0,0130	0,0049	0,165-0,189	0,177	0,056	0,102-0,108	0,053	0,014
Na_2O	0,0015	13,3-13,8	15,5	0,1	15,9-16,6	17,8	0,1	0,837-0,972	0,981	0,011	1,28-1,32	1,31	0,01
MgO	0,00281	2,10-2,54	2,82	0,12	0,78-0,99	1,04	0,06	2,00-2,52	2,19	0,11	3,82-3,92	4,09	0,20
Al_2O_3	0,00093	0,800-1,11	0,960	0,009	3,96-4,69	4,23	0,02	0,727-0,778	0,652	0,006	4,36-5,35	5,42	0,06
SiO_2	1,293	67,5-69,0	65,1	0,1	61,8-63,7	60,5	0,4	28,3-31,6	29,3	0,2	55,9-57,3	54,4	0,5
K_2O	0,00829	2,43-3,50	2,87	0,04	0,806-1,32	0,958	0,019	2,41-3,22	2,72	0,02	11,08-14,30	11,29	0,16
CaO	0,33401	4,85-5,54	5,20	0,17	8,63-9,01	8,84	0,31	4,71-4,86	3,99	0,10	14,35-15,41	14,73	0,65
Ti	0,00006	0,433-0,479	0,6412	0,0240	0,0582-0,0605	0,0757	0,0034	0,421-0,453	0,505	0,020	0,208-0,221	0,244	0,013
V	0,00001	0,0038-0,0040	0,0032	0,0000(1)	0,0184-0,0193	0,0191	0,0004	0,0033-0,0039	0,0031	0,0001	0,0094-0,0100	0,0093	0,0006
Cr	0,00056	0,0019-0,0022	0,0011	0,0003	0,0060-0,0071	0,0043	0,0002	0,0013-0,0022	0,0013	0,0001	0,0020-0,0027	<GW	
MnO	0,00038	0,962-1,145	1,07	0,03	0,228-0,244	0,249	0,006	0,0095-0,0105	0,0009	0,0000(3)	0,527-0,604	0,544	0,008
Fe_2O_3	0,00521	0,966-0,992	1,05	0,07	0,303-0,316	0,345	0,034	0,260-0,279	0,260	0,024	0,450-0,476	0,483	0,053
CoO	0,00001	0,166-0,172	0,175	0,004	0,0426-0,0433	0,0460	0,0010	0,1633-0,171	0,1642	0,0030	0,0778-0,0187	0,0162	0,0005
NO	0,00277	0,0225-0,0311	0,0289	0,0039	0,0896-0,0950	0,172	0,041	0,0177-0,0230	0,0283	0,0044	0,0473-0,0487	0,0580	0,0324
CuO	0,00006	1,08-1,20	1,34	0,03	2,55-2,87	3,08	0,11	1,09-1,15	1,15	0,03	0,36-0,38	0,41	0,02
ZnO	0,00051	0,0472-0,0522	0,0516	0,0027	0,207-0,215	0,309	0,010	0,0415-0,0462	0,0820	0,0009	0,100-0,104	0,109	0,004
Rb_2O	0,00001	0,0089-0,0100	0,0095	0,0000(8)	0,00098-0,00102	0,0010	0,0000(4)	0,0080-0,0100	0,0078	0,0001	0,0049-0,0051	0,0038	0,0001
SrO	0,00001	0,104-0,113	0,1222	0,0004	0,0167-0,0188	0,0183	0,0003	0,303-0,335	0,278	0,002	0,0536-0,0588	0,0610	0,0003
SnO_2	0,00008	0,169-0,174	0,162	0,004	0,0238-0,0242	0,0215	0,0007	0,162-0,173	0,1648	0,0024	0,082-0,087	0,073	0,003
Sb_2O_3	0,00011	1,42-1,88	1,78	0,02	0,398-0,426	0,478	0,005	0,00007-0,00013	<GW		0,778-0,979	0,970	0,019
BaO	0,00001	0,269-0,470	0,5167	0,0087	0,0493-0,0789	0,0857	0,0008	9,26-13,4	12,8	0,4	0,27-0,30	0,32	0,01
PbO	0,00005	0,0573-0,0737	0,0744	0,0011	0,323-0,545	0,523	0,001	39,6-47,6	44,4	0,5	0,220-0,244	0,246	0,005
Bi_2O_3	0,000005	0,0009-0,0011	0,0008	0,0001	0,0039-0,0041	0,0044	0,0000(4)	0,0040-0,0071	0,0054	0,0001	0,0010-0,0010	0,0010	0,0001

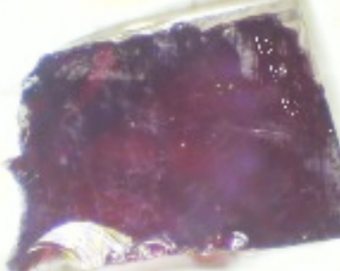
[1] B Wagner, A Nowak, E Buśka, K Hmetner, D Günther, *Critical assessment of the elemental composition of Corning archaeological reference glasses by LA-ICP-MS* Analytical and Bioanalytical Chemistry 402 (2012): 1667-1677

Tabela 3. Wyniki oznaczeń LA-ICP-MS i dokumentacja fotograficzna przekazanych próbek.

Oznaczany pierwiastek	G.W. [%m/m]	1A		1B		2A		2B	
									
		C[%m/m]	SD	C[%m/m]	SD	C[%m/m]	SD	C[%m/m]	SD
Li ₂ O	0,00008	0,00285	0,00181	0,00253	0,00151	0,00957	0,00577	0,00540	0,00303
B ₂ O ₃	0,00001	0,2874	0,0061	0,2661	0,0082	0,3941	0,0057	0,3591	0,0059
Na ₂ O	0,00150	3,968	0,186	13,20	0,12	13,42	0,05	12,44	0,08
MgO	0,00281	0,1702	0,0009	0,1863	0,0020	0,05320	0,00025	0,06178	0,00149
Al ₂ O ₃	0,00093	2,855	0,010	2,378	0,028	2,333	0,008	2,513	0,007
SiO ₂	1,293	73,32	0,16	66,72	0,09	68,42	0,05	69,71	0,17
P ₂ O ₅	0,03445	0,8638	0,0086	0,6998	0,0096	0,08405	0,00300	0,08576	0,00119
S	0,6842	<	0,6842	<	0,68422	<	0,6842	<	0,6842
Cl	0,1121	<	0,1121	<	0,11209	<	0,1121	<	0,1121
K ₂ O	0,00829	3,786	0,010	3,515	0,011	2,368	0,006	2,404	0,012
CaO	0,33401	11,78	0,03	9,715	0,215	9,536	0,068	10,33	0,080
Sc	0,00012	<	0,00012	<	0,00012	<	0,00012	<	0,00012
Ti	0,00006	0,1767	0,0010	0,1663	0,0018	0,08857	0,00238	0,12148	0,00079
V	0,00001	0,00066	0,00001	0,00076	0,00004	0,00069	0,00003	0,00054	0,00002
Cr	0,00056	0,02557	0,00036	0,2880	0,0267	0,00345	0,00022	0,02242	0,00052
MnO	0,00038	0,1486	0,0021	0,1539	0,0009	2,386	0,022	0,1076	0,0010
Fe ₂ O ₃	0,00521	0,3583	0,0004	0,2933	0,0188	0,1398	0,0026	0,1923	0,0070
CoO	0,00001	0,00145	0,00004	0,00171	0,00005	0,00036	0,00002	0,00204	0,00008
NiO	0,00277	<	0,00277	<	0,00277	<	0,00277	<	0,00277
CuO	0,00006	0,04597	0,00029	0,1316	0,0094	0,00713	0,00020	0,6619	0,0056
ZnO	0,00051	0,02634	0,00033	0,02483	0,00073	0,01179	0,00122	0,01729	0,00029
Ga	0,000001	0,00014	0,00003	0,00013	0,00001	0,00007	0,00002	0,00015	0,00001
As ₂ O ₅	0,00233	0,6542	0,0021	0,6292	0,0026	0,1423	0,0013	0,2176	0,0015
Rb ₂ O	0,00001	0,00860	0,00002	0,00716	0,00006	0,00923	0,00012	0,00921	0,00002
SrO	0,00001	0,00800	0,00006	0,00748	0,00007	0,00471	0,00006	0,00446	0,00008
Y	0,00002	0,00224	0,00011	0,00194	0,00002	0,00392	0,00003	0,00354	0,00009
Zr	0,000001	0,01409	0,00011	0,01382	0,00016	0,00895	0,00011	0,01054	0,00018
Nb	0,000001	0,00029	0,00001	0,00027	0,00001	0,00025	0,00001	0,00029	0,00000
Mo ₂ O ₃	0,00003	<	0,00003	0,00007	0,00003	0,00005	0,00001	<	0,00003
AgO	0,00004	0,00138	0,00006	0,00110	0,00003	0,00038	0,00005	0,00069	0,00004
CdO	0,00084	<	0,00084	<	0,00084	<	0,00084	<	0,00084
In	0,00018	<	0,00018	<	0,00018	<	0,00018	<	0,00018
SnO ₂	0,00008	0,00574	0,00021	0,00539	0,00012	0,00033	0,00004	0,00264	0,00004
Sb ₂ O ₅	0,00011	0,01901	0,00025	0,02030	0,00012	0,02197	0,00016	0,01589	0,00026
Cs ₂ O	0,00001	0,00010	0,00001	0,00011	0,00001	0,00024	0,00002	0,00026	0,00000
BaO	0,00001	0,1632	0,0016	0,1577	0,0004	0,02389	0,00049	0,01652	0,00003
La	0,000001	0,00053	0,00000	0,00047	0,00001	0,00070	0,00003	0,00067	0,00001
Ce	0,000001	0,00097	0,00002	0,00095	0,00001	0,00122	0,00000	0,00130	0,00001
Pr	0,000002	0,00009	0,00000	0,00009	0,00001	0,00012	0,00001	0,00012	0,00000
Nd	0,000001	0,00029	0,00001	0,00023	0,00003	0,00049	0,00007	0,00043	0,00002
Sm	0,00003	0,00005	0,00001	0,00004	0,00001	0,00009	0,00001	0,00010	0,00002
Eu	0,00001	0,00008	0,00001	0,00007	0,00000	0,00020	0,00001	0,00016	0,00000
Gd	0,00001	0,00008	0,00001	0,00008	0,00002	0,00019	0,00001	0,00014	0,00004
Tb	0,000001	0,00002	0,00000	0,00002	0,00000	0,00003	0,00001	0,00004	0,00000
Dy	0,00001	0,00011	0,00000	0,00010	0,00001	0,00019	0,00001	0,00017	0,00002
Ho	0,000001	0,00001	0,00000	0,00001	0,00000	0,00005	0,00000	0,00003	0,00000
Er	0,000003	0,00005	0,00001	0,00004	0,00001	0,00008	0,00002	0,00007	0,00000
Tm	0,000004	<	0,000004	<	0,000004	<	0,000004	0,00001	0,00000
Yb	0,00003	<	0,00003	<	0,00003	<	0,00003	0,00003	0,00000
Lu	0,000002	<	0,000002	<	0,000002	0,00001	0,00000	0,00001	0,00000
Hf	0,000001	0,00022	0,00003	0,00023	0,00001	0,00010	0,00001	0,00015	0,00000
W	0,00003	0,00006	0,00000	0,00005	0,00001	0,00156	0,00003	0,00005	0,00001
Au	0,00003	0,00018	0,00004	0,00006	0,00001	0,00004	0,00003	<	0,00003
PbO	0,00005	1,180	0,004	1,270	0,011	0,4475	0,0056	0,5865	0,0016
Bi ₂ O ₃	0,000005	0,00058	0,00005	0,00069	0,00001	0,00008	0,00001	0,00018	0,00003
Th	0,000003	0,00012	0,00000	0,00008	0,00000	0,00005	0,00000	0,00005	0,00001
U	0,000003	0,00019	0,00001	0,00013	0,00001	0,00009	0,00000	0,00009	0,00001

Oznaczany pierwiastek	G.W. [%m/m]	03A 		03B 		04A 		04B 	
		C[%m/m]	SD	C[%m/m]	SD	C[%m/m]	SD	C[%m/m]	SD
Li ₂ O	0,00008	0,00306	0,00170	0,00214	0,00094	0,00154	0,00027	0,00091	0,00039
B ₂ O ₃	0,00001	0,3297	0,0020	0,2913	0,0014	0,1621	0,0086	0,1078	0,0031
Na ₂ O	0,00150	13,68	0,08	14,78	0,14	12,33	0,20	11,84	0,02
MgO	0,00281	0,2167	0,0019	0,2673	0,0059	0,06792	0,00354	0,07133	0,00351
Al ₂ O ₃	0,00093	2,437	0,008	1,747	0,085	0,5153	0,0037	0,5474	0,0038
SiO ₂	1,293	66,34	0,03	67,25	0,07	75,83	0,38	76,84	0,02
P ₂ O ₅	0,03445	0,6775	0,0063	0,4252	0,0264	<	0,03445	<	0,03445
S	0,6842	<	0,6842	<	0,6842	<	0,68422	<	0,68422
Cl	0,1121	<	0,1121	<	0,1121	<	0,11209	<	0,11209
K ₂ O	0,00829	3,324	0,023	3,015	0,018	0,07050	0,00174	0,04253	0,00191
CaO	0,33401	10,98	0,03	10,67	0,04	6,405	0,138	6,402	0,081
Sc	0,00012	<	0,00012	<	0,00012	<	0,00012	<	0,00012
Ti	0,00006	0,1531	0,0016	0,1358	0,0011	0,04493	0,00088	0,04266	0,00080
V	0,00001	0,00065	0,00001	0,00047	0,00004	0,00047	0,00001	0,00032	0,00002
Cr	0,00056	0,03703	0,00001	0,03331	0,00031	<	0,00056	<	0,00056
MnO	0,00038	0,1512	0,0007	0,09721	0,00598	0,01117	0,00017	0,01070	0,00006
Fe ₂ O ₃	0,00521	0,3259	0,0030	0,2543	0,0098	1,053	0,166	1,091	0,010
CoO	0,00001	0,00119	0,00001	0,00065	0,00004	0,00011	0,00002	0,00008	0,00001
NiO	0,00277	<	0,00277	<	0,00277	<	0,00277	<	0,00277
CuO	0,00006	0,03790	0,00044	0,02689	0,00134	1,562	0,038	1,164	0,014
ZnO	0,00051	0,01862	0,00126	0,00926	0,00094	0,00574	0,00026	<	0,00051
Ga	0,000001	0,00016	0,00001	0,00007	0,00000	0,00012	0,00003	<	0,00000
As ₂ O ₅	0,00233	0,5688	0,0056	0,3899	0,0198	0,01282	0,00073	0,00438	0,00031
Rb ₂ O	0,00001	0,00847	0,00005	0,00544	0,00039	0,00020	0,00002	0,00008	0,00000
SrO	0,00001	0,00757	0,00013	0,00934	0,00018	0,01185	0,00011	0,01251	0,00009
Y	0,00002	0,00204	0,00003	0,00130	0,00010	0,00018	0,00001	0,00013	0,00001
Zr	0,000001	0,01287	0,00003	0,01150	0,00026	0,00632	0,00003	0,00614	0,00005
Nb	0,000001	0,00029	0,00000	0,00023	0,00001	0,00014	0,00001	0,00005	0,00001
Mo ₂ O ₃	0,00003	0,00004	0,00001	<	0,00003	0,00006	0,00003	<	0,00003
AgO	0,00004	0,00087	0,00003	0,00107	0,00010	<	0,00004	<	0,00004
CdO	0,00084	<	0,00084	<	0,00084	<	0,00084	<	0,00084
In	0,00018	<	0,00018	<	0,00018	<	0,00018	<	0,00018
SnO ₂	0,00008	0,00445	0,00015	0,00426	0,00022	0,9936	0,1265	1,499	0,007
Sb ₂ O ₅	0,00011	0,02599	0,00017	0,01691	0,00097	0,2951	0,0090	0,2076	0,0014
Cs ₂ O	0,00001	0,00013	0,00000	0,00006	0,00000	0,00002	0,00001	<	0,00001
BaO	0,00001	0,06742	0,00079	0,04470	0,00308	0,00223	0,00005	0,00146	0,00015
La	0,000001	0,00049	0,00000	0,00040	0,00001	0,00019	0,00001	0,00012	0,00000
Ce	0,000001	0,00093	0,00001	0,00073	0,00003	0,00031	0,00001	0,00023	0,00002
Pr	0,000002	0,00008	0,00000	0,00005	0,00000	0,00003	0,00001	0,00001	0,00000
Nd	0,000001	0,00034	0,00002	0,00015	0,00005	0,00011	0,00001	0,00004	0,00001
Sm	0,00003	0,00007	0,00000	<	0,00003	<	0,00003	<	0,00003
Eu	0,00001	0,00011	0,00000	0,00004	0,00000	<	0,00001	<	0,00001
Gd	0,00001	0,00015	0,00001	0,00005	0,00001	<	0,00001	<	0,00001
Tb	0,000001	0,00002	0,00000	0,00001	0,00000	<	0,000001	<	0,000001
Dy	0,00001	0,00013	0,00001	0,00004	0,00000	0,00001	0,00000	0,00001	0,00000
Ho	0,000001	0,00002	0,00000	0,00001	0,00000	0,00001	0,00000	<	0,00001
Er	0,000003	0,00003	0,00001	0,00003	0,00000	<	0,00000	<	0,000002
Tm	0,000004	0,000004	0,00000	0,000004	0,000002	<	0,000004	<	0,000004
Yb	0,00003	0,00003	0,00000	<	0,00003	<	0,00003	<	0,00003
Lu	0,000002	<	0,000002	<	0,000002	<	0,000002	<	0,000002
Hf	0,000001	0,00023	0,00001	0,00016	0,00001	0,00013	0,00000	0,00004	0,00000
W	0,00003	0,00008	0,00000	<	0,00003	<	0,00003	<	0,00003
Au	0,00003	0,00006	0,00001	<	0,00003	<	0,00003	<	0,00003
PbO	0,00005	0,4522	0,0027	0,3145	0,0153	0,3890	0,0339	0,00258	0,00008
Bi ₂ O ₃	0,000005	0,00020	0,00001	0,00008	0,00001	0,00038	0,00002	0,00012	0,00002
Th	0,000003	0,00009	0,00000	0,00006	0,00000	0,00003	0,00000	0,00001	0,00000
U	0,000003	0,00014	0,00000	0,00008	0,00000	0,00001	0,00000	<	0,000003

Oznaczany pierwiastek	G.W. [%m/m]	06			
					
		C[%m/m]	SD		
Li ₂ O	0,00008	0,00057	0,00008		
B ₂ O ₃	0,00001	0,00027	0,00011		
Na ₂ O	0,00150	16,36	0,17		
MgO	0,00281	0,02146	0,00111		
Al ₂ O ₃	0,00093	0,1822	0,0115		
SiO ₂	1,293	68,67	0,37		
P ₂ O ₅	0,03445	<	0,03445		
S	0,6842	<	0,6842		
Cl	0,1121	<	0,1121		
K ₂ O	0,00829	0,2575	0,0048		
CaO	0,33401	4,546	0,099		
Sc	0,00012	<	0,00012		
Ti	0,00006	0,01681	0,00015		
V	0,00001	0,00025	0,00001		
Cr	0,00056	0,4009	0,0363		
MnO	0,00038	0,01061	0,00020		
Fe ₂ O ₃	0,00521	0,04944	0,00639		
CoO	0,00001	0,00888	0,00019		
NiO	0,00277	<	0,00277		
CuO	0,00006	0,2184	0,0010		
ZnO	0,00051	0,02090	0,00069		
Ga	0,000001	0,00002	0,00000		
As ₂ O ₅	0,00233	0,4508	0,0050		
Rb ₂ O	0,00001	0,00013	0,00001		
SrO	0,00001	0,1171	0,0031		
Y	0,00002	0,00038	0,00000		
Zr	0,000001	0,00435	0,00003		
Nb	0,000001	0,00005	0,00001		
Mo ₂ O ₃	0,00003	<	0,00003		
AgO	0,00004	<	0,00004		
CdO	0,00084	<	0,00084		
In	0,00018	<	0,00018		
SnO ₂	0,00008	0,00995	0,00020		
Sb ₂ O ₅	0,00011	0,00873	0,00013		
Cs ₂ O	0,00001	<	0,00001		
BaO	0,00001	8,475	0,091		
La	0,000001	0,00004	0,00001		
Ce	0,000001	0,00008	0,00000		
Pr	0,000002	0,00000	0,00000		
Nd	0,000001	0,00001	0,00000		
Sm	0,00003	<	0,00003		
Eu	0,00001	0,00002	0,00000		
Gd	0,00001	0,00079	0,00001		
Tb	0,000001	<	0,000001		
Dy	0,00001	<	0,00001		
Ho	0,000001	<	0,000001		
Er	0,000003	<	0,000003		
Tm	0,000004	<	0,000004		
Yb	0,00003	<	0,00003		
Lu	0,000002	<	0,000002		
Hf	0,000001	0,00006	0,00001		
W	0,00003	<	0,00003		
Au	0,00003	<	0,00003		
PbO	0,00005	0,01448	0,00078		
Bi ₂ O ₃	0,000005	0,00001	0,00000		
Th	0,000003	0,00001	0,00000		
U	0,000003	<	0,000003		



Dla próbki szkła czerwonego sprawdzono zmienność sygnału wybranych pierwiastków względem tzw. wzorca wewnętrznego, za który przyjęto obecność tlenku krzemu (SiO₂).

Poniżej znajduje się przykładowy wykres pokazujący zmienność sygnału w czasie dla Cu:



Z tego powodu dla próbki nr 4 w tabeli uwzględnione zostały dwie serie wyników obliczonych osobno poprzez integrację sygnałów zarejestrowanych dla warstwy powierzchniowej (oznaczenie 4A) i dla obszarów podpowierzchniowych (wyniki oznaczone jako seria 4B). Pomimo wydłużenia pomiaru, wydaje się, że uzyskane dane nie odzwierciedlają szkła niebarwionego.

Przygotowanie próbek w formie szlifów pozwoliłoby na przeprowadzenie mapowania rozmieszczenia pierwiastków w przekrojach poprzecznych i uzyskanie korelacji dla wyników pochodzących z różnych obszarów próbki szkła o zróżnicowanej kolorystyce.

Dodatkową zaletą byłaby możliwość zminimalizowania wpływu korozji na wyniki końcowych oznaczeń.

Aneks IV

**Wyniki badań trzech fragmentów witraży z kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1
w Toruniu wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego skanera fluorescencji
rentgenowskiej (makro XRF) M6 Jet Stream**

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU



**INTERDYSCYPLINARNE CENTRUM
NOWOCZESNYCH TECHNOLOGII UMK**



**Wyniki badań trzech fragmentów witraży z kamienicy
przy ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu
wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego skanera
fluorescencji rentgenowskiej (makroXRF) M6 JetStream**

Pomiary przeprowadził:

Mgr Stefan Meyer – Instytut Fizyki UMK

Opracowanie wyników:

Dr Magdalena Iwanicka – IZK, UMK

Mgr Stefan Meyer – Instytut Fizyki UMK

Toruń 2019 r.

Prawa autorskie zastrzeżone

© Uniwersytet Mikołaja Kopernika i Autorzy

WYNIKI SKANOWANIA MAKRO-XRF

1. Dane instrumentu:

M6 JetStream produkcji Bruker-Nano GmbH, Berlin, Niemcy
katoda: rodowa (Rh) z optyką polikapilarną, 50kV/0.6 mA, bez filtru
detektor: SSD z oknem cyrkonowym, detekcja w powietrzu

Linie aparaturowe:

Rh: $K\alpha_1 = 20,216$ keV, $K\alpha_2 = 20,074$ keV, $K\beta_1 = 22,724$ keV

Linie comptonowskie od Rh: 18,78 keV and 21,015 keV

Ar: $K\alpha_1 = 2,958$ keV

Zr: $K\alpha_1 = 15,755$ keV and $K\alpha_2 = 15,691$ keV

Wzorce tła:

F1: 18,78 keV, $\Delta = 0,5$ keV (linia Comptona)

F4: 4,83 keV, $\Delta = 0,1$ keV (linia Ba – LB1)

2. Dane obiektu:

rodzaj obiektu: **witraż z kamienicy przy ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu**

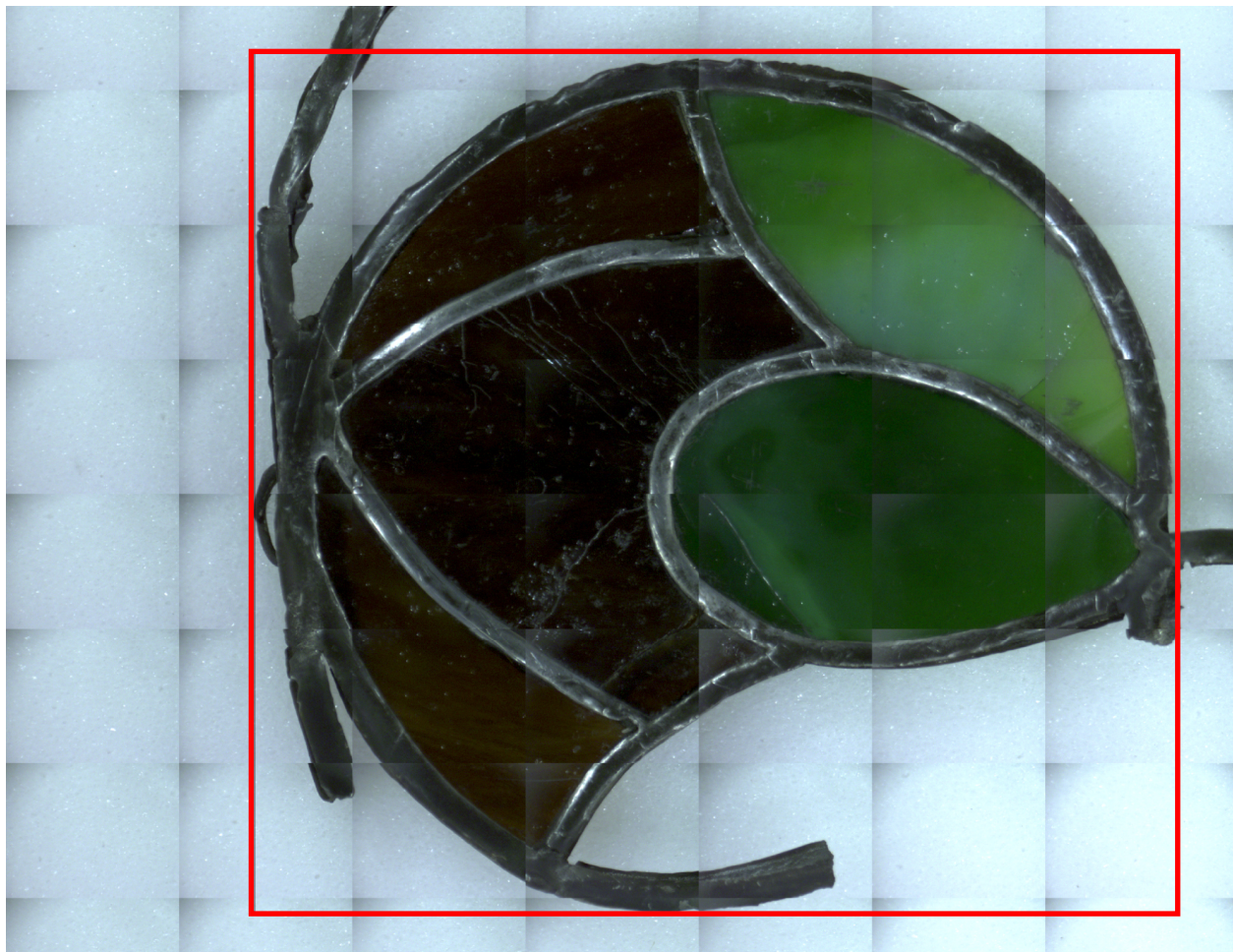
pochodzenie, czas powstania: **1903**

właściciel/ miejsce przechowywania: **własność prywatna**

Fragment z pąkiem kwiatowym od strony wewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

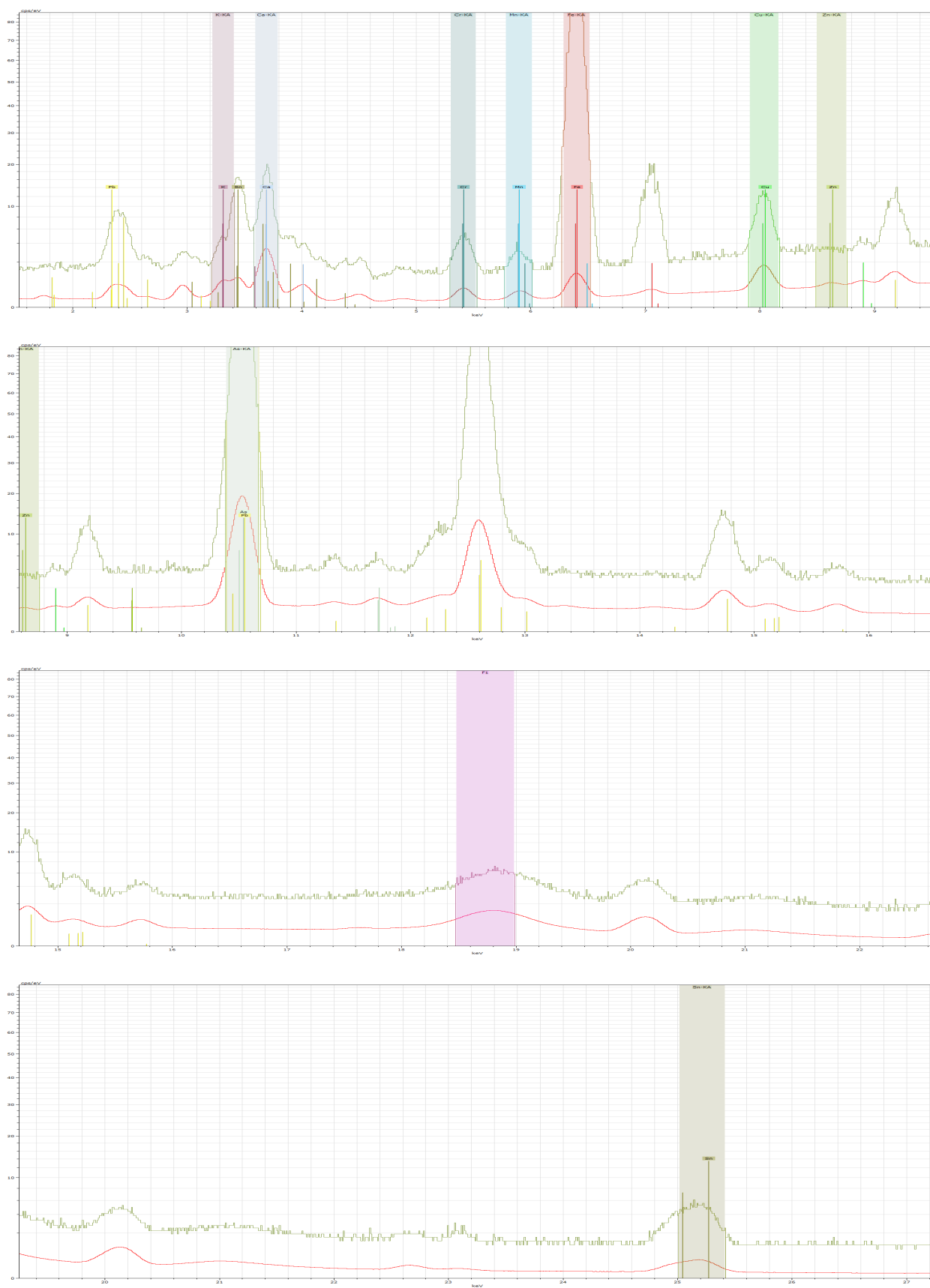


Parametry pomiaru:

Map information		
Mapping parameter		
Width:	508	pixel
	127	mm
Height:	476	pixel
	119	mm
Pixel Size:	250	µm
Total number of pixel:	241808	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	40	ms/pixel
Measure time:	2:41	h
Overall time:	3:01	h
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	599	µA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]	
	Lead	82	61744518	18,45	10,23	
	Zinc	30	305934	0,04	0,08	
	Iron	26	1841198	0,40	0,83	
	Copper	29	2782171	0,42	0,76	
	Calcium	20	4315502	3,76	10,79	
	Tin	50	1174097	74,55	72,19	
	Chromium	24	529652	0,18	0,40	
	Manganese	25	274789	0,08	0,16	
	Arsenic	33	7114223	1,18	1,81	
	Potassium	19	718443	0,94	2,75	
	Rhodium	45	2230885	0,00	0,00	
	Argon	18	507233	0,00	0,00	
	Zirconium	40	985236	0,00	0,00	
			Total	100,00	100,00	

Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:



Fragment z pąkiem kwiatowym od strony zewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

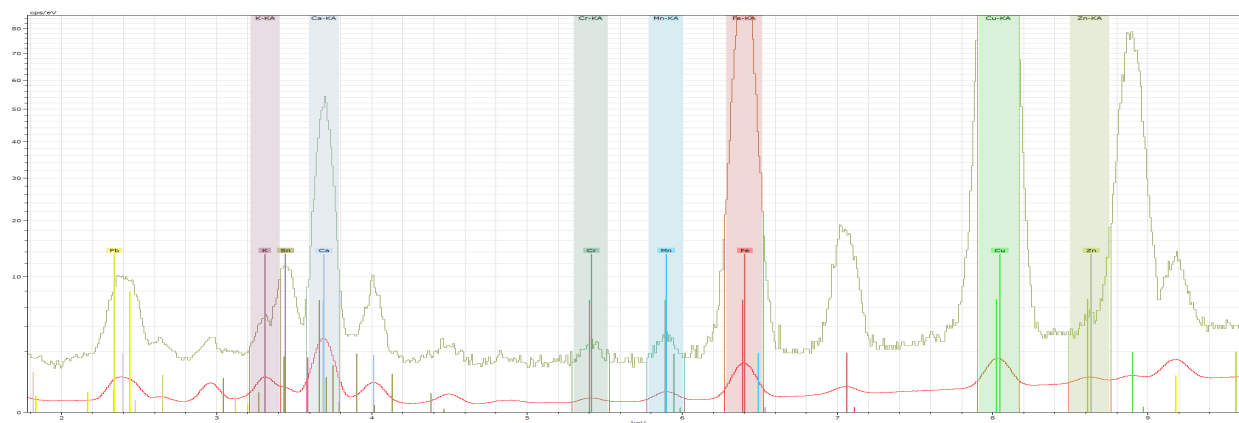


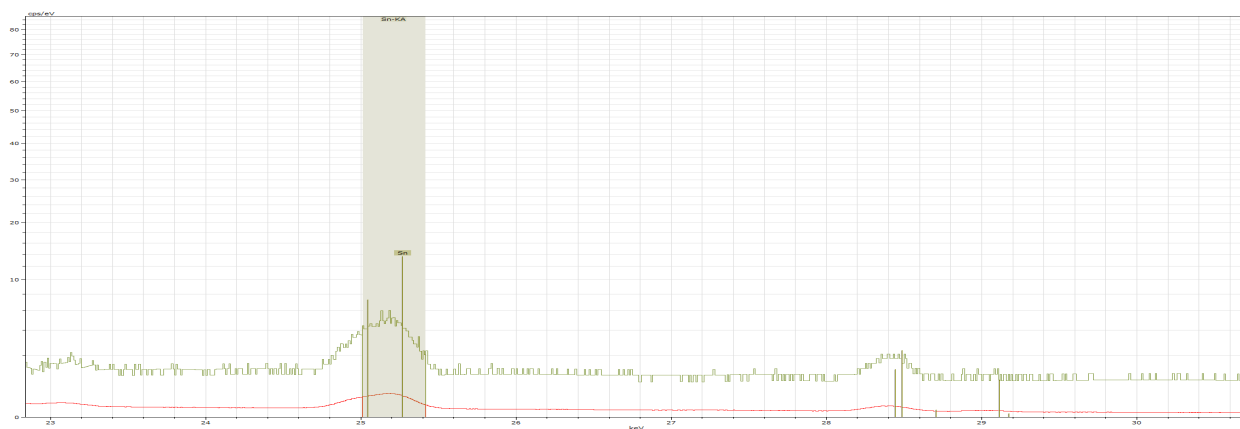
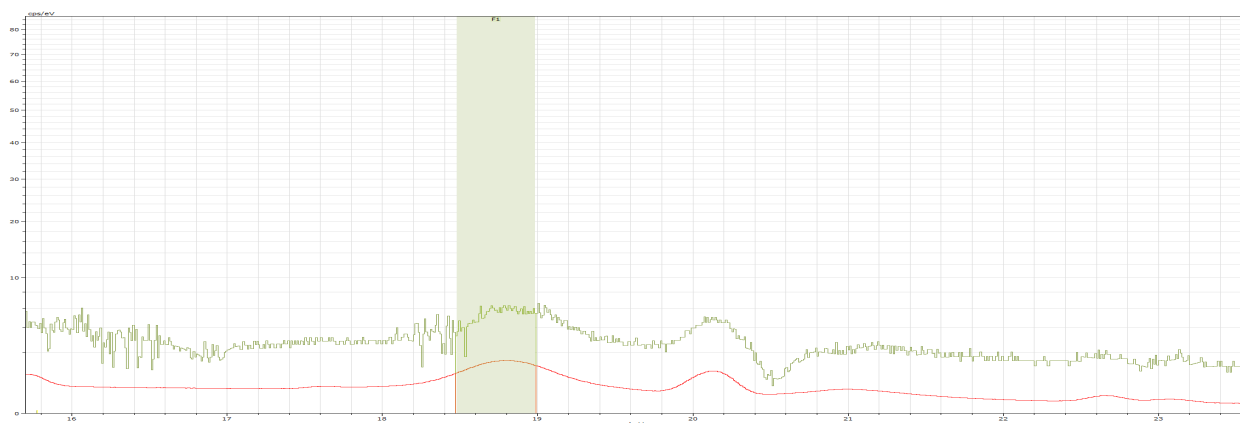
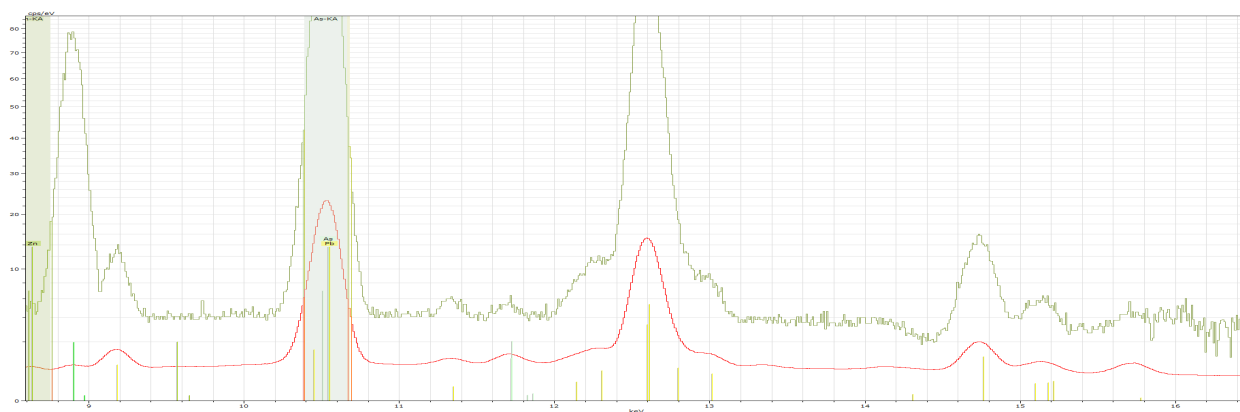
Parametry pomiaru:

Map information	
Mapping parameter	
Width:	512 pixel
	128 mm
Height:	480 pixel
	120 mm
Pixel Size:	250 μ m
Total number of pixel:	245760 pixel
Acquisition parameter	
Frame count:	1
Pixel time:	40 ms/pixel
Measure time:	2:43 h
Overall time:	3:04 h
Tube parameter	
High voltage:	50 kV
Anode current:	599 μ A
Filter:	Empty
Optic:	Lens
Chamber at:	Air 1055 mbar
Anode:	Rh
Detector parameter	
Selected detectors:	1

	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
	Lead	82	76091954	24,42	13,82
	Zinc	30	357866	0,05	0,09
	Iron	26	2167920	0,47	1,00
	Copper	29	2475357	0,38	0,70
	Calcium	20	4100638	3,87	11,34
	Tin	50	1026381	68,32	67,52
	Chromium	24	96107	0,03	0,07
	Manganese	25	258817	0,07	0,15
	Arsenic	33	7506459	1,28	2,00
	Potassium	19	774237	1,10	3,30
	Rhodium	45	2284611	0,00	0,00
	Argon	18	499569	0,00	0,00
	Zirconium	40	1023391	0,00	0,00
	Total			100,00	100,00

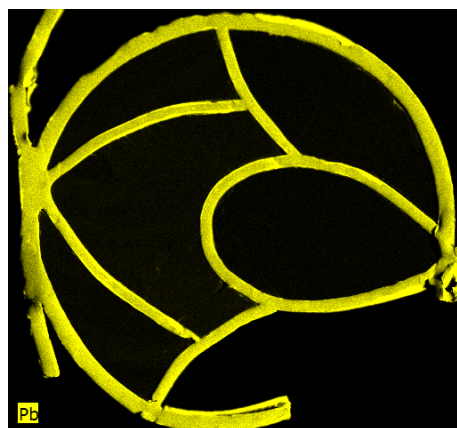
Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:





Na następnych stronach: obrazy ilustrujące dystrybucję poszczególnych pierwiastków.

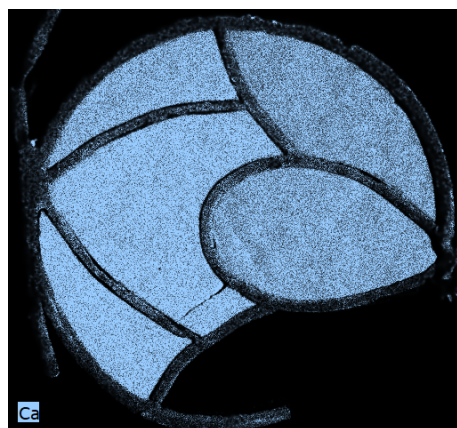
Pb-LA. Mapa rozkładu ołowiu – od strony wewnętrznej



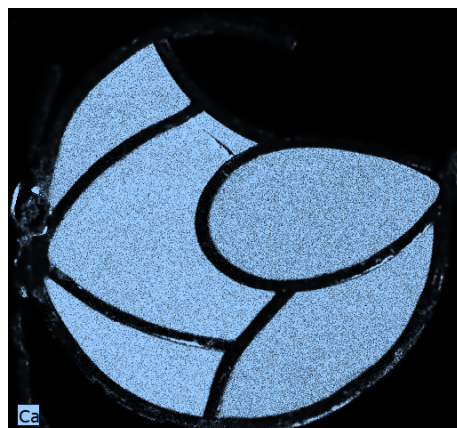
Pb-LA. Mapa rozkładu ołowiu – od strony zewnętrznej



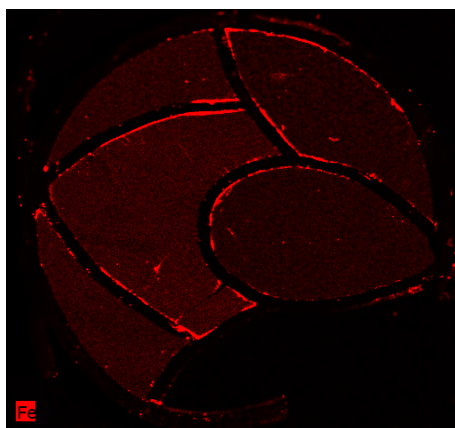
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony wewnętrznej



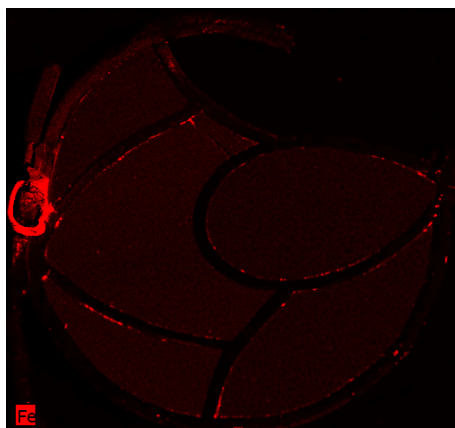
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony zewnętrznej



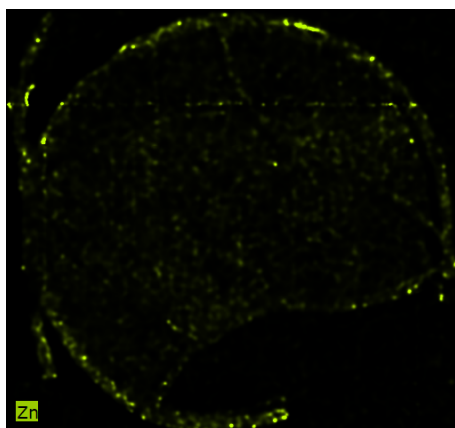
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony wewnętrznej



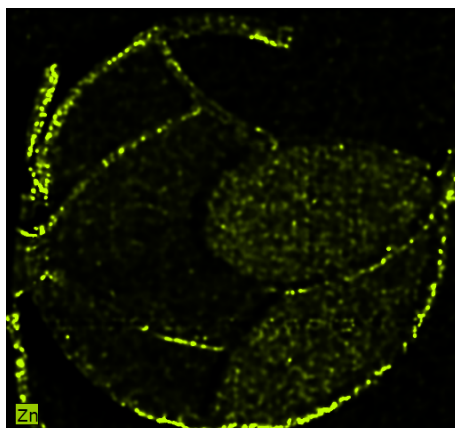
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony zewnętrznej



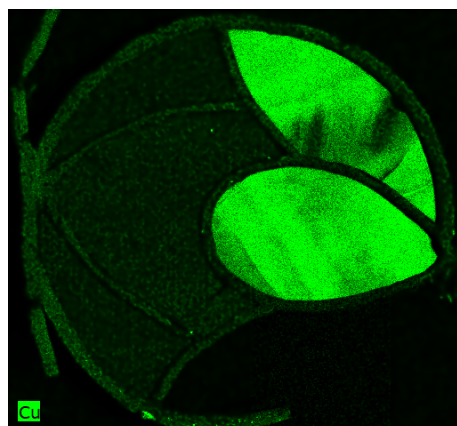
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony wewnętrznej



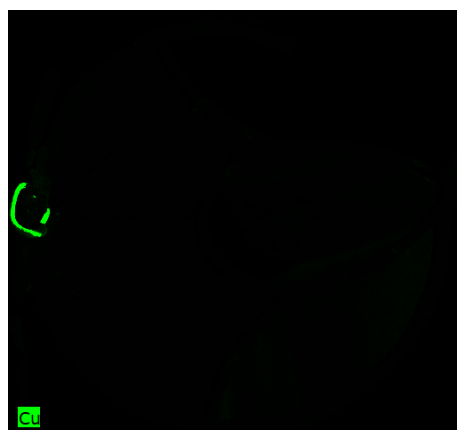
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony zewnętrznej



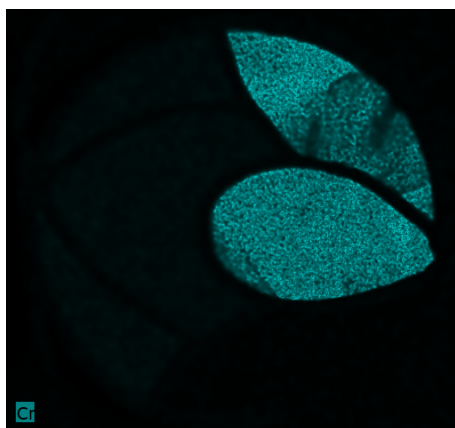
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony wewnętrznej



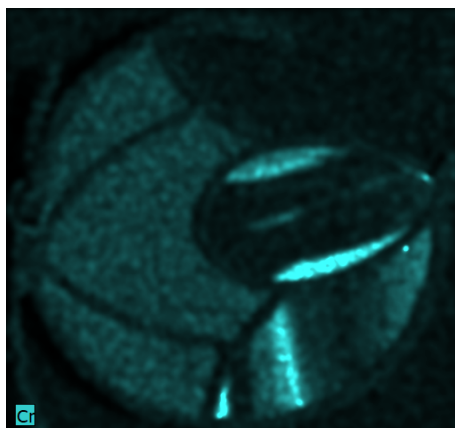
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony zewnętrznej



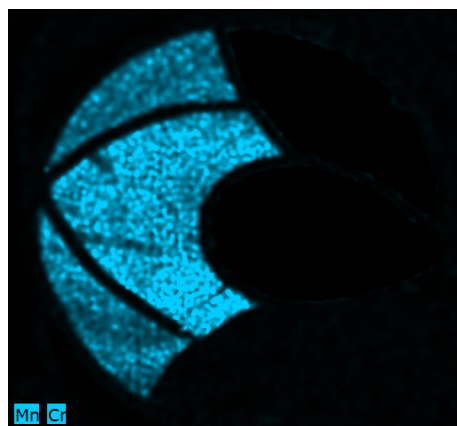
Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony wewnętrznej



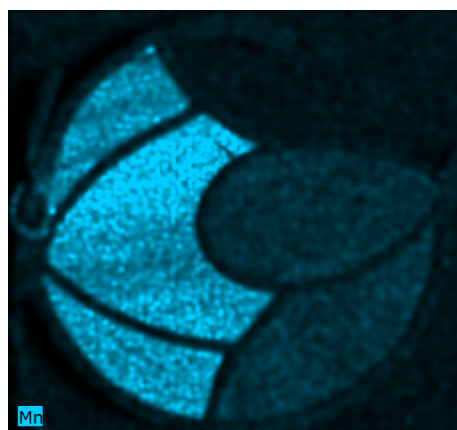
Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony zewnętrznej



Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony wewnętrznej. Od linii manganu odjęto linie chromu



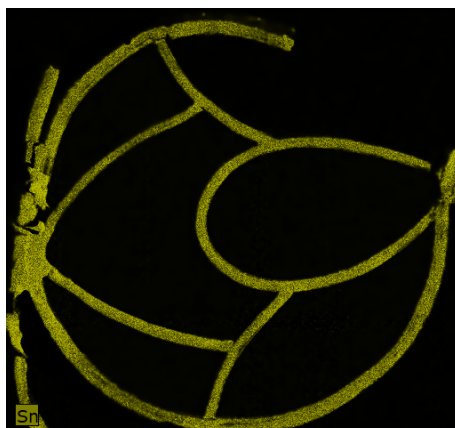
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony zewnętrznej



Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony wewnętrznej



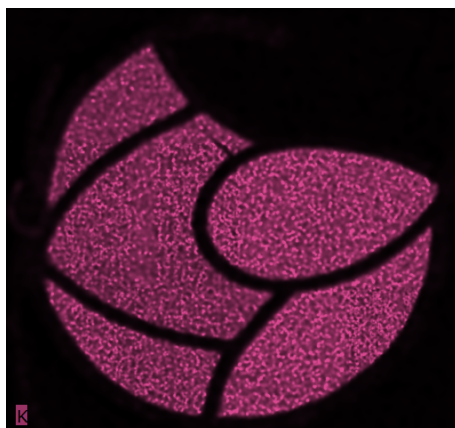
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony zewnętrznej



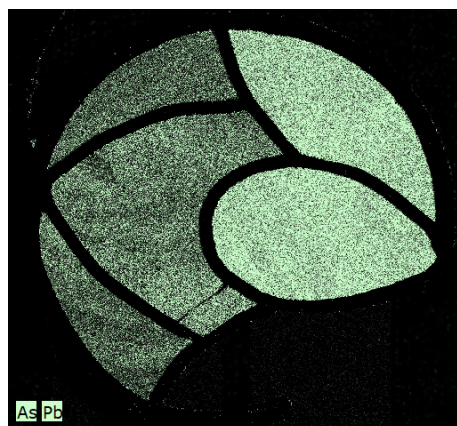
K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony wewnętrznej



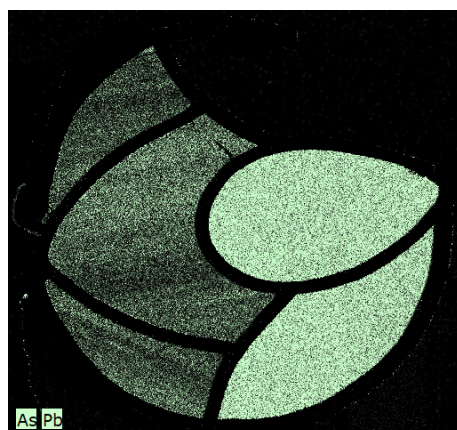
K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony zewnętrznej



As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony wewnętrznej. Od linii arsenu odjęto linie ołowiu.



