

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Rozwój systemu detekcyjnego do
obrazowania przestrzennego rozkładu
pierwiastków metodą fluorescencji
rentgenowskiej**

Autor:

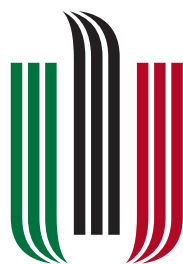
mgr inż. Bartłomiej ŁACH

Promotor:

prof. dr hab. inż. Władysław DĄBROWSKI

Promotor pomocniczy:

dr inż. Tomasz FIUTOWSKI



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Katedra Oddziaływań i Detekcji Cząstek

Kraków, Marzec 2022

Deklaracja autorstwa

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem osobiście i samodzielnie, i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

Podpis autora:

Data:

Oświadczenie promotorów rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

Podpis pierwszego promotora:

Data:

Podpis promotora pomocniczego:

Data:

Streszczenie

Bartłomiej ŁACH

Rozwój systemu detekcyjnego do obrazowania przestrzennego rozkładu pierwiastków metodą fluorescencji rentgenowskiej

Analiza przestrzennego rozkładu pierwiastków z wykorzystaniem nieinwazyjnej i nieniszczącej rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej na przestrzeni ostatnich lat stała się bardzo istotnym narzędziem wspierającym pracę konserwatorów oraz historyków sztuki. Mapowanie pierwiastkowe obiektów zabytkowych pozwala na studiowanie dystrybucji przestrzennych zastosowanych nieorganicznych pigmentów malarskich zawartych zarówno w warstwach wierzchnich jak i w niewidocznych warstwach spodnich. Otrzymane w wyniku takiego badania rezultaty dostarczają na przykład informacji o stanie zachowania obiektu, jakości przeprowadzonych w przeszłości procesów konserwacji, rozszerzają i uaktualniają dostępną wiedzę o technice i warsztacie artysty, a także służą pomocą podczas formułowania wniosków dotyczących pochodzenia czy autentyczności rozpatrywanego dzieła.

Najpopularniejszą techniką stosowaną do uzyskiwania map przestrzennych rozkładów pierwiastków jest podejście bazujące na konsekwentnym skanowaniu punkt po punkcie, skolimowaną przy pomocy polikapilary, mikrowiązką promieniowania rentgenowskiego. Opracowane w ten sposób spektrometry charakteryzują się zarówno wysoką rozdzielczością przestrzenną jak i energetyczną. Niestety z uwagi na wykorzystywaną optykę, ich stosowalność ograniczona jest jedynie do obiektów płaskich. Istotny jest również stosunkowo długi czas pomiaru w szczególności dla dzieł wielkogabarytowych. W efekcie niedogodności te spowodowały rozpoczęcie prac nad alternatywną techniką tj. bazującą na obrazowaniu pełnoobszarowym.

Celem niniejszej pracy był rozwój takiego właśnie pełnoobszarowego systemu detekcyjnego do obrazowania przestrzennego rozkładu pierwiastków metodą fluorescencji rentgenowskiej. W rozprawie przedstawiono kompleksowy opis budowy oraz funkcjonowania systemu z podziałem na poszczególne jego składowe. Szczególną uwagę poświęcono projektowi dedykowanego specjalizowanego układu scalonego do odczytu sygnałów z detektora, którego realizacja pomogła znacznie obniżyć szumy elektroniczne. Po wstępnym przedstawieniu budowy spektrometru rozprawa omawia wszelkie czynności związane z optymalizacją jego energetycznej zdolności rozdzielczej. Dyskusja obejmuje przede wszystkim zastosowany detektor oraz związane z nim efekty charakterystyczne. W wyniku przeprowadzonych prac uzyskana energetyczna zdolność rozdzielcza systemu wyniosła około 17% szerokości połówkowej dla linii K_{α} manganu (5,9 keV).