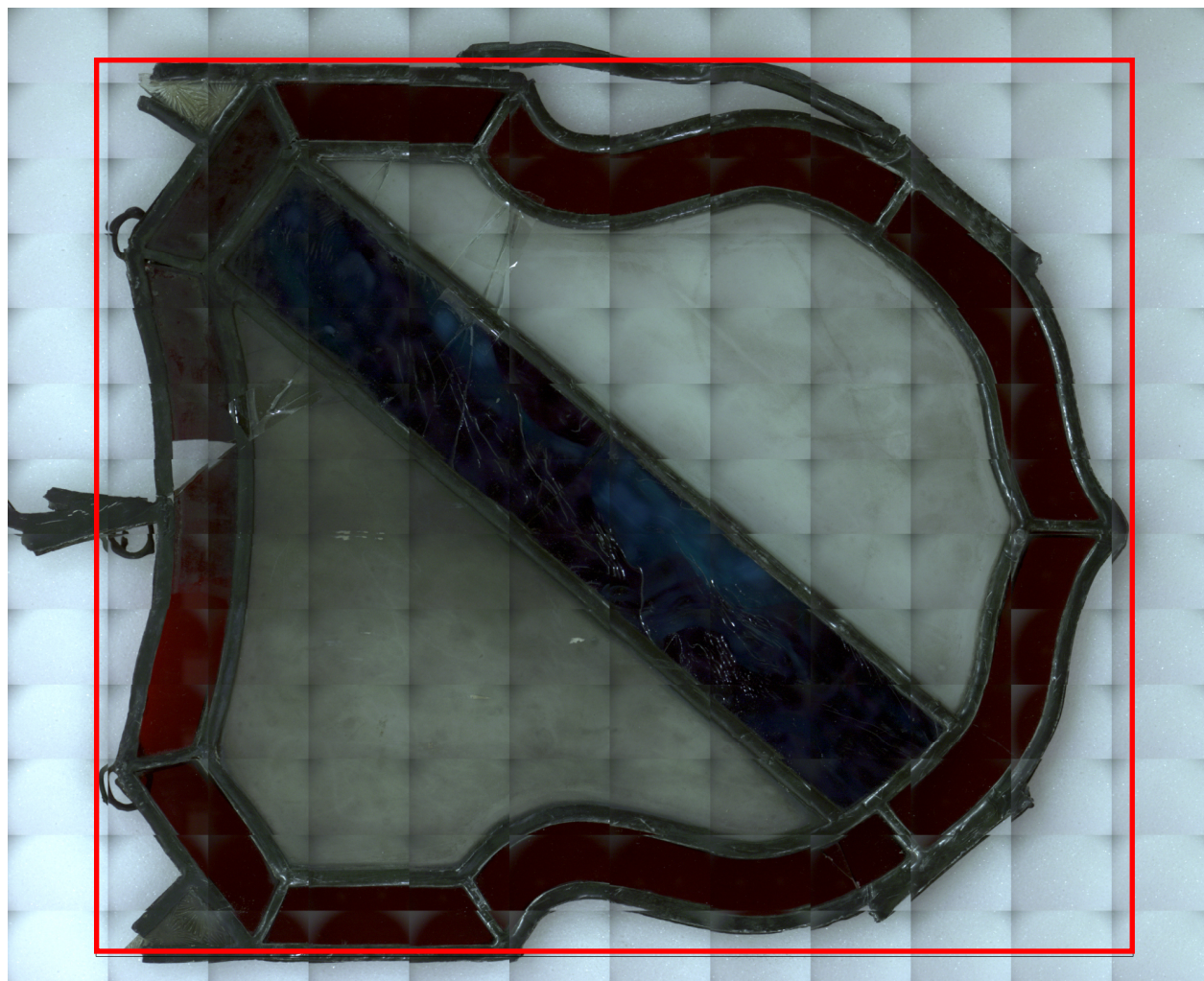
As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony zewnętrznej. Od linii arsenu odjęto linie ołowiu.



Fragment z herbem od strony wewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

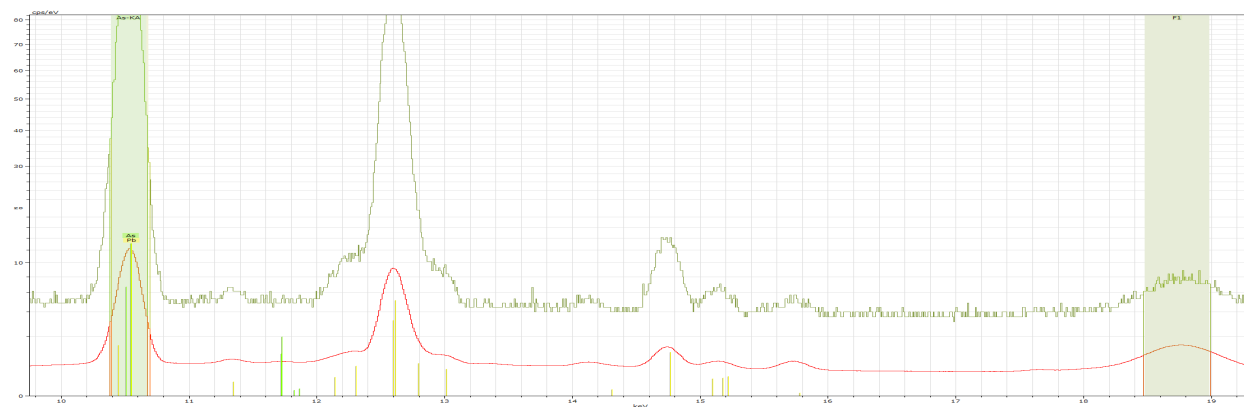
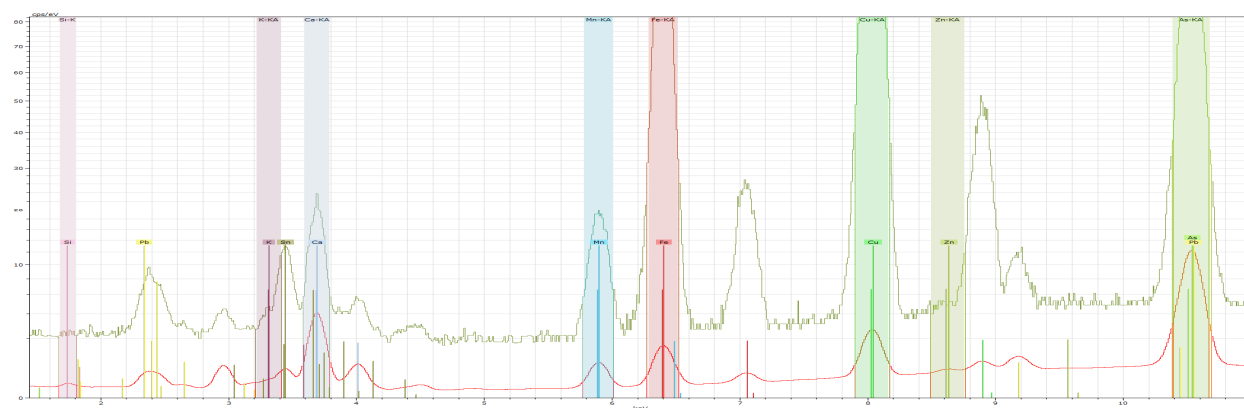


Parametry pomiaru:

Map information		
Mapping parameter		
Width:	1100	pixel
	275	mm
Height:	952	pixel
	238	mm
Pixel Size:	250	µm
Total number of pixel:	1047200	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	25	ms/pixel
Measure time:	7:16	h
Overall time:	1201:23	h
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	599	µA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]	
	Lead	82	120346148	17,34	8,79	
	Zinc	30	477284	0,03	0,05	
	Iron	26	6883980	0,71	1,33	
	Copper	29	12447751	0,90	1,48	
	Calcium	20	15514167	6,30	16,50	
	Tin	50	2455832	72,23	63,89	
	Manganese	25	3052547	0,40	0,75	
	Potassium	19	111417	0,07	0,18	
	Arsenic	33	3154957	0,25	0,35	
	Silicon	14	143367	1,78	6,67	
	Rhodium	45	6214726	0,00	0,00	
	Argon	18	1864411	0,00	0,00	
	Zirconium	40	2024367	0,00	0,00	
			Total	100,00	100,00	

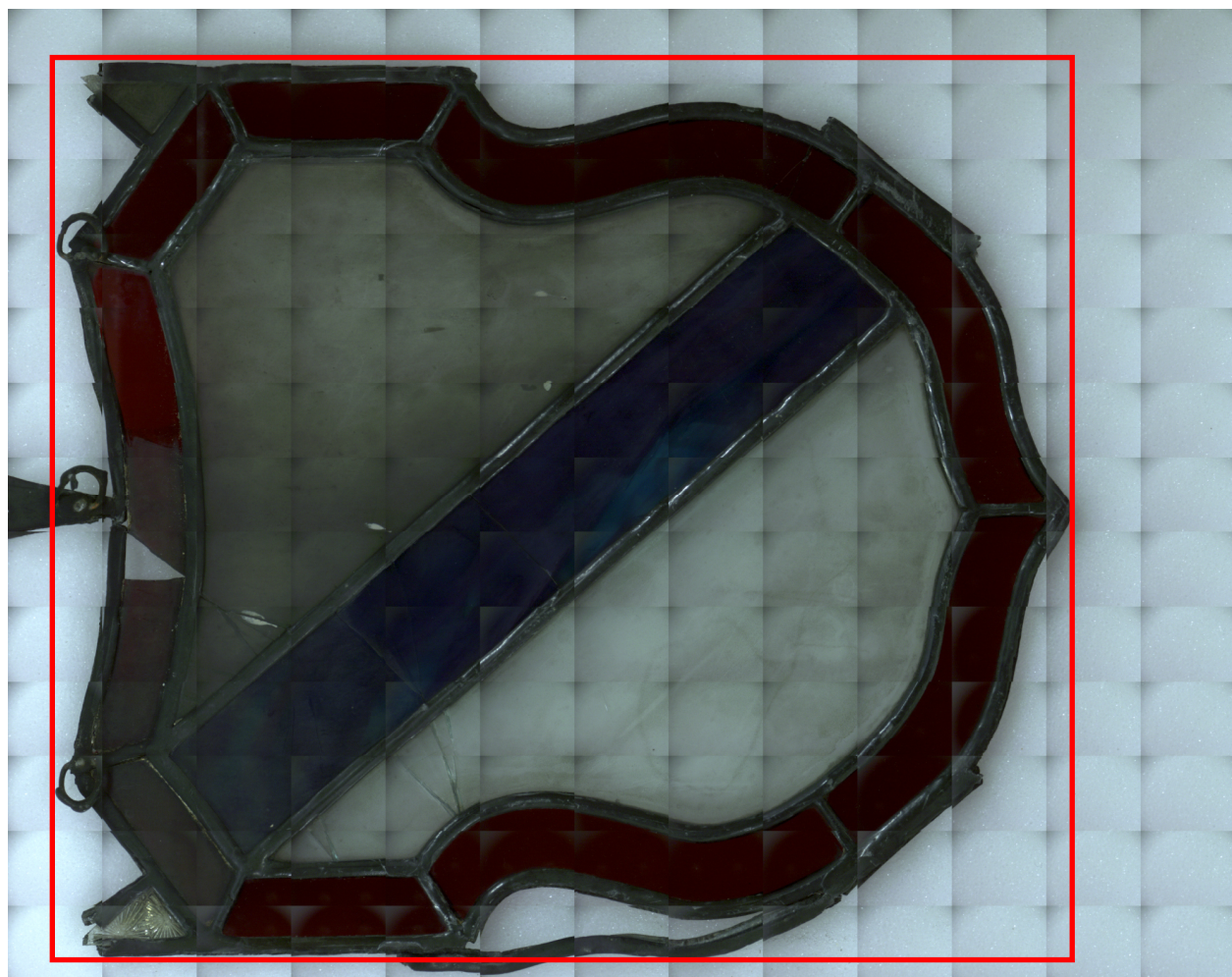
Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:



Fragment z herbem od strony zewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

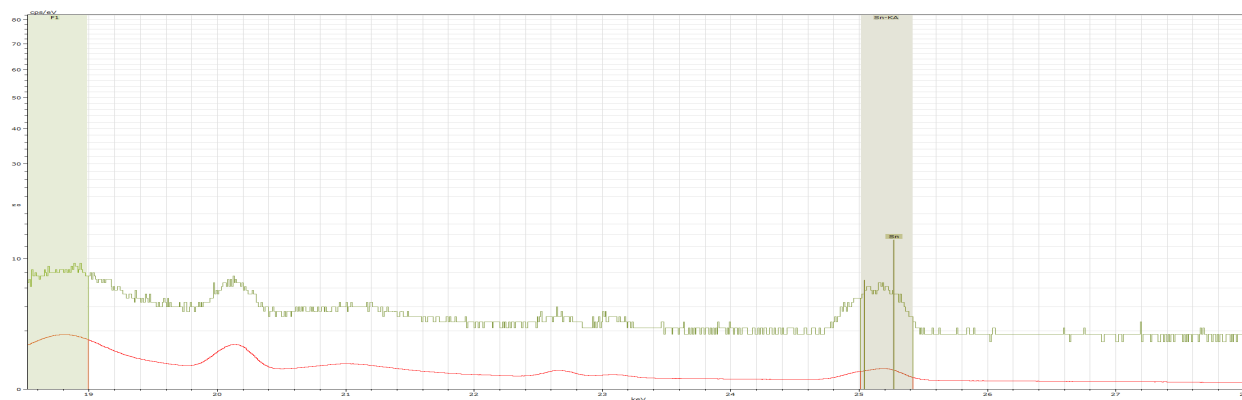
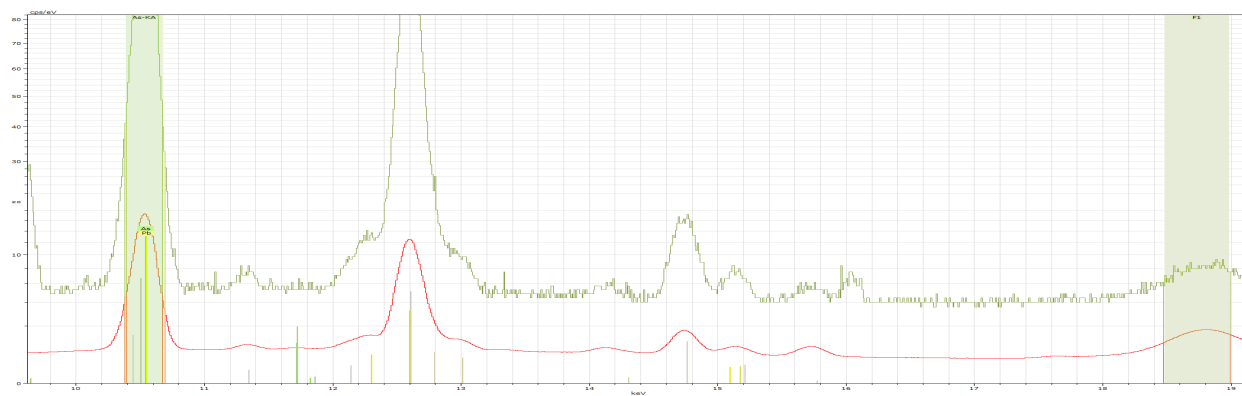
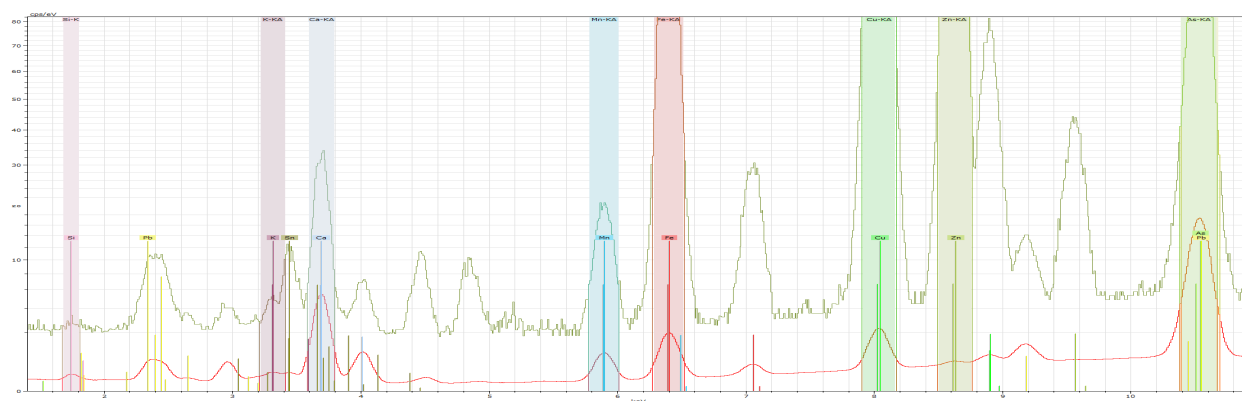


Parametry pomiaru:

Map information		
Mapping parameter		
Width:	1088	pixel
	272	mm
Height:	964	pixel
	241	mm
Pixel Size:	250	µm
Total number of pixel:	1048832	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	25	ms/pixel
Measure time:	7:17	h
Overall time:	8:21	h
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	599	µA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

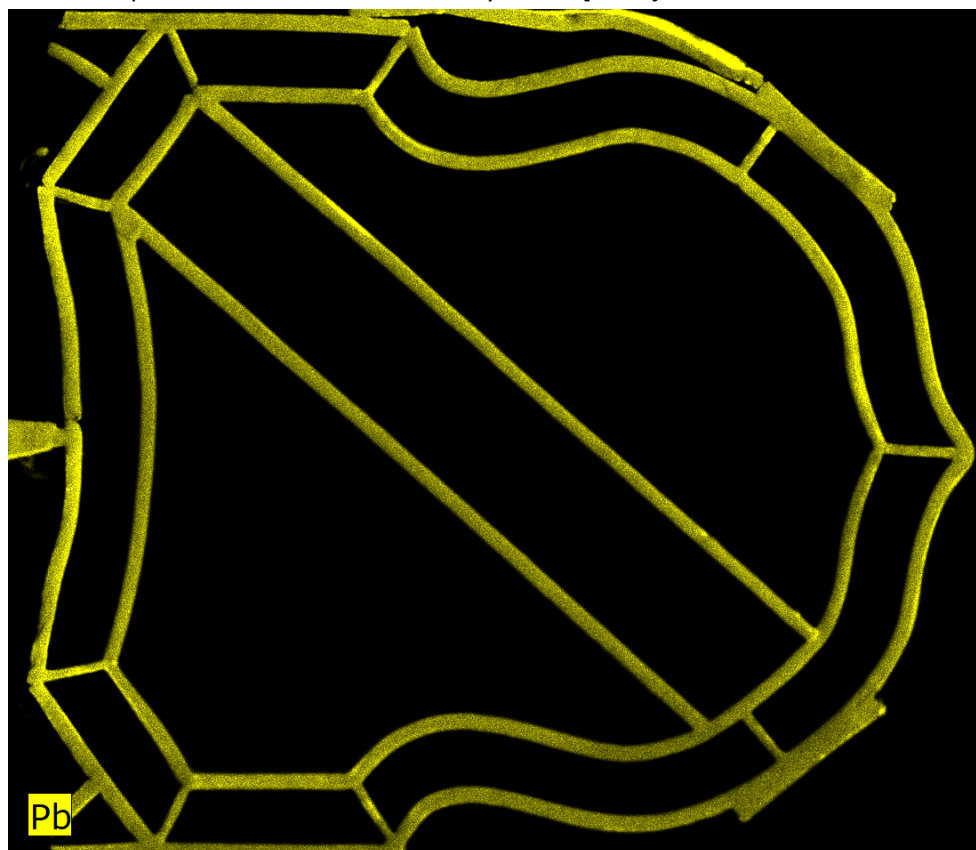
	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
	Lead	82	169838668	23,80	11,40
	Zinc	30	507098	0,03	0,05
	Iron	26	8858302	0,83	1,48
	Copper	29	10491292	0,69	1,08
	Calcium	20	21698628	8,79	21,77
	Tin	50	2228335	61,86	51,70
	Manganese	25	3691613	0,44	0,79
	Potassium	19	298908	0,18	0,46
	Arsenic	33	3969640	0,29	0,39
	Silicon	14	267575	3,08	10,89
	Rhodium	45	7435088	0,00	0,00
	Argon	18	1523094	0,00	0,00
	Zirconium	40	2654196	0,00	0,00
	Total			100,00	100,00

Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:

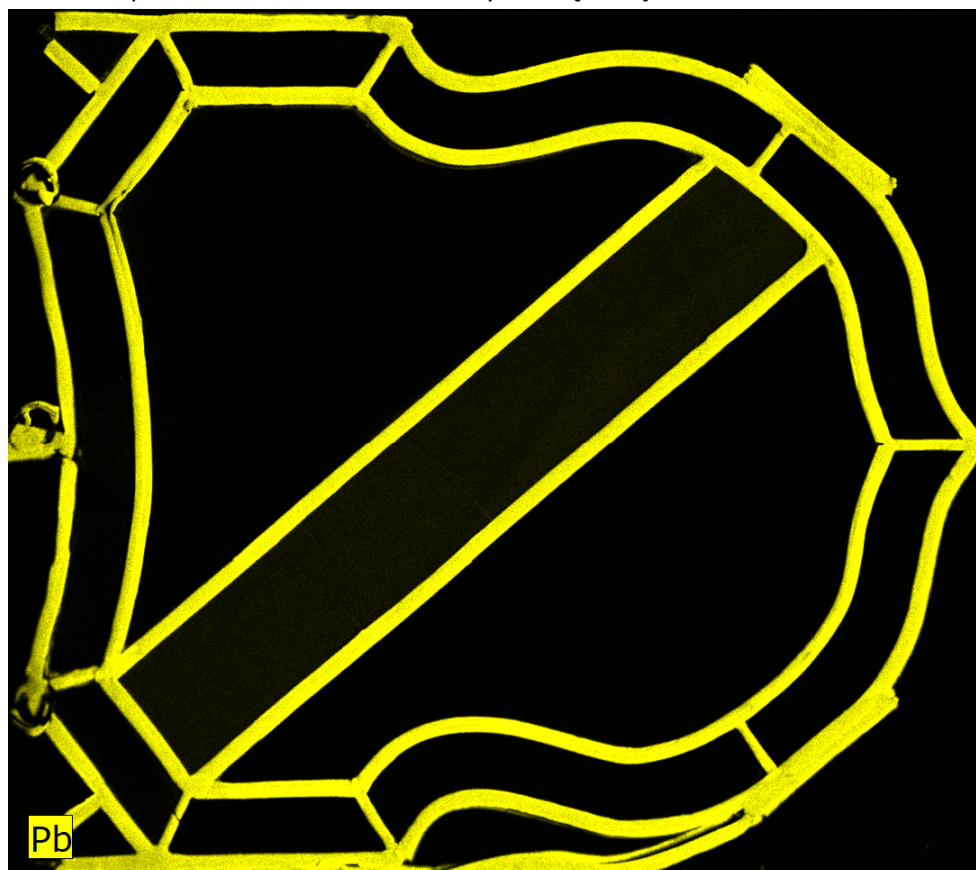


Na następnych stronach: obrazy ilustrujące dystrybucję poszczególnych pierwiastków.

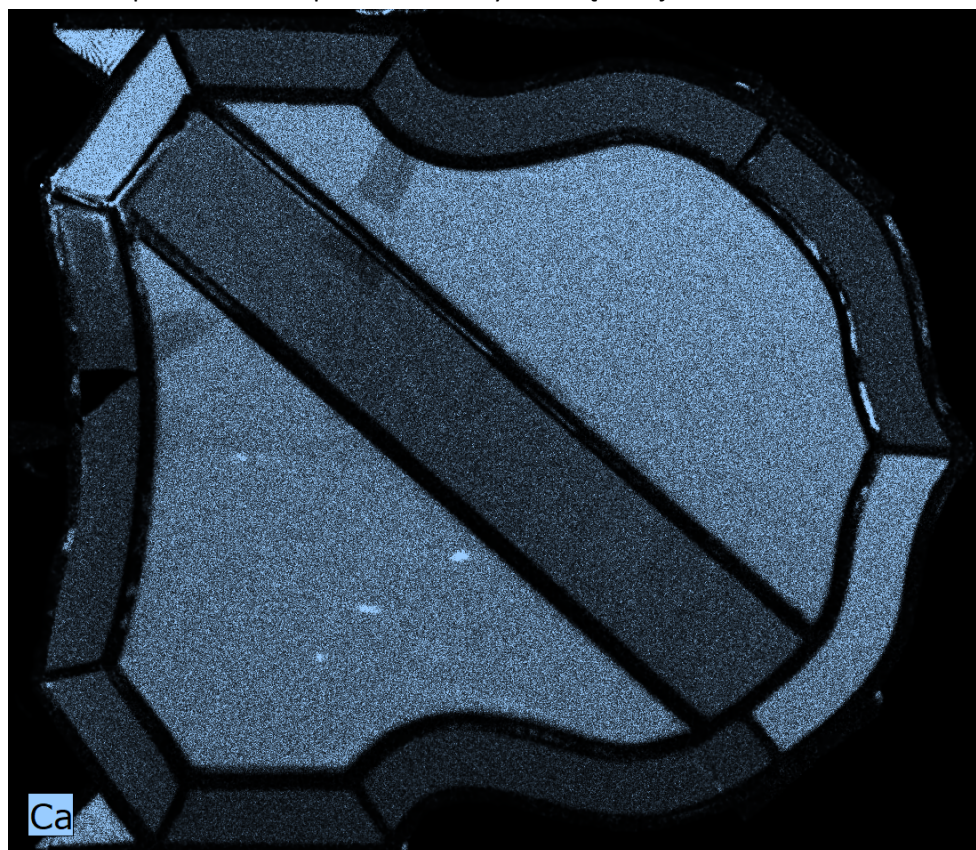
Pb-LA. Mapa rozkładu ołowiu – od strony wewnętrznej



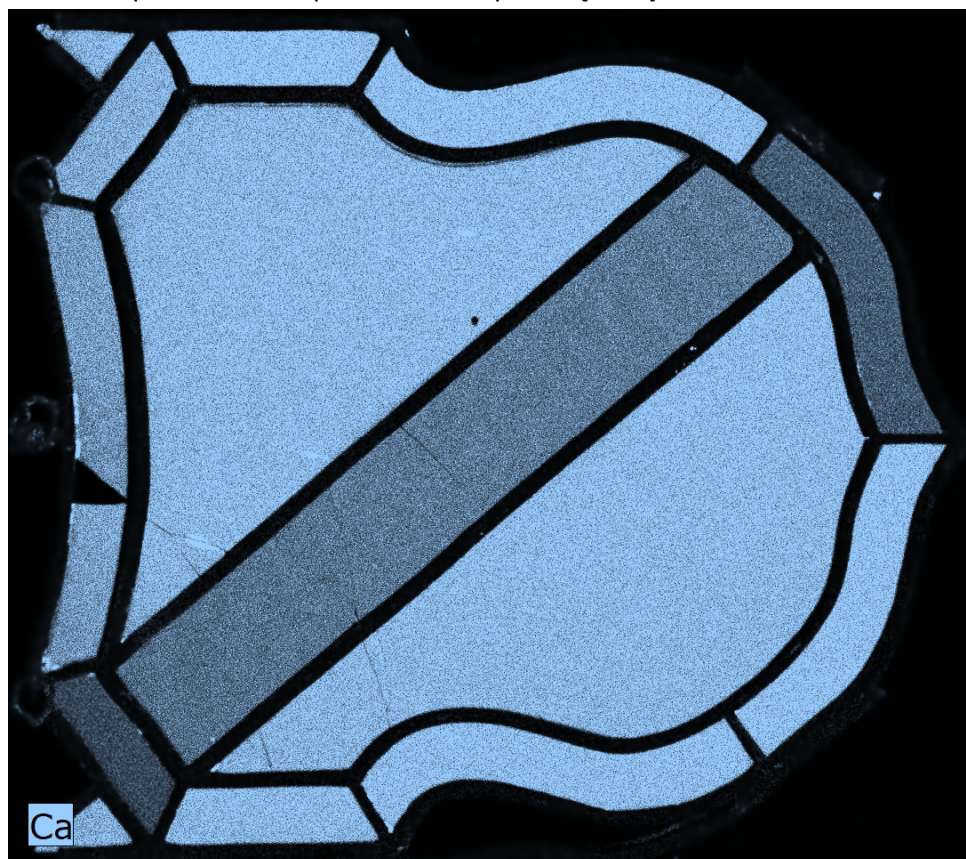
Pb-LA. Mapa rozkładu ołowiu – od strony zewnętrznej



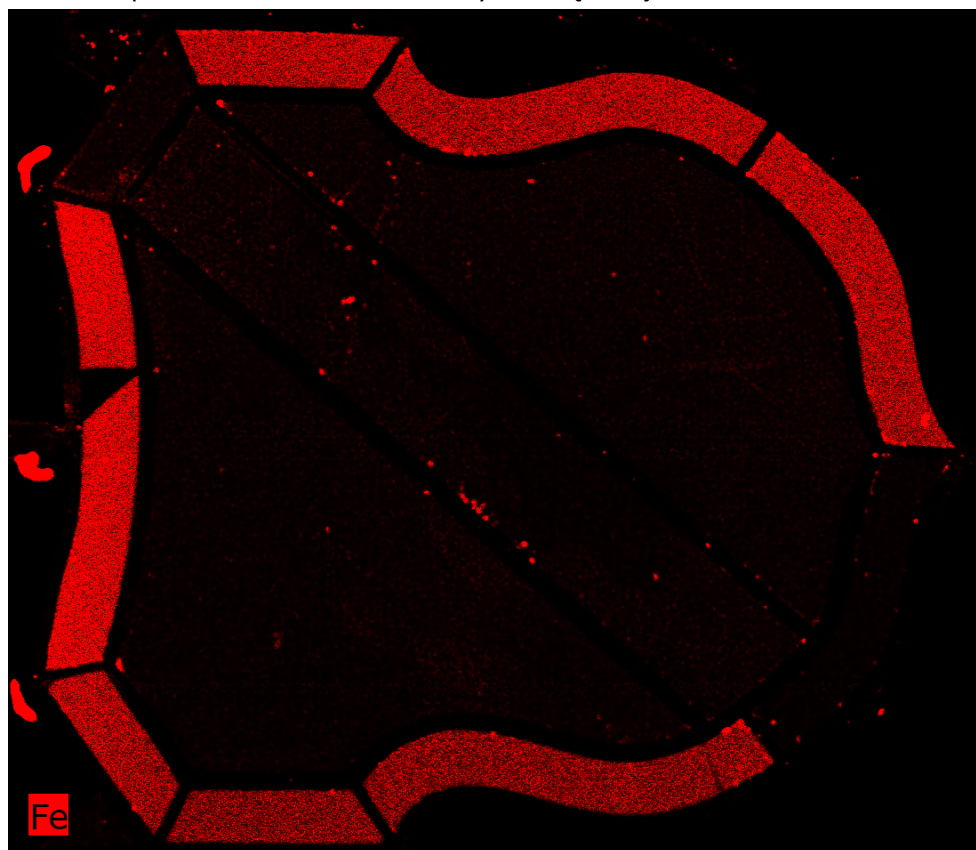
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony wewnętrznej



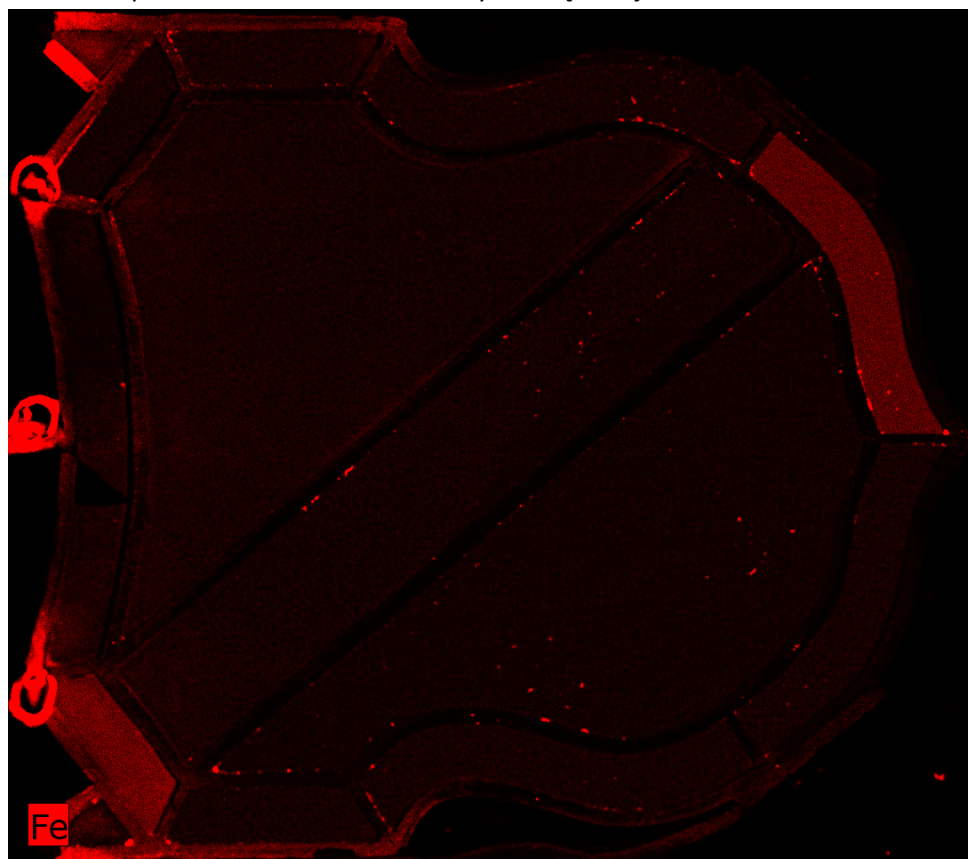
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony zewnętrznej



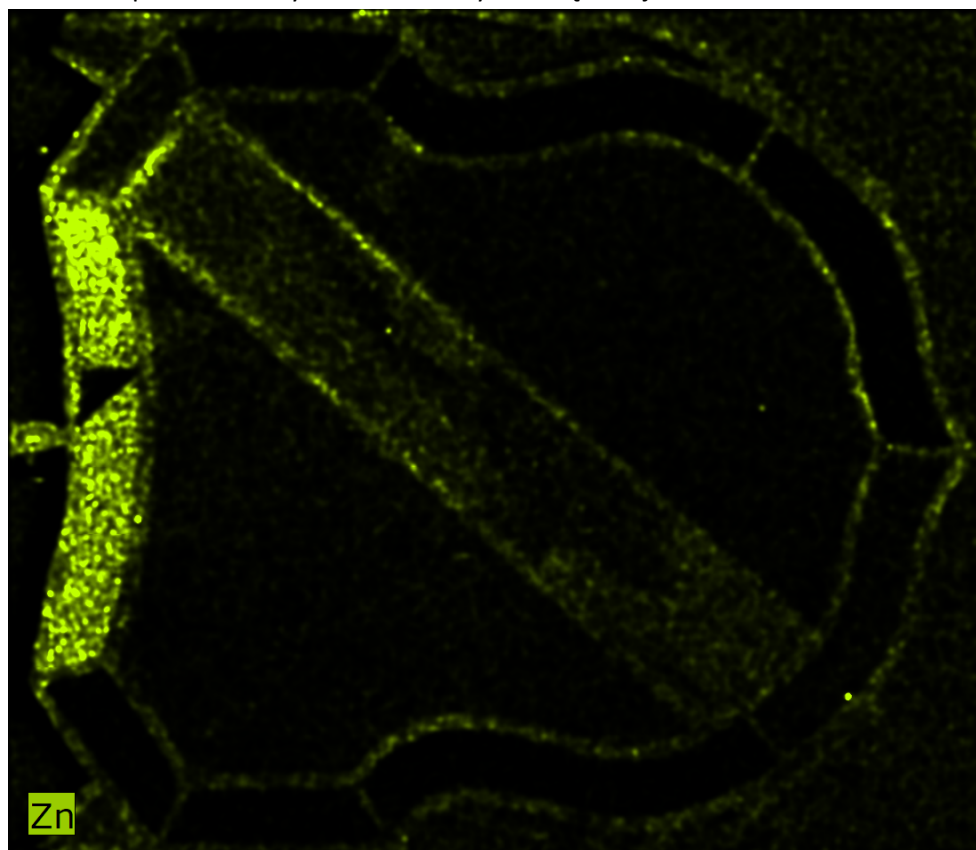
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony wewnętrznej



Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony zewnętrznej



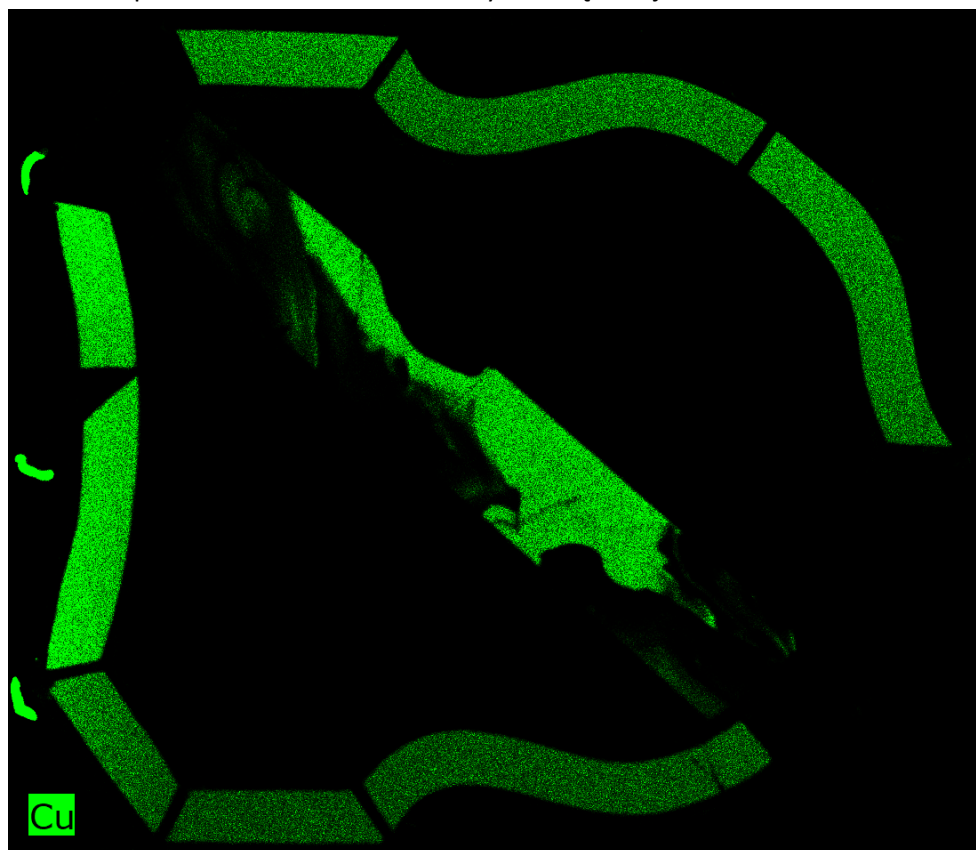
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony wewnętrznej



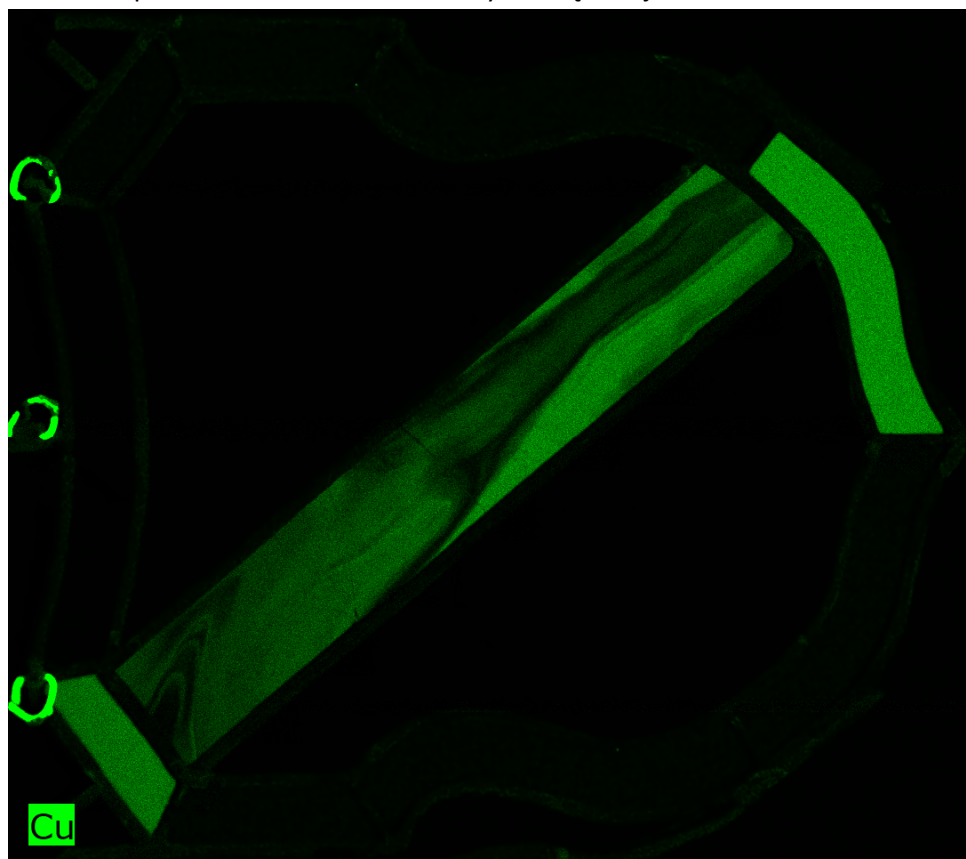
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony zewnętrznej



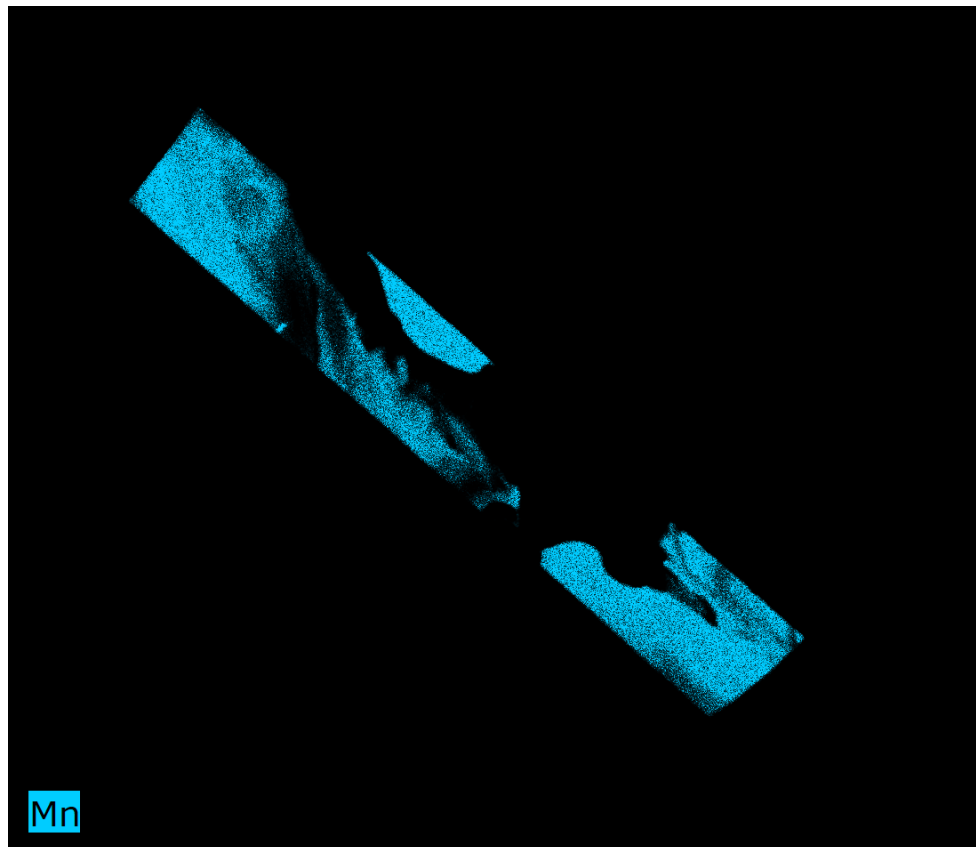
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony wewnętrznej



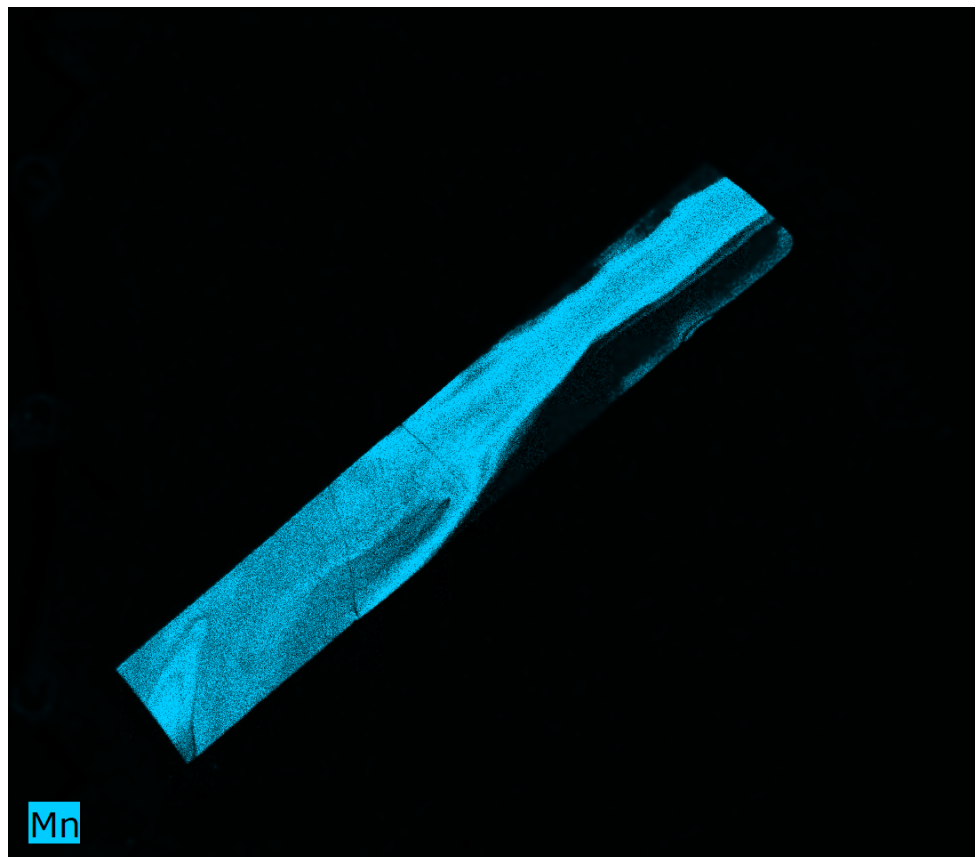
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony zewnętrznej



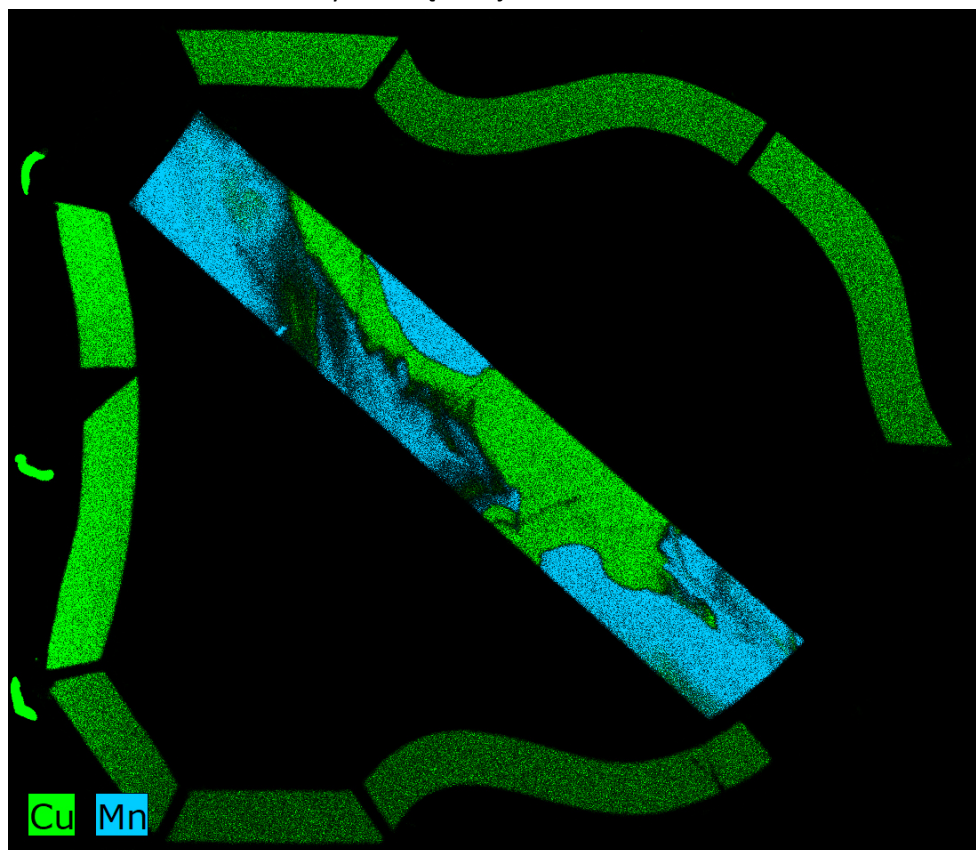
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony wewnętrznej. Od linii manganu odjęto linie chromu



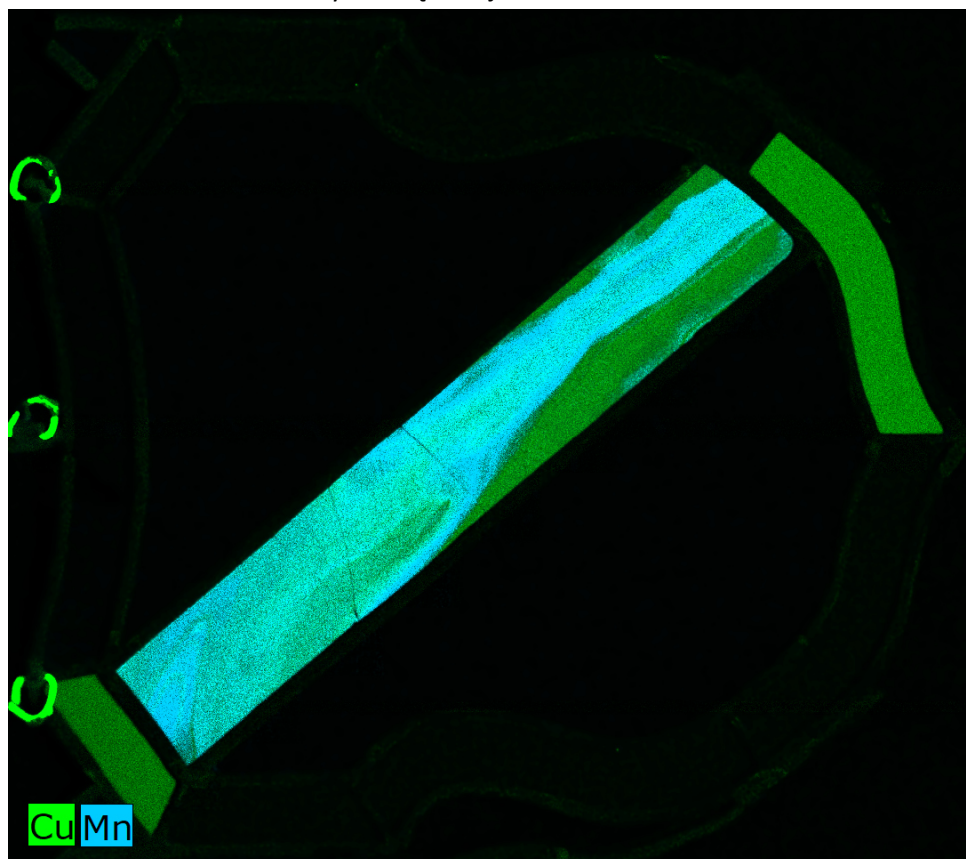
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony zewnętrznej



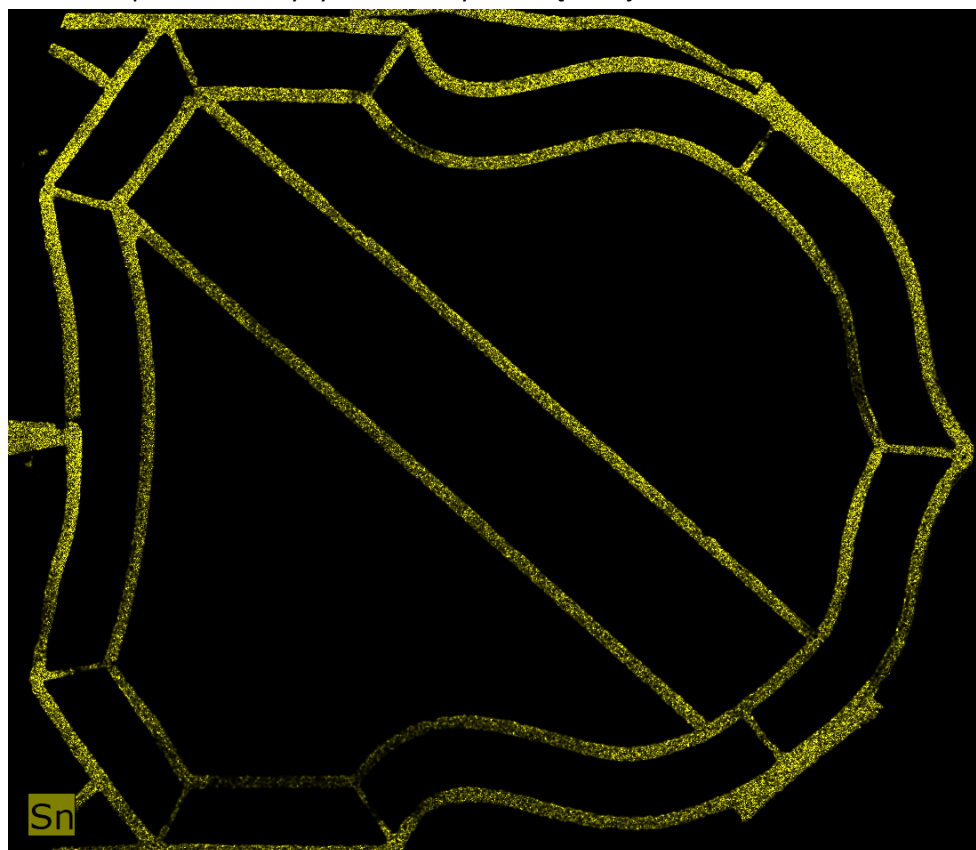
Mn-KA + Cu -KA – od strony wewnętrznej



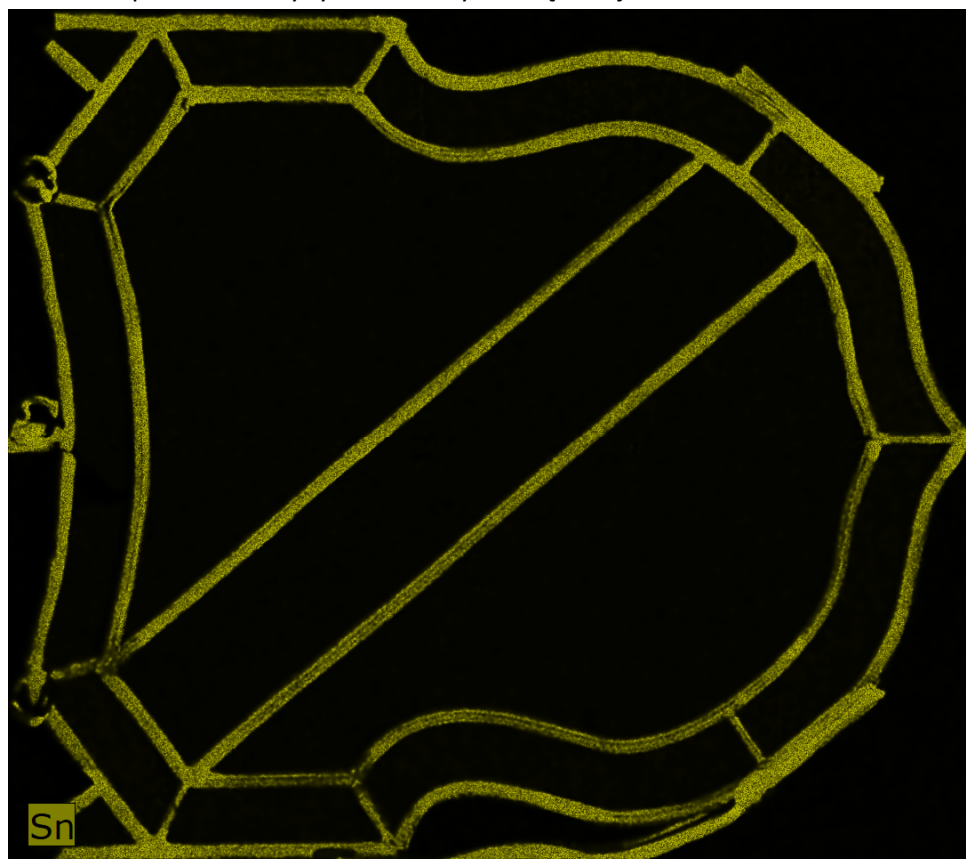
Mn-KA + Cu -KA – od strony zewnętrznej



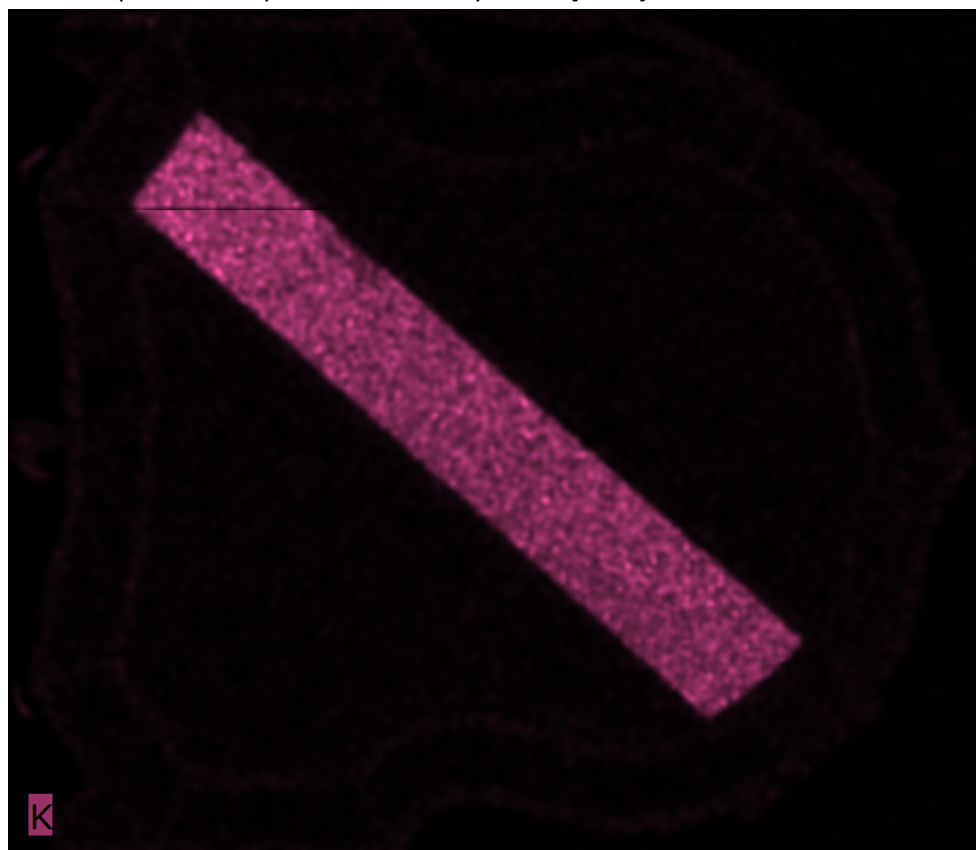
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony wewnętrznej



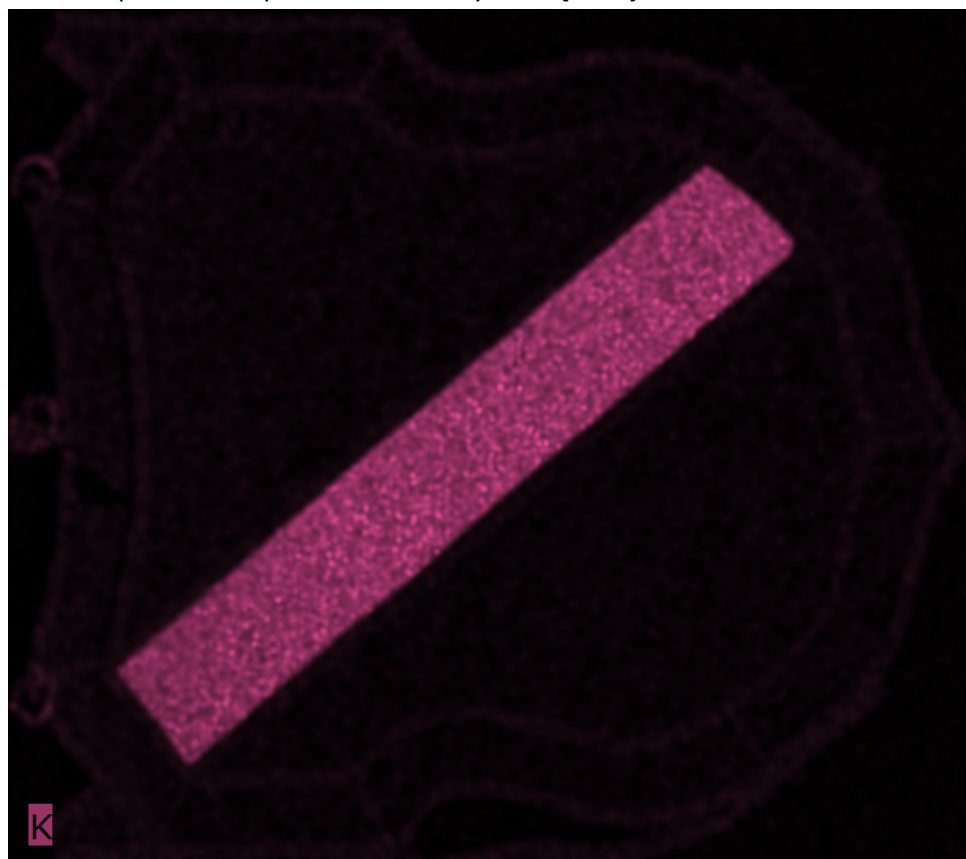
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony zewnętrznej



K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony wewnętrznej



K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony zewnętrznej



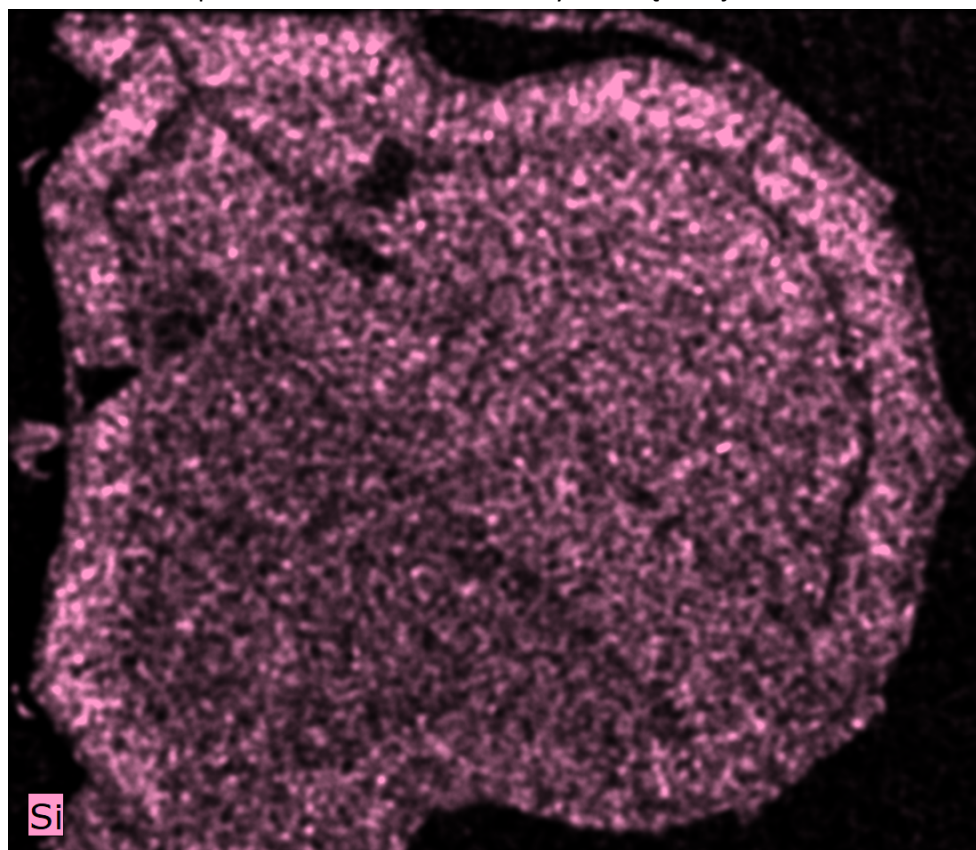
As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony wewnętrznej. Od linii arsenu odjęto linie ołowiu.



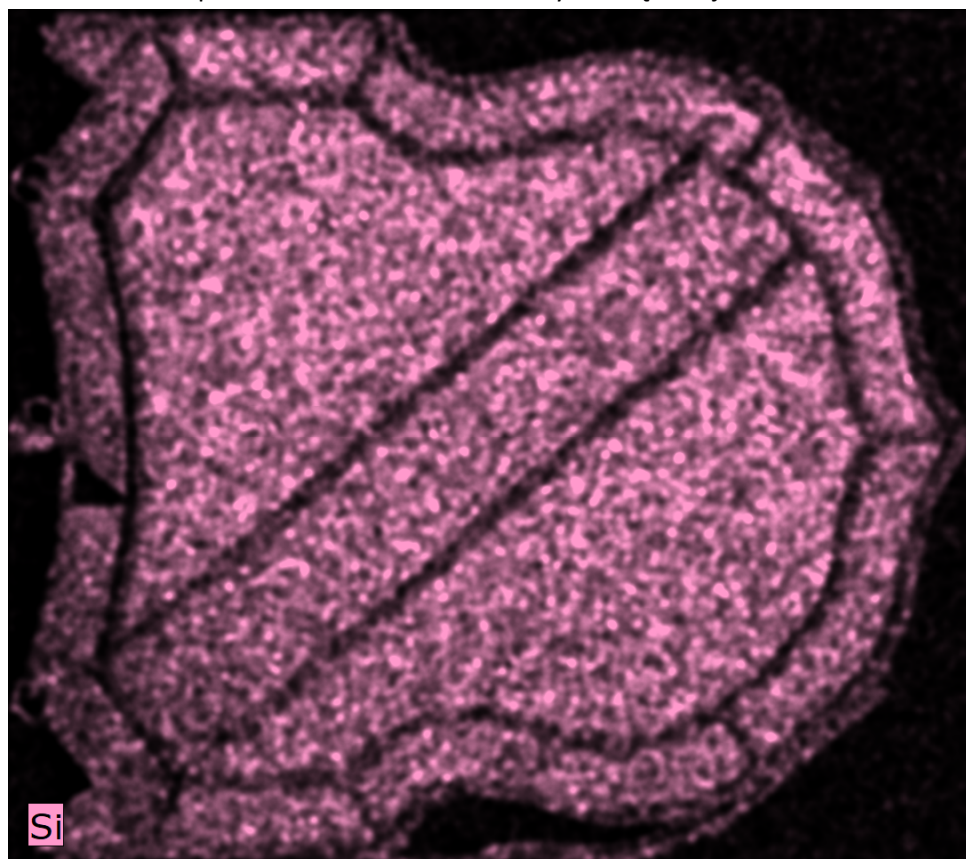
As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony zewnętrznej. Od linii arsenu odjęto linie ołowiu.



Si-KA+Si-KB. Mapa rozkładu krzemu - od strony wewnętrznej



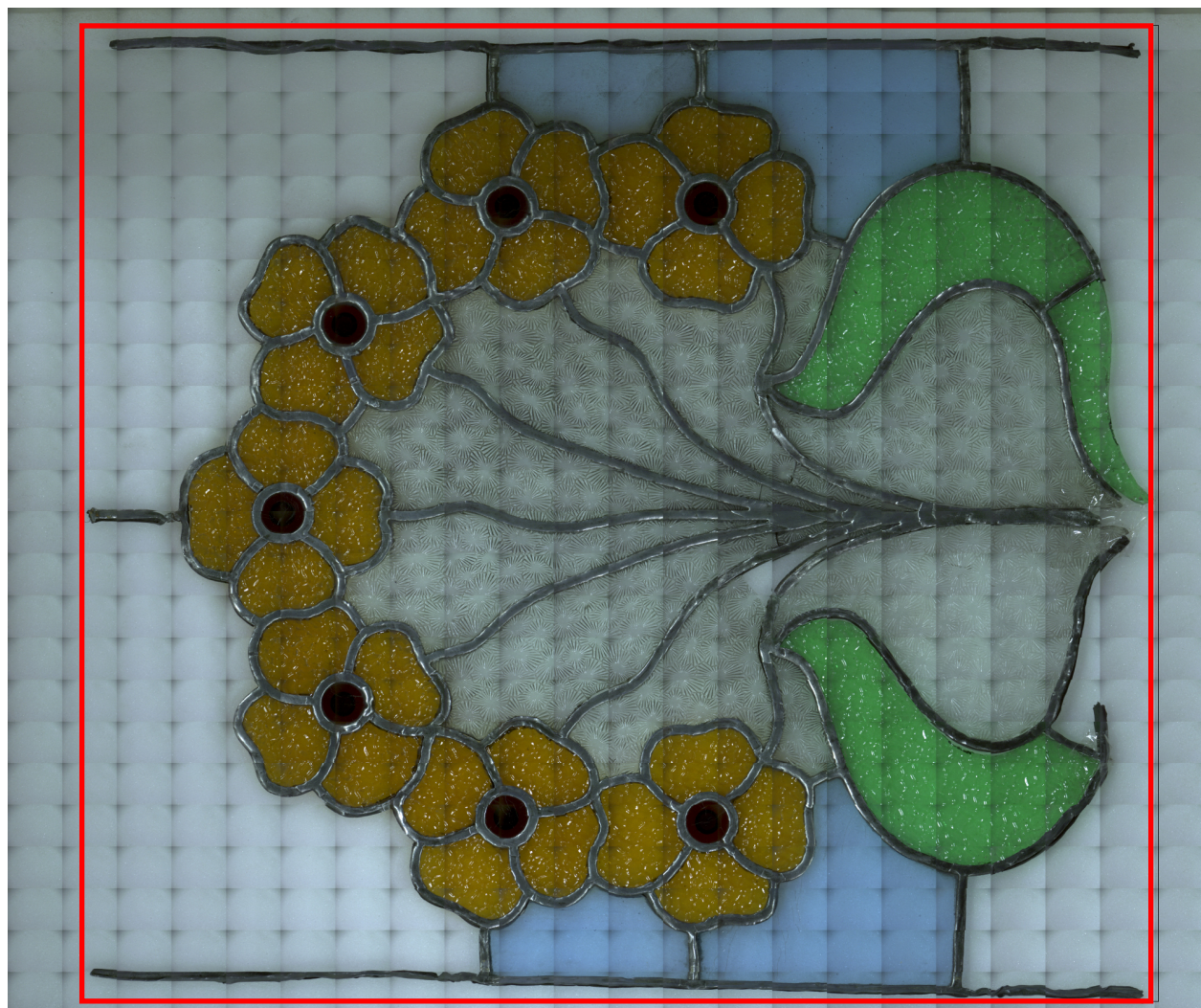
Si-KA+Si-KB. Mapa rozkładu krzemu - od strony zewnętrznej



Fragment z motywem kwiatowym od strony wewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

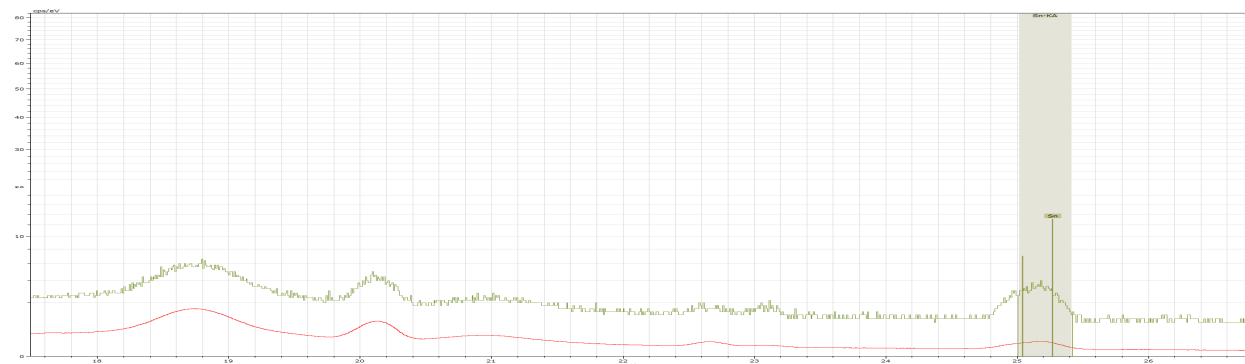
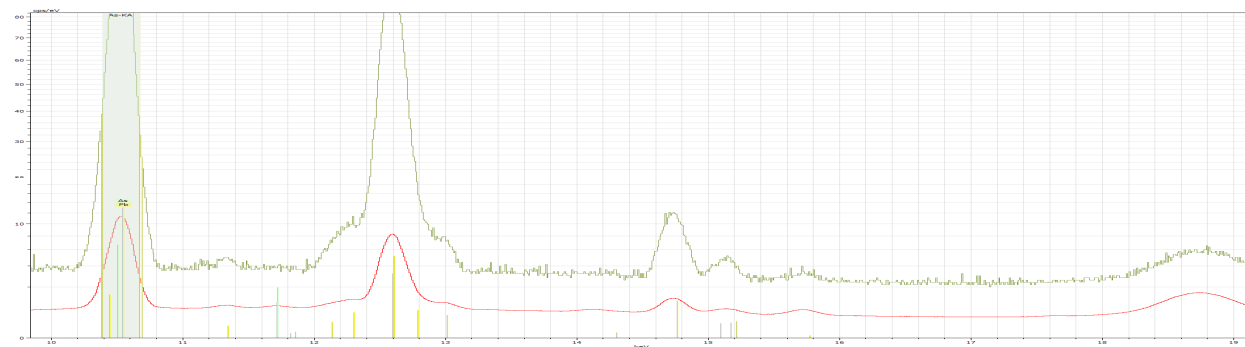
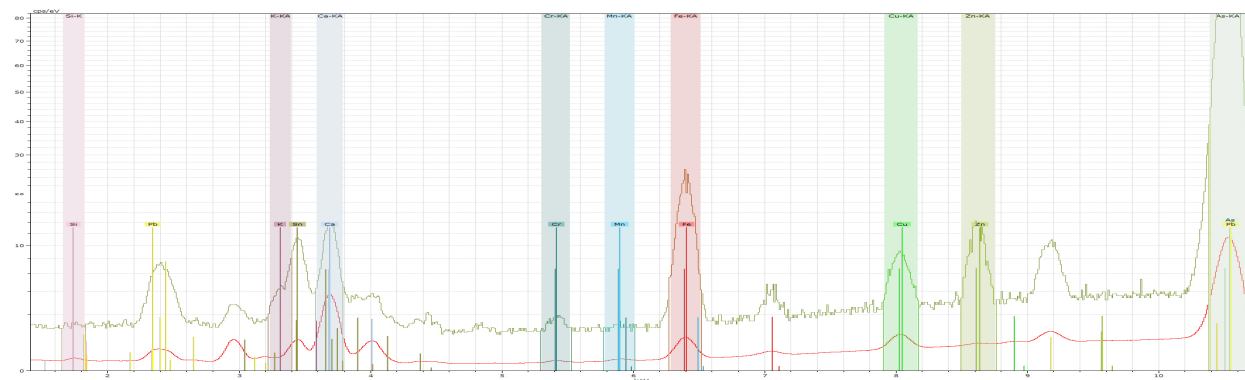


Parametry pomiaru:

Map information	
Mapping parameter	
Width:	842 pixel
	547 mm
Height:	762 pixel
	495 mm
Pixel Size:	650 µm
Total number of pixel:	641604 pixel
Acquisition parameter	
Frame count:	1
Pixel time:	20 ms/pixel
Measure time:	3:33 h
Overall time:	1198:02 h
Tube parameter	
High voltage:	50 kV
Anode current:	600 µA
Filter:	Empty
Optic:	Lens
Chamber at:	Air 1055 mbar
Anode:	Rh
Detector parameter	
Selected detectors:	1

Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
Lead	82	51521743	25,12	12,32
Calcium	20	6841724	9,88	25,06
Copper	29	1379029	0,32	0,51
Iron	26	1450031	0,48	0,88
Tin	50	619197	61,33	52,50
Chromium	24	47194	0,02	0,05
Manganese	25	52511	0,02	0,04
Zinc	30	147961	0,03	0,05
Arsenic	33	2572703	0,67	0,90
Silicon	14	52164	2,12	7,69
Potassium	19	0	0,00	0,00
Rhodium	45	2491156	0,00	0,00
Argon	18	978463	0,00	0,00
Zirconium	40	698818	0,00	0,00
Total			100,00	100,00

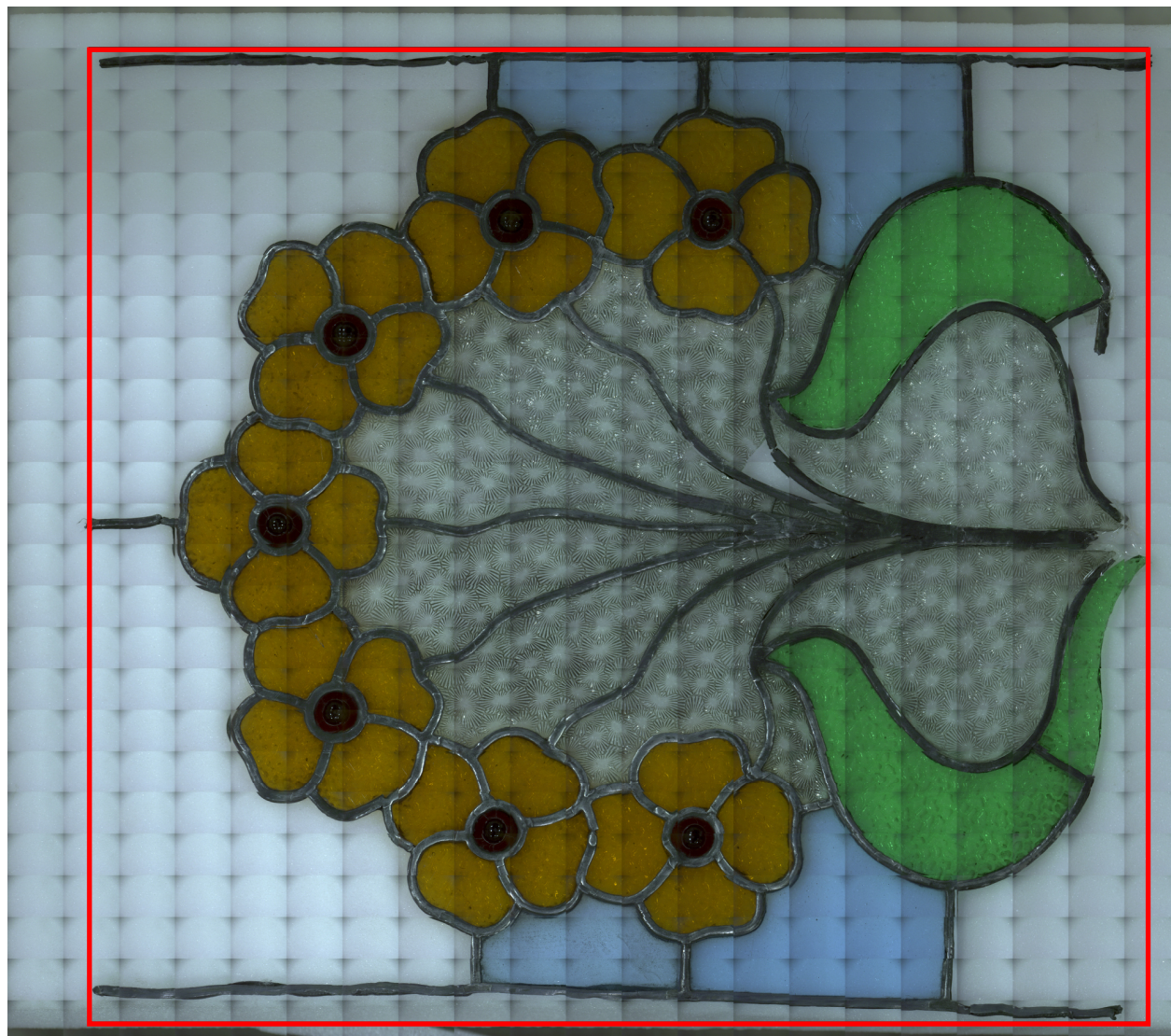
Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:



Fragment z motywem kwiatowym

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

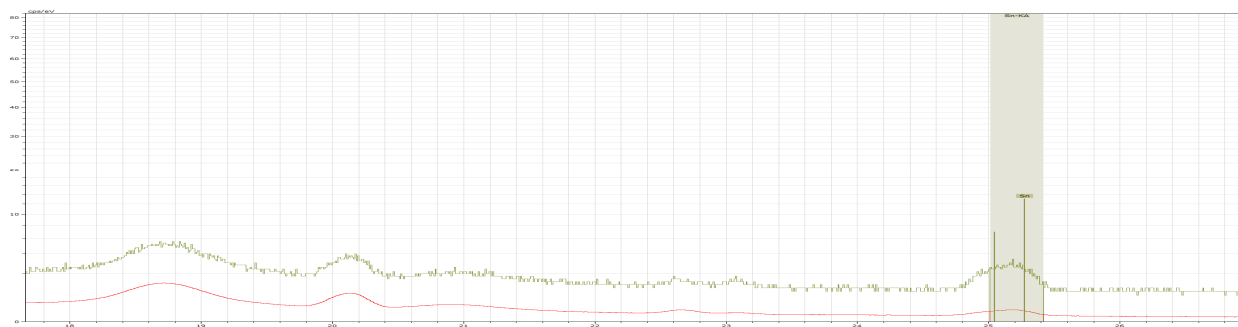
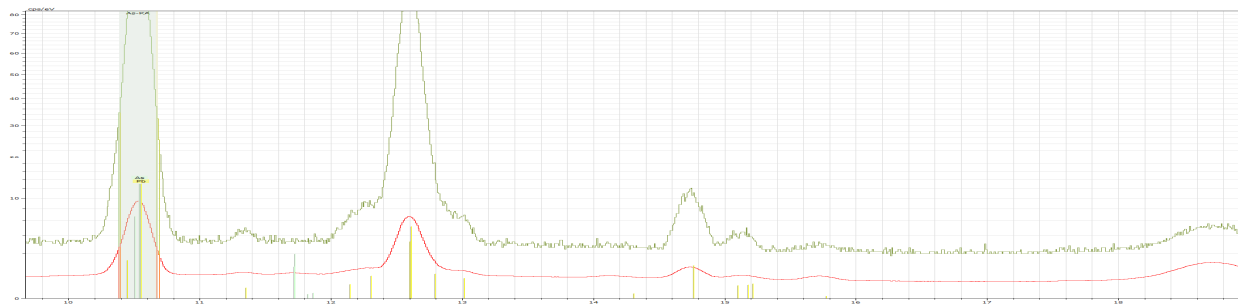
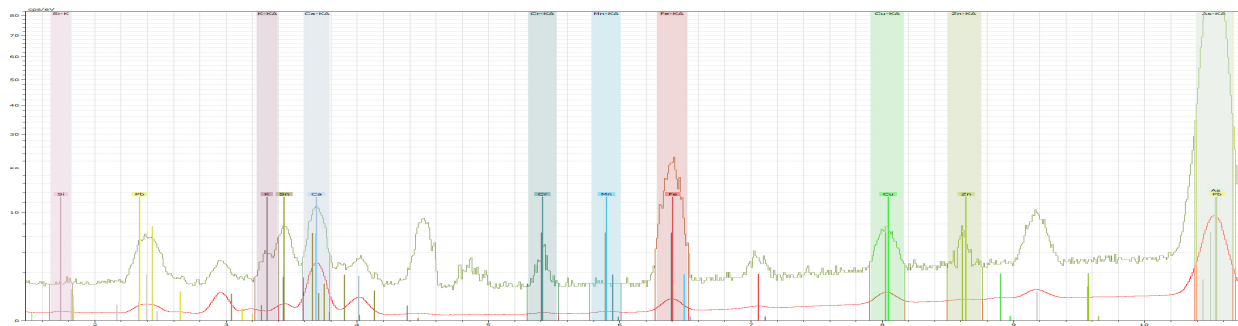


Parametry pomiaru:

Map information	
Mapping parameter	
Width:	828 pixel
	538,178 mm
Height:	760 pixel
	494,065 mm
Pixel Size:	650 µm
Total number of pixel:	629280 pixel
Acquisition parameter	
Frame count:	1
Pixel times:	20 ms/pixel
Measure time:	3:29 h
Overall time:	1197:57 h
Tube parameter	
High voltage:	50 kV
Anode current:	600 µA
Filter:	Empty
Optic:	Lens
Chamber at:	Air 1055 mbar
Anode:	Rh
Detector parameter	
Selected detectors:	1

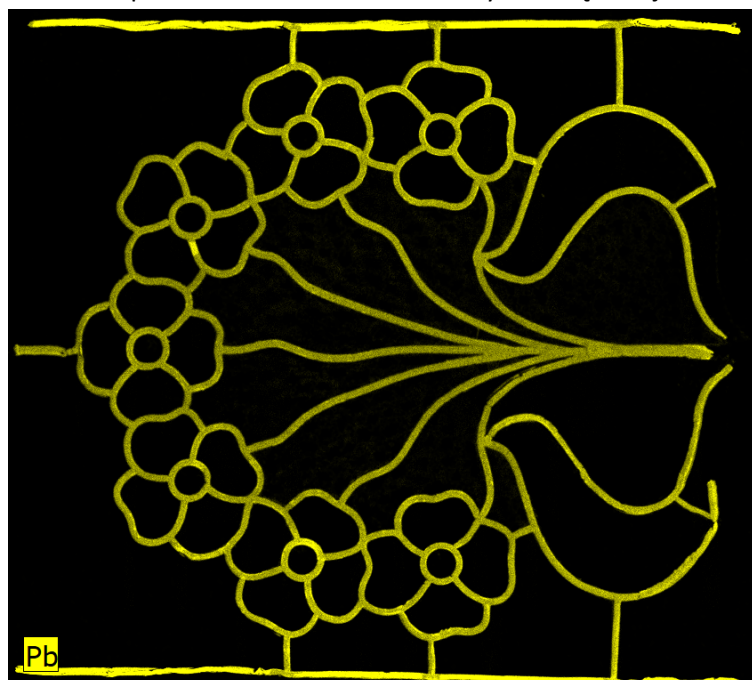
Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
Lead	82	41436337	26,41	13,26
Calcium	20	5378726	10,06	26,11
Copper	29	1090018	0,32	0,53
Iron	26	769333	0,33	0,61
Tin	50	473932	60,71	53,21
Chromium	24	36507	0,02	0,05
Manganese	25	39227	0,02	0,04
Zinc	30	104352	0,03	0,05
Arsenic	33	2090423	0,70	0,97
Silicon	14	26726	1,40	5,18
Potassium	19	0	0,00	0,00
Rhodium	45	198092	0,00	0,00
Argon	18	1104132	0,00	0,00
Zirconium	40	540527	0,00	0,00
		Total	100,00	100,00

Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:

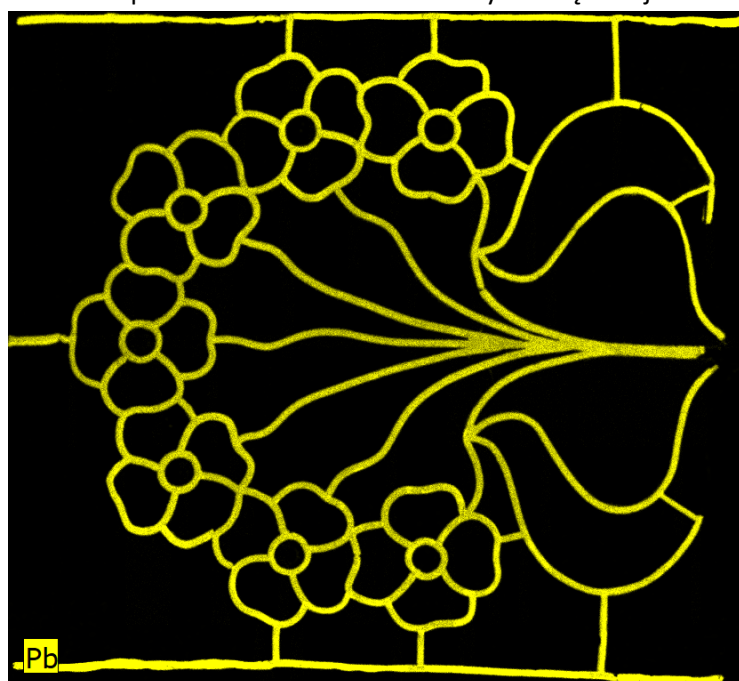


Na następnych stronach: obrazy ilustrujące dystrybucję poszczególnych pierwiastków.

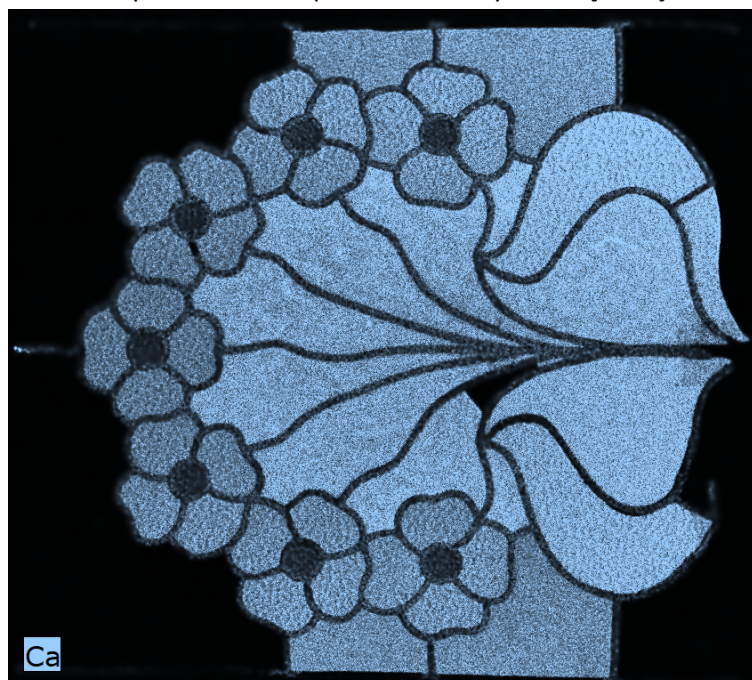
Pb-LA. Mapa rozkładu ołowiu – od strony wewnętrznej



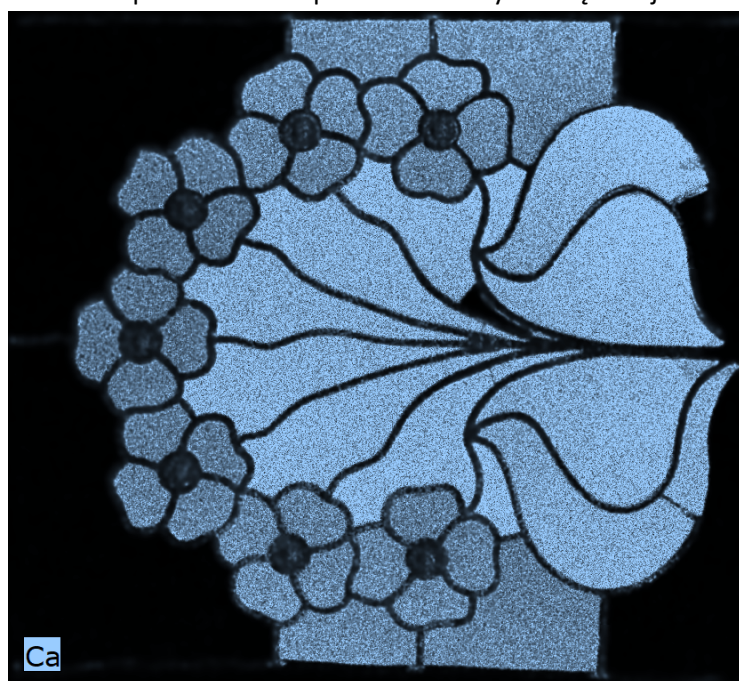
Pb-LA. Mapa rozkładu ołowiu – od strony zewnętrznej



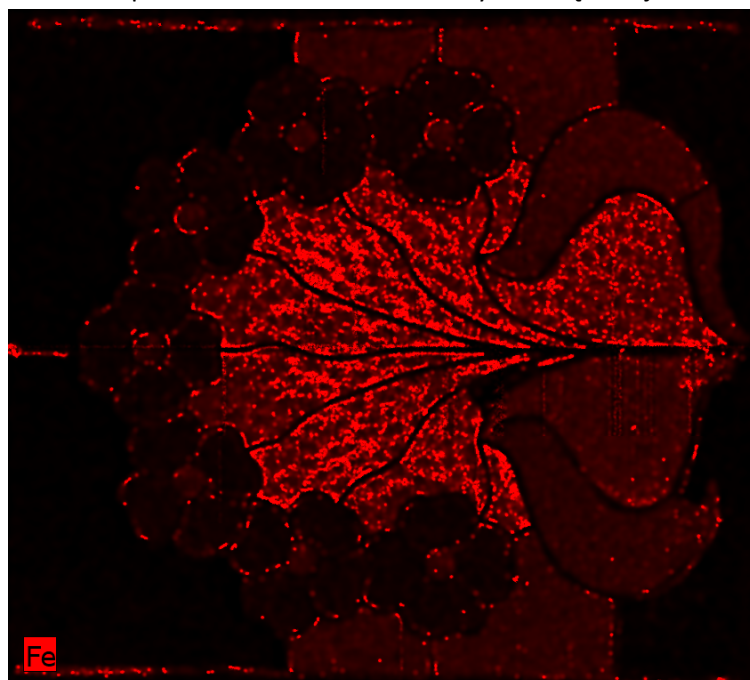
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony wewnętrznej



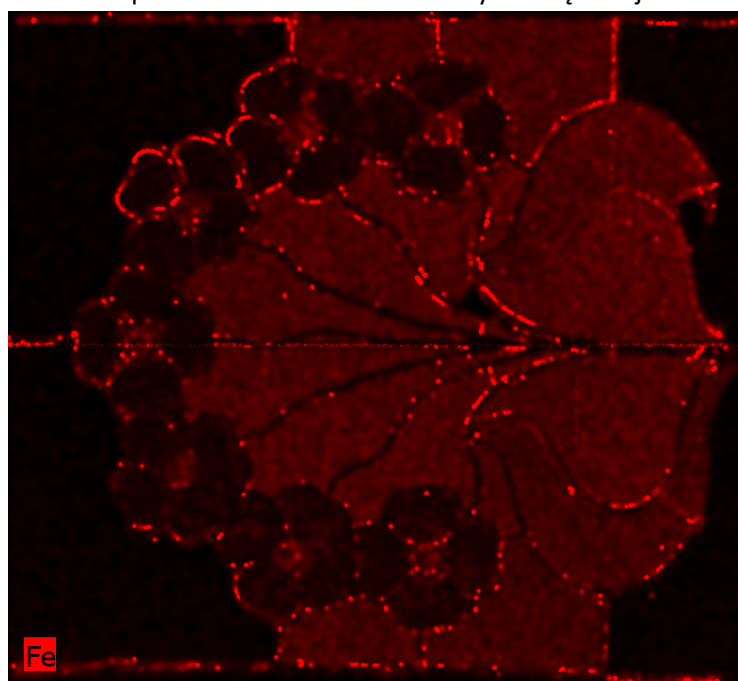
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony zewnętrznej



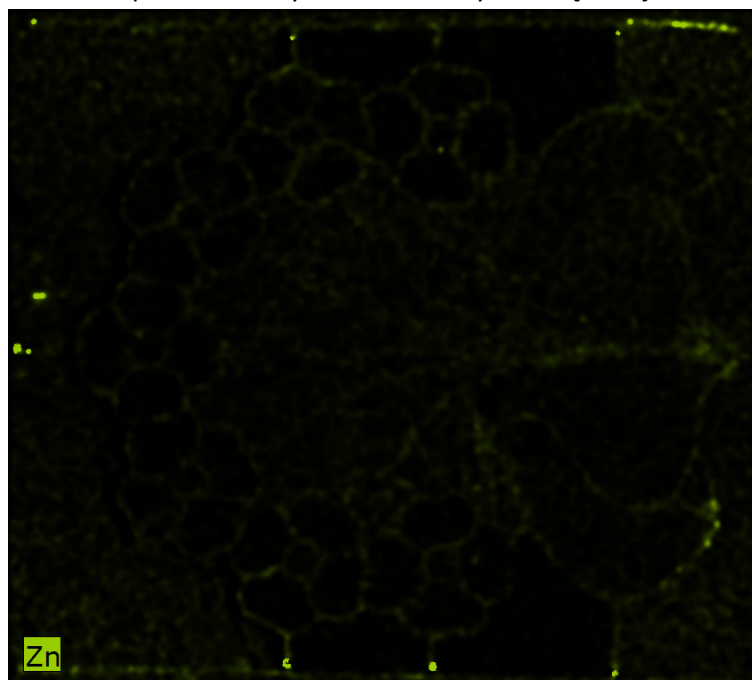
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony wewnętrznej



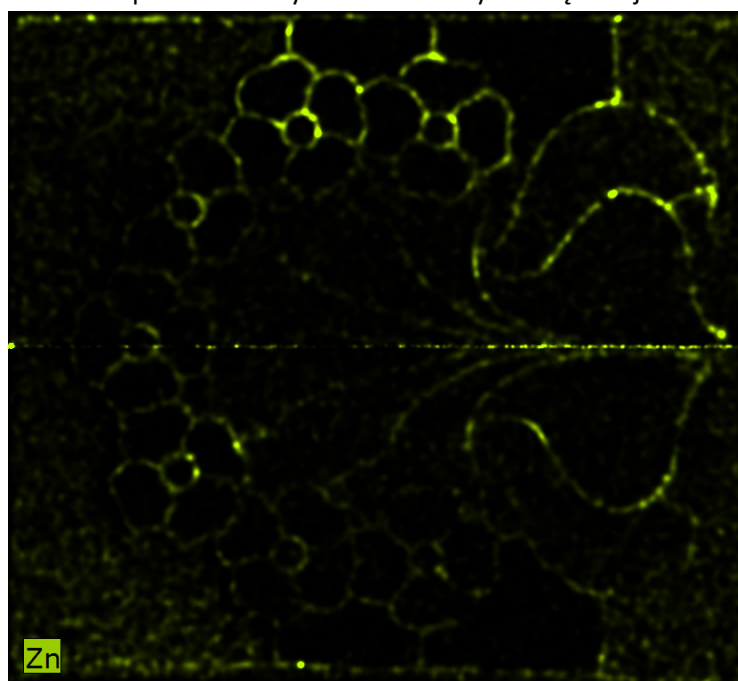
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony zewnętrznej



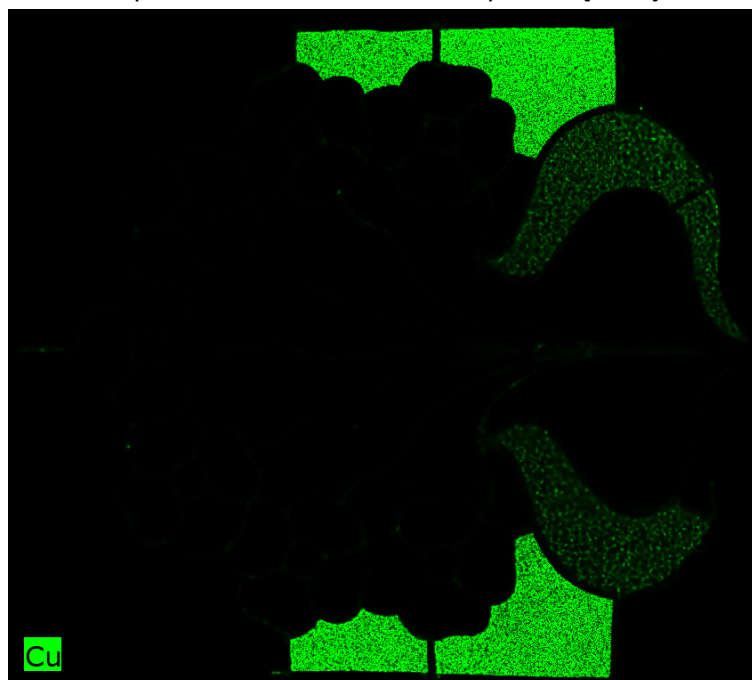
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony wewnętrznej