Zasadniczą treść manuskryptu stanowi szczegółowy opis wypracowanej metodyki analizy danych pomiarowych uwzględniający ich specyfikę oraz konieczne do przeprowadzenia zabiegi korekcyjne. W dedykowanym oprogramowaniu do generacji map pierwiastkowych oprócz standardowej metody ROI zastosowano dwa algorytmy uczenia maszynowego: PCA (PCA – ang. Principal Component Analysis) oraz NMF (NMF – ang. Non-negative Matrix Factorization). Ich aplikacja znacząco podniosła możliwości rozwijanego systemu.

W ramach szerokiej diagnostyki wypracowanej procedury analizy oraz demonstracji potencjału badawczego rozwijanego spektrometru przeprowadzono pomiary kilkunastu różnych rzeczywistych obiektów muzealnych. W rozprawie zaprezentowano rezultaty pomiarowe dla kilku wybranych dzieł. Na szczególną uwagę zasługują wyniki uzyskane dla obiektów przestrzennych, które potwierdzają dużą głębię ostrości opracowanego systemu oraz jego zdolność do obrazowania obiektów o nieregularnych, przestrzennych kształtach bez utraty przy tym rozdzielczości przestrzennej. Prezentowane w pracy rezultaty wskazują na przydatność rozwijanego spektrometru w docelowym obszarze jego zastosowań tj. badań dzieł sztuki.

Podziękowania

Szczególne podziękowania składam na ręce mojego promotora **prof. dr hab. inż. Władysława Dąbrowskiego** za opiekę naukową, olbrzymią cierpliwość, życzliwość, hojne dzielenie się swoją ogromną wiedzą i bogatym doświadczeniem oraz za czas poświęcony na dyskusję i redagowanie niniejszej pracy.

Podziękowania pragnę złożyć również mojemu promotorowi pomocniczemu **dr inż. Tomaszowi Fiutowskiemu** za motywowanie mnie do pracy, czas spędzony na analizach wyników, wsparcie merytoryczne, pomoc w rozwiązywaniu bieżących problemów oraz wszelkie uwagi związane z redakcją rozprawy.

Serdecznie dziękuję także wszystkim **członkom zespołu** biorącym udział w rozwoju niniejszego systemu detekcyjnego za wszelki wkład każdego z nich oraz czas poświęcony na objaśnienia zasad funkcjonowania podzespołów, w których projekcie nie brałem bezpośredniego udziału.

Najszczersze podziękowania kieruję również do wszystkich **członków laboratorium LANBOZ** Muzeum Narodowego w Krakowie za udostępnienie badanych obiektów, wszelką pomoc techniczną w prowadzeniu pomiarów, wspaniałą atmosferę pracy oraz liczne miłe dyskusje (nie zawsze naukowe).

Dziękuję także pozostałym **członkom zespołu Elektroniki Jądrowej i Detekcji Promieniowania WFiIS** za cenne wskazówki, świetną atmosferę oraz wszelką bezinteresowną pomoc podczas realizacji niniejszej pracy.

Wreszcie ogromną wdzięczność pragnę wyrazić mojej żonie **Honoratce** za nieziemską cierpliwość, wyrozumiałość oraz wsparcie podczas realizacji doktoratu, a w szczególności za czas poświęcony nad opieką Jurka, który pozwolił na napisanie niniejszej rozprawy.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

Niniejsza rozprawa doktorska powstała przy wsparciu finansowania z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu nr PBS3/A9/29/2015.

Spis treści

Deklaracja autorstwa	3
Streszczenie	5
Podziękowania	7
Spis treści	9
Wprowadzenie	13
1 Zastosowanie fluorescencji rentgenowskiej w przestrzennym obrazowaniu rozkładów pierwiastków	17
1.1 Podstawy fizyczne metody XRF	17
1.2 Techniki obrazowania przestrzennego	20
1.2.1 Skanowanie mikrowiązką (mikro-XRF)	21
1.2.2 Obrazowanie pełnoobszarowe (FF-XRF)	23
2 System DETART	27
2.1 Detektor	28
2.2 System odczytu detektora	30
2.2.1 Układ scalony ARTROC	30
2.2.2 Moduł odczytowy DAQ	35
2.3 Oprogramowanie systemu odczytowego	36
2.4 System projekcji obrazu	38
2.4.1 Źródło promieniowania X	38
2.4.2 Kamera otworkowa	40
2.5 System przesuwu	43
2.5.1 Płaszczyzna pomiarowa	44
2.5.2 Obszar pomiarowy	45
2.5.3 Tryb pomiarowy	46
2.5.4 System bezpieczeństwa	47
2.6 System kontroli parametrów środowiskowych	48