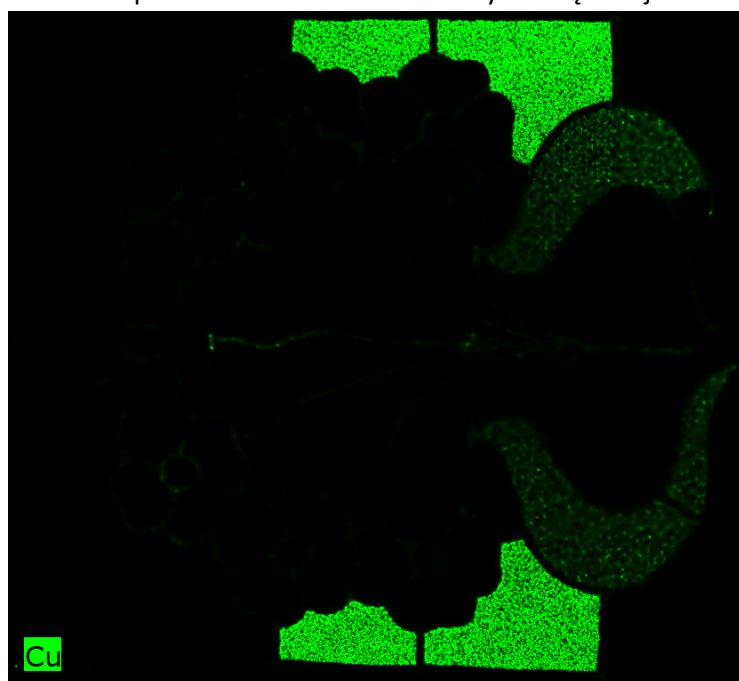
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony zewnętrznej



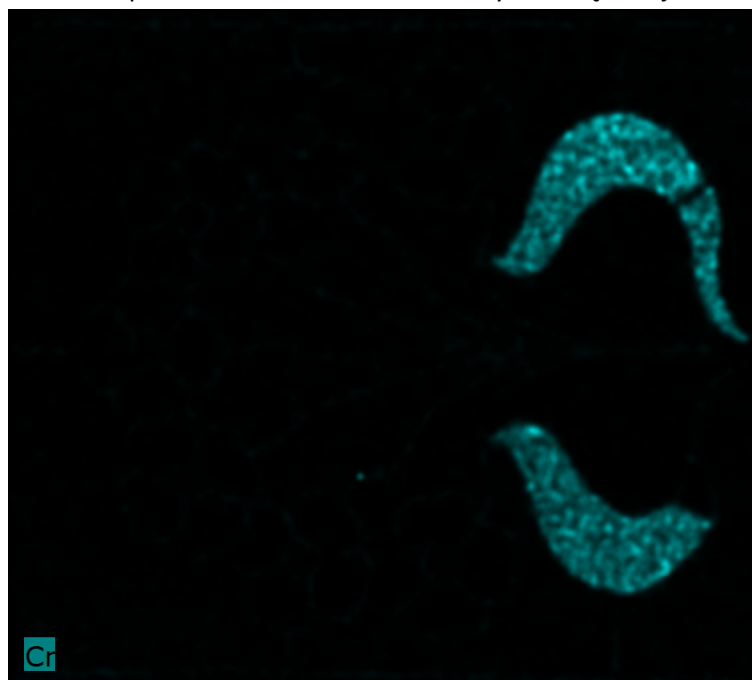
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony wewnętrznej



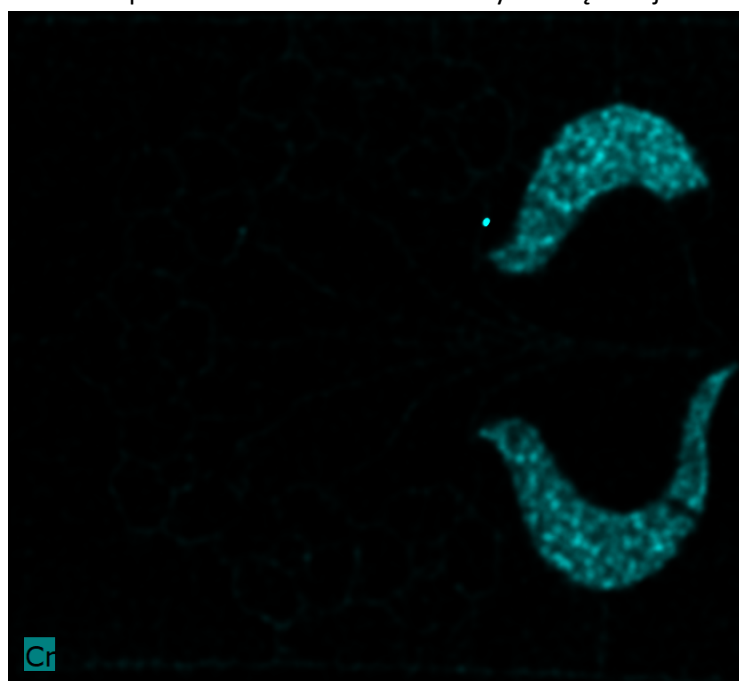
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony zewnętrznej



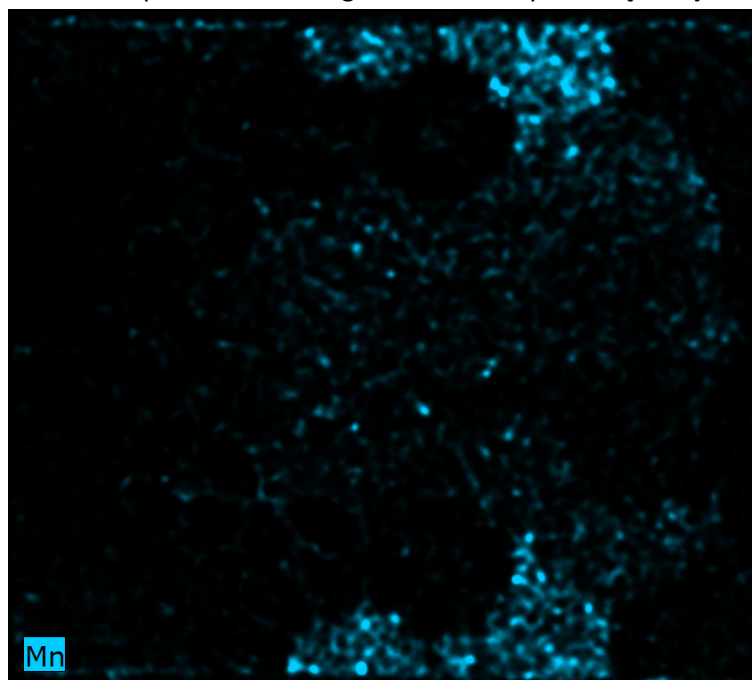
Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony wewnętrznej



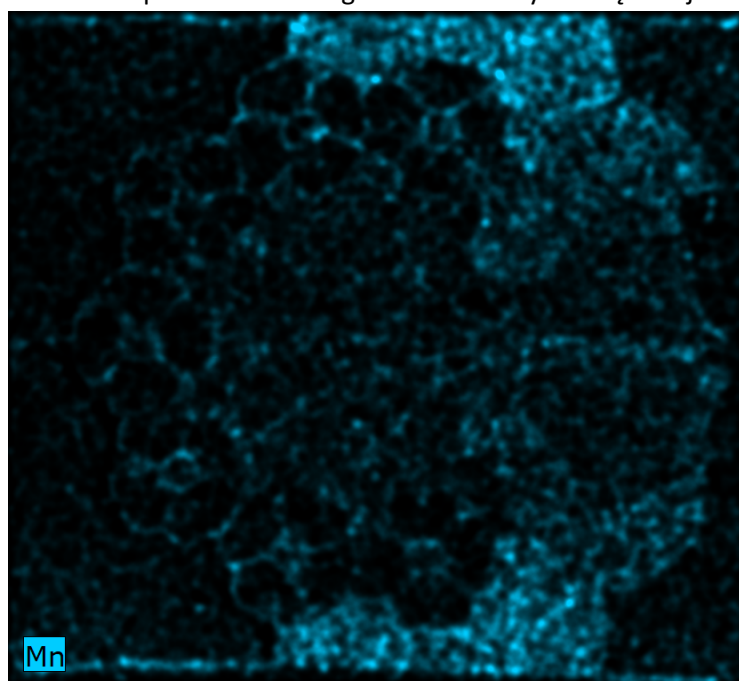
Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony zewnętrznej



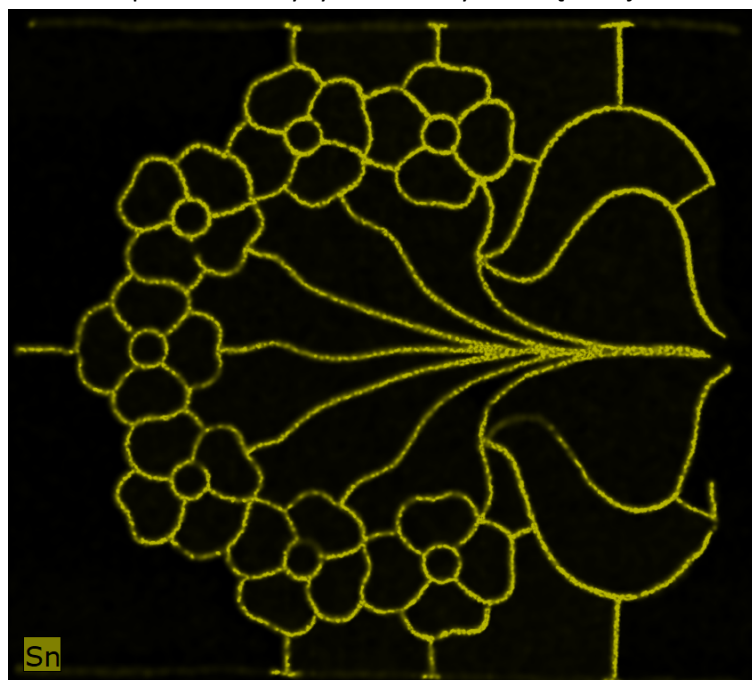
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony wewnętrznej. Od linii manganu odjęto linie chromu



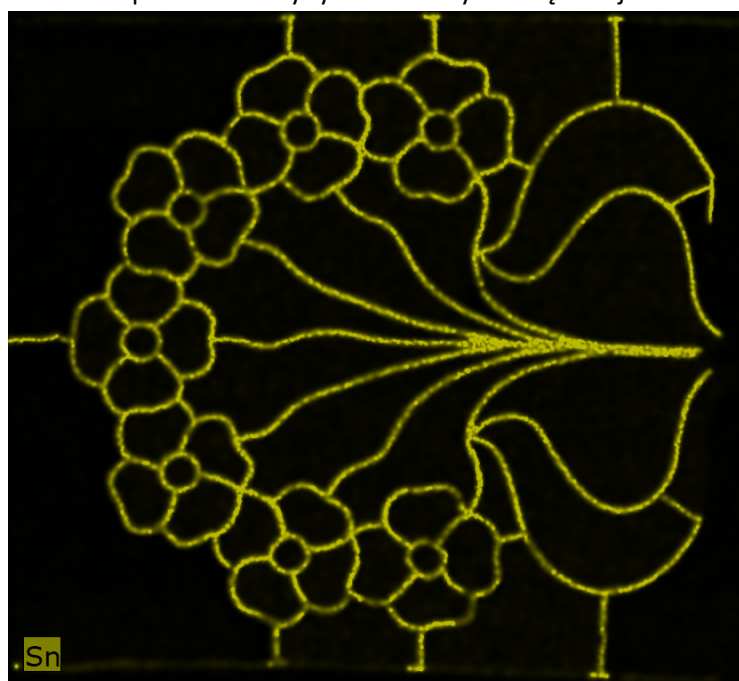
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony zewnętrznej



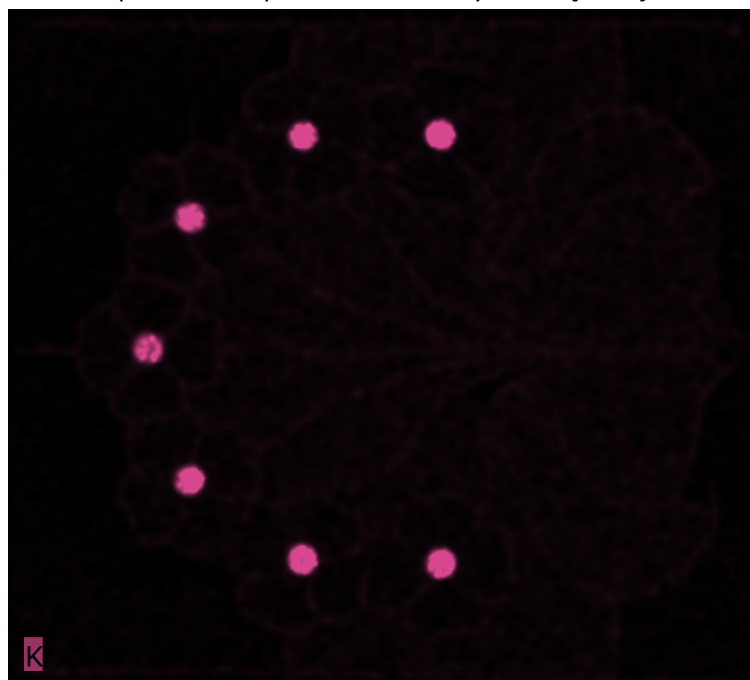
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony wewnętrznej



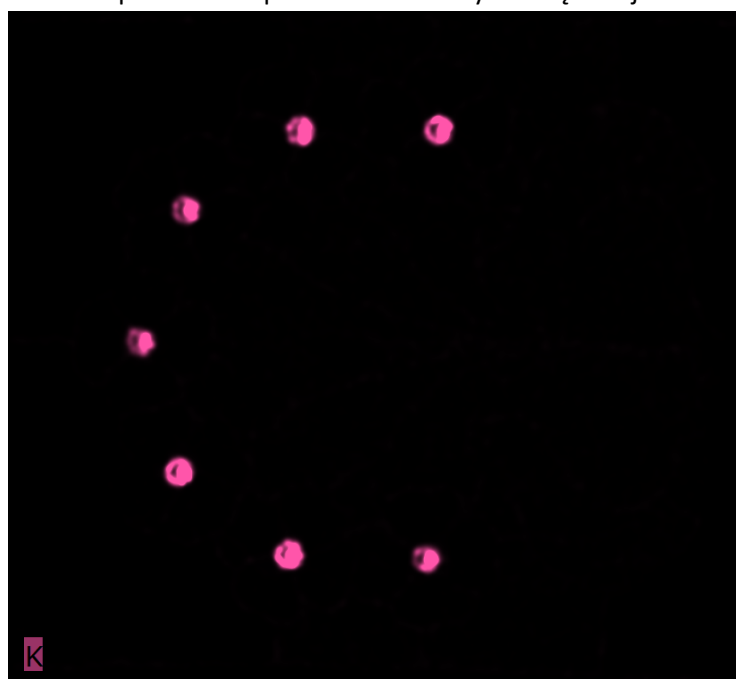
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony zewnętrznej



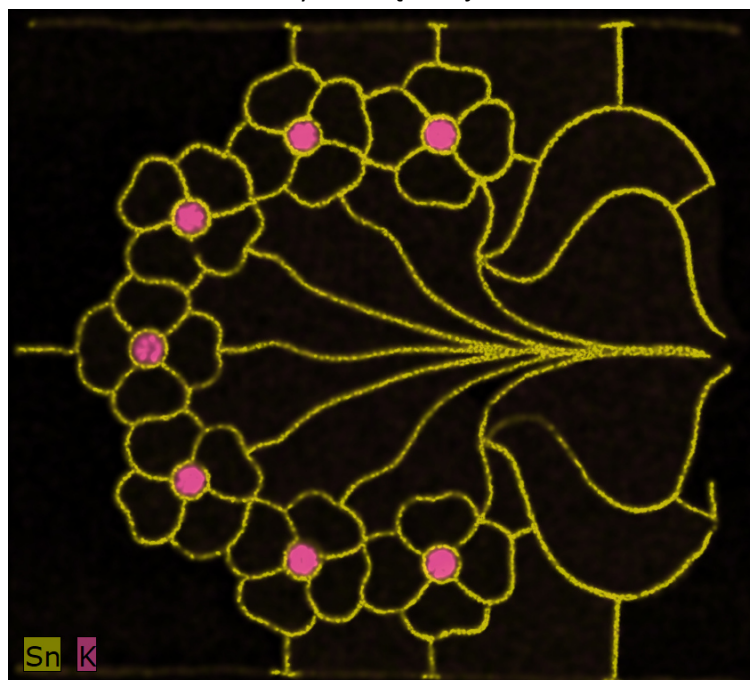
K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony wewnętrznej



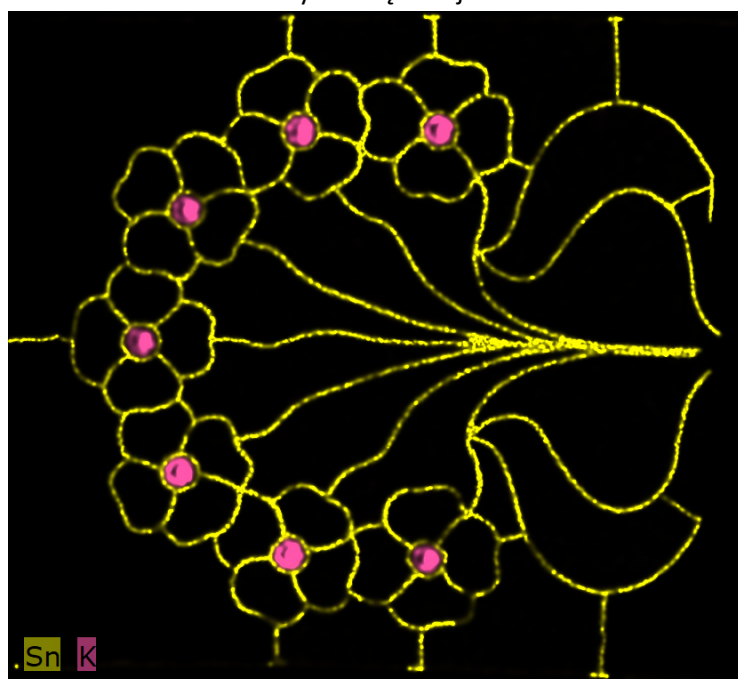
K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony zewnętrznej



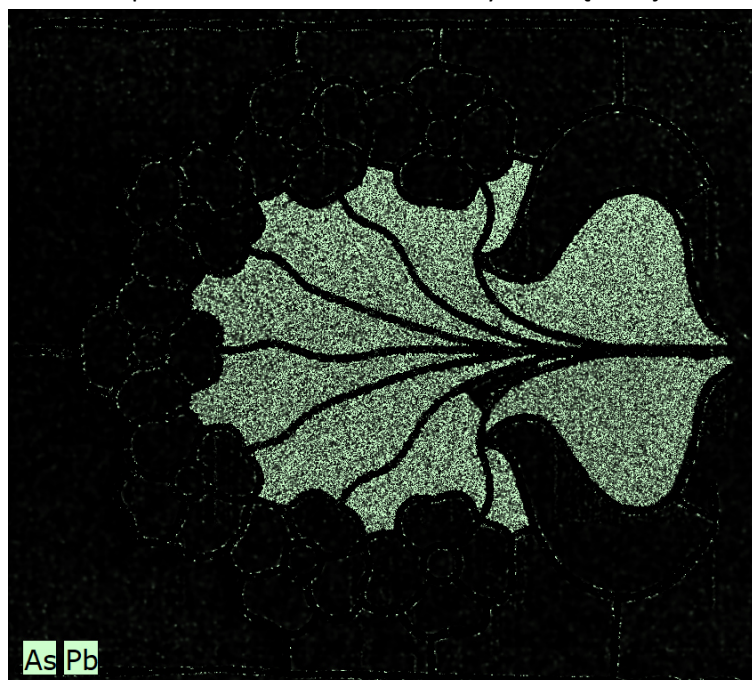
K-KA. + Sn-KA – od strony wewnętrznej



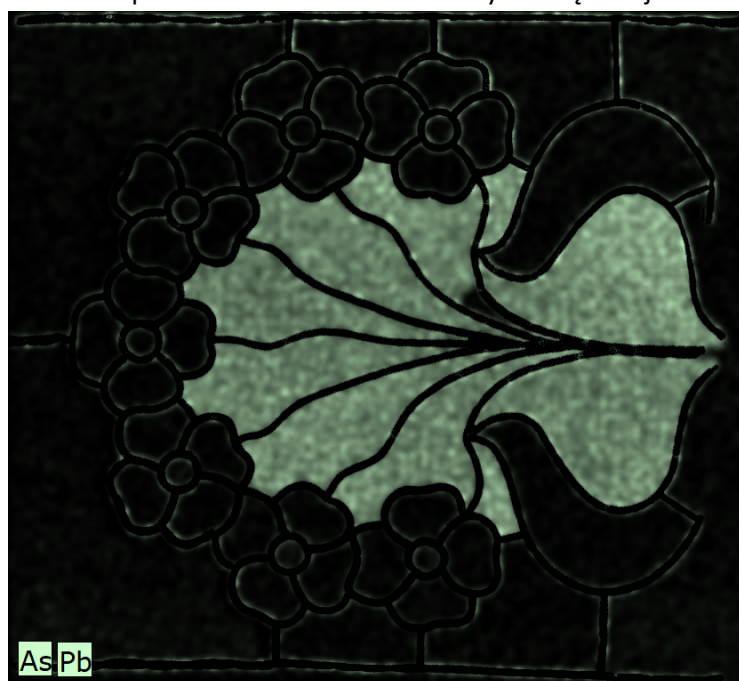
K-KA. + Sn-KA – od strony zewnętrznej



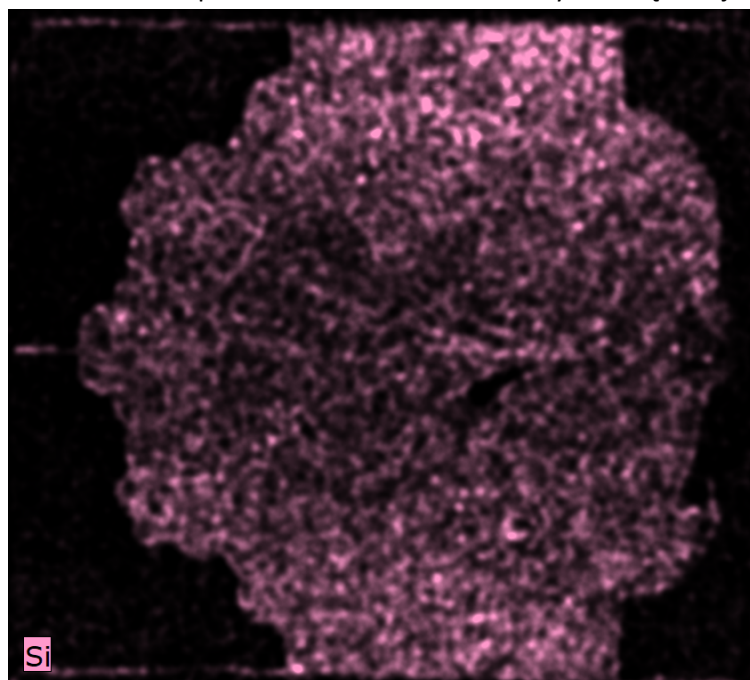
As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony wewnętrznej. Od linii arsenu odjęto linie ołowiu.



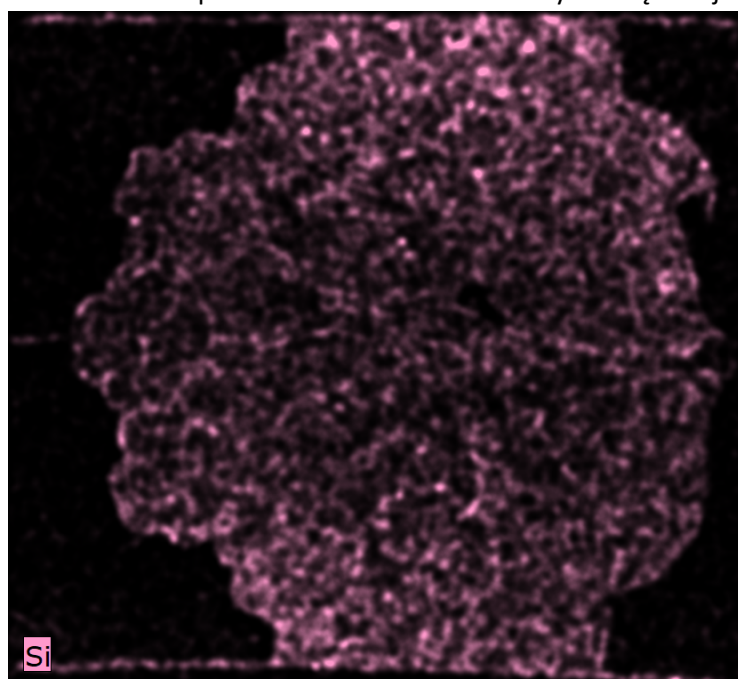
As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony zewnętrznej



Si-KA+Si-KB. Mapa rozkładu krzemu - od strony wewnętrznej



Si-KA+Si-KB. Mapa rozkładu krzemu - od strony zewnętrznej



Aneks V

**Wyniki badań dwóch fragmentów witraży z willi o konstrukcji szkieletowej przy
ul. Bydgoskiej 50-52 w Toruniu wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego
skanera fluorescencji rentgenowskiej (makro XRF) M6 Jet Stream**

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU



**INTERDYSCYPLINARNE CENTRUM
NOWOCZESNYCH TECHNOLOGII UMK**



**Wyniki badań dwóch fragmentów witraży z willi o konstrukcji
szkieletowej przy ul. Bydgoskiej 50/52 w Toruniu
wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego skanera
fluorescencji rentgenowskiej (makroXRF) M6 JetStream**

Pomiary przeprowadził:

Mgr Stefan Meyer – Instytut Fizyki UMK

Opracowanie wyników:

Dr Magdalena Iwanicka – IZK, UMK

Mgr Stefan Meyer – Instytut Fizyki UMK

Toruń 2019 r.

Prawa autorskie zastrzeżone

© Uniwersytet Mikołaja Kopernika i Autorzy

WYNIKI SKANOWANIA MAKRO-XRF

1. Dane instrumentu:

M6 JetStream produkcji Bruker-Nano GmbH, Berlin, Niemcy
katoda: rodowa (Rh) z optyką polikapilarną, 50kV/0.6 mA, bez filtru
detektor: SSD z oknem cyrkonowym, detekcja w powietrzu

Linie aparaturowe:

Rh: $K\alpha_1 = 20,216$ keV, $K\alpha_2 = 20,074$ keV, $K\beta_1 = 22,724$ keV

Linie comptonowskie od Rh: 18,78 keV and 21,015 keV

Ar: $K\alpha_1 = 2,958$ keV

Zr: $K\alpha_1 = 15,755$ keV and $K\alpha_2 = 15,691$ keV

Wzorce tła:

F1: 18,78 keV, $\Delta = 0,5$ keV (linia Comptona)

F4: 4,83 keV, $\Delta = 0,1$ keV (linia Ba – LB1)

2. Dane obiektu:

rodzaj obiektu: **witraż z kamienicy szkieletowej przy ul. Bydgoskiej 50/52 w Toruniu**

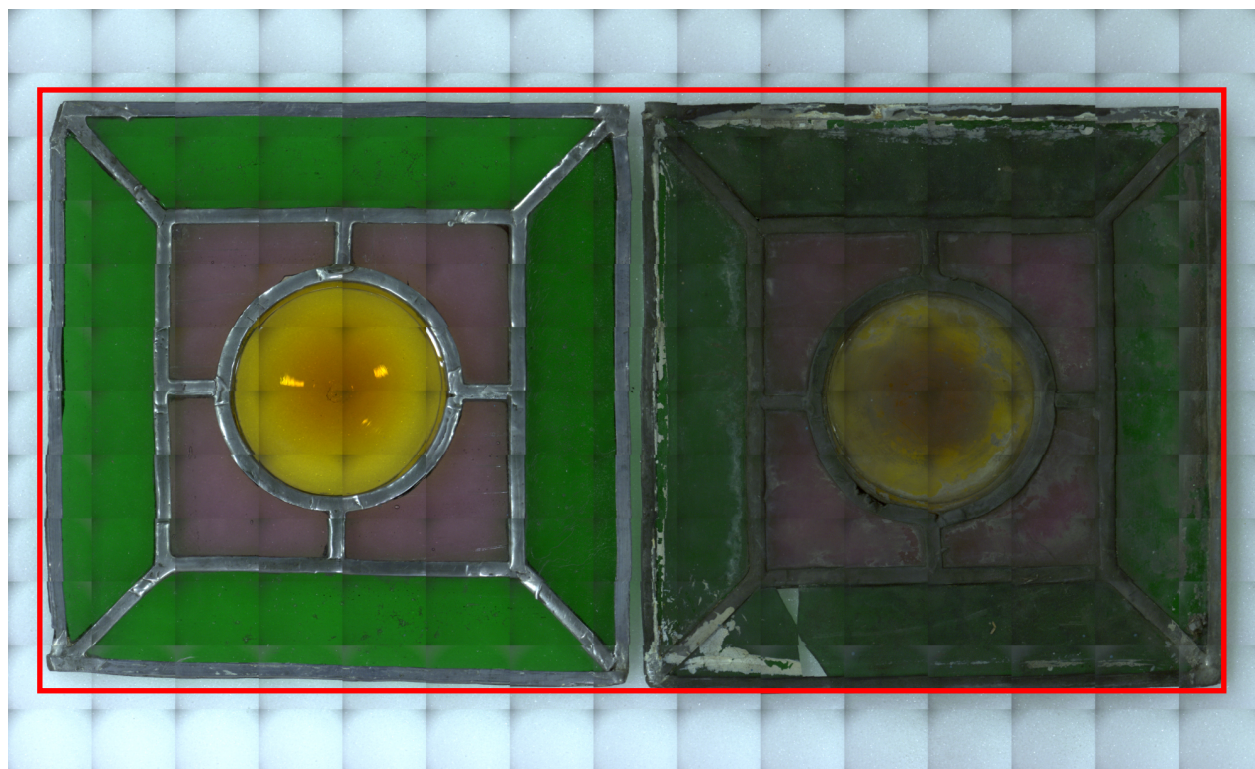
pochodzenie, czas powstania: **pocz. XX w.**

właściciel/ miejsce przechowywania: **Gmina Miasta Toruń**

Witraże od strony wewnętrznej

Poniżej:

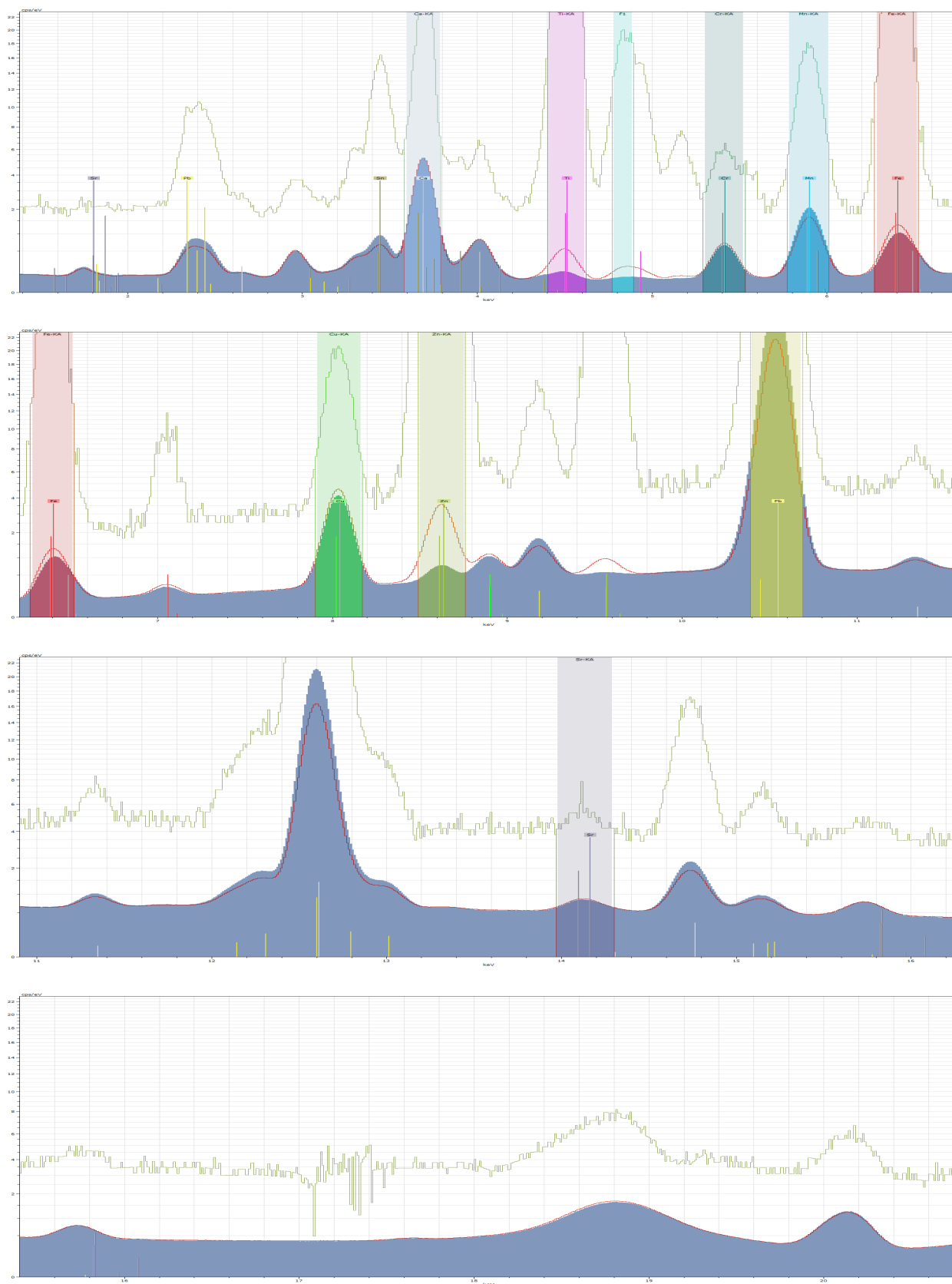
ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

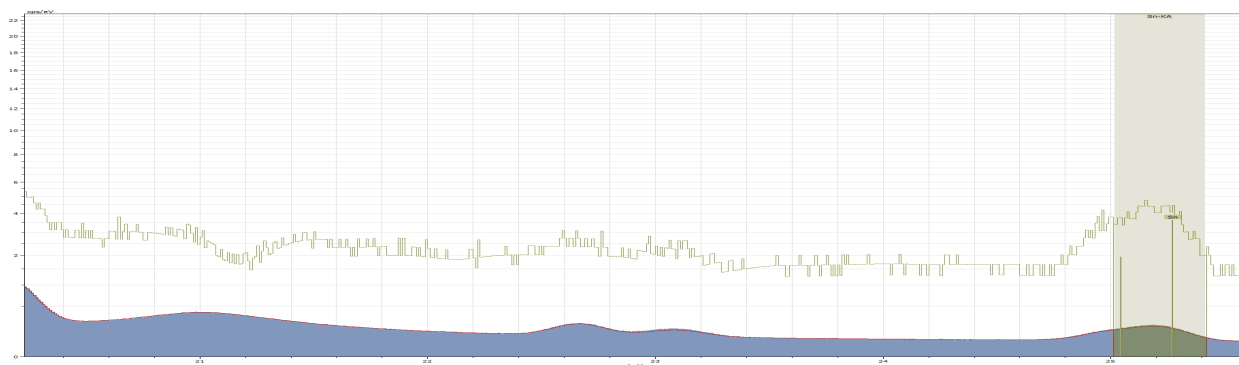


Parametry pomiaru:

Map information		
Mapping parameter		
Width:	1488 pixel	
	372 mm	
Height:	756 pixel	
	189 mm	
Pixel Size:	250 μ m	
Total number of pixel:	1124928 pixel	
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	30 ms/pixel	
Measure time:	9:22 h	
Overall time:	1203:29 h	
Tube parameter		
High voltage:	50 kV	
Anode current:	600 μ A	
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055 mbar	
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:

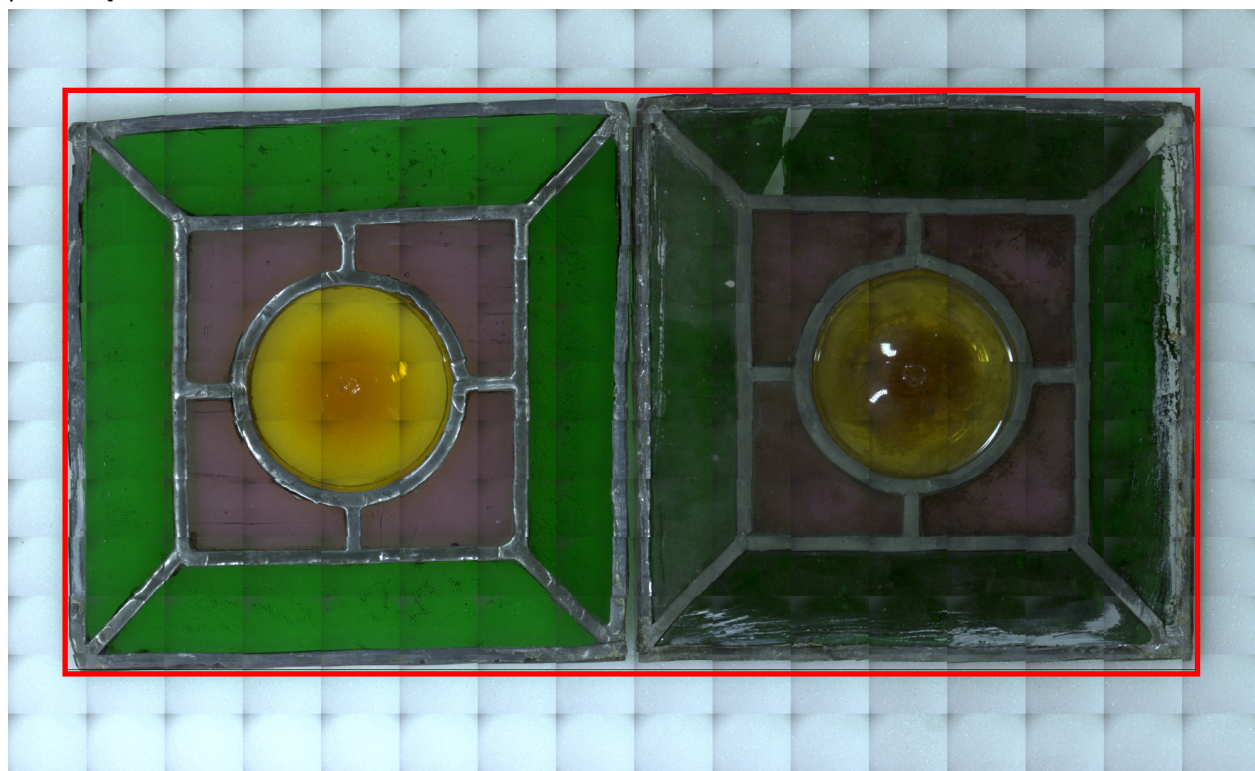




Witraże od strony zewnętrznej

Poniżej:

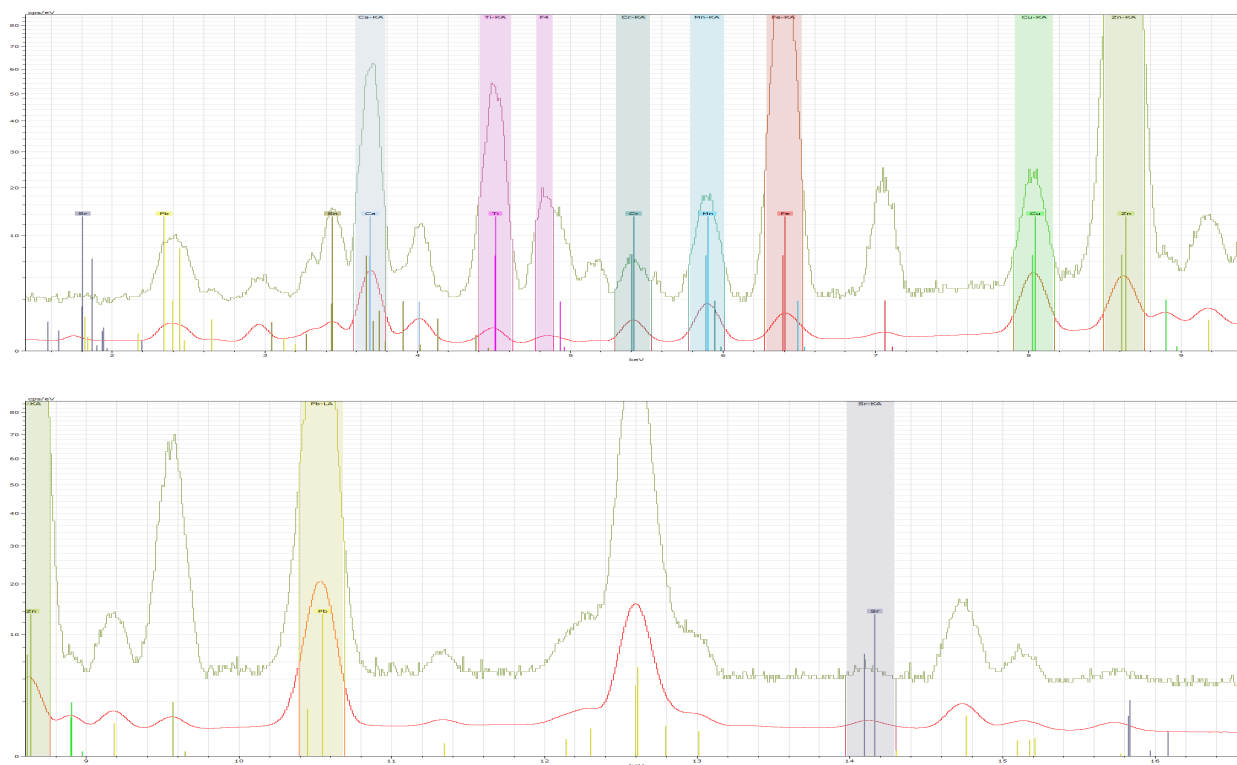
ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

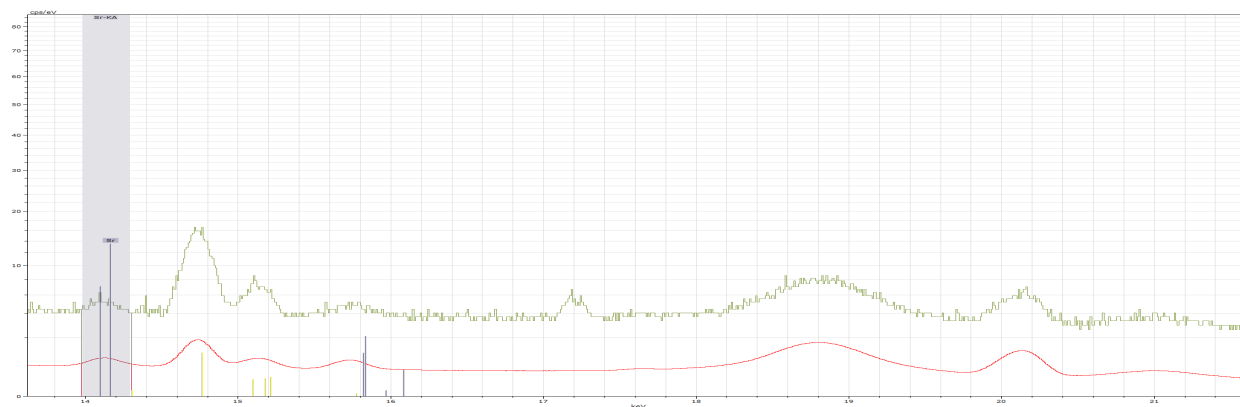


Parametry pomiaru:

Map information		
Mapping parameter		
Width:	1476	pixel
	369	mm
Height:	756	pixel
	189	mm
Pixel Size:	250	μm
Total number of pixel:	1115856	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	30	ms/pixel
Measure time:	9:17 h	
Overall time:	1203:28 h	
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	599	μA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:





	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
	Lead	82	269642478	35,64	18,88
	Calcium	20	23108954	9,04	24,76
	Copper	29	28680452	1,65	2,84
	Zinc	30	25468661	1,40	2,35
	Manganese	25	9112885	0,92	1,83
	Iron	26	5461125	0,44	0,86
	Chromium	24	3803039	0,48	1,01
	Titanium	22	1952525	0,49	1,12
	Tin	50	1893323	49,49	45,76
	Strontium	38	2589140	0,47	0,59
	Rhodium	45	9851716	0,00	0,00
	Argon	18	1657928	0,00	0,00
	Zirconium	40	2691573	0,00	0,00
	Total			100,00	100,00

Na następnych stronach: obrazy ilustrujące dystrybucję poszczególnych pierwiastków.

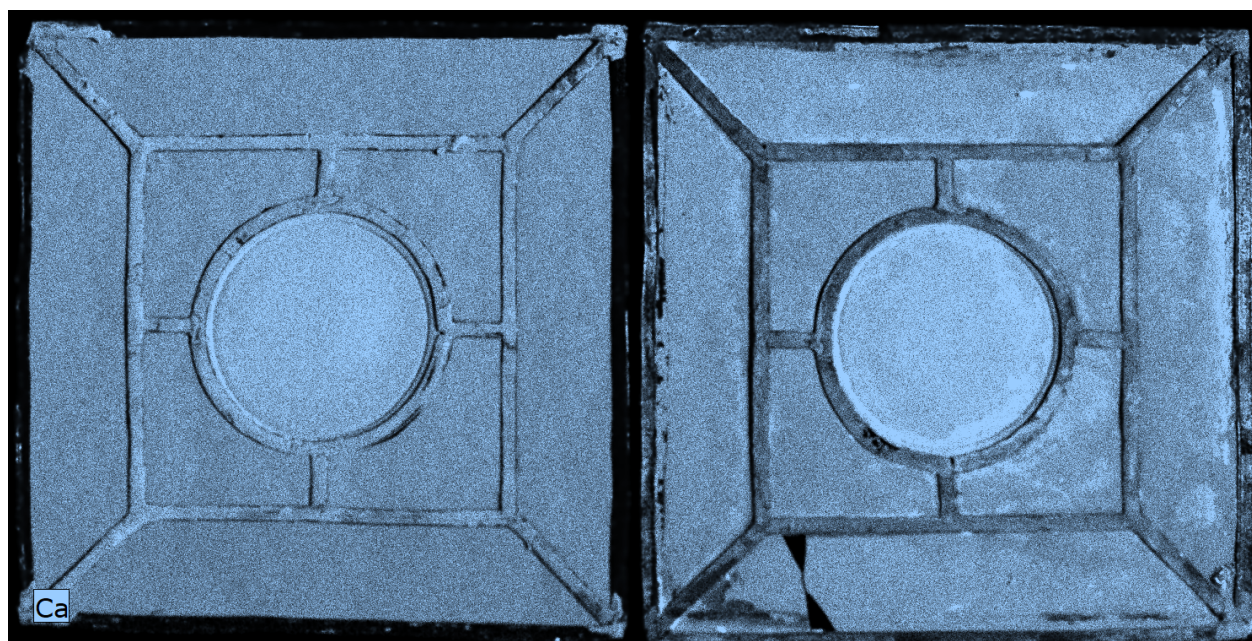
Pb-LB. Mapa rozkładu ołowiu – od strony wewnętrznej



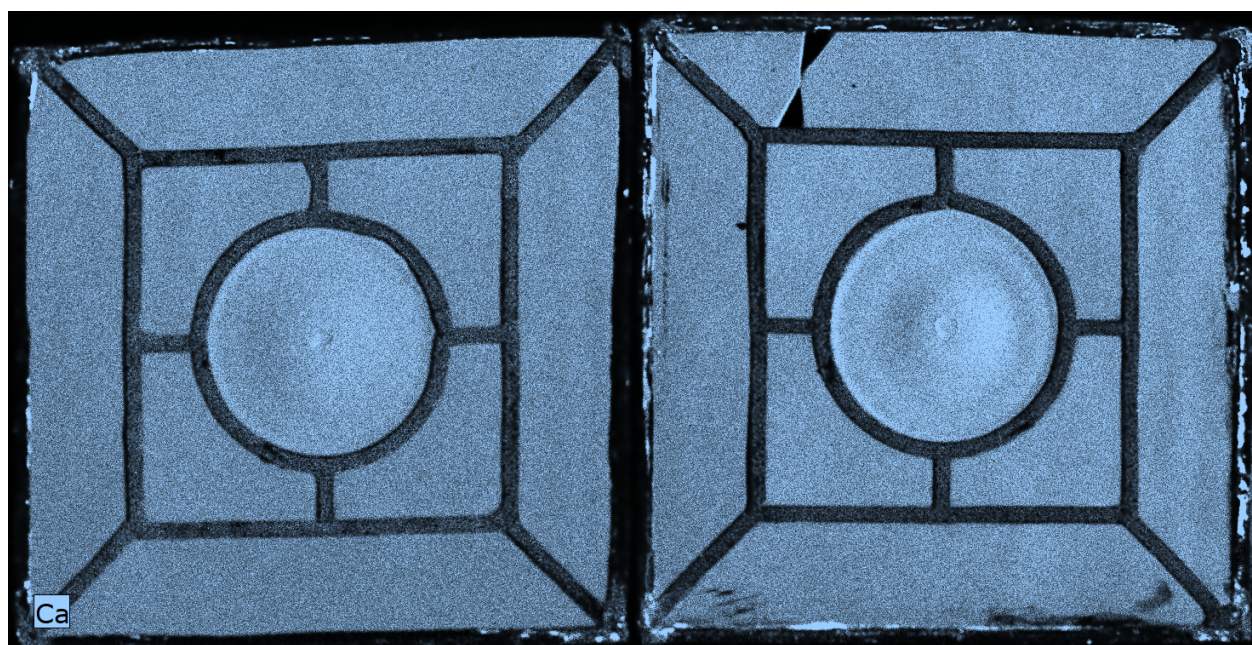
Pb-LB. Mapa rozkładu ołowiu – od strony zewnętrznej



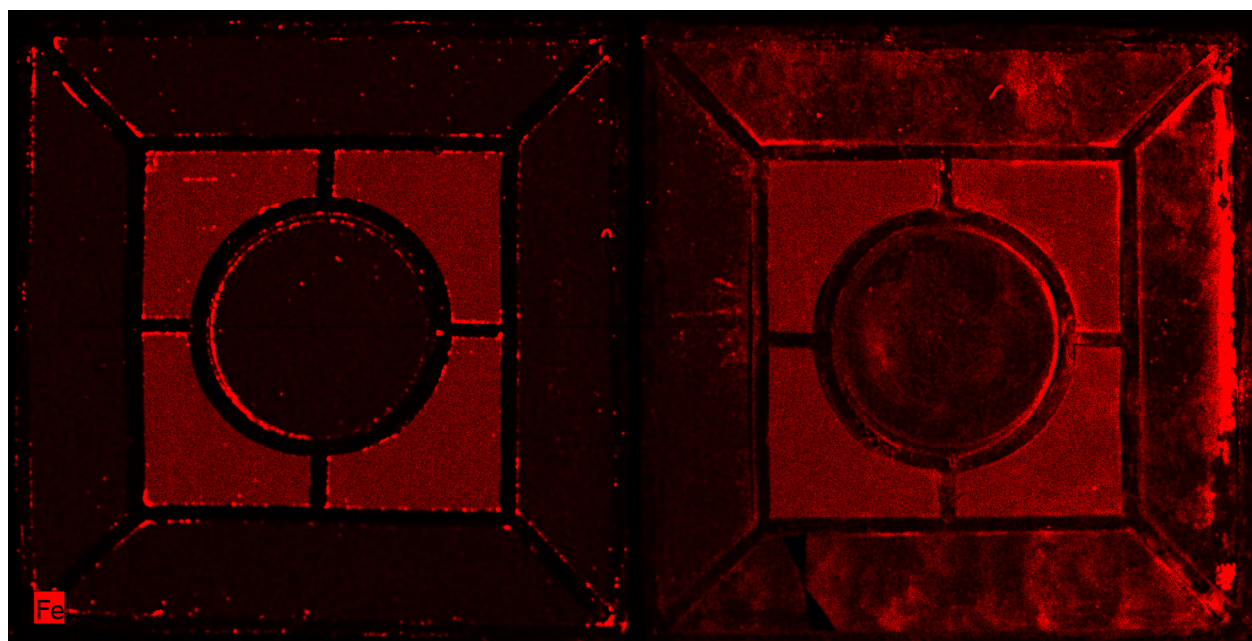
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony wewnętrznej



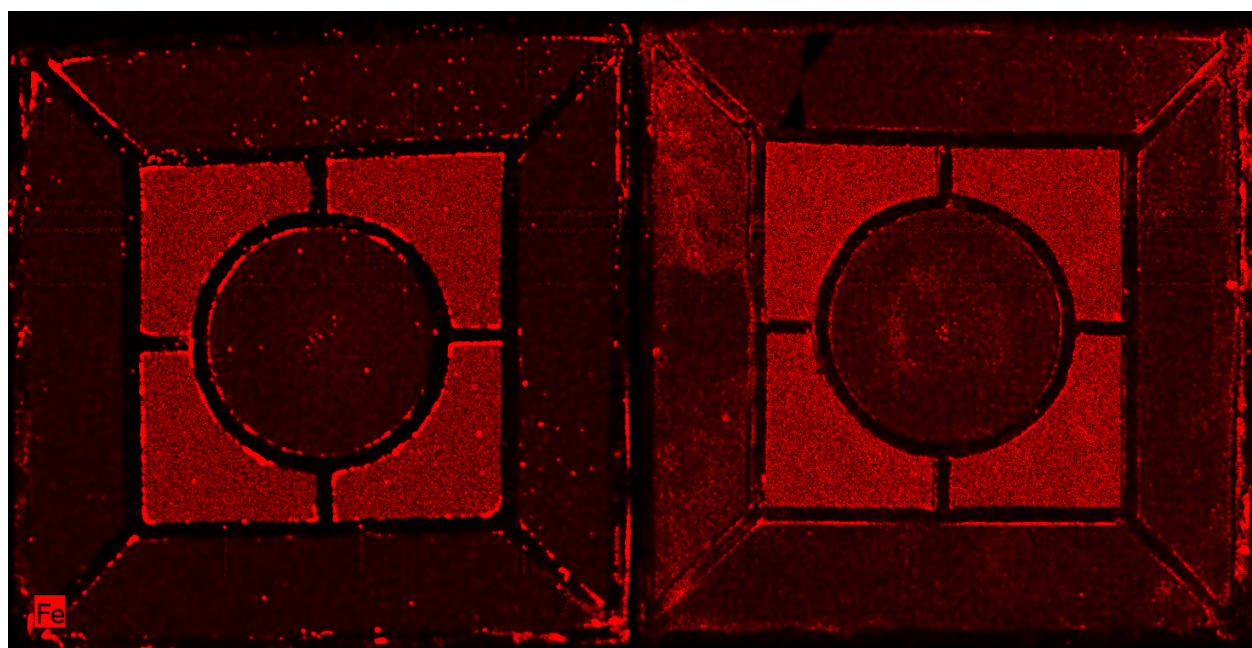
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony zewnętrznej



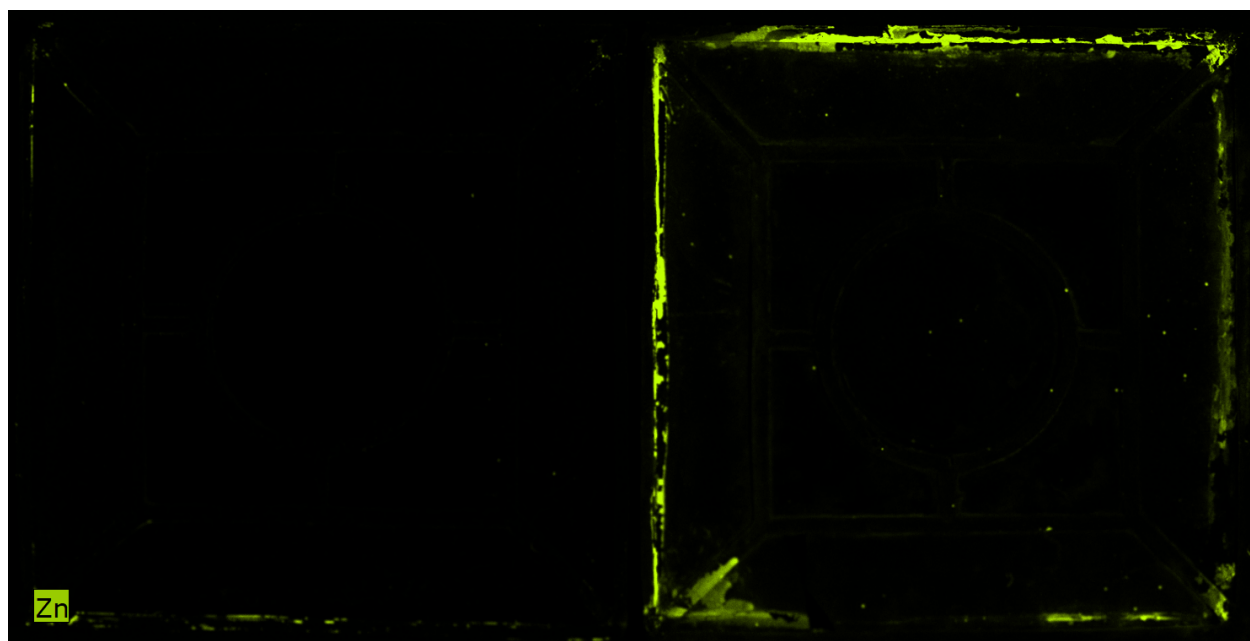
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony wewnętrznej



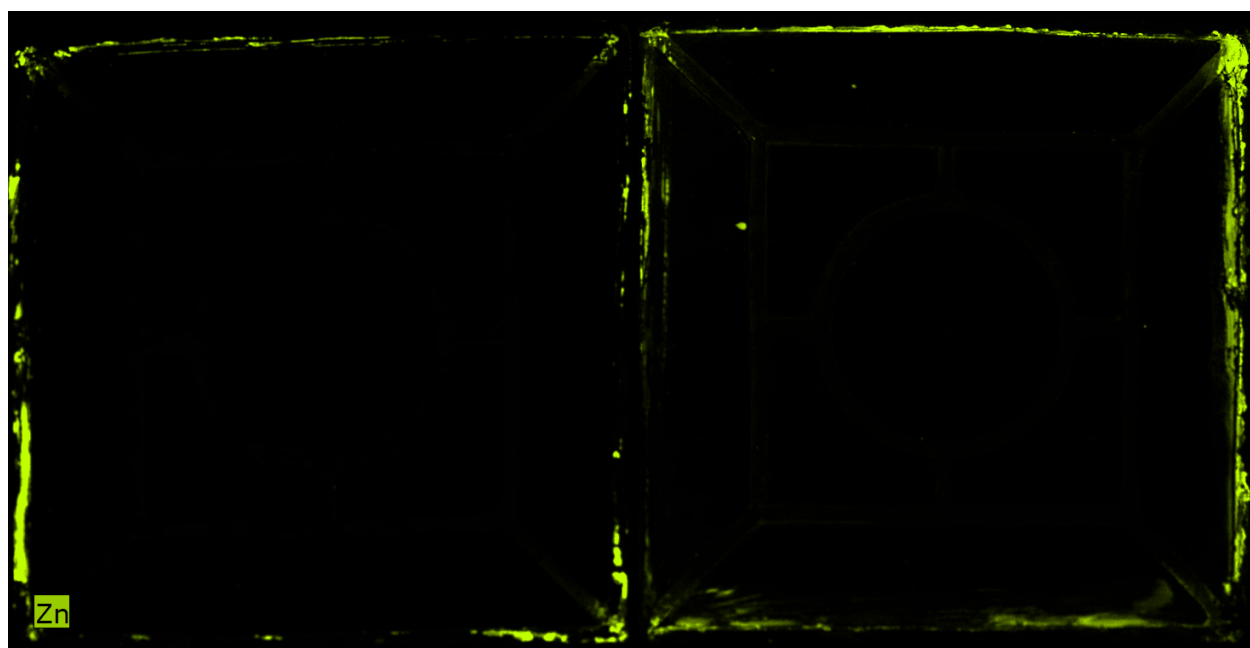
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony zewnętrznej



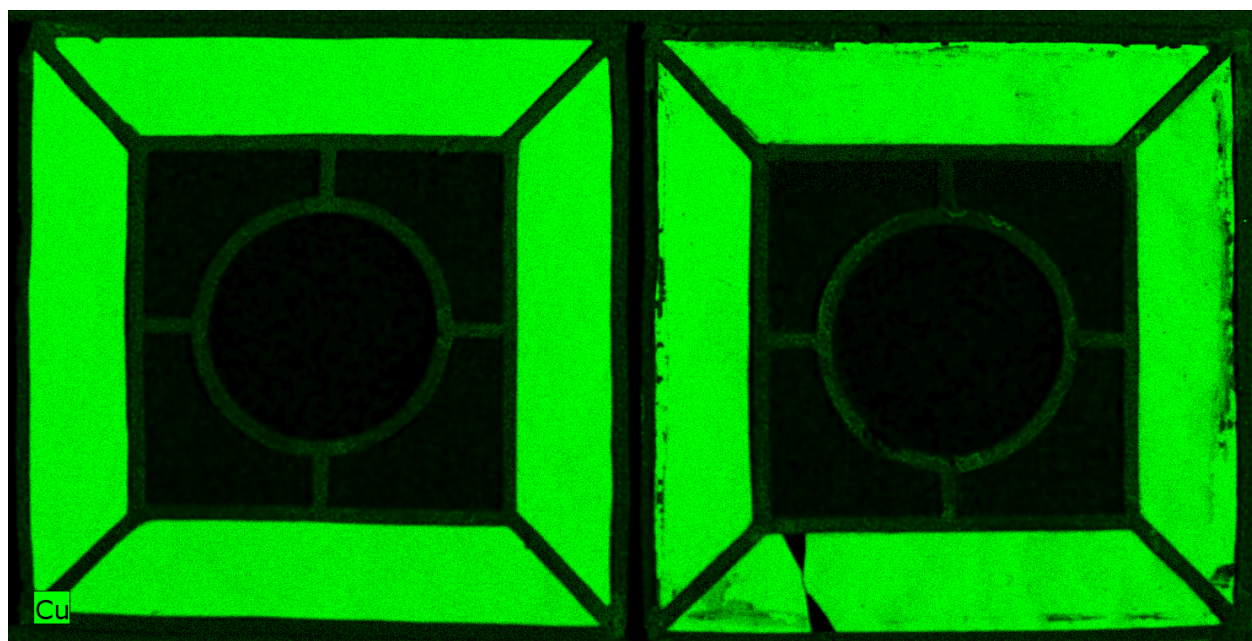
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony wewnętrznej



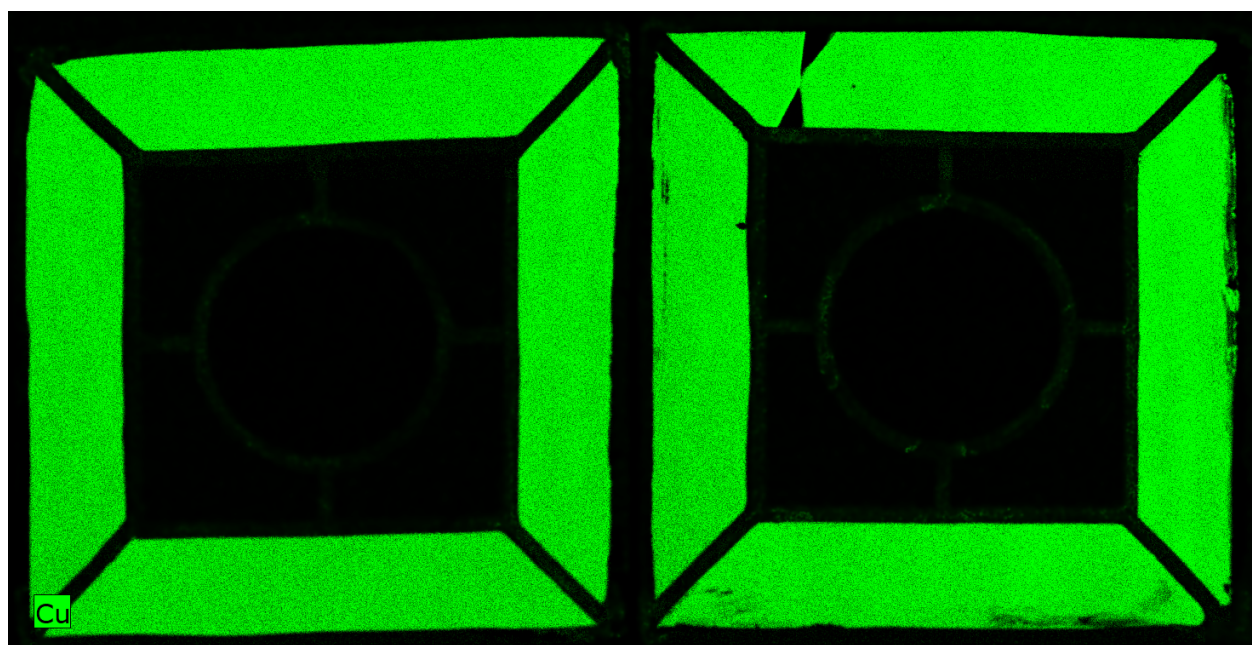
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony zewnętrznej



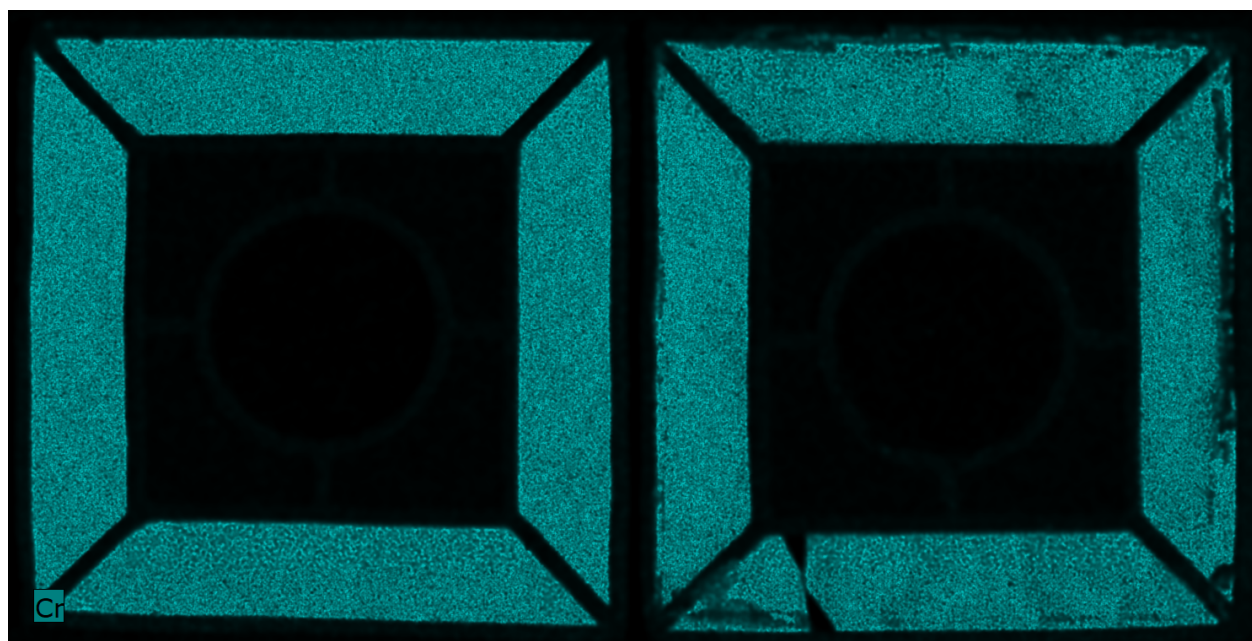
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony wewnętrznej



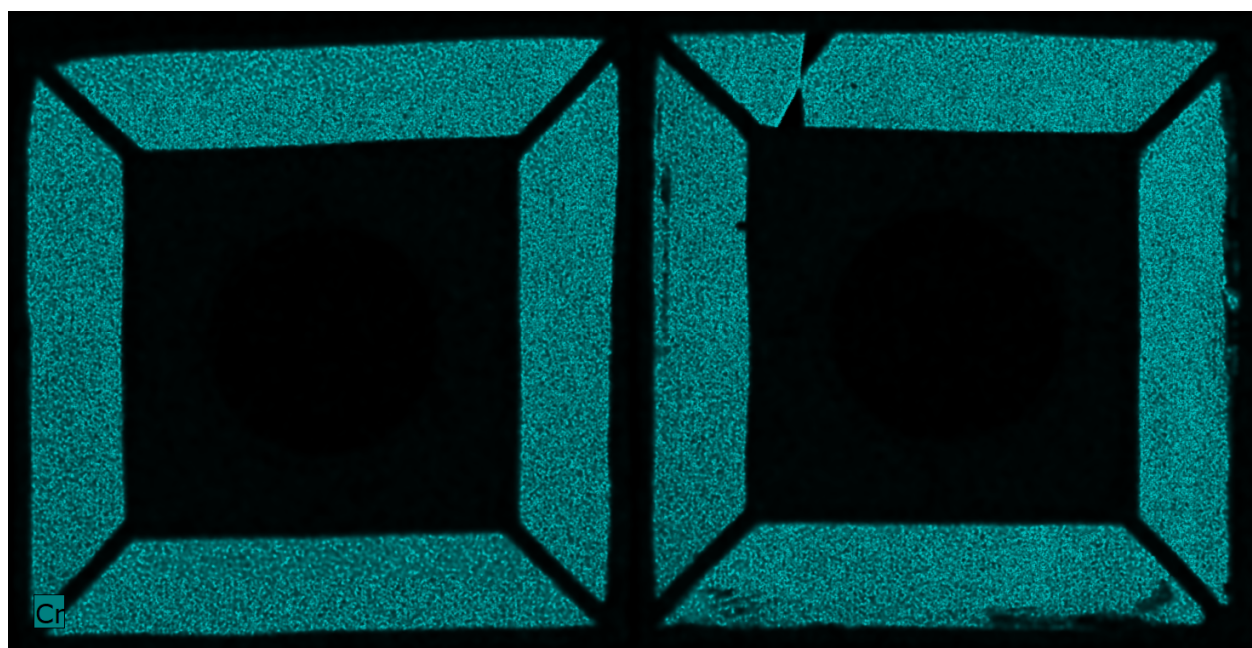
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony zewnętrznej



Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony wewnętrznej



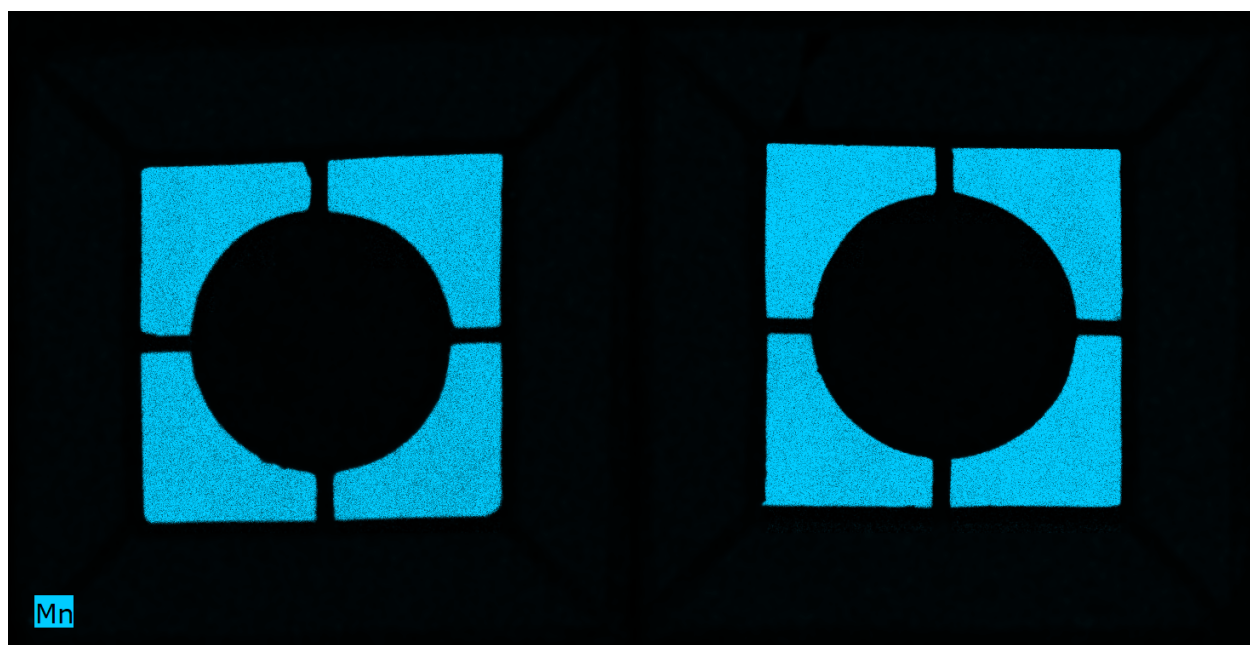
Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony zewnętrznej



Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony wewnętrznej



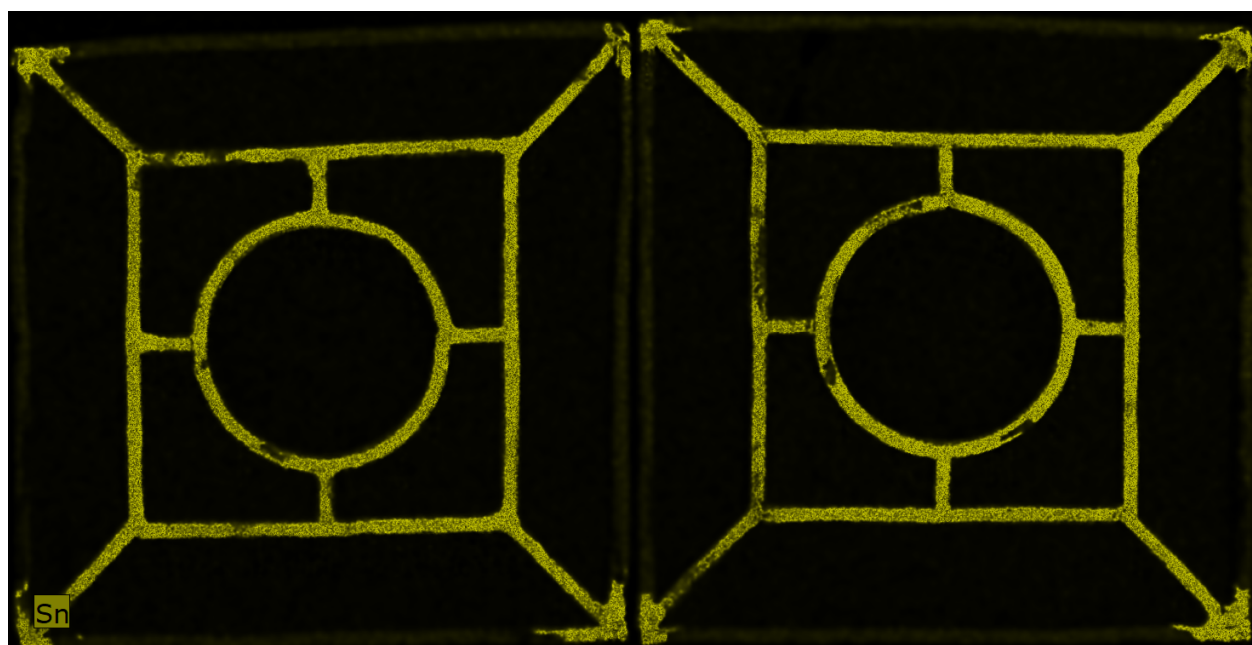
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony zewnętrznej



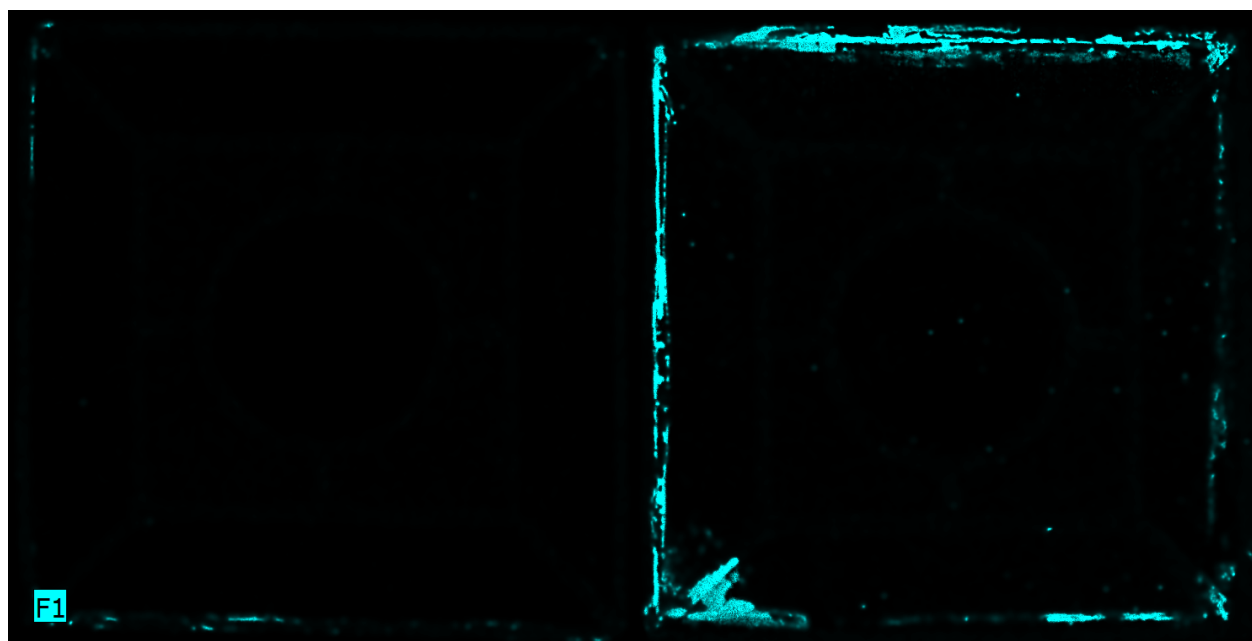
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony wewnętrznej



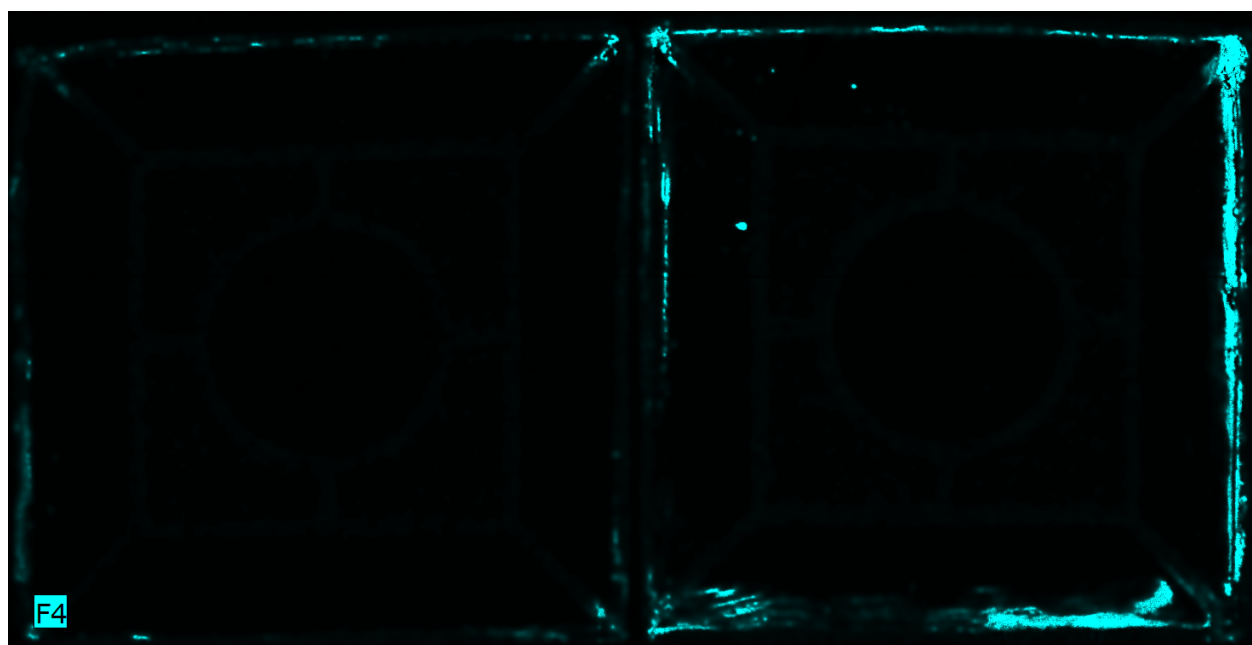
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony zewnętrznej



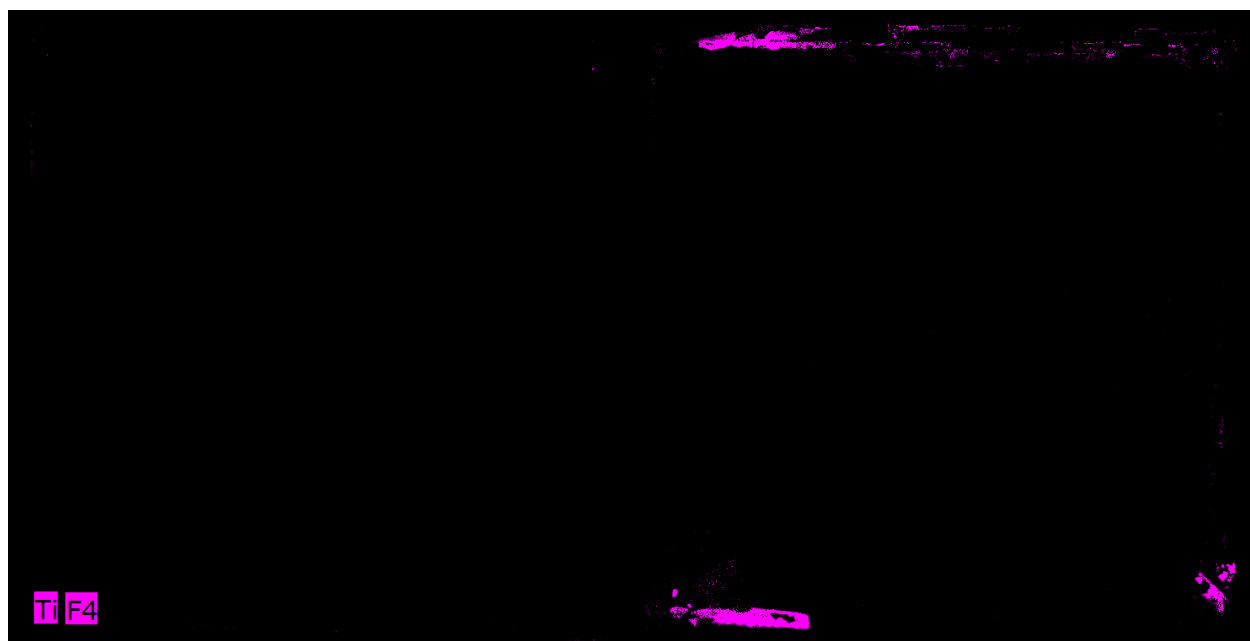
Ba-LB1. Mapa rozkładu baru (F4 – 4,83 KeV) – od strony wewnętrznej



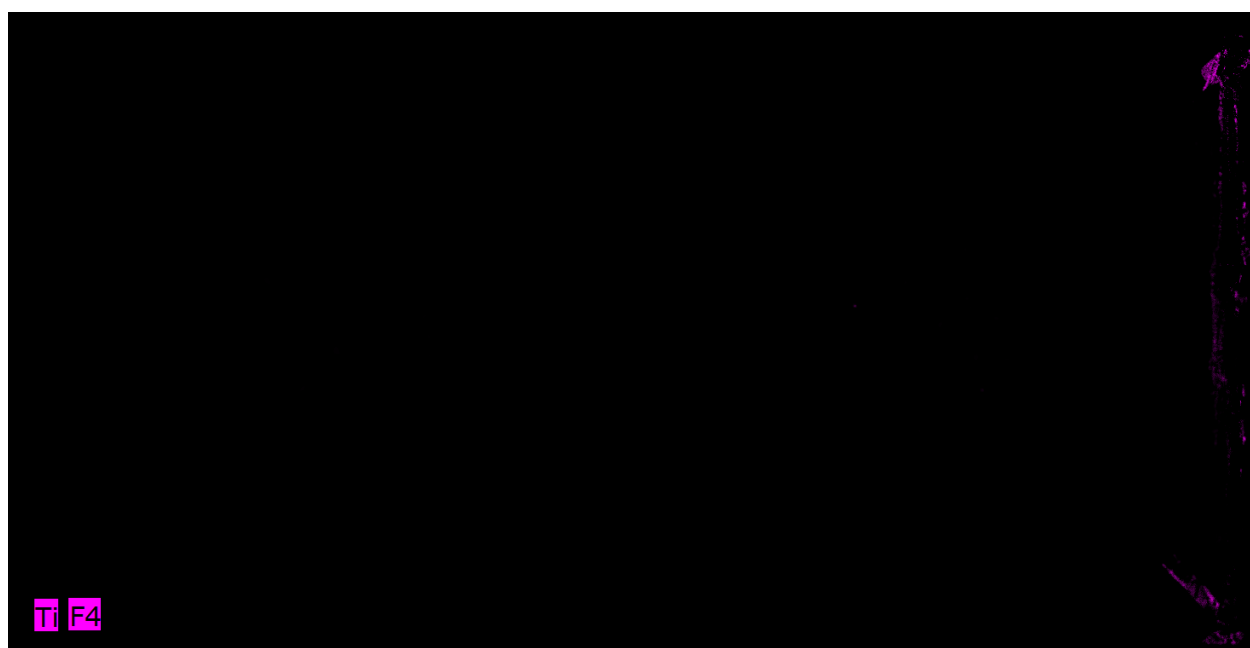
Ba-LB1. Mapa rozkładu baru (F4 – 4,83 KeV) – od strony zewnętrznej



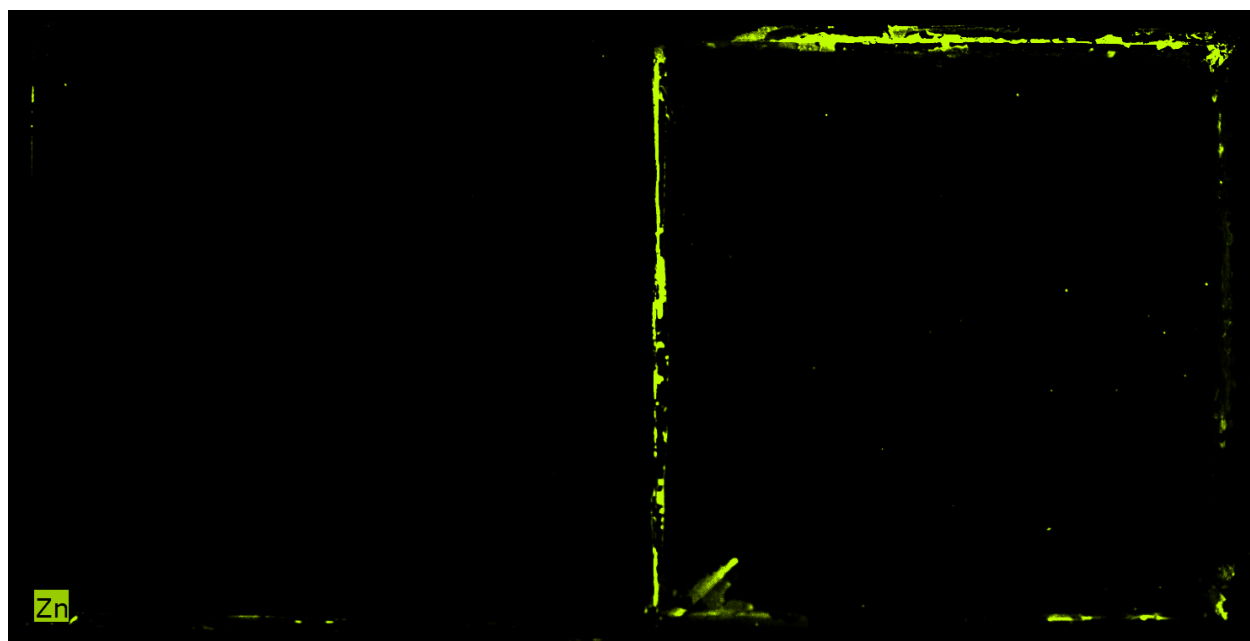
Ti-KA. Mapa rozkładu tytanu. Od linii tytanu odjęto linie baru (F4) – od strony wewnętrznej



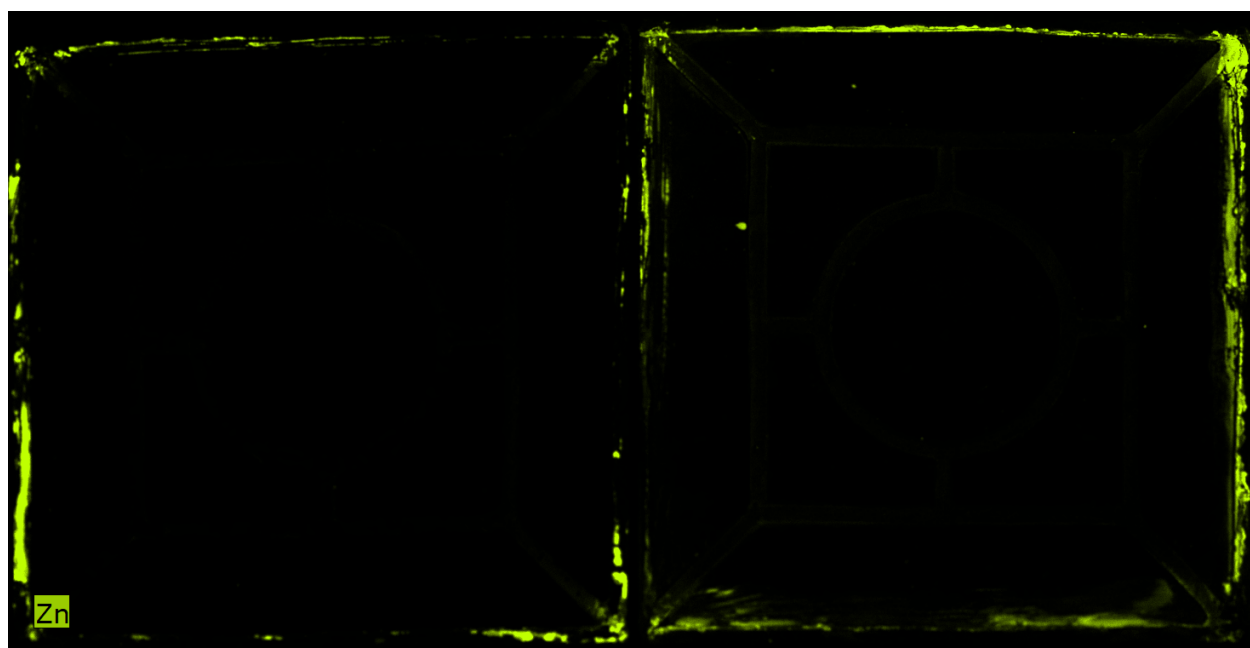
Ti-KA. Mapa rozkładu tytanu. Od linii tytanu odjęto linie odjęto linie baru (F4) – od strony zewnętrznej



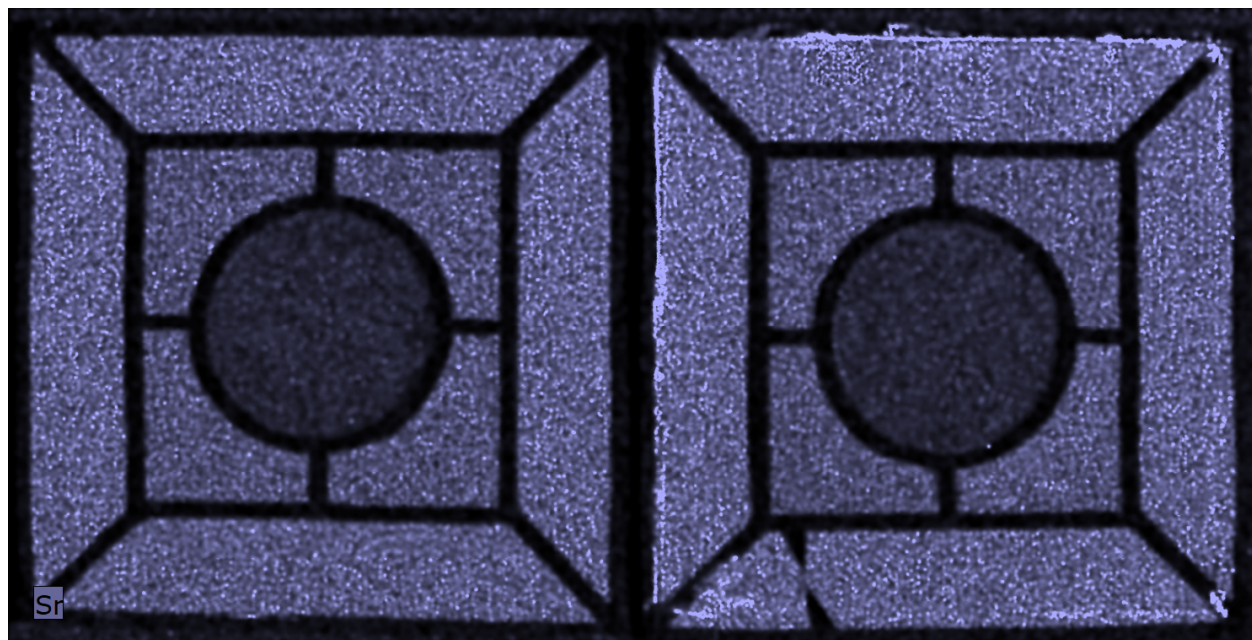
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony wewnętrznej



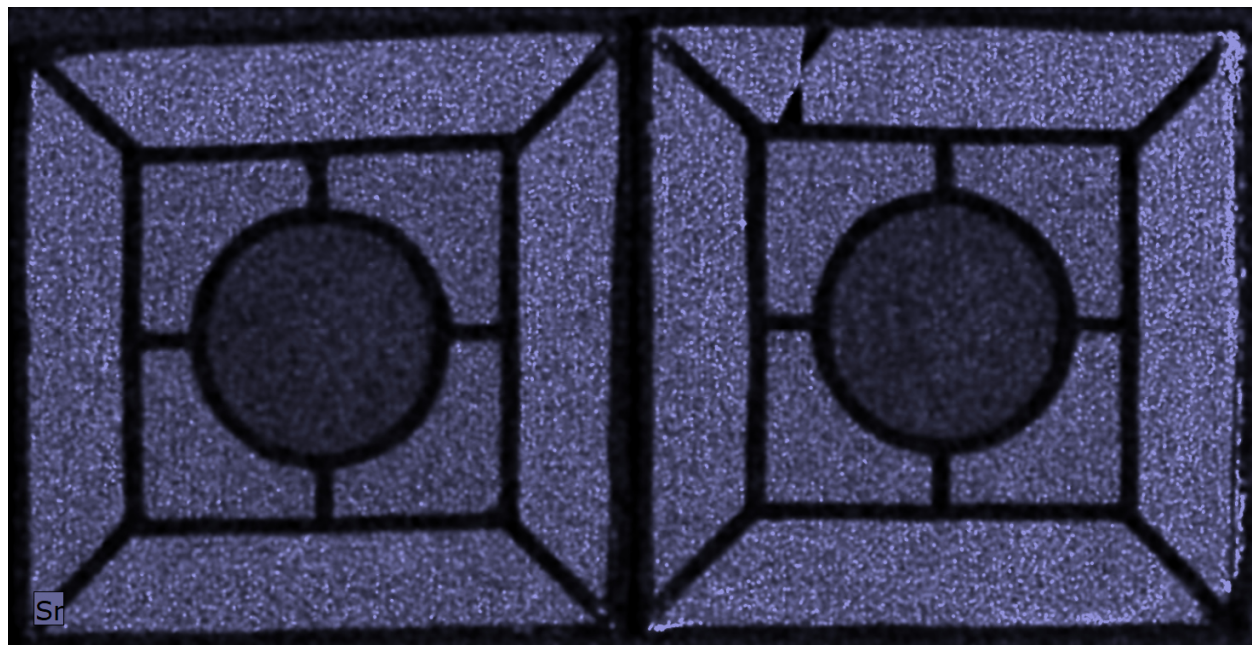
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony zewnętrznej



Sr-KA. Mapa rozkładu strontu. Od linii strontu odjęto linie tła comptonowskiego (F1) – od strony wewnętrznej



Sr-KA. Mapa rozkładu strontu. Od linii strontu odjęto linie tła comptonowskiego (F1) – od strony zewnętrznej



Aneks VI

**Wyniki badań fragmentów witraży z kamienicy przy ul. Mostowej 9 w Toruniu -
kwatera z kołem, kwatera z czteroliściem wykonanych z zastosowaniem
wielkoformatowego skanera fluorescencji rentgenowskiej (makro XRF) M6 Jet Stream**



**Wyniki badań fragmentów witraży z kamienicy przy ul. Mostowej 9
w Toruniu - kwatera z kołem, kwatera z czteroliściem
wykonanych z zastosowaniem wielkoformatowego skanera
fluorescencji rentgenowskiej (makro XRF) M6 Jet Stream**

Pomiary przeprowadził:

Mgr Stefan Meyer – Instytut Fizyki UMK

Opracowanie wyników:

Dr Magdalena Iwanicka – Wydział Sztuk Pięknych UMK

Badania wykonano w Interdyscyplinarnym Centrum Nowoczesnych Technologii UMK

Toruń 2019 r.

Prawa autorskie zastrzeżone

© Uniwersytet Mikołaja Kopernika i Autorzy

WYNIKI SKANOWANIA MAKRO-XRF

1. Dane instrumentu:

M6 JetStream produkcji Bruker-Nano GmbH, Berlin, Niemcy

katoda: rodowa (Rh) z optyką polikapilarną, 50kV/0.6 mA, bez filtru

detektor: SSD z oknem cyrkonowym, detekcja w powietrzu

Linie aparaturowe:

Rh: $K\alpha_1 = 20,216$ keV, $K\alpha_2 = 20,074$ keV, $K\beta_1 = 22,724$ keV

Linie comptonowskie od Rh: 18,78 keV and 21,015 keV

Ar: $K\alpha_1 = 2,958$ keV

Zr: $K\alpha_1 = 15,755$ keV and $K\alpha_2 = 15,691$ keV

Wzorce tła:

F1: 18,78 keV, $\Delta = 0,5$ keV (linia Comptona)

F4: 4,83 keV, $\Delta = 0,1$ keV (linia Ba – LB1)

2. Dane obiektu:

rodzaj obiektu: **witraż**

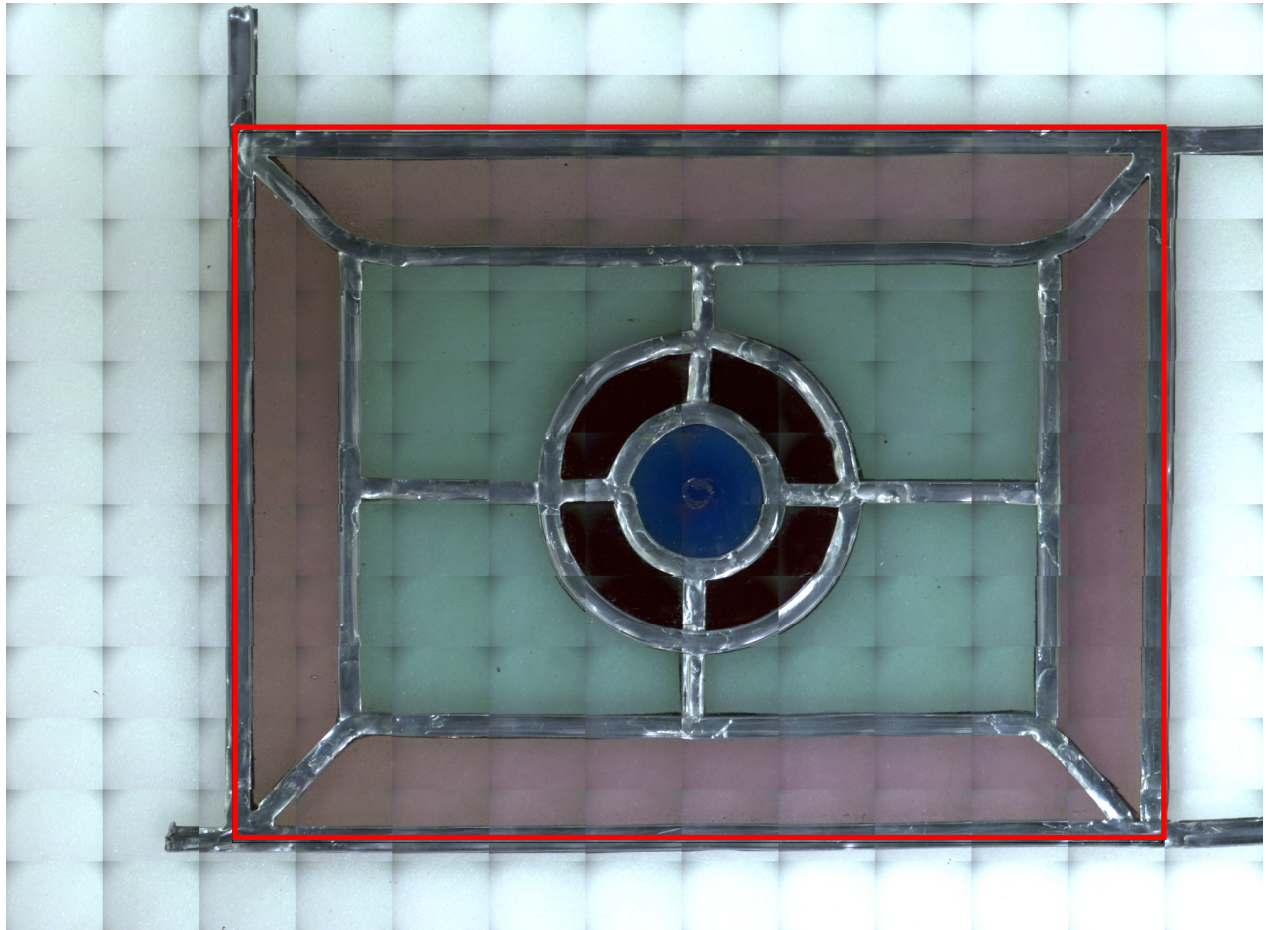
pochodzenie, czas powstania: **kon. XIX w.**

właściciel/ miejsce przechowywania: **własność prywatna**

Fragment – kwatera z kołem od strony wewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

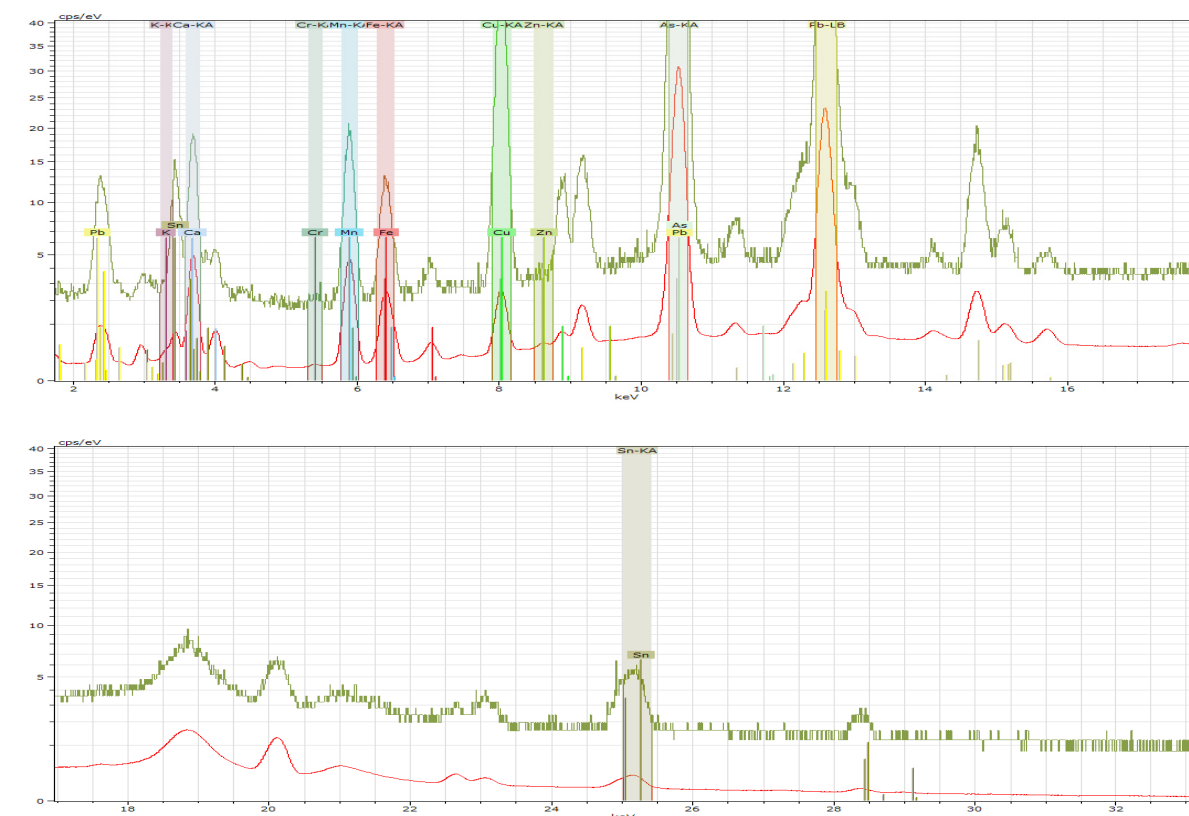


Parametry pomiaru:

Mapping parameter		
Width:	1006	pixel
	251,6	mm
Height:	769	pixel
	192,146	mm
Pixel Size:	250	µm
Total number of pixel:	773614	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	10	ms/pixel
Measure time:	2:08	h
Overall time:	2:58	h
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	599	µA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

Results					
Results					
	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
	Potassium	19	124069	0,28	0,82
	Tin	50	485414	45,98	44,90
	Calcium	20	5377367	7,78	22,51
	Chromium	24	25411	0,01	0,02
	Manganese	25	6356563	2,24	4,73
	Iron	26	3014066	0,85	1,77
	Copper	29	3581044	0,72	1,32
	Zinc	30	105671	0,02	0,04
	Lead	82	89708780	41,79	23,38
	Arsenic	33	1359300	0,32	0,50
	Rhodium	45	2331095	0,00	0,00
	Argon	18	302892	0,00	0,00
	Zirconium	40	814984	0,00	0,00
	Total			100,00	100,00

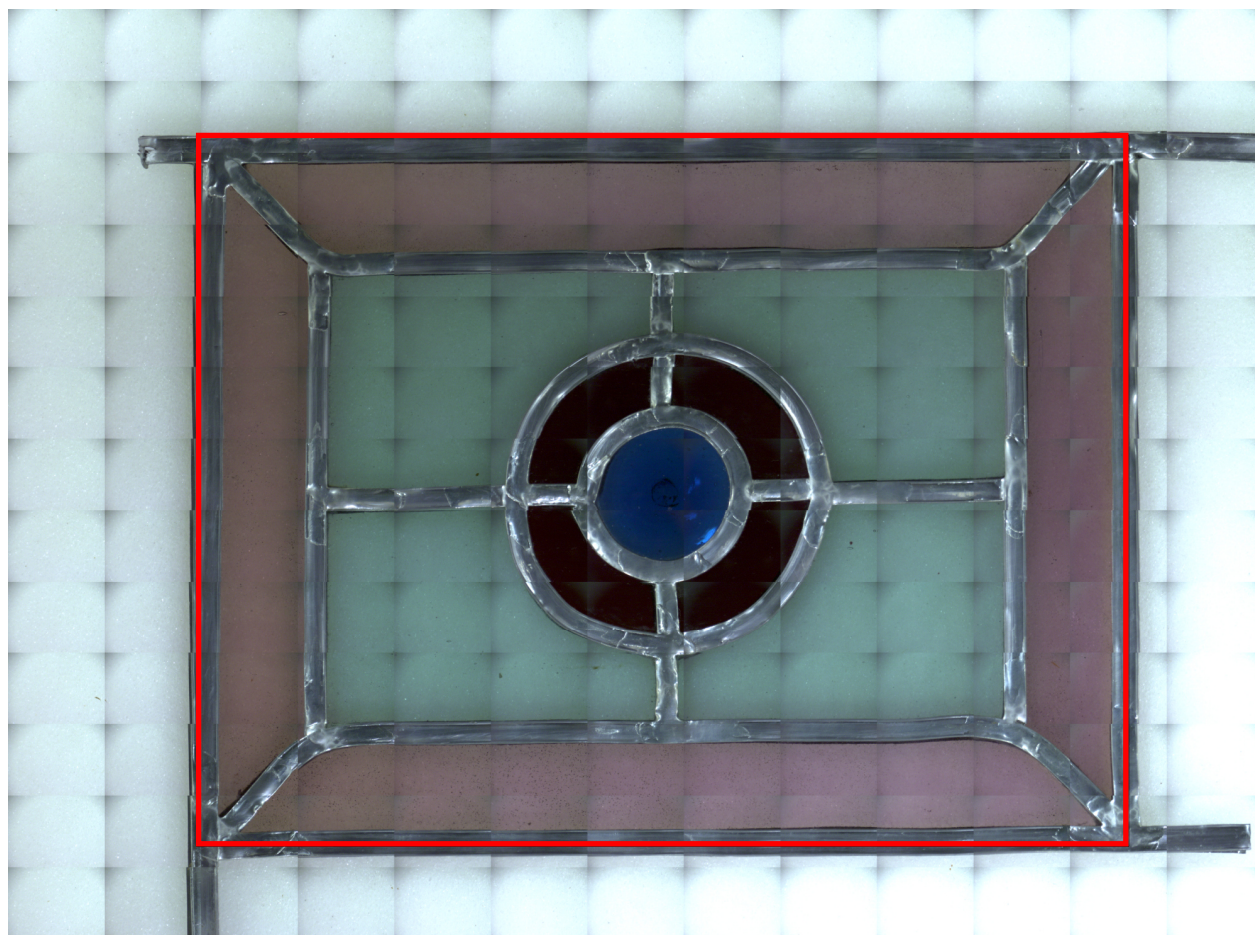
Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:



Fragment – kwatera z kołem od strony zewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

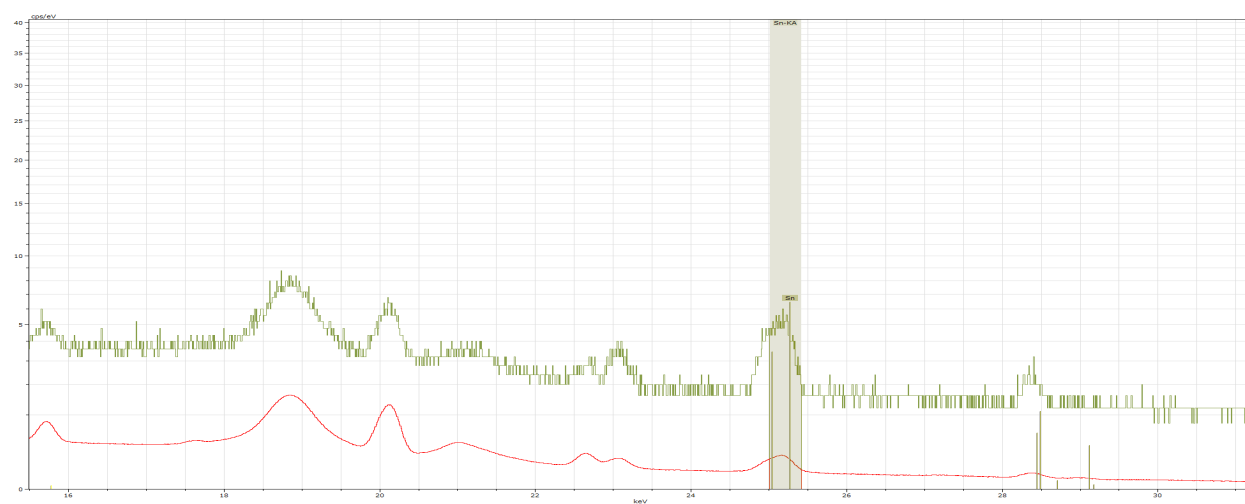
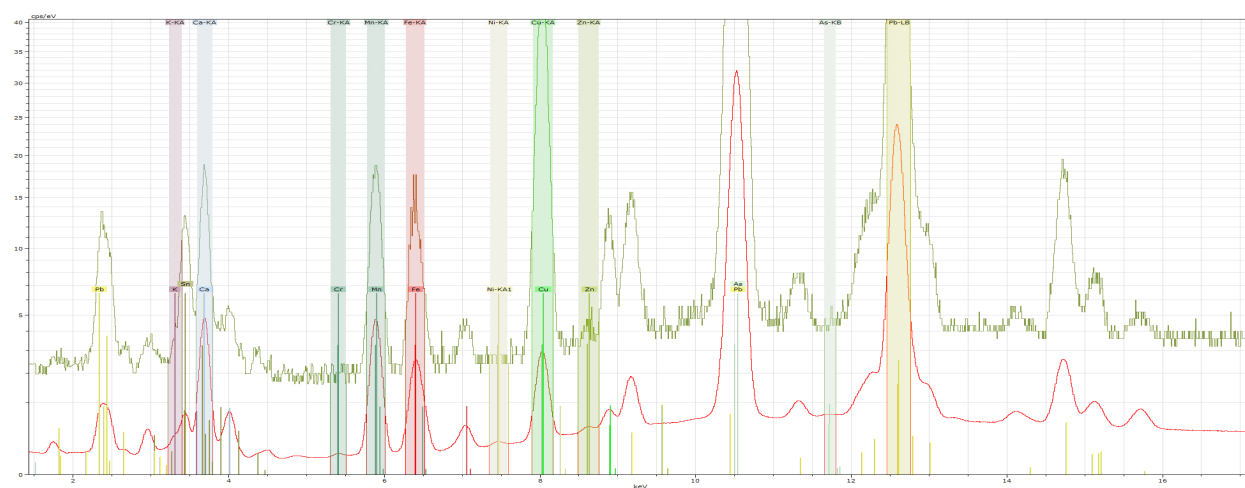


Parametry pomiaru:

Mapping parameter		
Width:	1012	pixel
	252,96	mm
Height:	769	pixel
	192,316	mm
Pixel Size:	250	µm
Total number of pixel:	778228	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	10	ms/pixel
Measure time:	2:09	h
Overall time:	2:58	h
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	595	µA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

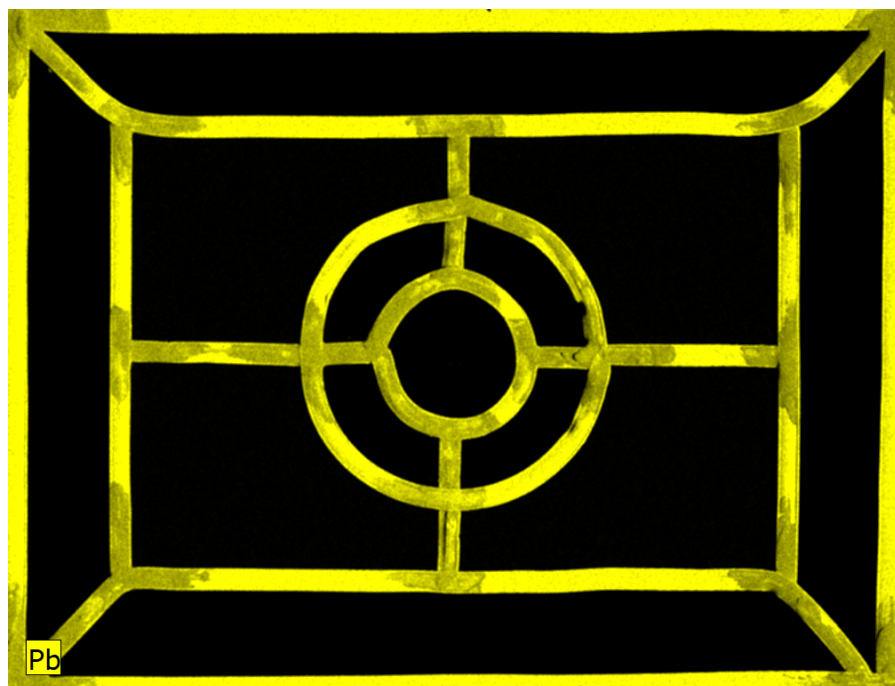
Results					
					Results
	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
	Potassium	19	123832	0,28	0,83
	Tin	50	470753	44,43	43,89
	Calcium	20	5193895	7,52	22,01
	Chromium	24	24795	0,01	0,02
	Manganese	25	6351177	2,20	4,71
	Iron	26	3129844	0,87	1,83
	Copper	29	4179340	0,83	1,53
	Zinc	30	102009	0,02	0,03
	Lead	82	93727885	43,51	24,63
	Nickel	28	48352	0,01	0,02
	Arsenic	33	1339553	0,31	0,49
	Rhodium	45	2356896	0,00	0,00
	Argon	18	301961	0,00	0,00
	Zirconium	40	821647	0,00	0,00
	Total		100,00	100,00	

Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:

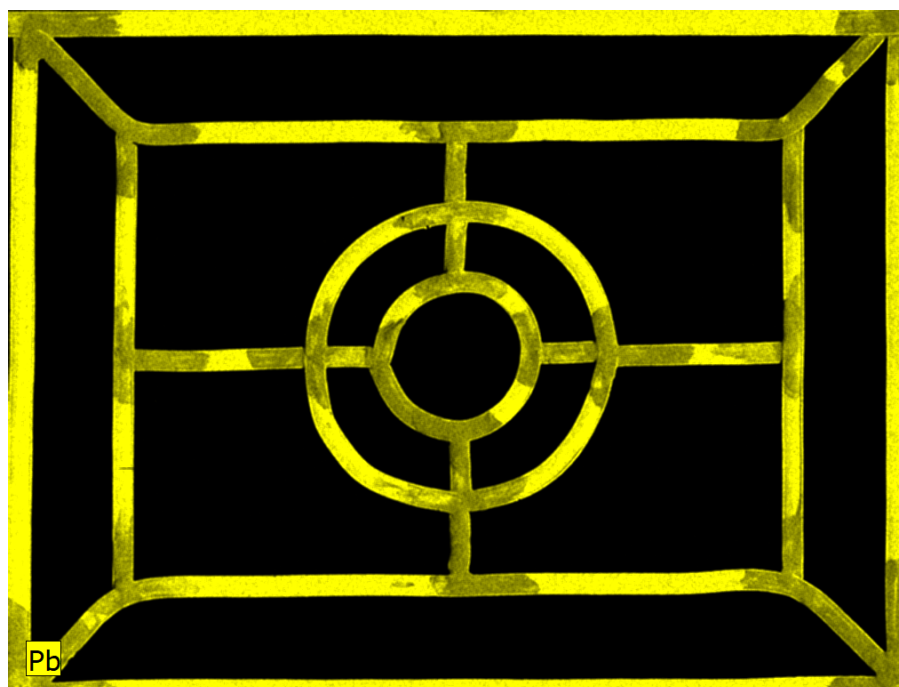


Poniżej: obrazy ilustrujące dystrybucję poszczególnych pierwiastków.

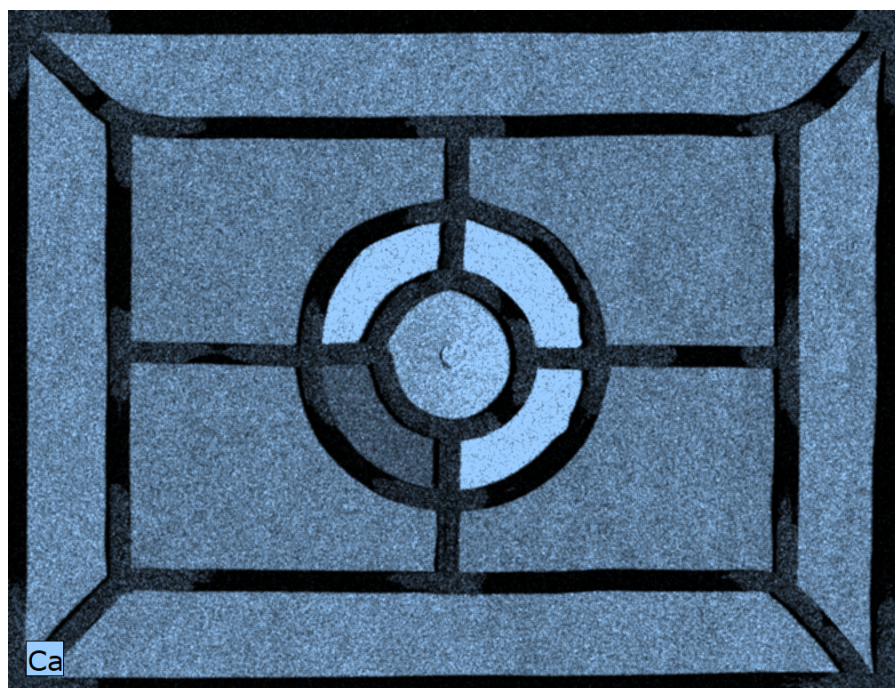
Pb-LB. Mapa rozkładu ołowiu – od strony wewnętrznej



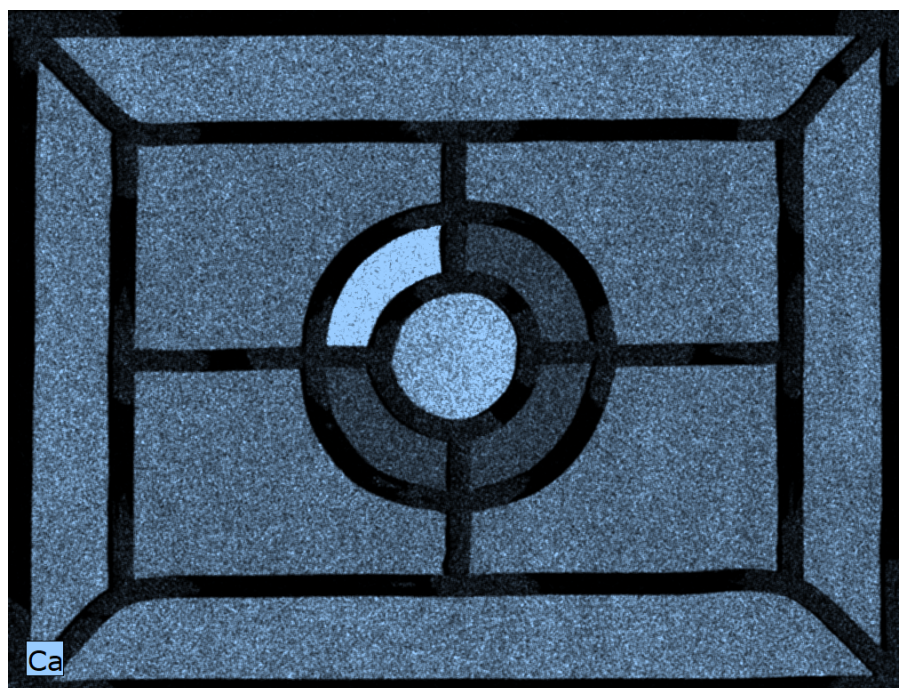
Pb-LB. Mapa rozkładu ołowiu – od strony zewnętrznej



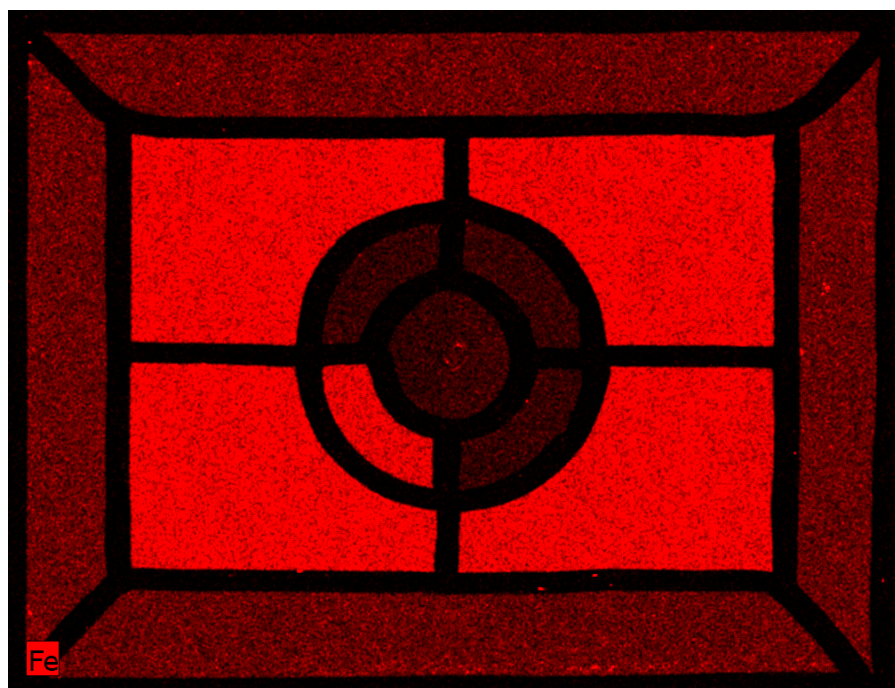
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony wewnętrznej



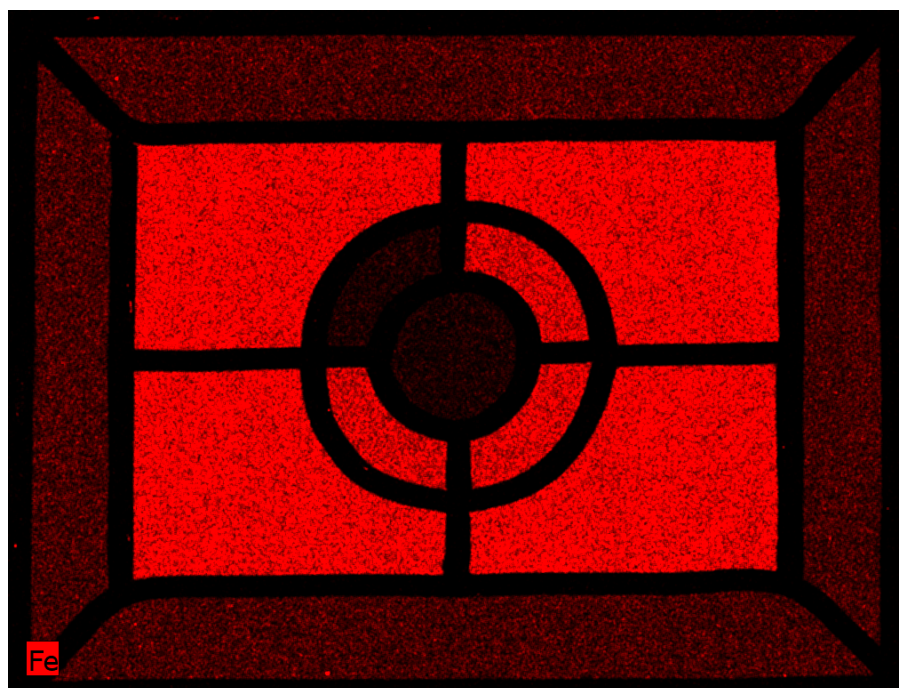
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony zewnętrznej



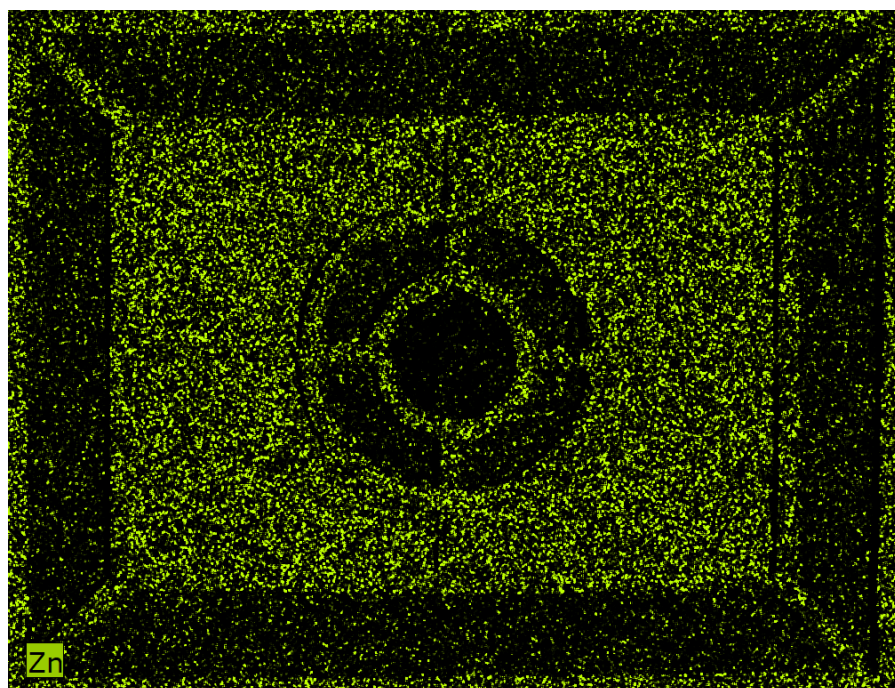
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony wewnętrznej



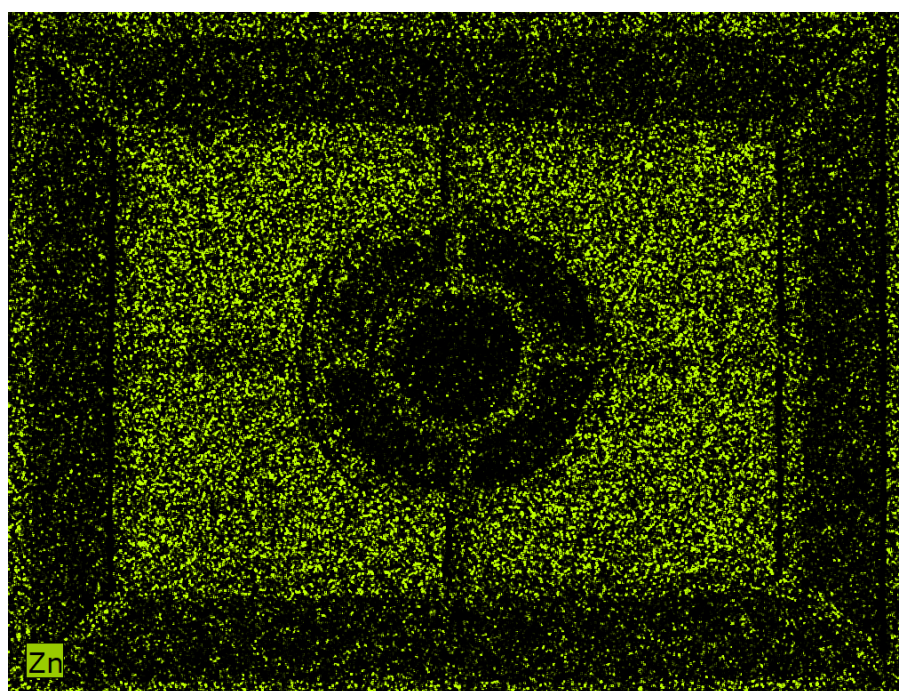
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony zewnętrznej



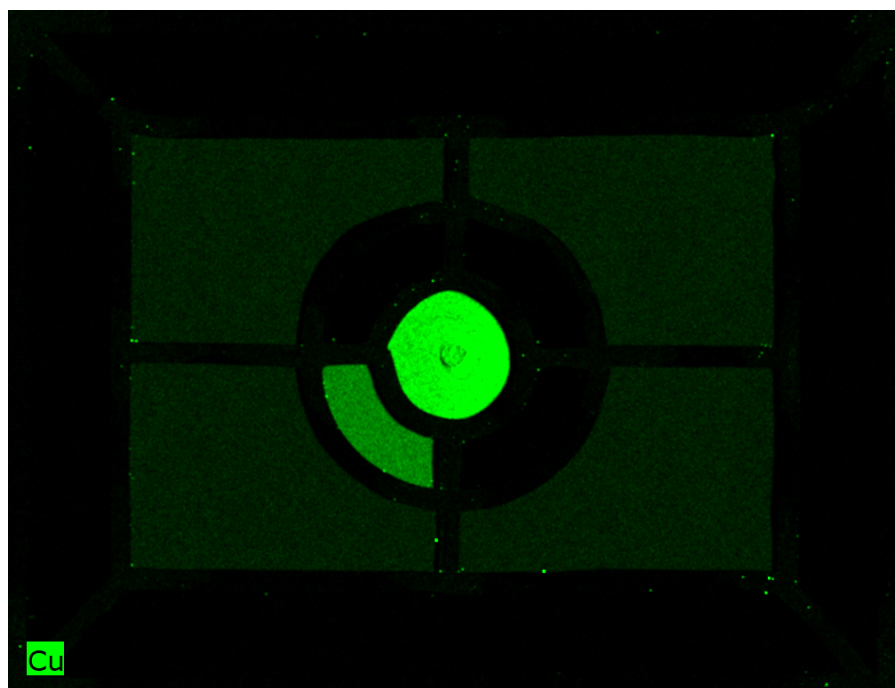
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony wewnętrznej



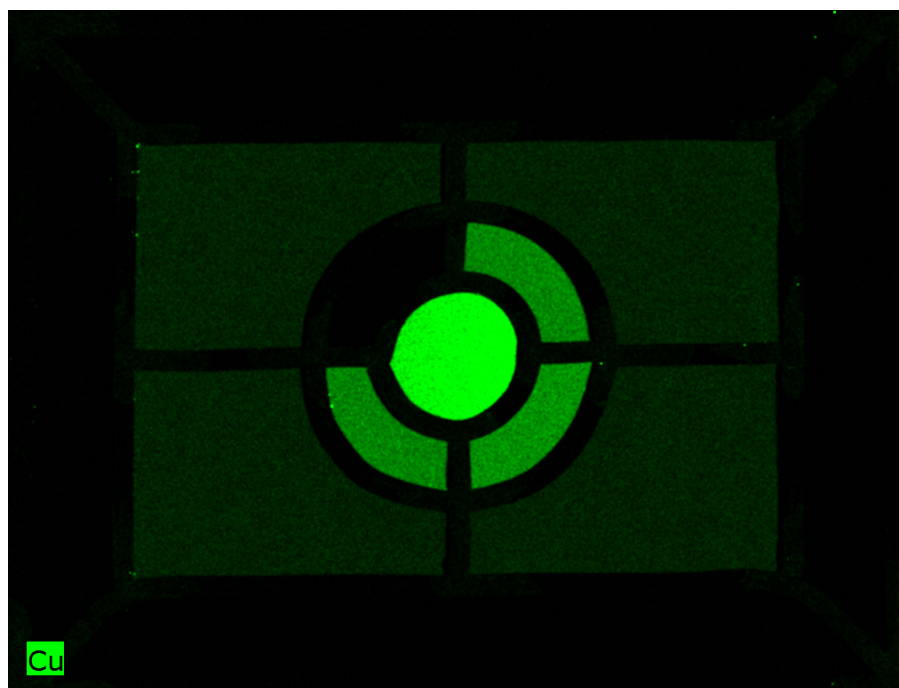
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony zewnętrznej



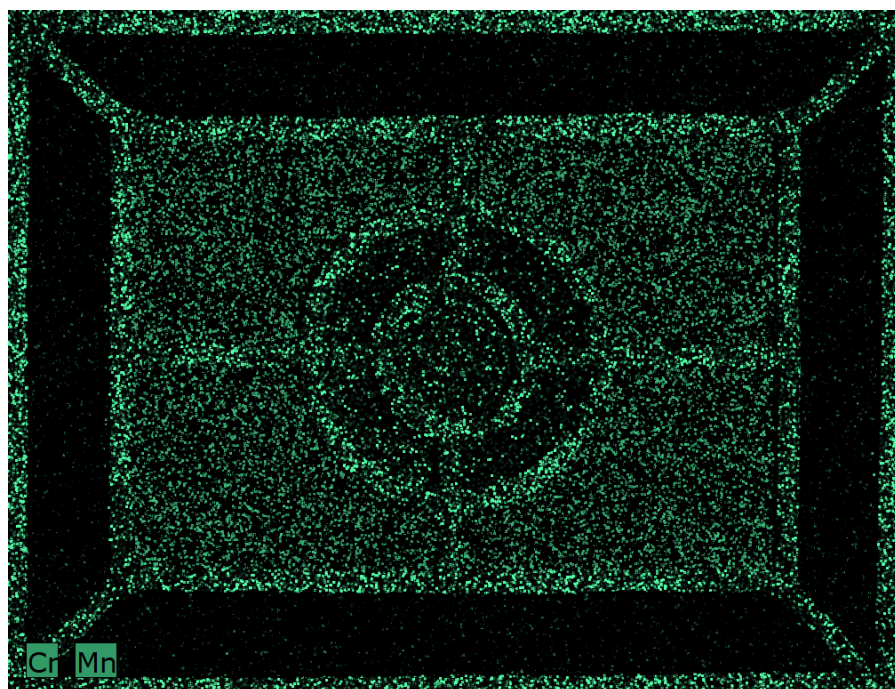
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony wewnętrznej



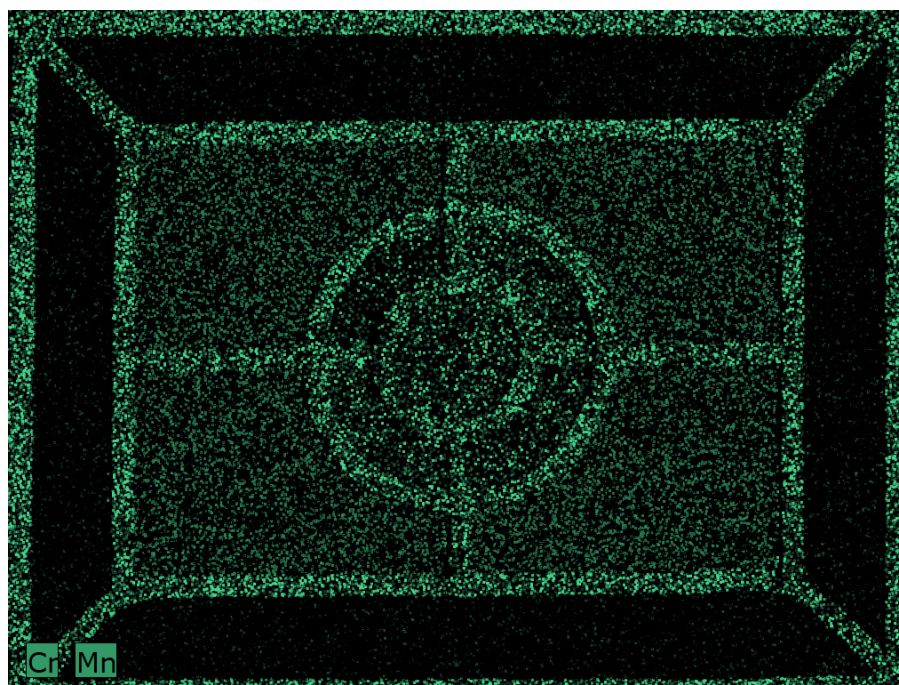
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony zewnętrznej



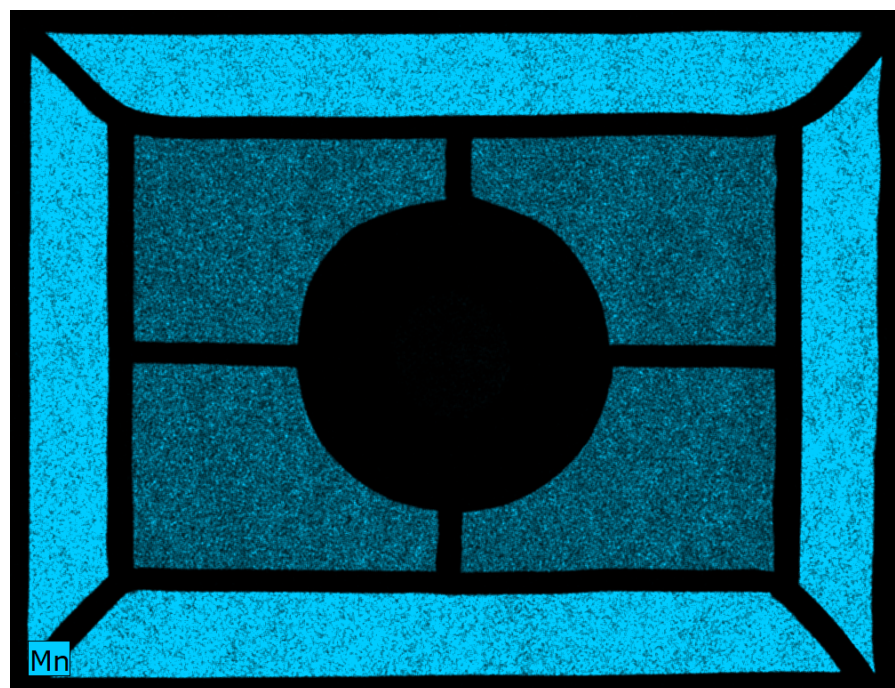
Cr-KA – Mn-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony wewnętrznej. Od linii chromu odjęto linie manganu



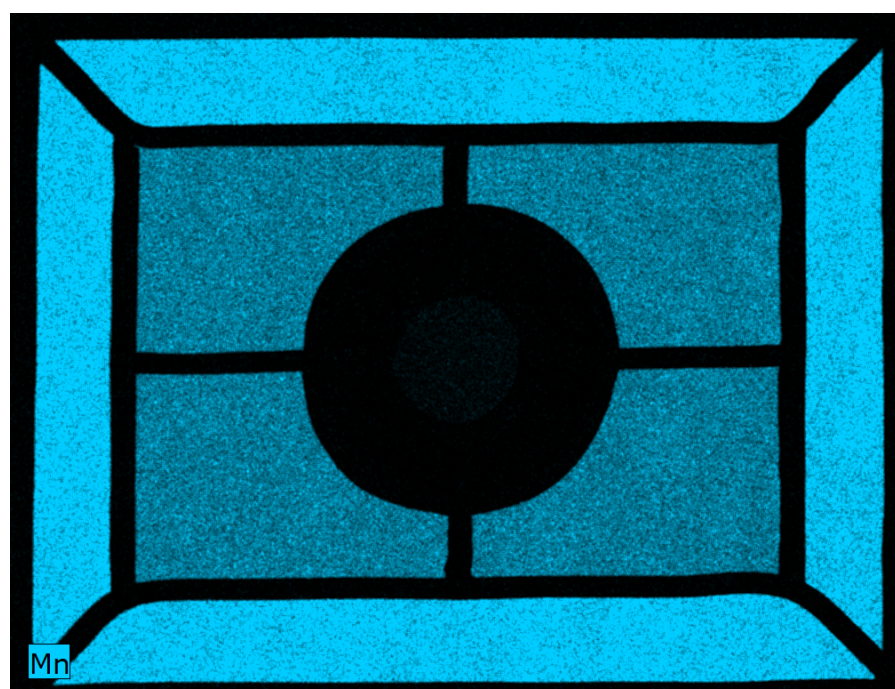
Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony zewnętrznej



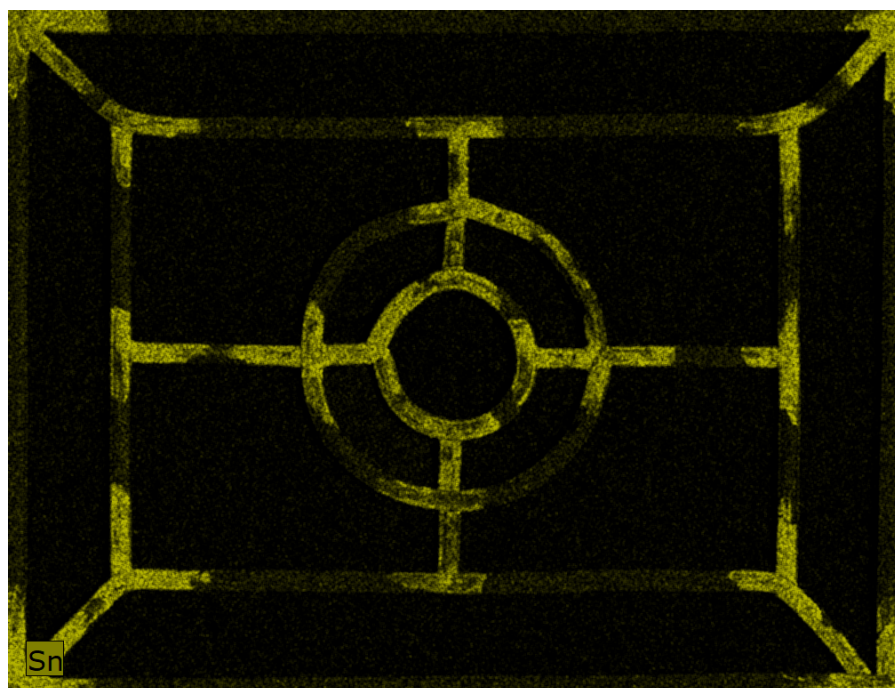
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony wewnętrznej.



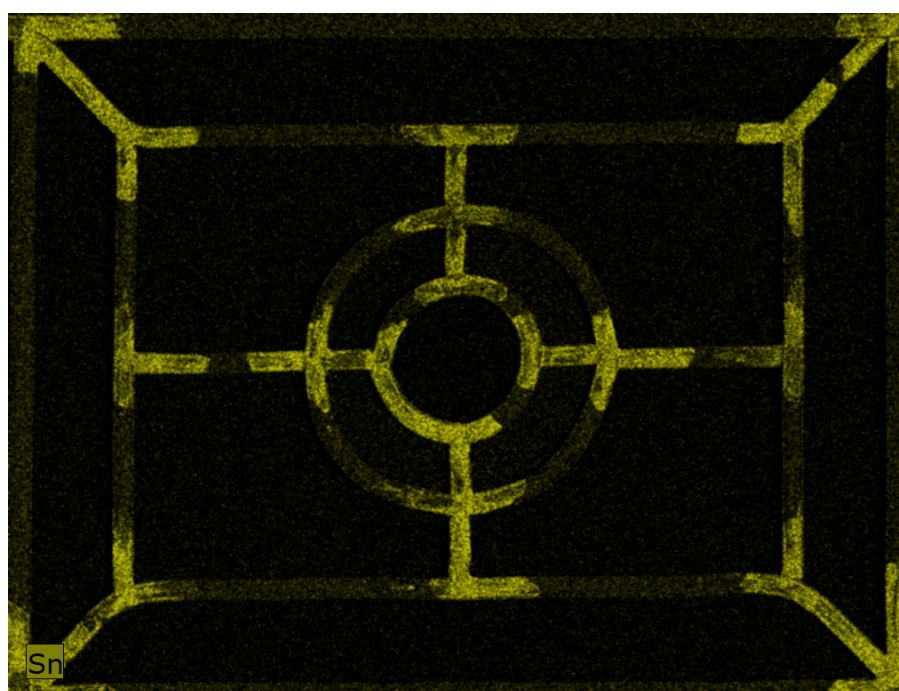
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony zewnętrznej



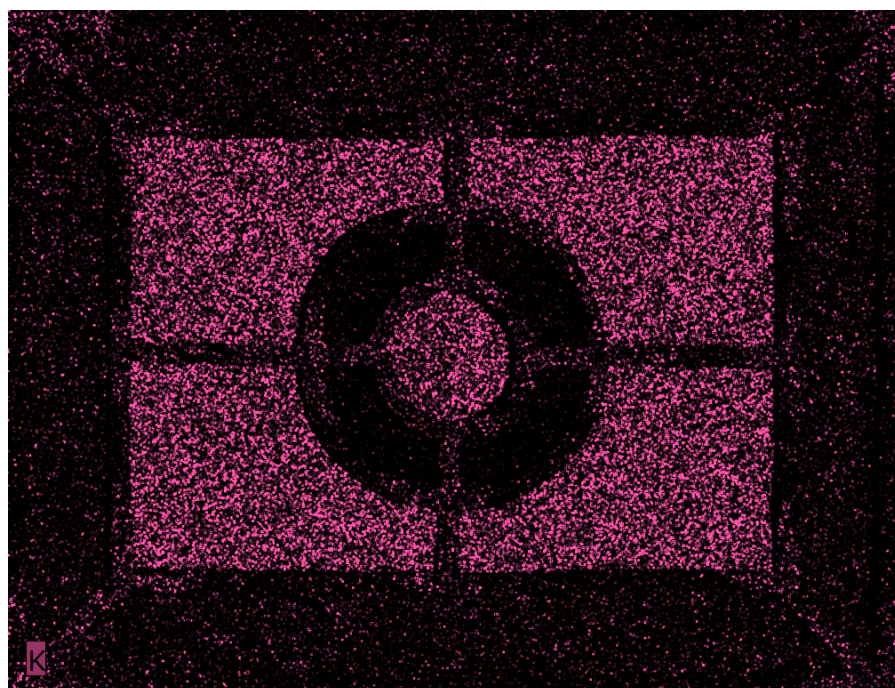
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony wewnętrznej



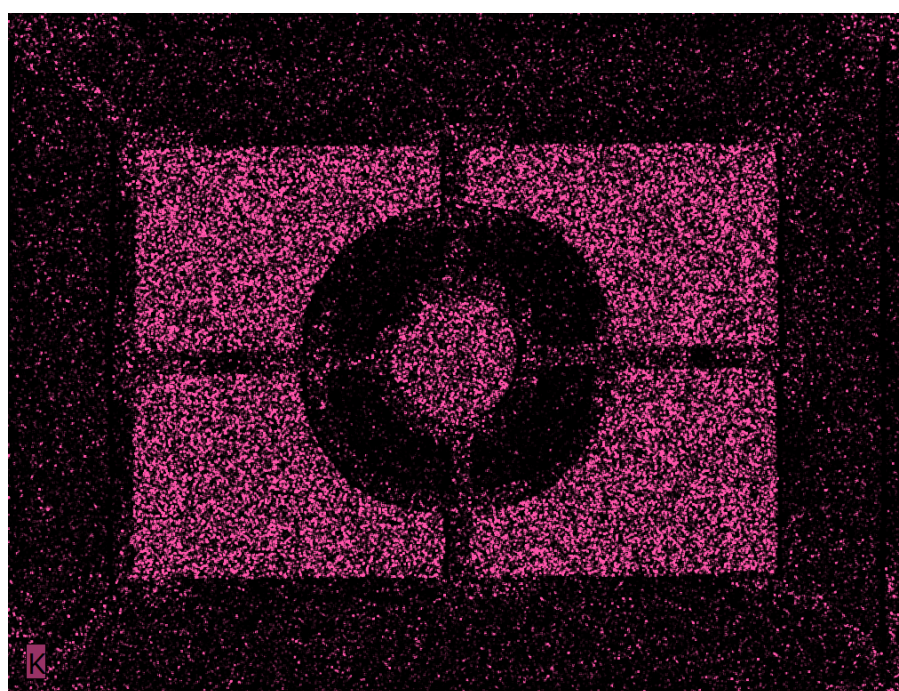
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony zewnętrznej



K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony wewnętrznej



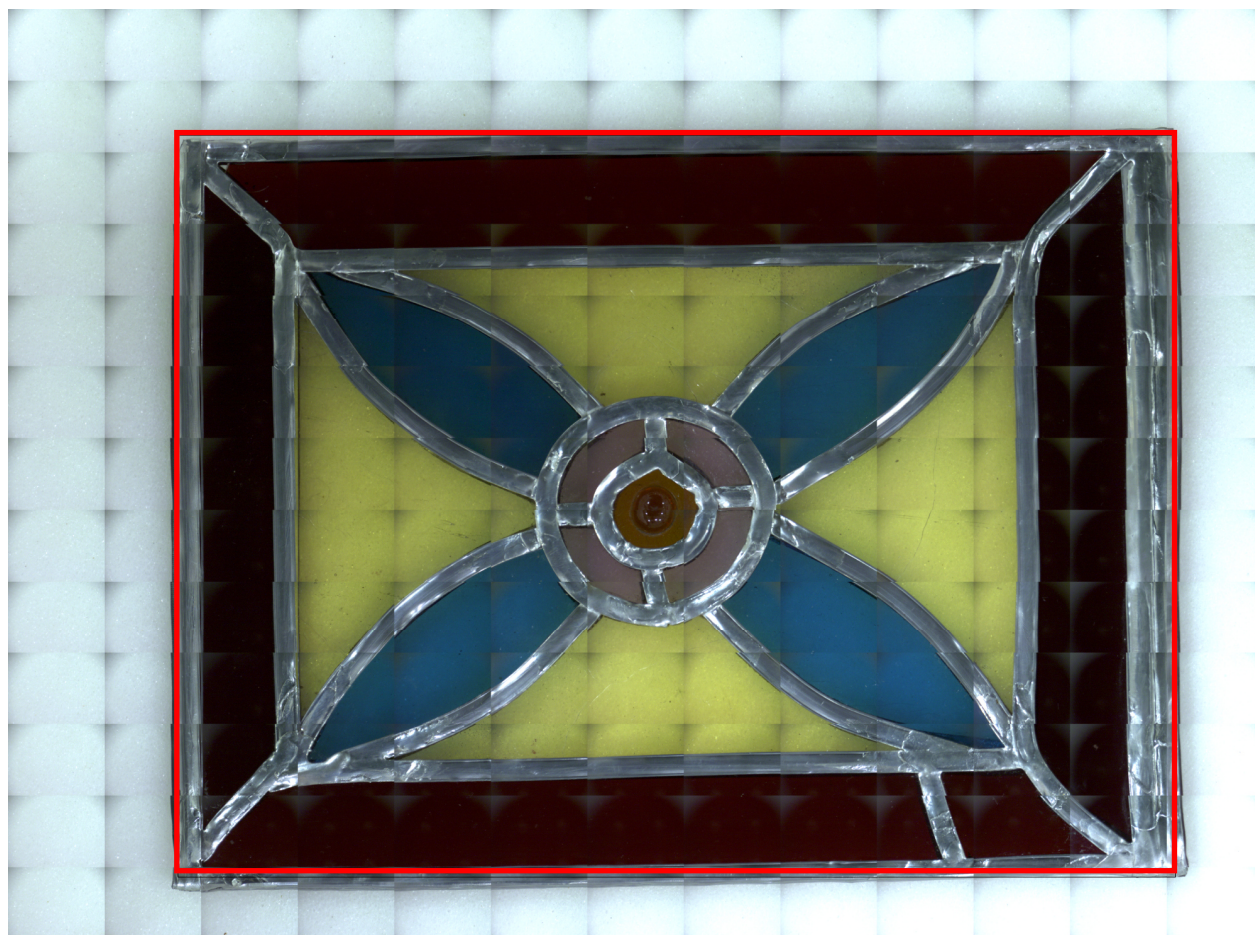
K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony zewnętrznej



Fragment – kwatera z rozetą od strony wewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

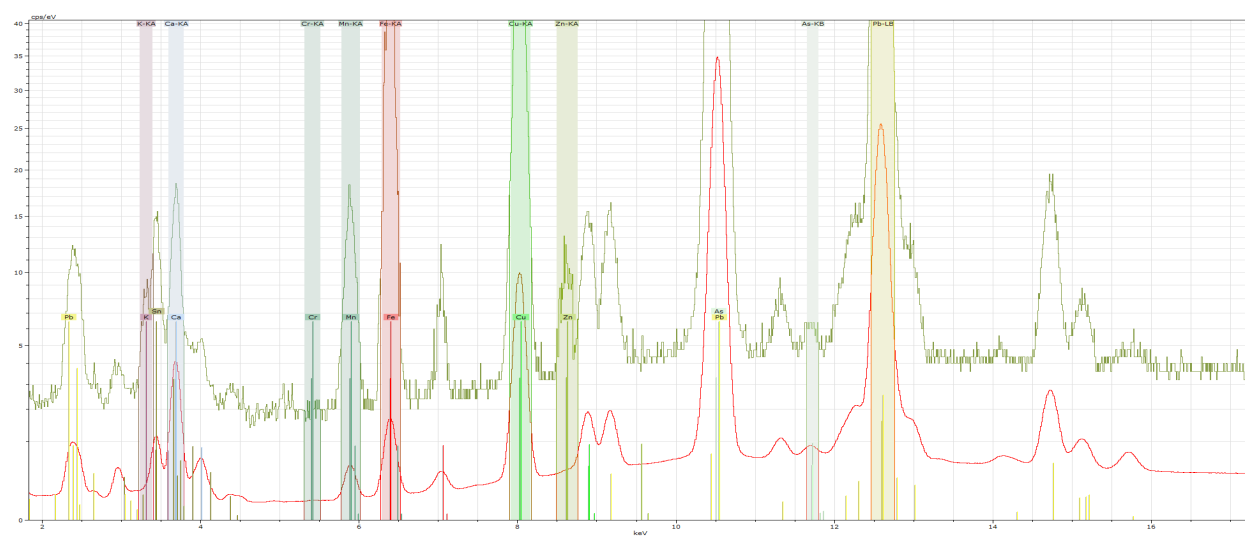


Parametry pomiaru:

Mapping parameter		
Width:	1080	pixel
	270	mm
Height:	800	pixel
	200	mm
Pixel Size:	250	µm
Total number of pixel:	864000	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	10	ms/pixel
Measure time:	2:24	h
Overall time:	3:16	h
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	598	µA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

Results					
					Results
	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
	Potassium	19	0	0,00	0,00
	Tin	50	731824	52,92	54,76
	Calcium	20	4575063	4,91	15,06
	Chromium	24	3675	0,00	0,00
	Manganese	25	632012	0,17	0,38
	Iron	26	2443642	0,53	1,16
	Copper	29	16313960	2,49	4,81
	Zinc	30	44266	0,01	0,01
	Lead	82	109058402	38,30	22,70
	Arsenic	33	3747030	0,68	1,11
	Rhodium	45	2587916	0,00	0,00
	Argon	18	357343	0,00	0,00
	Zirconium	40	743203	0,00	0,00
			Total	100,00	100,00

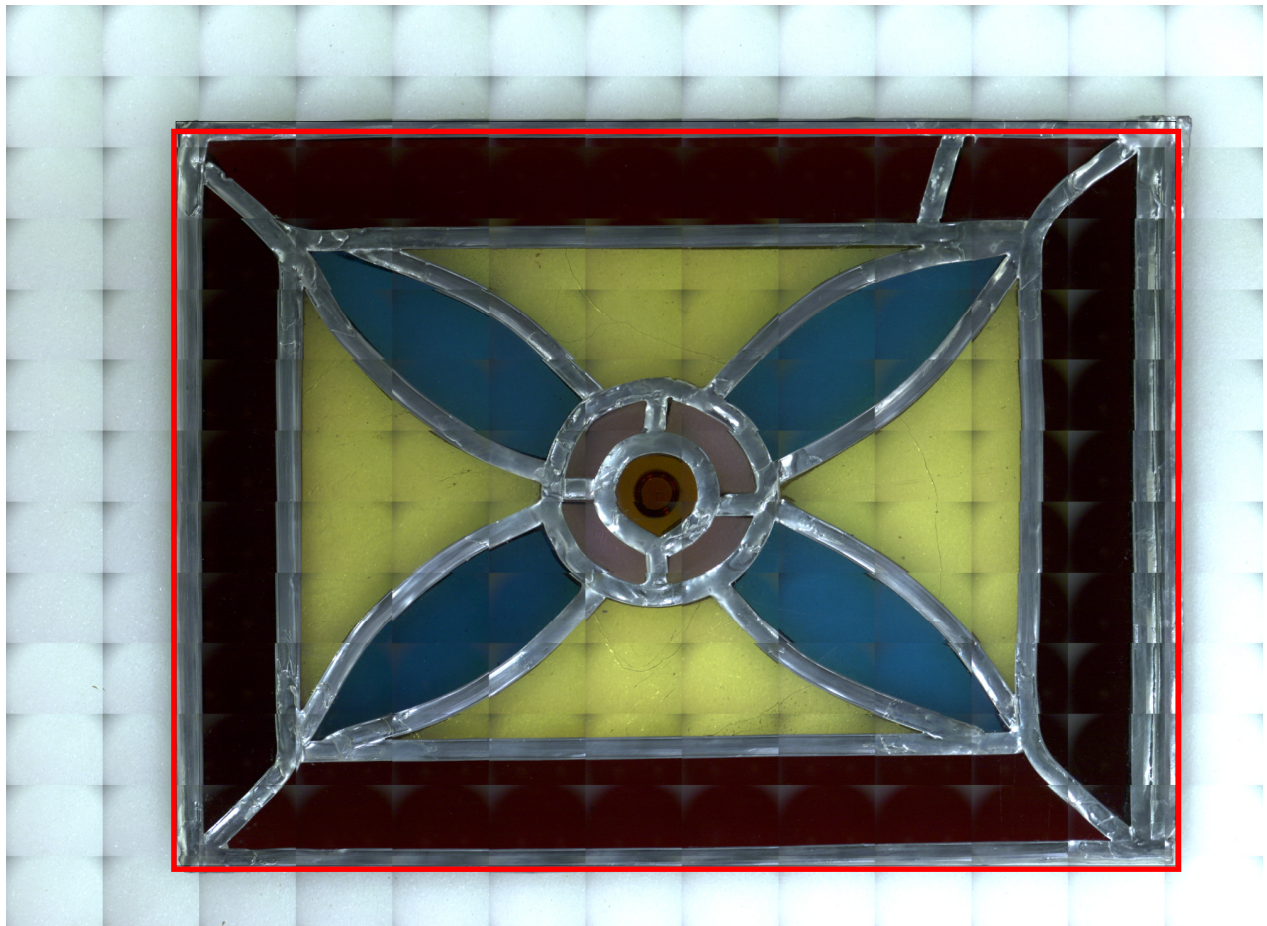
Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:



Fragment – kwatera z rozetą od strony zewnętrznej

Poniżej:

ortofotografia wykonana przez urządzenie XRF, obszar skanowania XRF oznaczony czerwonym prostokątem.

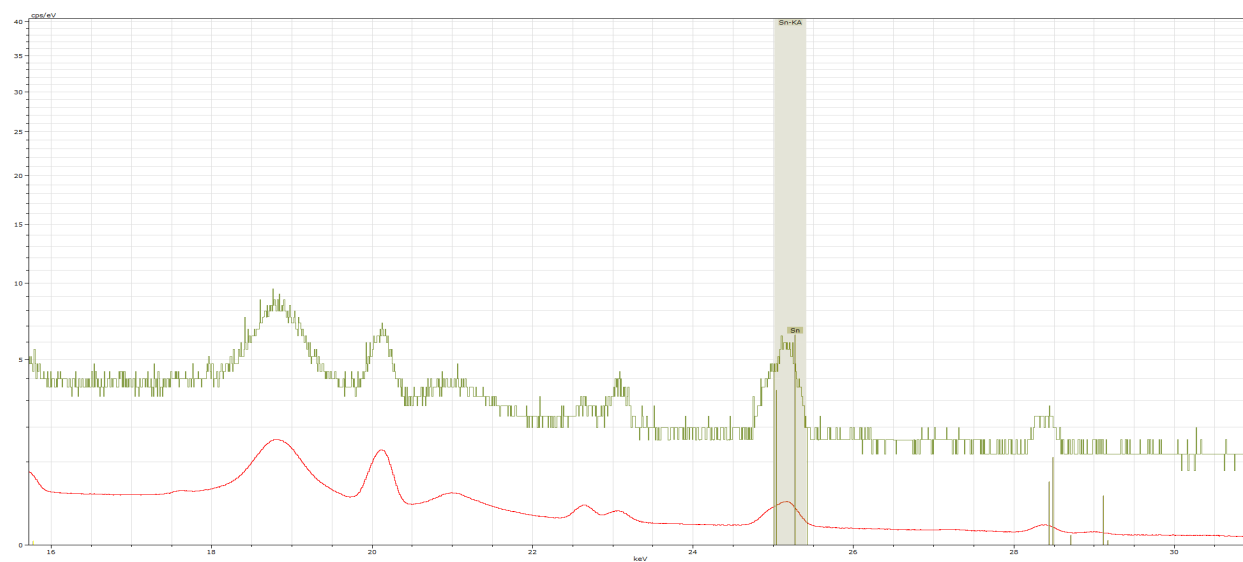
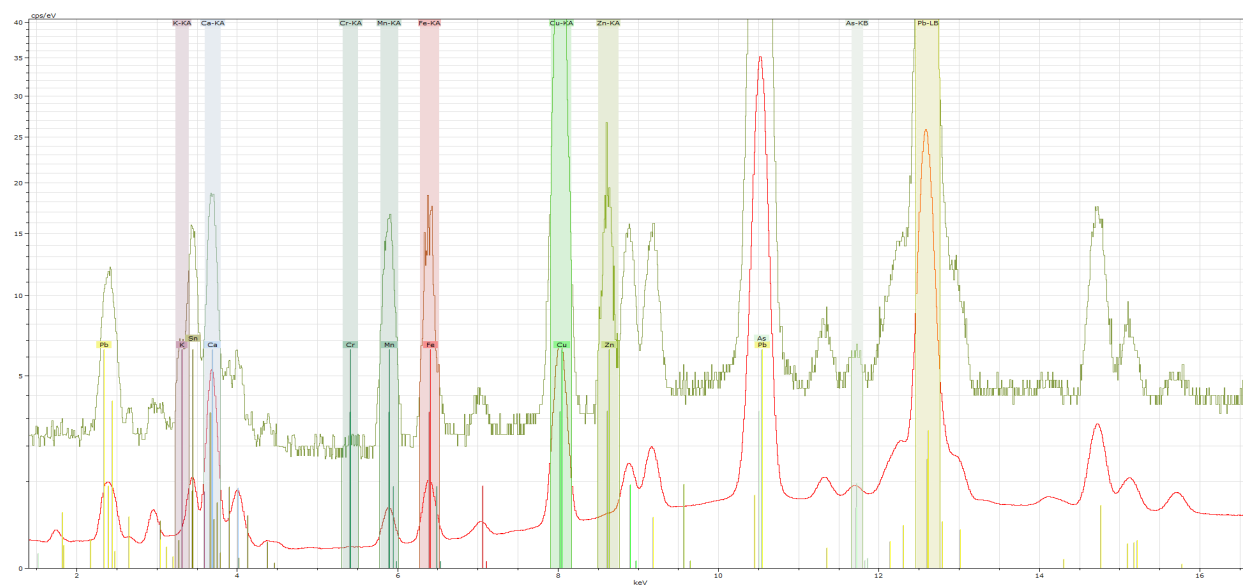


Parametry pomiaru:

Mapping parameter		
Width:	1082	pixel
	270,47	mm
Height:	805	pixel
	201,361	mm
Pixel Size:	250	µm
Total number of pixel:	871010	pixel
Acquisition parameter		
Frame count:	1	
Pixel time:	10	ms/pixel
Measure time:	2:25	h
Overall time:	3:17	h
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	599	µA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
Chamber at:	Air 1055	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameter		
Selected detectors:	1	

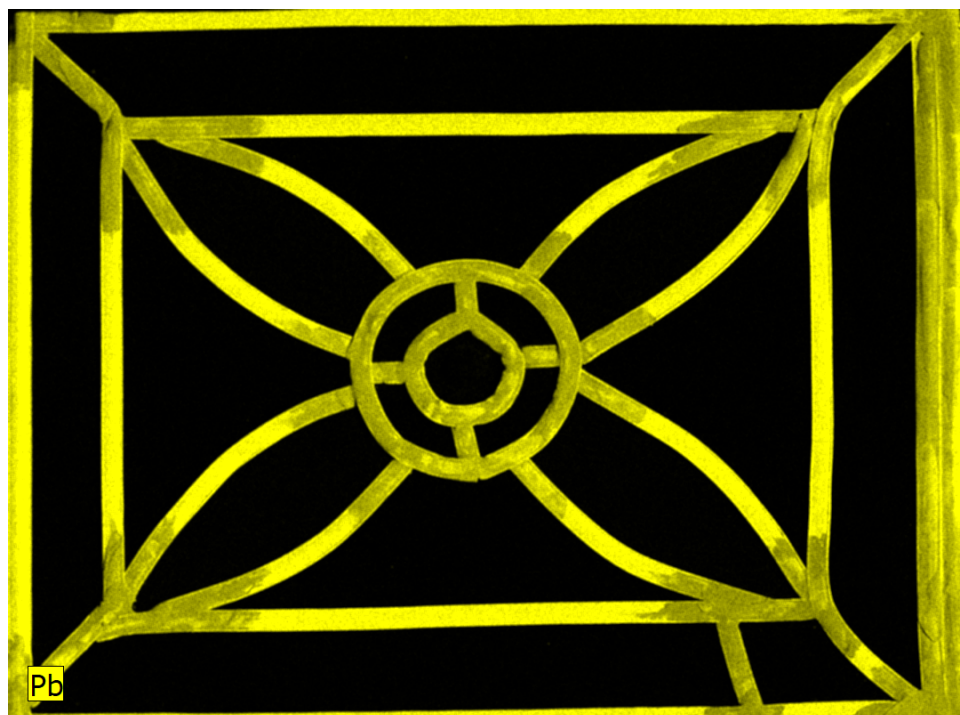
Results					
					Results
	Element	AN	Net	norm. C. [wt.%]	Atom C. [at.%]
	Potassium	19	0	0,00	0,00
	Tin	50	735654	52,50	53,05
	Calcium	20	6109963	6,51	19,49
	Chromium	24	3223	0,00	0,00
	Manganese	25	629197	0,17	0,37
	Iron	26	1462422	0,31	0,68
	Copper	29	11310258	1,71	3,23
	Zinc	30	37315	0,01	0,01
	Lead	82	110295841	38,10	22,06
	Arsenic	33	3887158	0,69	1,11
	Rhodium	45	2634220	0,00	0,00
	Argon	18	351176	0,00	0,00
	Zirconium	40	760084	0,00	0,00
			Total	100,00	100,00

Widmo uśrednione (czerwona linia) i maksymalne (zielona linia) dla całego skanowanego obszaru:

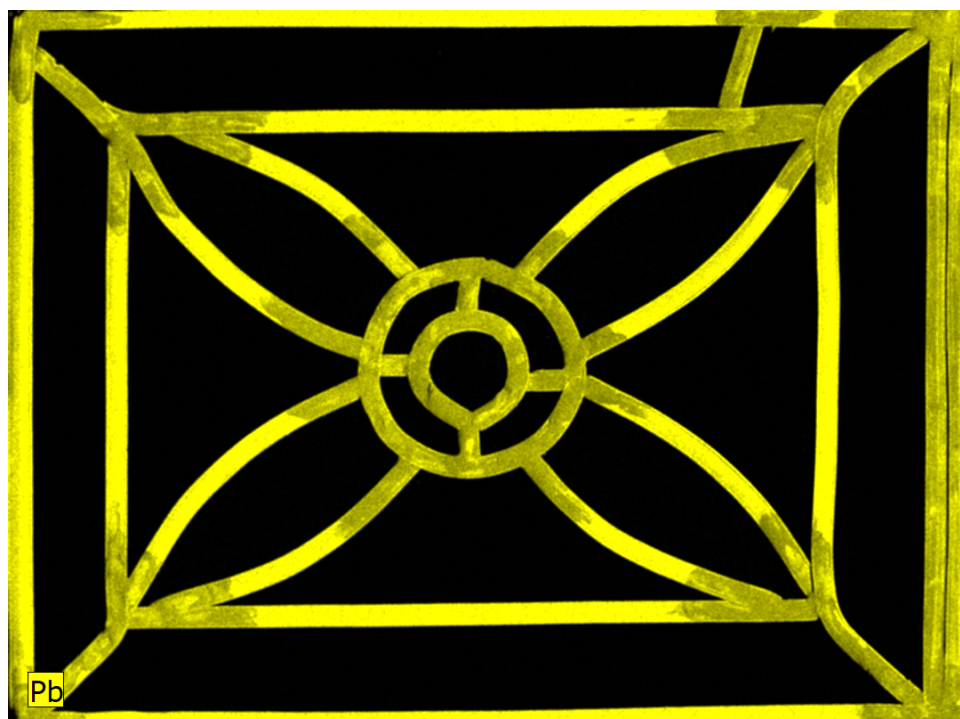


Poniżej: obrazy ilustrujące dystrybucję poszczególnych pierwiastków.

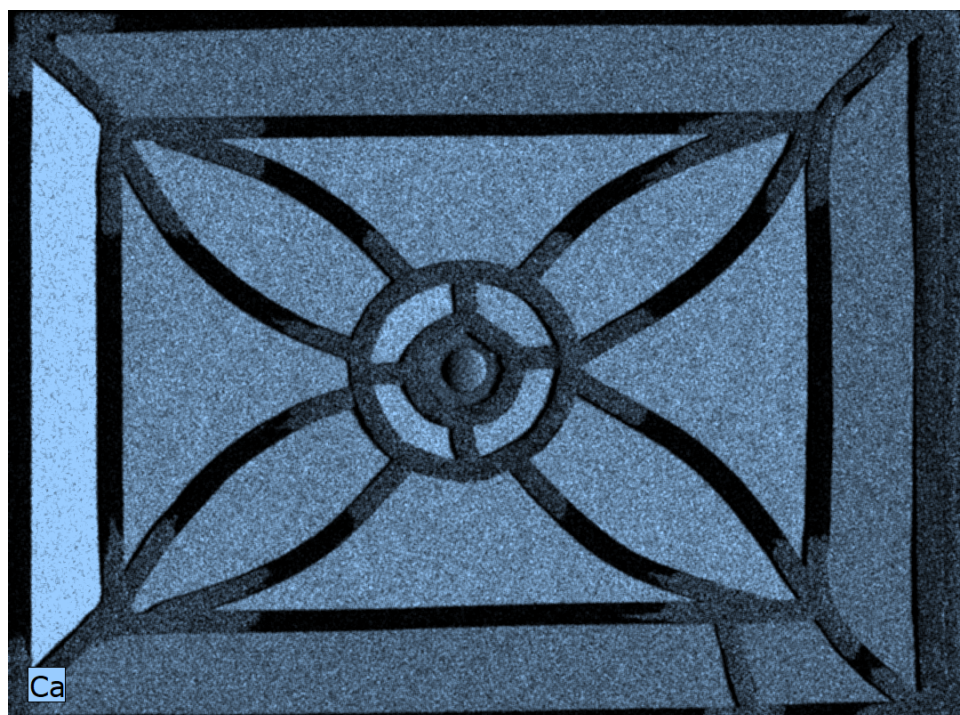
Pb-LB. Mapa rozkładu ołowiu – od strony wewnętrznej



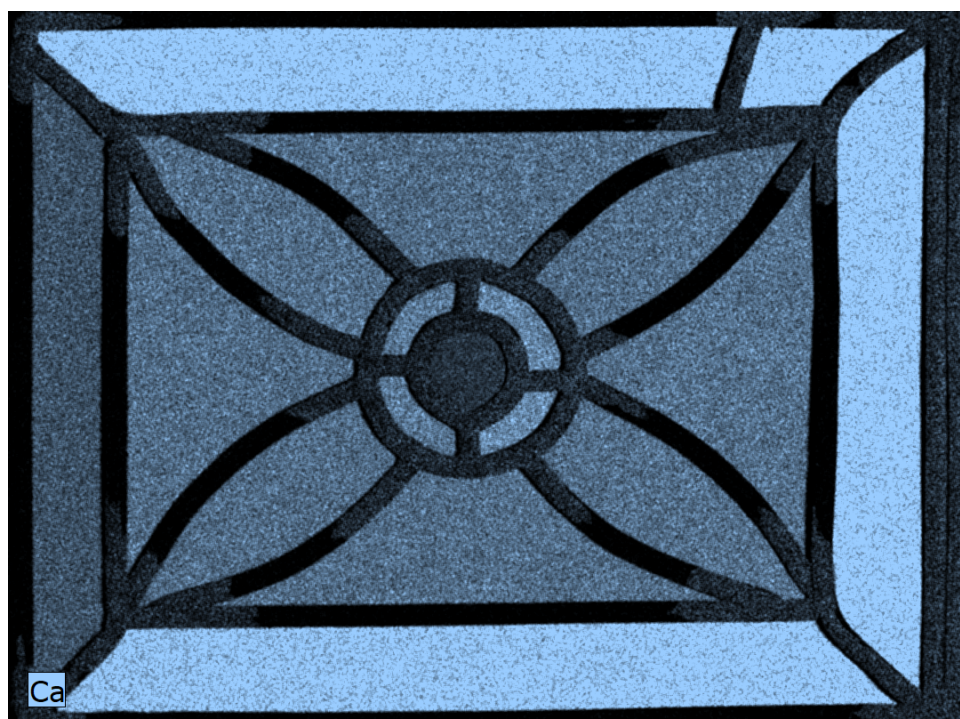
Pb-LB. Mapa rozkładu ołowiu – od strony zewnętrznej



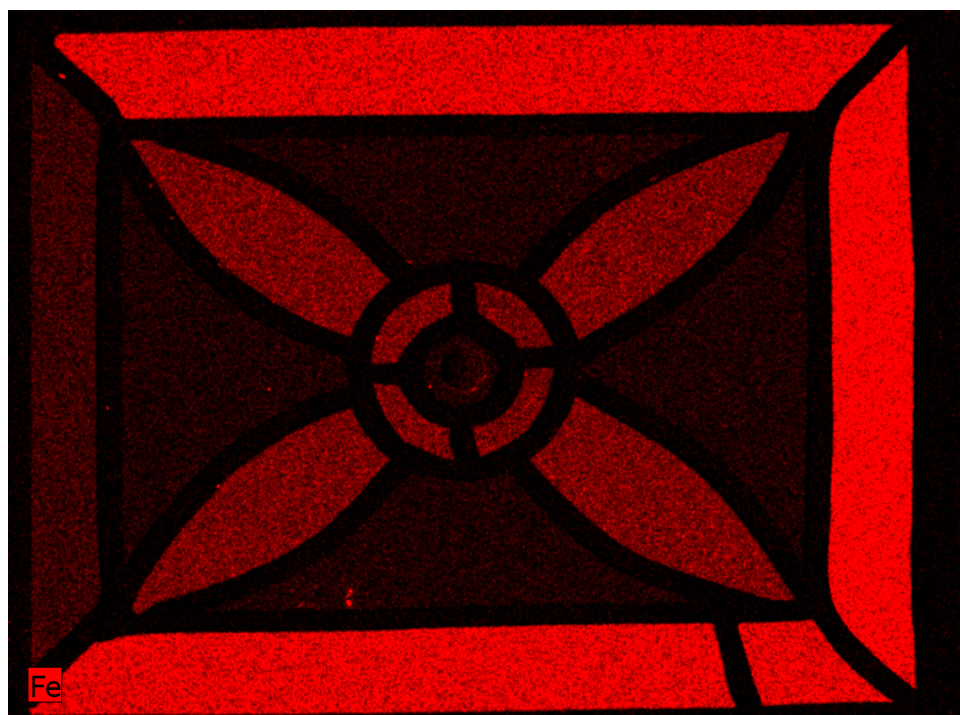
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony wewnętrznej



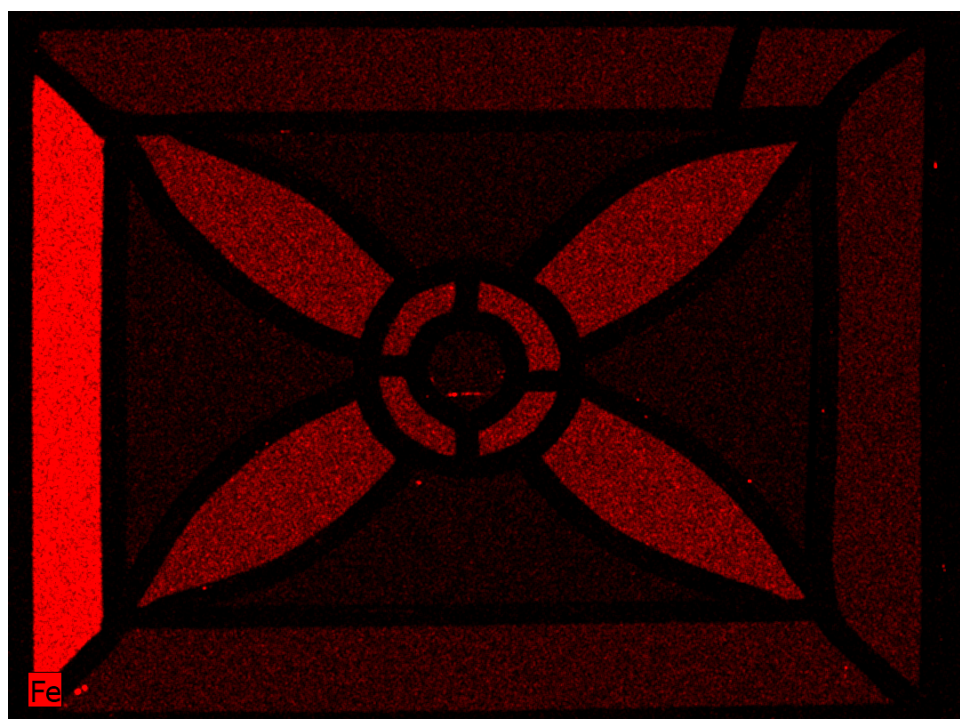
Ca-KA. Mapa rozkładu wapnia – od strony zewnętrznej



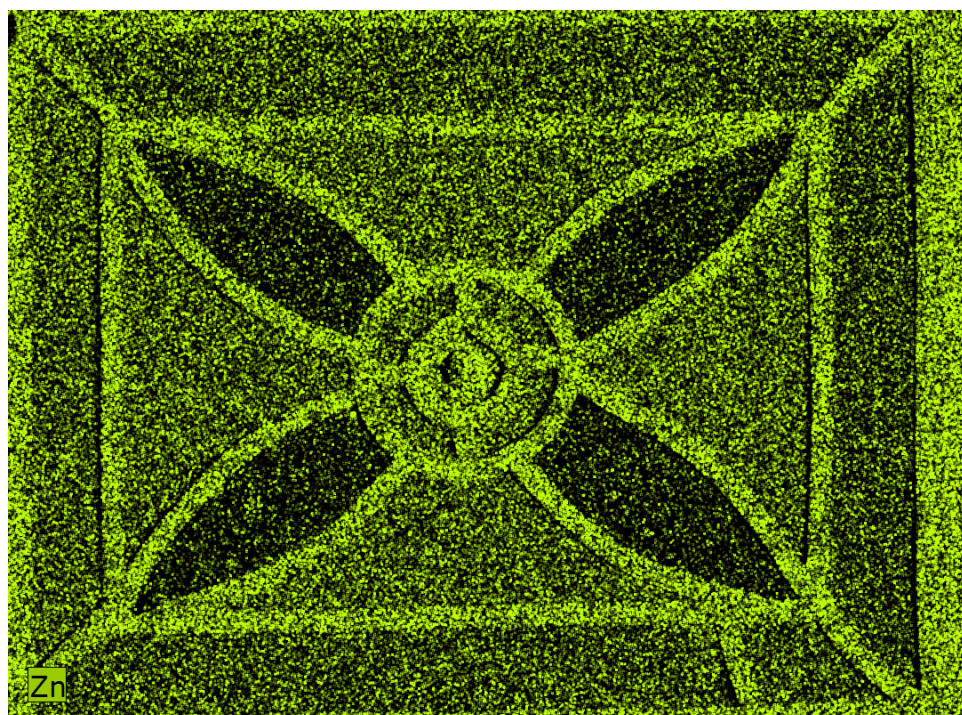
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony wewnętrznej



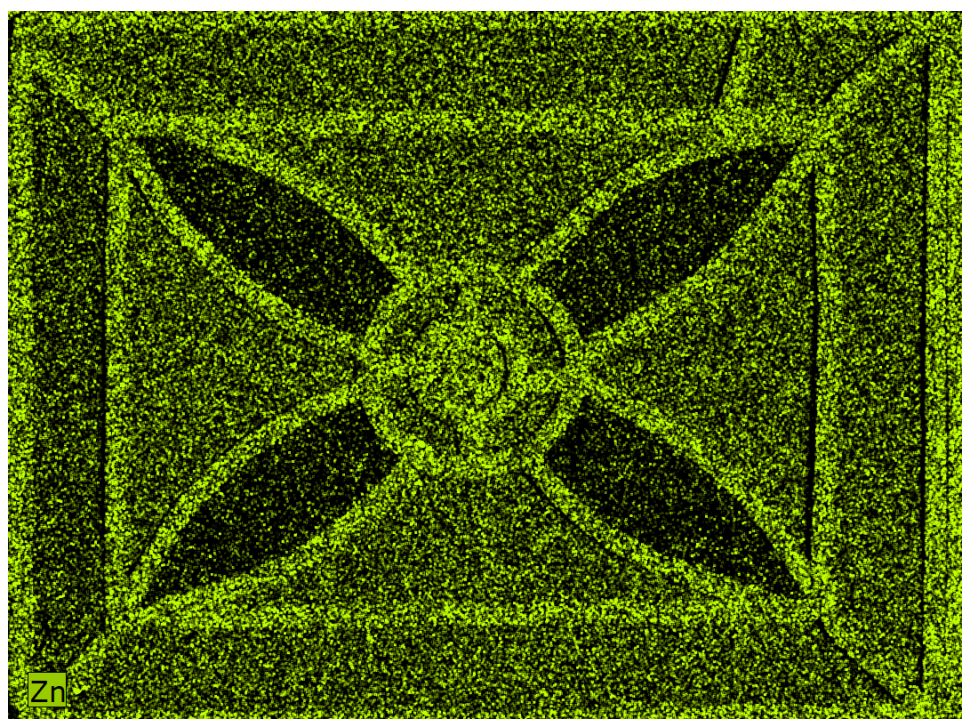
Fe-KA. Mapa rozkładu żelaza – od strony zewnętrznej



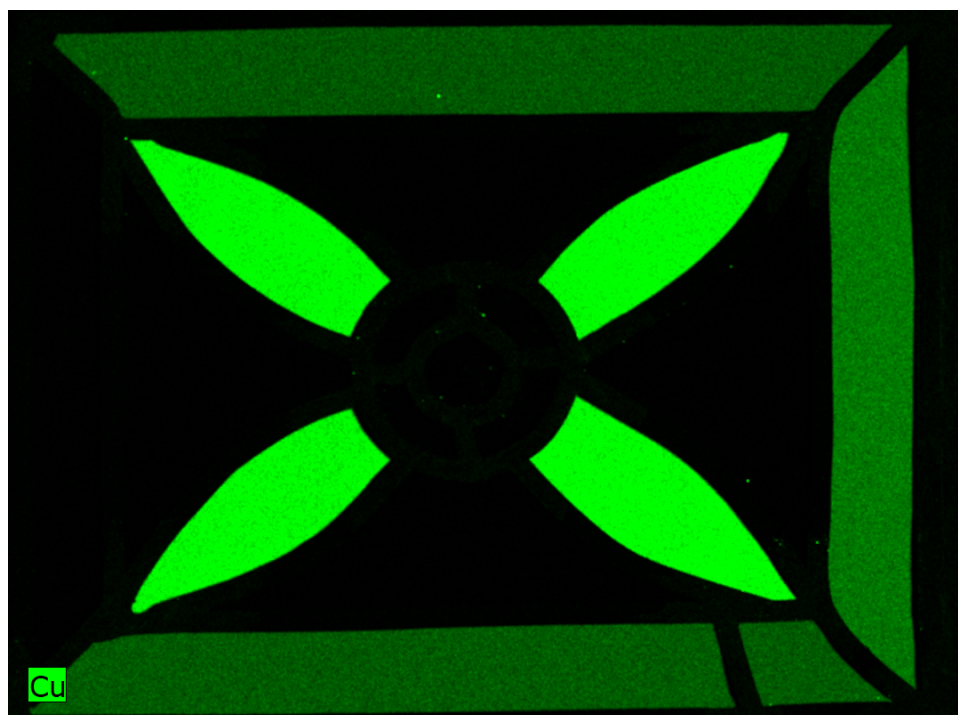
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony wewnętrznej



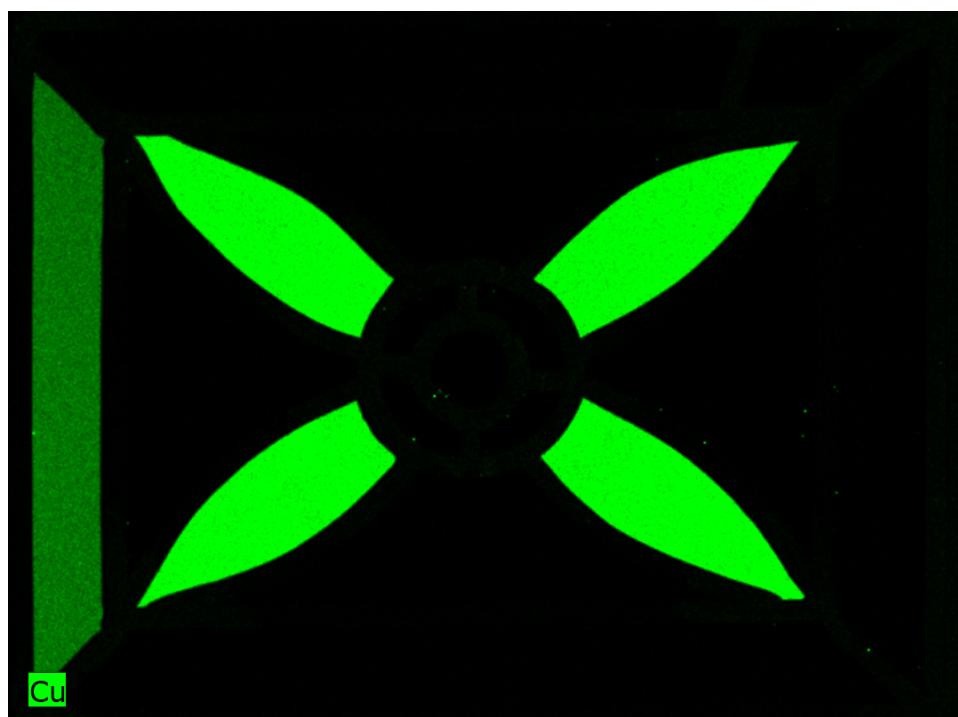
Zn-KA. Mapa rozkładu cynku – od strony zewnętrznej



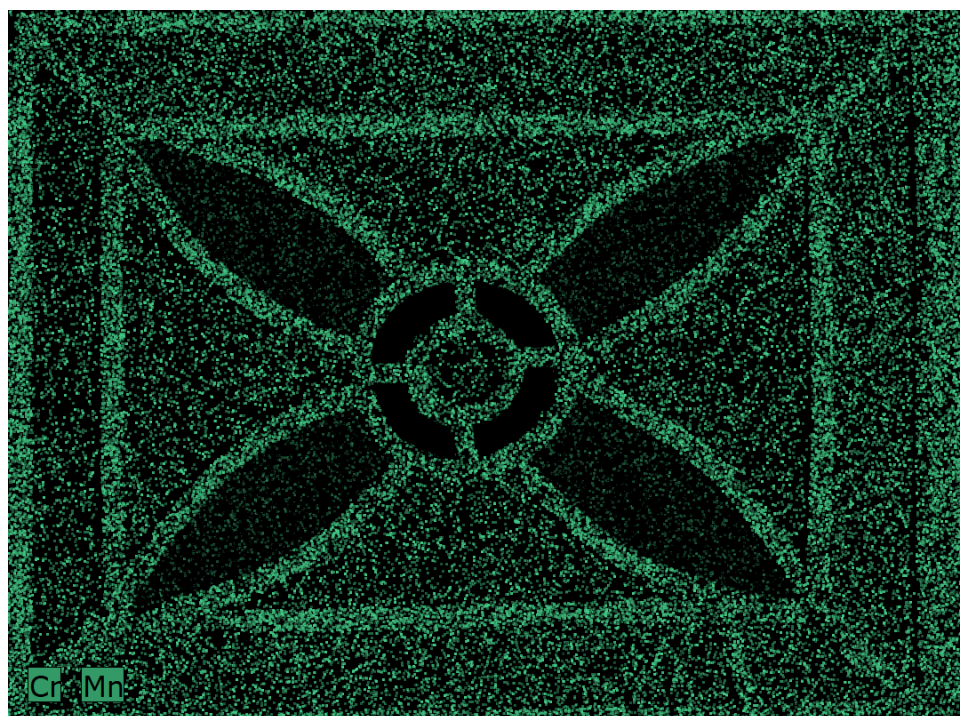
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony wewnętrznej



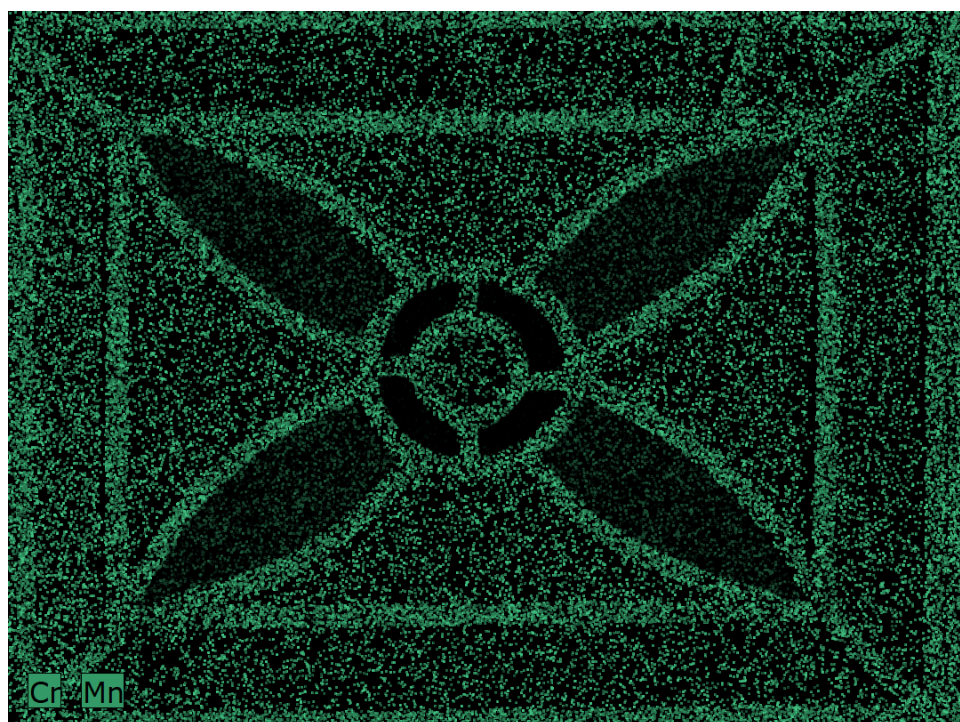
Cu-KA. Mapa rozkładu miedzi – od strony zewnętrznej



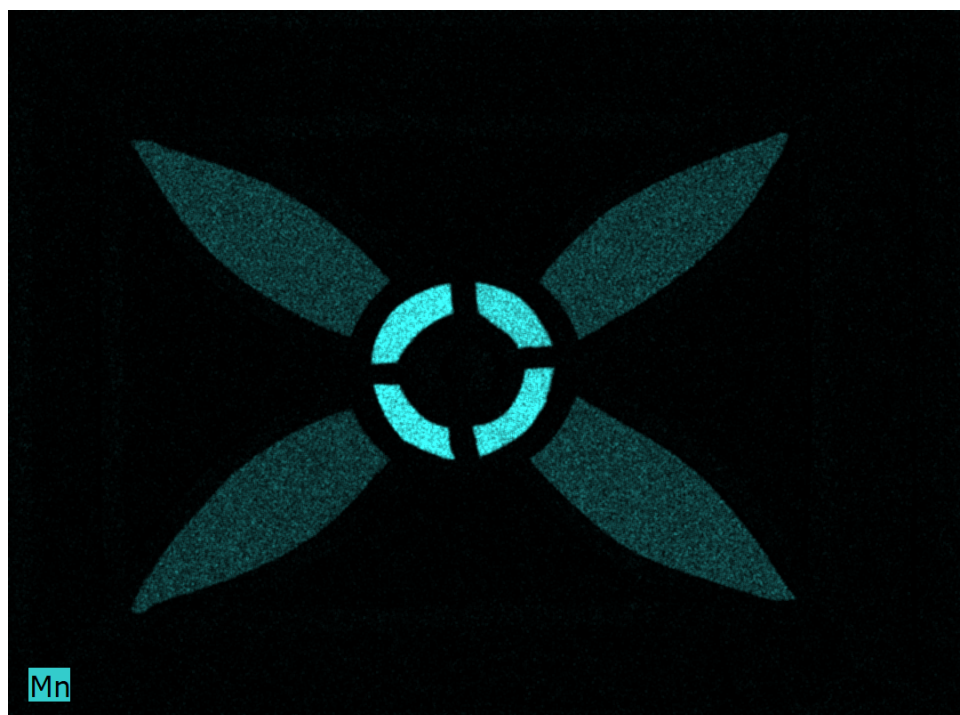
Cr-KA – Mn-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony wewnętrznej. Od linii chromu odjęto linie manganu



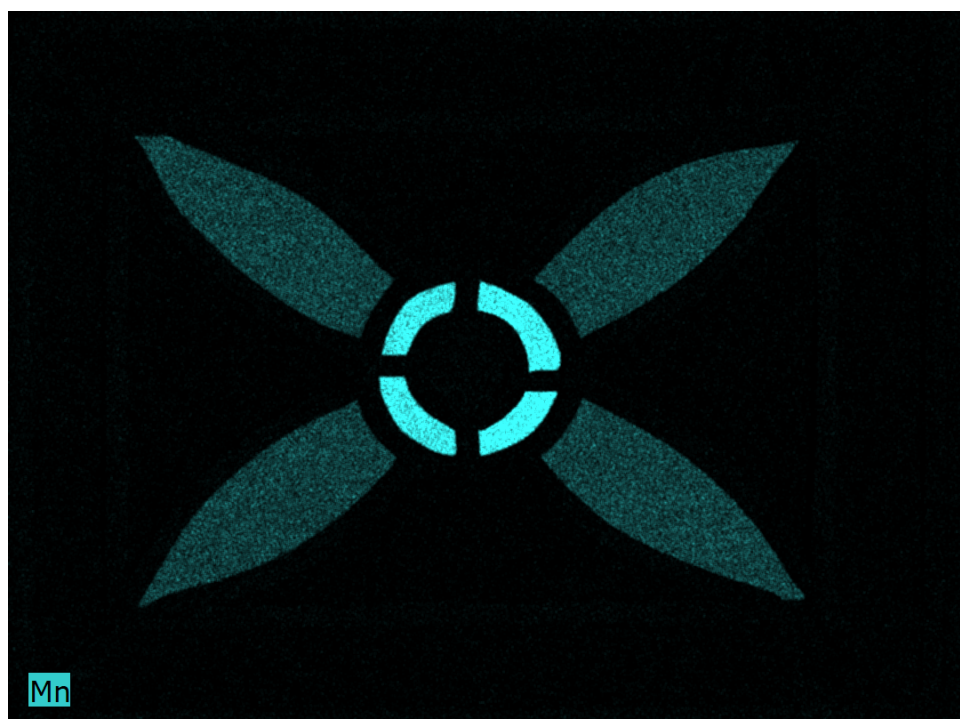
Cr-KA. Mapa rozkładu chromu – od strony zewnętrznej. Od linii chromu odjęto linie manganu



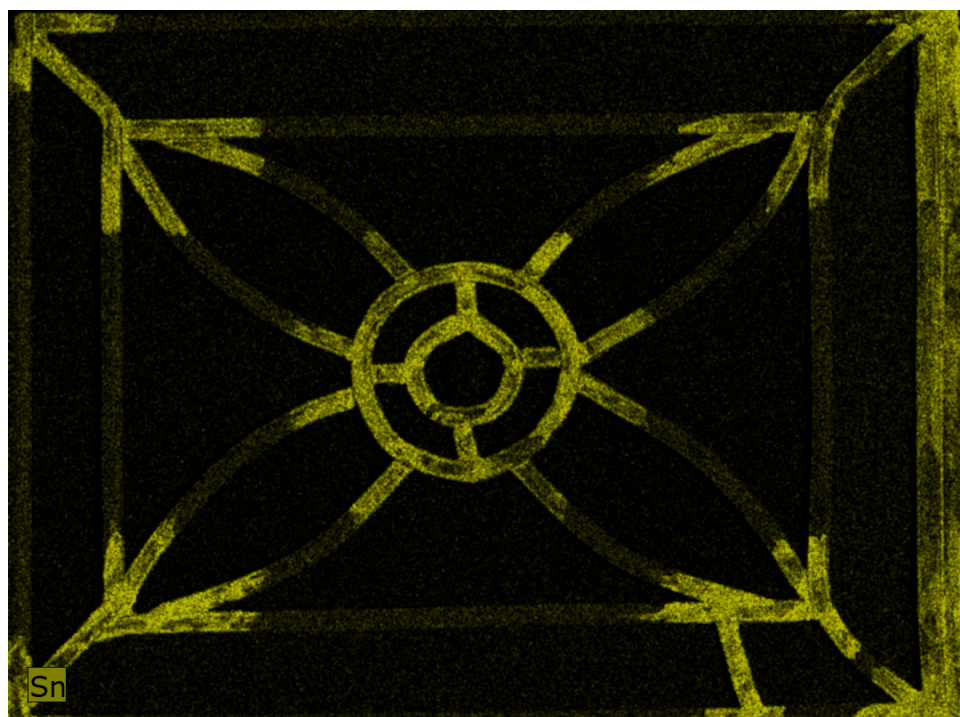
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony wewnętrznej.



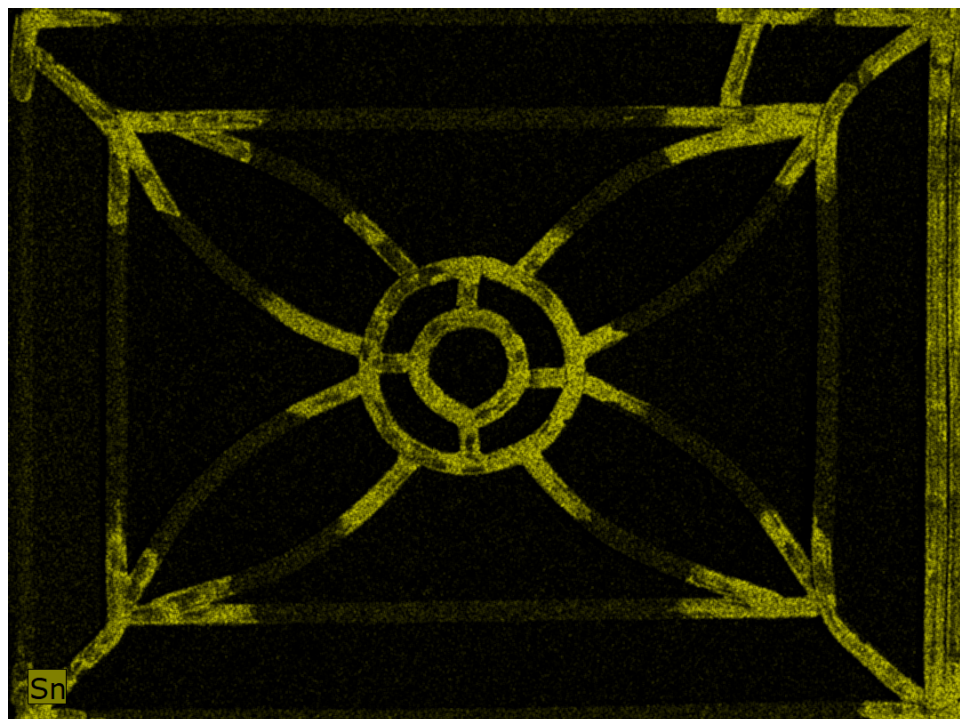
Mn-KA. Mapa rozkładu manganu – od strony zewnętrznej



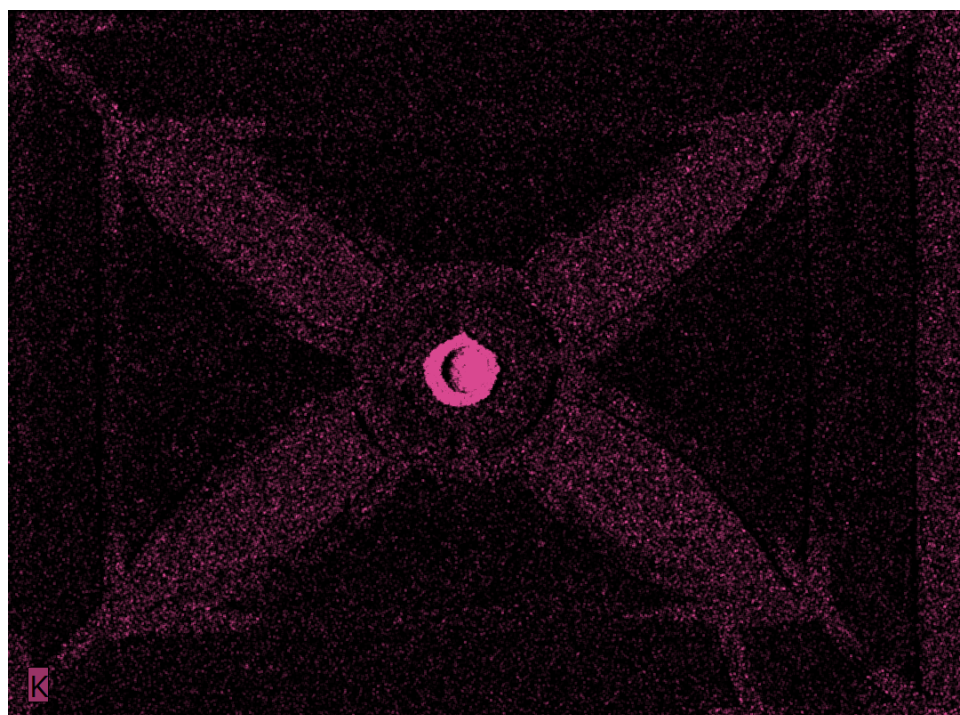
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony wewnętrznej



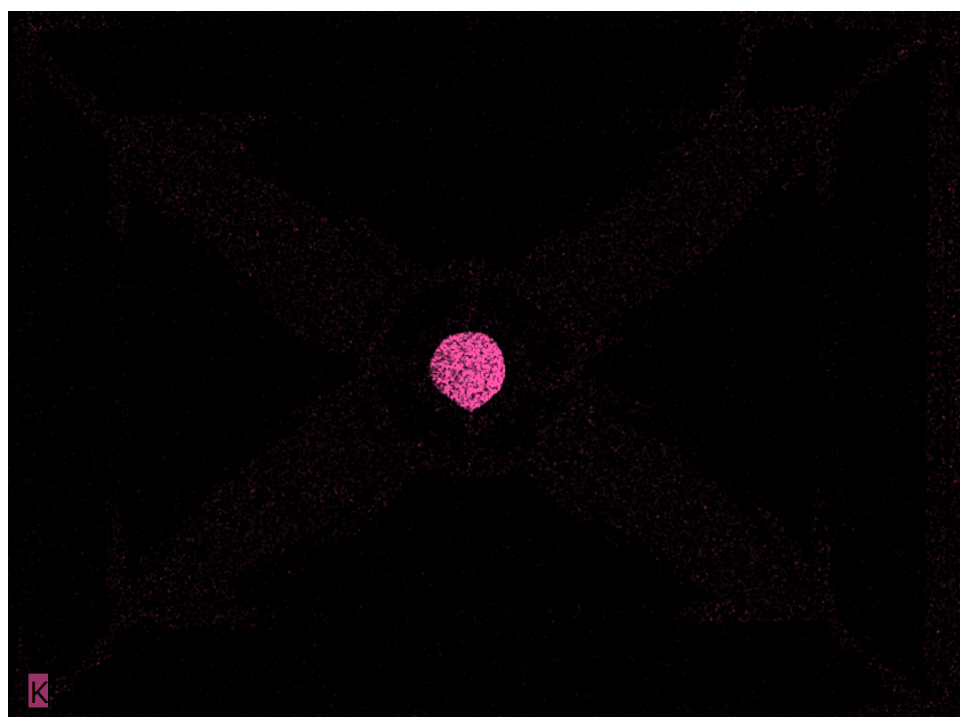
Sn-KA. Mapa rozkładu cyny – od strony zewnętrznej



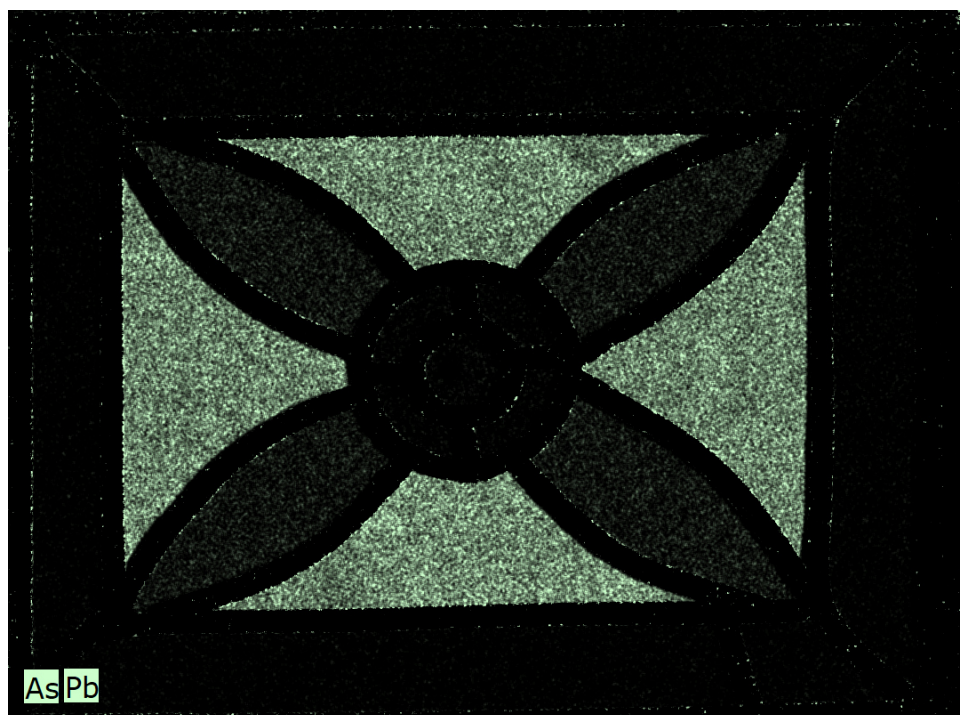
K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony wewnętrznej



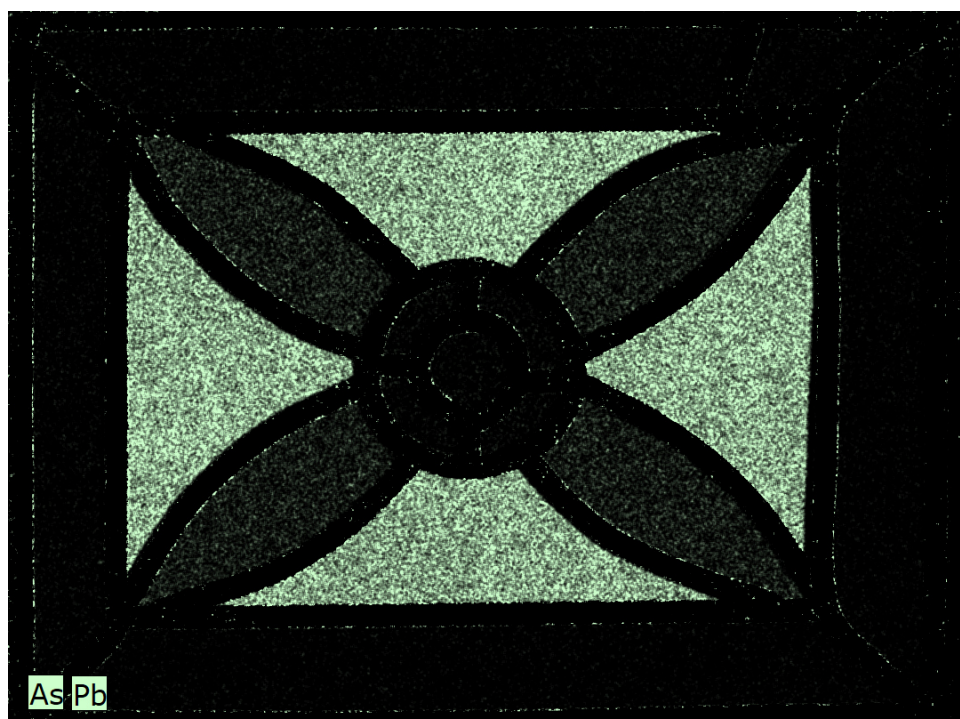
K-KA. Mapa rozkładu potasu – od strony zewnętrznej



As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony wewnętrznej. Od linii arsenu odjęto linie ołowiu.



As-KA. Mapa rozkładu arsenu – od strony zewnętrznej. Od linii arsenu odjęto linie ołowiu.



Aneks VII

**Wyniki badania składu za pomocą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRF)
7 próbek szkieł z witraży klatki schodowej kamienicy
przy ul. Poniatowskiego 1 w Toruniu**

Toruń 16.02.2024 r.

Osoba zlecająca: Pan Adam Kaźmierczak

Osoba wykonująca badanie: Grażyna Szczepańska

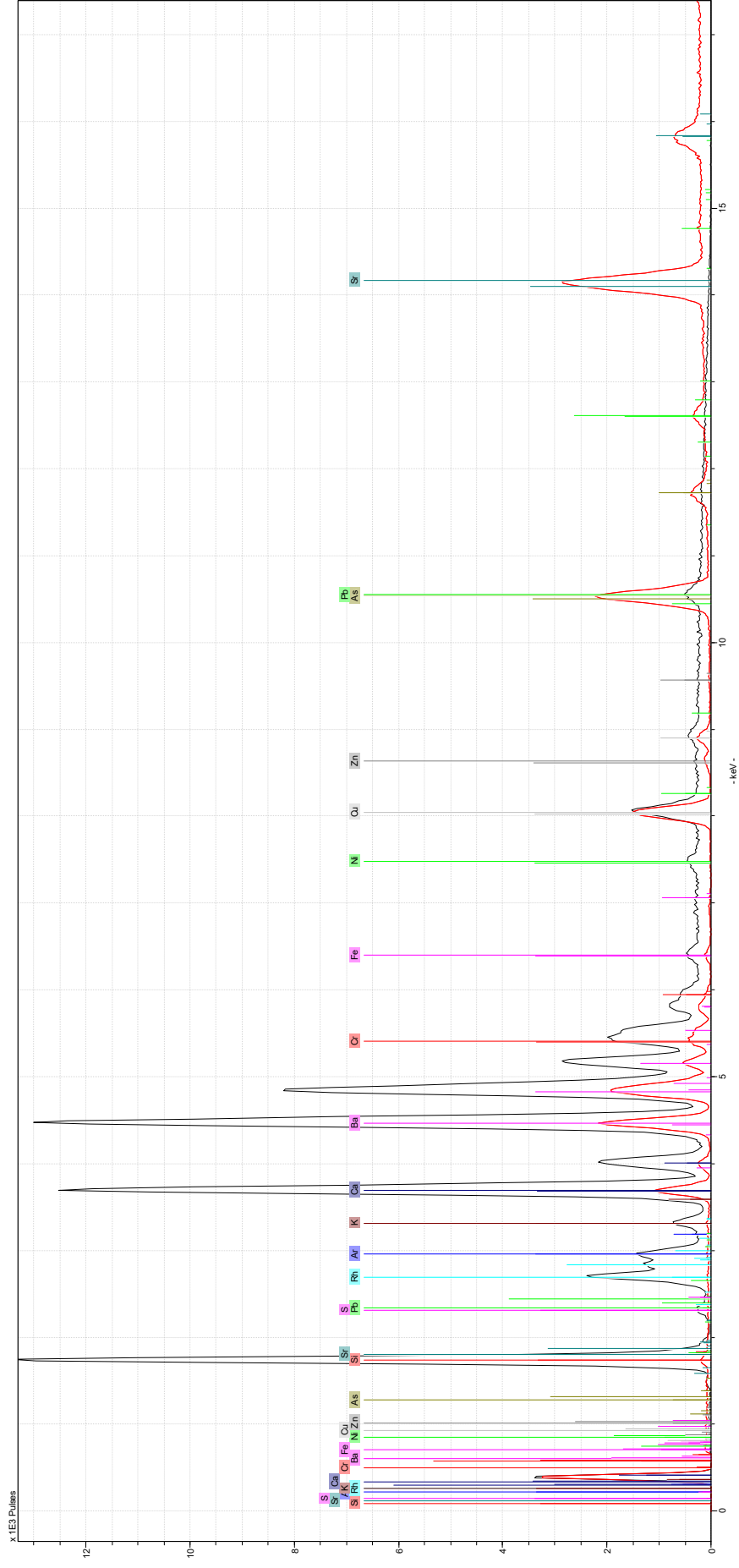
Katedra Konserwacji-Restauracji Architektury i Rzeźby
Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu

Wyniki badania składu za pomocą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej

Aparat: Spektrometr XRF **Tracer 5i** firmy BRUKER (Źródło: Rh, kolimator: 8 mm, atmosfera: powietrze)

Czarna lina	pomiar bez filtra: X-ray 15kV, 20 μ A, 15s
Czerwona linia	pomiar z filtrem: Ti25 μ m: Al 300 μ m: X-ray 40kV, 10 μ A, 15s

Obiekt: Szkła historyczne (1-7) Toruń ul. Poniatowskiego 1, 1906 r

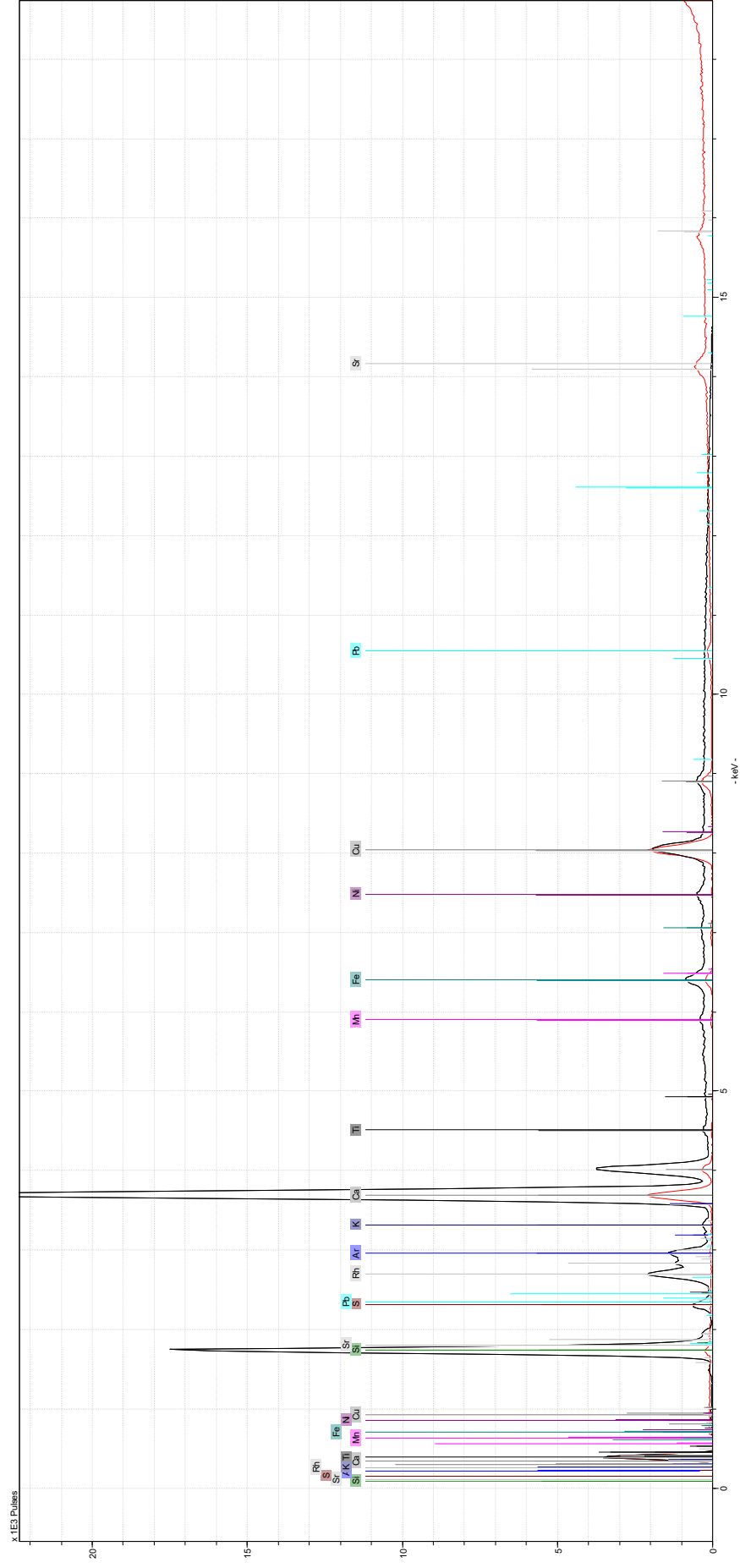


Rys.1. Zielone katedralne szkło historyczne

Zidentyfikowane pierwiastki: **Si, Ca, Ba, Sr, Cr, Pb, As, Cu, K, Fe, S, Zn**

Rh, Ni, Ar-tło

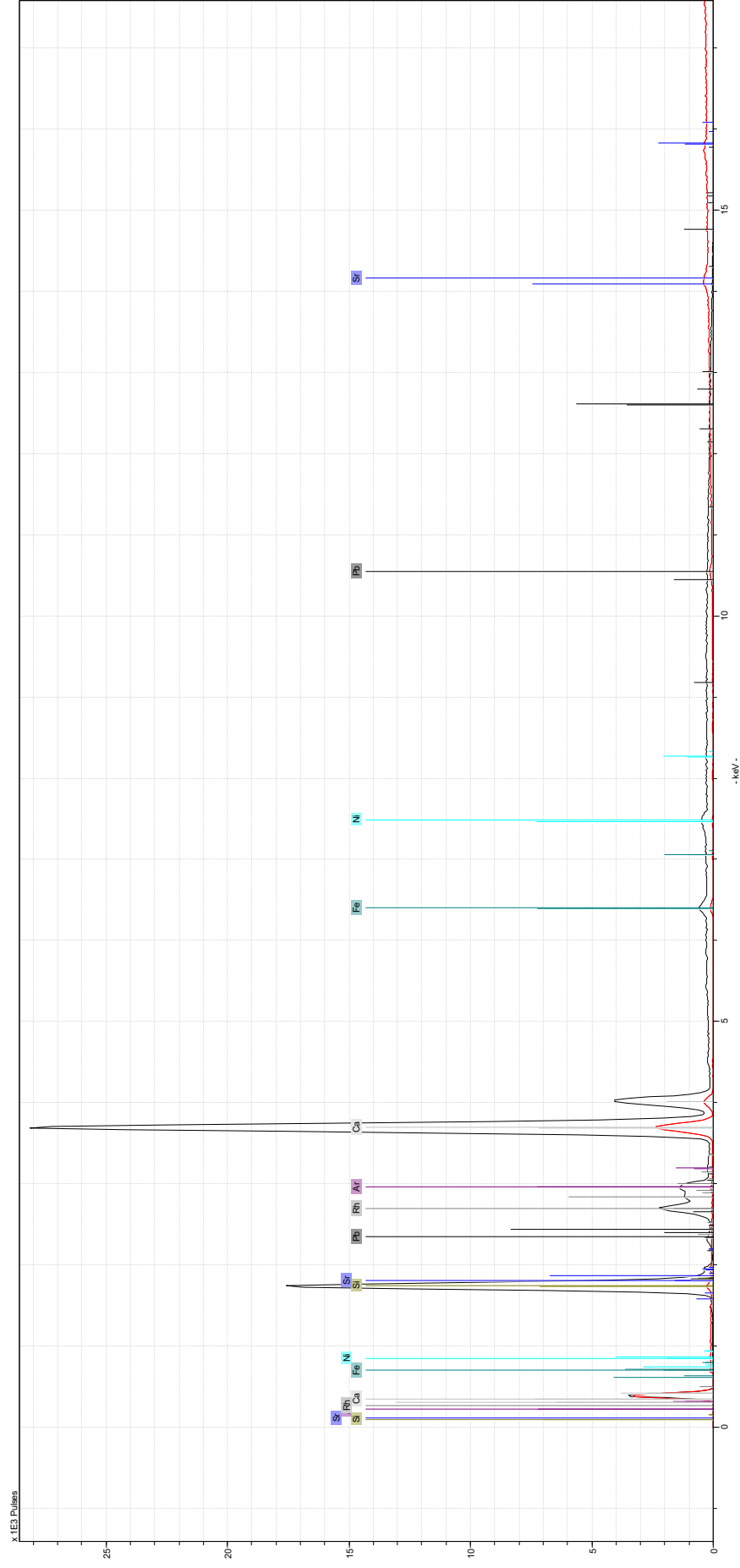
Zidentyfikowane pierwiastki: **Ca, Si, Cu, Cr, Fe, Sr, Pb, K, Zn, S, Mn, Ti**
Rh, Ni, Ar-tło



Rys.3. Błękitne katedralne szkło historyczne

Zidentyfikowane pierwiastki: **Ca, Si, Cu, Fe, Sr, Pb, S, K, Ti, Mn**

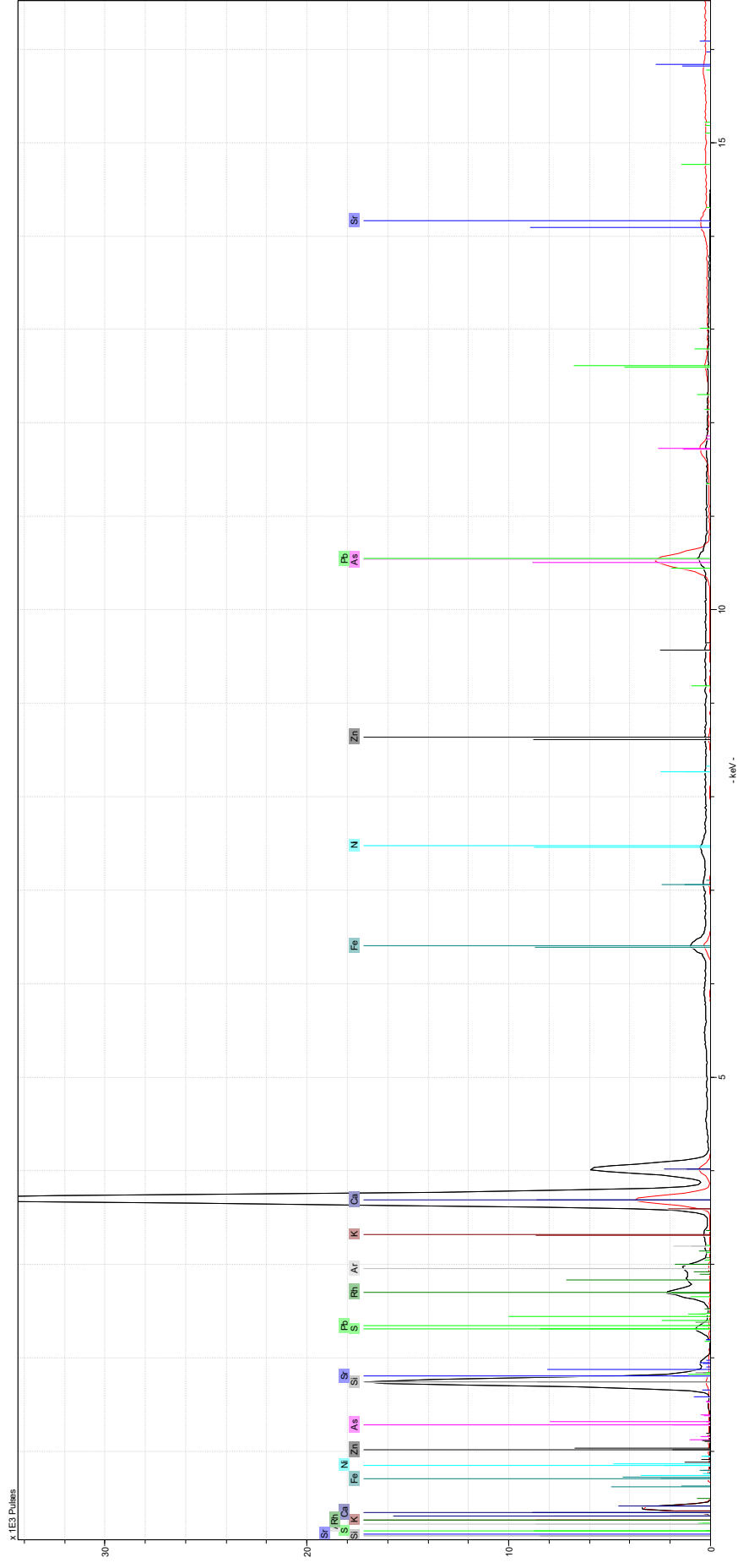
Rh, Ni, Ar-tło



Rys.4. **Żółte ornamentowe szkło historyczne**

Zidentyfikowane pierwiastki: **Ca, Si, Fe, Pb, Sr**

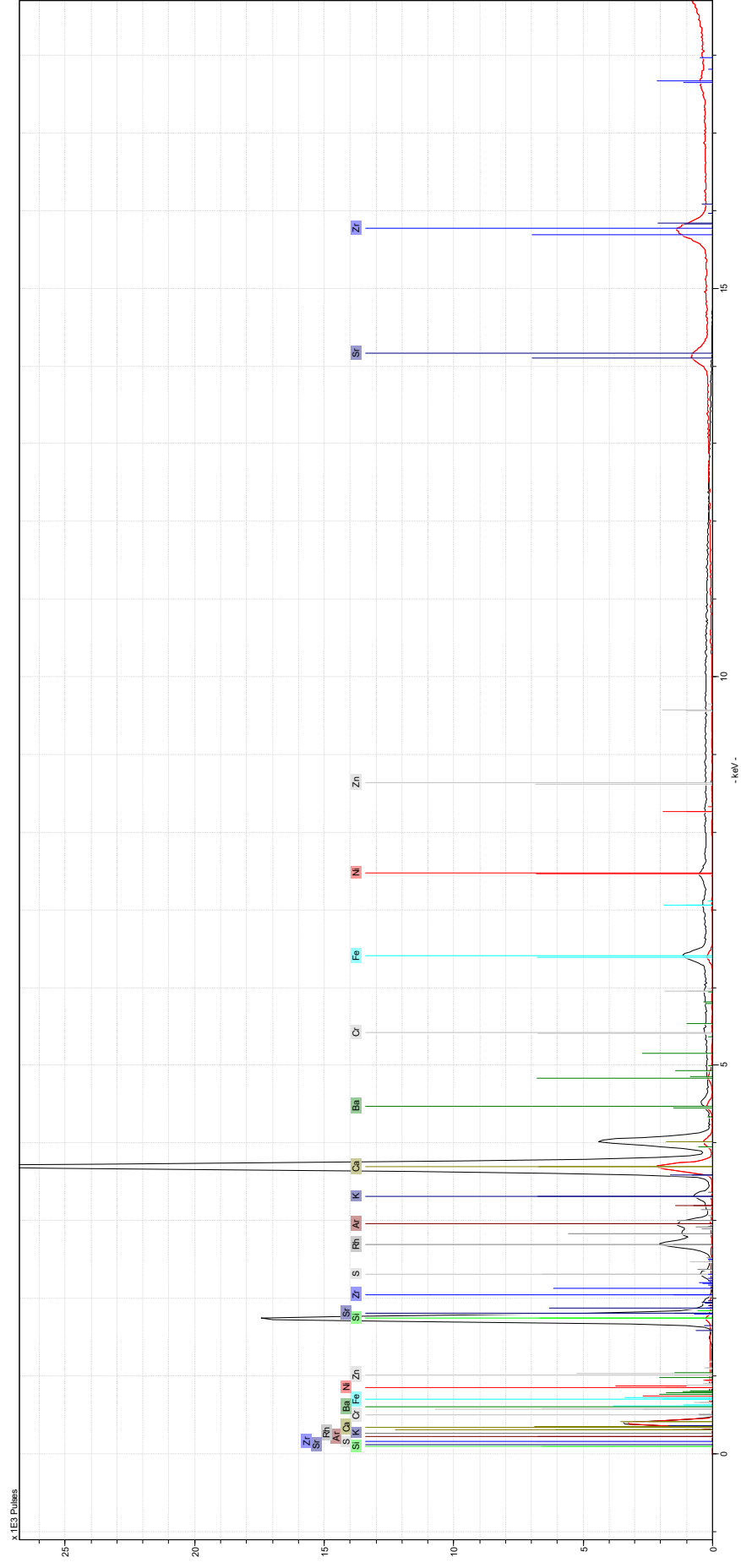
Rh, Ni, Ar-tło



Rys.5. **Florentine – ornamentowe szkło historyczne**

Zidentyfikowane pierwiastki: **Ca, Si, Pb, As, Fe, Sr, S, Zn, K**

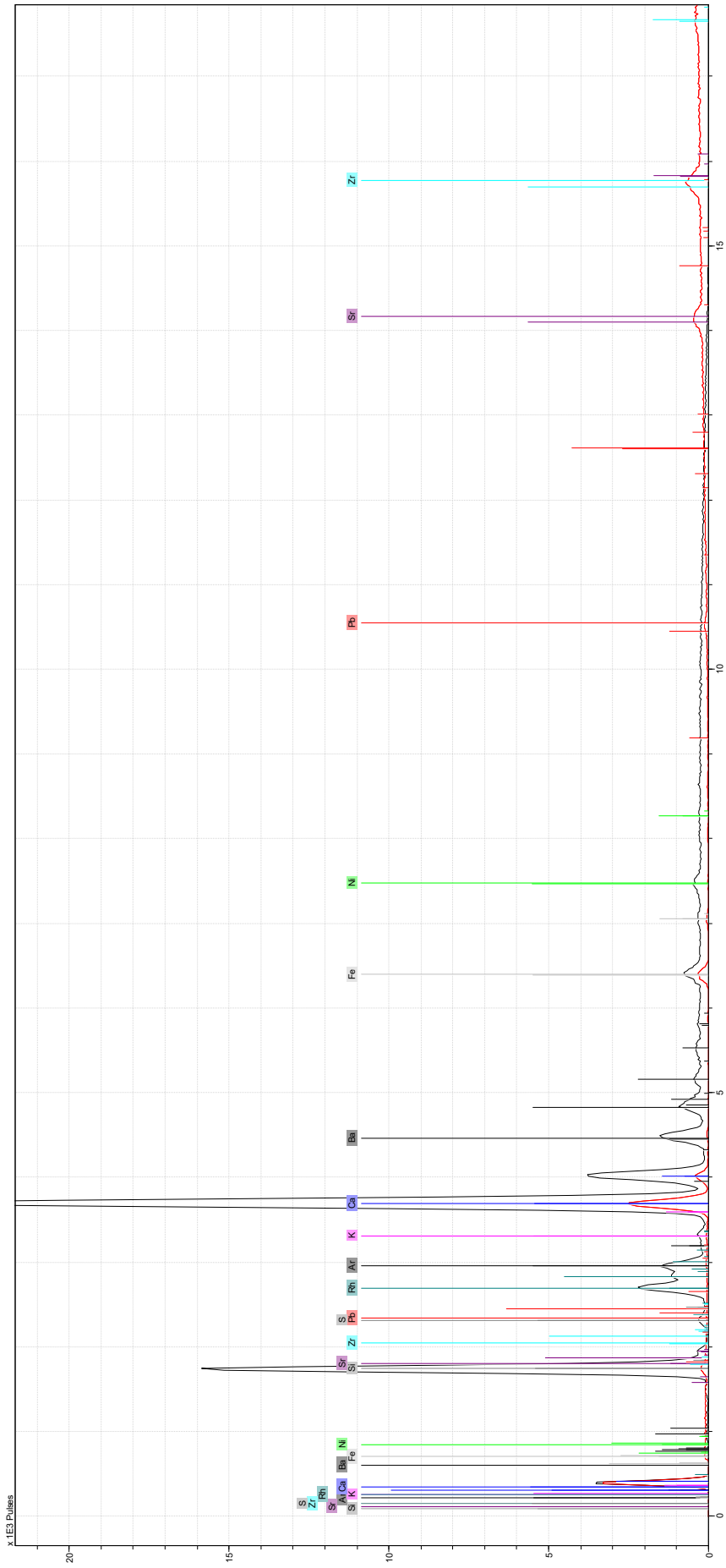
Rh, Ni, Ar-tło



Rys.6. Okienne walcowane szkło historyczne

Zidentyfikowane pierwiastki: Ca, Si, Fe, S, K, Ba, Sr?, Zr?, Cr Zn

Rh, Ni, Ar-tło



Rys.7. Bezbarwne, techniczne ul. Jagiellończyka

Zidentyfikowane pierwiastki: **Ca, Si, Ba, Fe, Sr, Zr, K, S, Pb**

Rh, Ni, Ar-tlo

Aneks VIII

**Wyniki badania składu za pomocą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (FT- IR)
oraz fluorescencyjnej spektroskopii w rentgenowskiej (XRF)
separatora PROFI na sucho**

Nr badania: 5/2022

data: 16.02.2022 r.

Osoba zlecająca: Adam Kaźmierczak

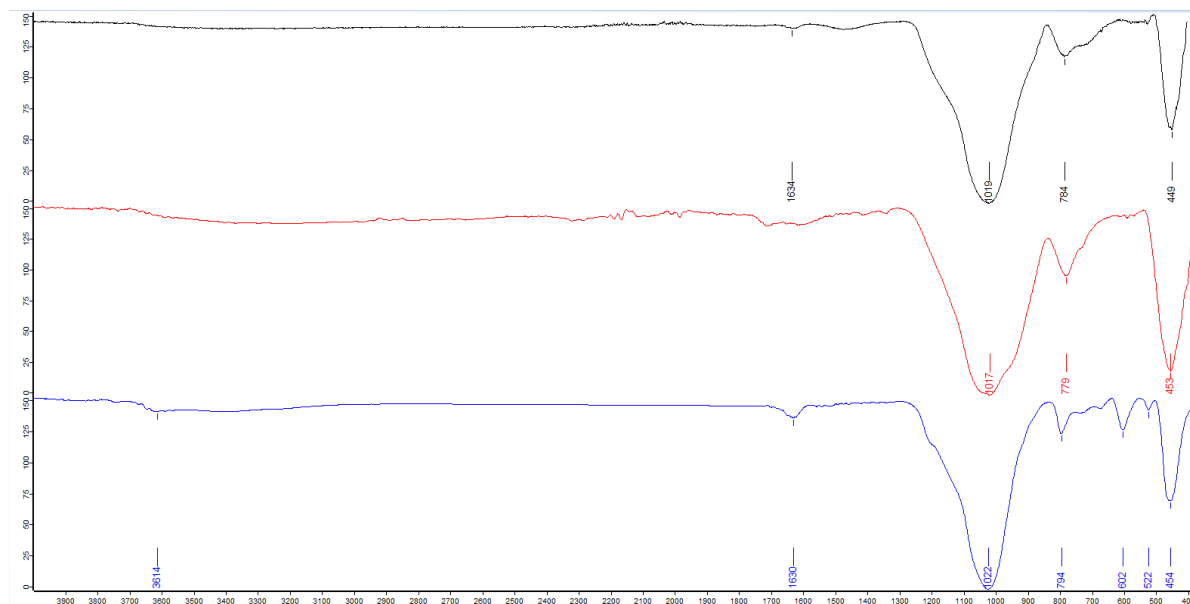
Osoba wykonująca badanie: dr Grażyna Szczepańska

Katedra Konserwacji-Restauracji Architektury i Rzeźby,
Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu

Wynik badania składu za pomocą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni

Aparat: Spektrometr FT-IR ALPHA I firmy BRUKER z przystawką ATR
(zakres pomiarowy 4000 – 400 cm⁻¹)

Obiekt: separator PROFi

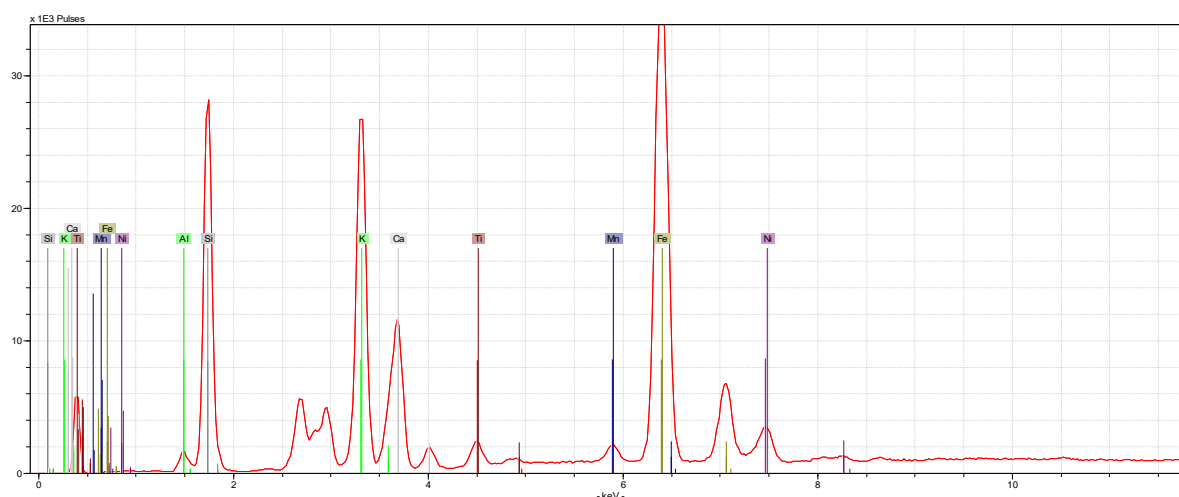


Rys.1. Zestawienie widm FTIR: separator PROFi, szkło wodne potasowe, zeolit

Wyniki badania składu za pomocą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej

Aparat: Spektrometr XRF Tracer 5i firmy BRUKER Źródło: Rh; Filtr: Ti/Al; Kolimator: 8 mm;
X-ray: 40kV, 8 μ A; Atmosfera: powietrze

Obiekt: separator PROFi



Rys.2. Widmo XRF próbki separator PROFi

Zidentyfikowane pierwiastki **Fe, Si, K, Ca**, Ni, Mn, Ti, Al,

Aneks IX

**Wyniki badania składu za pomocą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (FT- IR)
oraz fluorescencyjnej spektroskopii w rentgenowskiej (XRF)
urządzenia Hot POT**

Toruń 21.02.2024 r.

Osoba zlecająca: Pan Adam Kaźmierczak

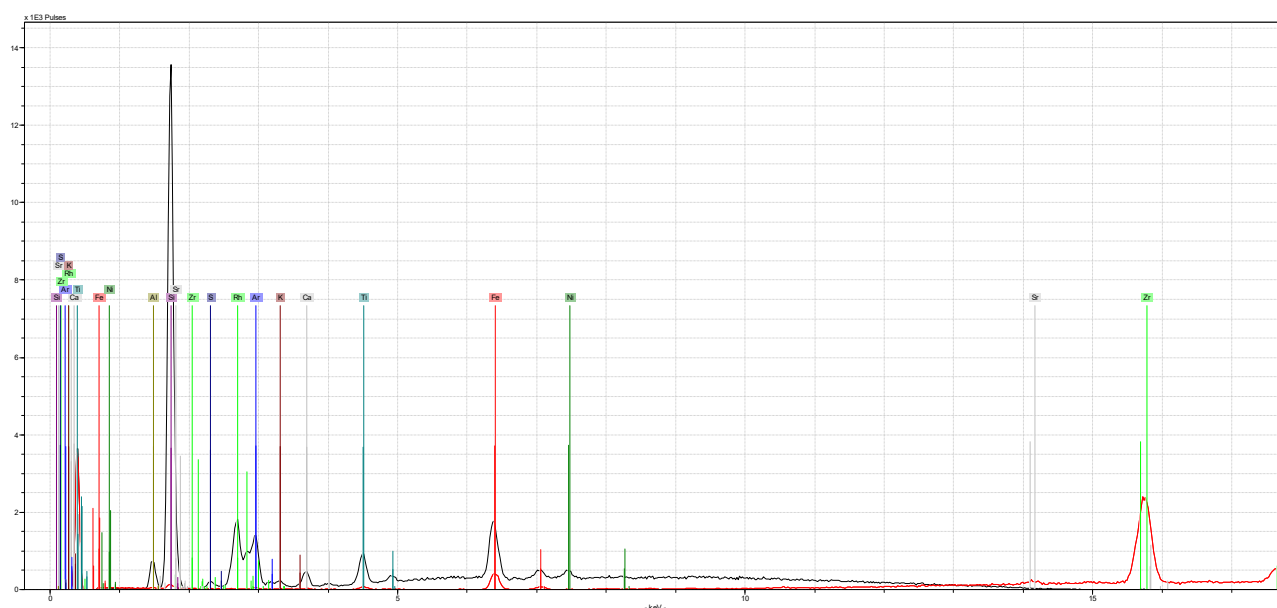
Osoba wykonująca badanie: Grażyna Szczepańska

Katedra Konserwacji-Restauracji Architektury i Rzeźby
Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu

Wyniki badania składu za pomocą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej

Aparat: Spektrometr XRF **Tracer 5i** firmy BRUKER (Źródło: Rh, kolimator: 8 mm, atmosfera: powietrze)

Obiekt: Hot POT

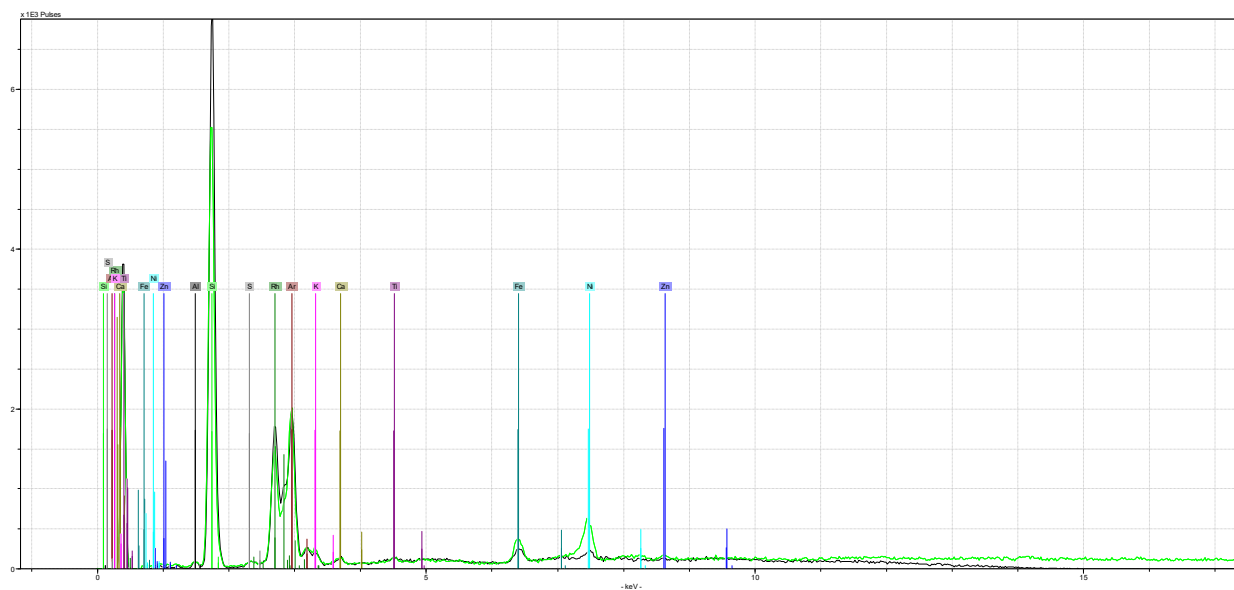


Rys.1. **Hot POT białe**

Czarna linia	pomiar bez filtra: X-ray 15kV, 20 μ A, 15s
Czerwona linia	pomiar z filtrem: Ti25 μ m: Al 300 μ m: X-ray 40kV, 20 μ A, 15s

Zidentyfikowane pierwiastki: **Si, Fe, Zr, Ti, Al, Ca, K, S, Sr**

Rh, Ni, Ar-tło



Rys.2. **Hot POT szare**

Czarna linia
 Zielona linia

pomiar bez filtra: X-ray 15kV, 20 μ A, 15s
 pomiar bez filtra: X-ray 40kV, 10 μ A, 15s

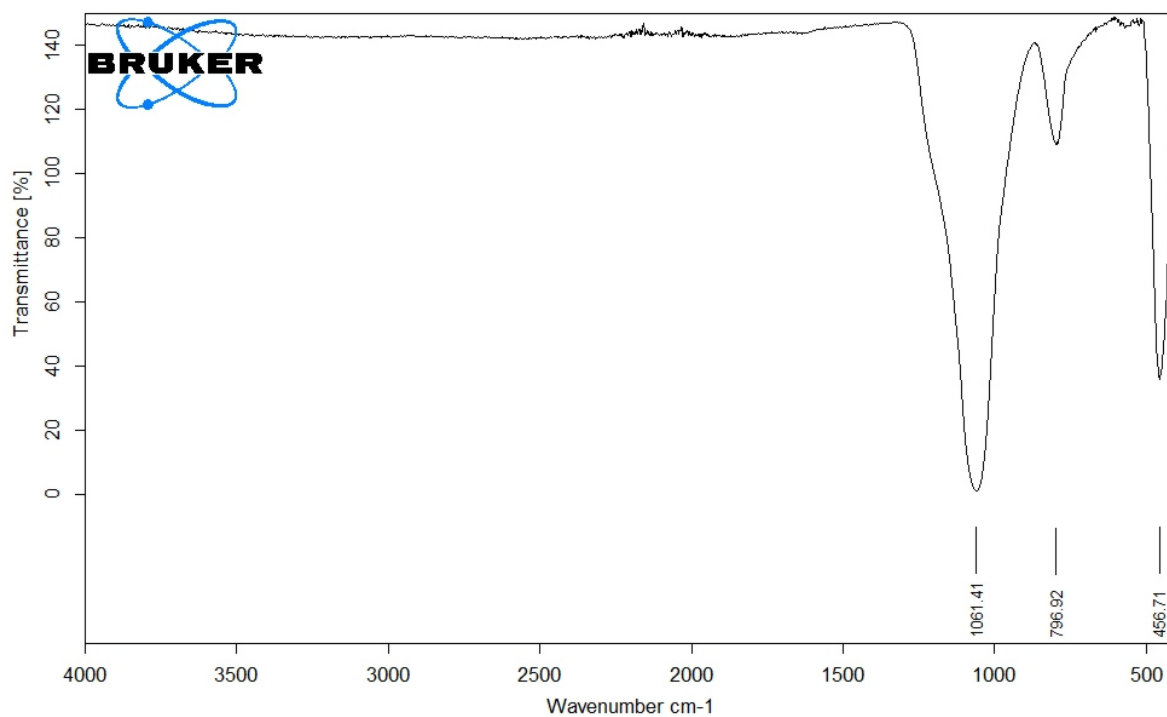
Zidentyfikowane pierwiastki: **Si, Fe, Ca**, K, Al, Ti, Zn, S,
 Rh, Ni, Ar-tło

*Uwagi: pomiar dla próbki oznaczonej jako **szare** był utrudniony ze względu na utrudniony dostęp głowicy spektrometru*

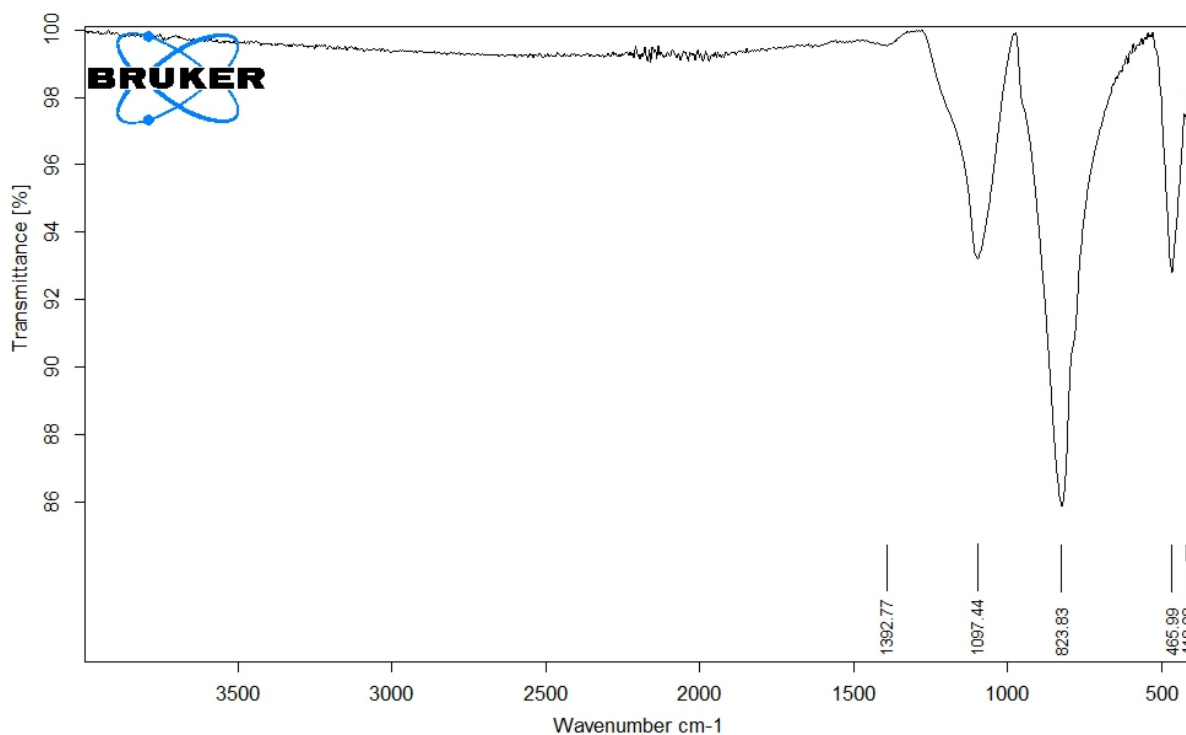
Wynik badania składu za pomocą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni

Aparat: Spektrometr FT-IR ALPHA I firmy BRUKER z przystawką ATR
(zakres pomiarowy 4000 – 400 cm^{-1})

Obiekt: Hot POT. Badania naukowe, własne



Elementy białe



Elementy szare

Nazwa próbki	Charakterystyczne pasma (cm^{-1})	Grupa funkcyjna/ rodzaj związku	Identyfikacja ⁱ
białe	1061,797,457	Si-O	Na podstawie widocznych na widmie pasm można sugerować, że głównym składnikiem badanej próbki są krzemiany/krzemionka.
szare	1097,466 1393 418	Si-O -CO ₃ ²⁻ tlenki	Na podstawie widocznych na widmie pasm można sugerować, że głównym składnikiem badanej próbki są krzemiany/krzemionka. Nie wyklucza się obecności węglanów. Próbka zawiera również inny składnik, niejednoznaczny do identyfikacji na tym etapie badań.

ⁱ Analiza na podstawie obecności charakterystycznych pasm dla danego materiału oraz stopnia zgodności z widmem wzorca (w przypadku wątpliwości ostateczna identyfikacja możliwa po przeprowadzeniu innych analiz).