3 Testy i optymalizacja systemu detekcyjnego	51
3.1 Energetyczna zdolność rozdzielcza	51
3.2 Wzmocnienie gazowe	52
3.3 Efekt częstościowy i ładowania folii GEM	54
3.4 Mieszanina gazowa	57
3.5 Modyfikacja folii GEM	59
4 Analiza danych pomiarowych	63
4.1 Metody tworzenia map rozkładów przestrzennych	63
4.1.1 ROI	63
4.1.2 Faktoryzacja macierzy	64
4.2 Preparatyka danych pomiarowych – analiza wstępna	65
4.3 Analiza zasadnicza	70
4.4 Prezentacja i porównanie rezultatów aplikacji poszczególnych metod analizy . .	71
4.5 Optymalizacja czasu pomiaru	75
5 Inne przykładowe rezultaty obrazowania metodą XRF	81
5.1 Obiekty płaskie – obrazy	81
5.1.1 „Portret Mieczysława Gąseckiego”	83
5.1.2 „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”	86
5.2 Obiekty trójwymiarowe	89
5.2.1 „Globus”	91
5.2.2 „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”	92
Podsumowanie i wnioski końcowe	97
Spis rysunków	101
Spis tablic	107
Bibliografia	109

Lista skrótów

ADC	A nalog to D igital C onverter
ARTROC	ART R ead O ut C hip
ASIC	A pplication- S pecific I ntegrated C ircuit
CCD	C harge C oupled D evice
CSA	C harge S ensitive A mplifier
DAQ	D ata A c Q uisition
DETART	DE Tector for ART
ENC	E quivalent N oise C harge
FEB	F ront- E nd B oard
FF	F ull- F ield
FPGA	F ield P rogrammable G ate A rray
FSH	F ast S Haper
FWHM	F ull W idth at H alf M aximum
GEM	G as E lectron M ultiplier
GEMROC	G as E lectron M ultiplier R ead O ut C hip
HV	H igh V oltage
I²C	I nter- I ntegrated C ircuit
IP	I nternet P rotocol
LANBOZ	L aboratorium A naliz i N ieniszczących B adań O biektów Z abytkowych
MHSP	M icro H ole S trip P late
NMF	N on-negative M atrix F actorization
PC	P ersonal C omputer
PCA	P rincipal C omponent A nalysis
PCB	P rinted C ircuit B oard
PDH	P eak D etect & H old
ROI	R egion O f I nterest
SDD	S ilicon D rift D etector
SSH	S low S Haper
SNR	S ignal to N oise R atio
TCP	T ransmission C ontrol P rotocol
THGEM	TH ick G as E lectron M ultipliers
UDP	U ser D atagram P rotocol
USB	U niversal S erial B us
XRF	X - R ay F luorescence

Wprowadzenie

Od czasu pierwszej propozycji oznaczania składu pierwiastkowego z użyciem rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego upłynęło prawie 100 lat [1]. Jednakże dopiero rozwój technologiczny w latach 90-tych XX wieku doprowadził do upowszechniania oraz zwiększenia dostępności techniki XRF (XRF – ang. X-Ray Fluorescence). Obecnie jest to podstawowa metoda spektroskopowa identyfikacji pierwiastków chemicznych. Z uwagi na swój nieniszczący i nieinwazyjny charakter stanowi ona idealne narzędzie w badaniach dzieł sztuki [2–5]. Jednoczesna detekcja wielu pierwiastków umożliwia uzyskanie informacji o wykorzystanych pigmentach malarskich [6–8], co przekłada się m.in. na możliwość poznania palety artysty [9, 10], oceny autentyczności dzieła [11], określenia jego proveniencji [12–14], czy też datowania [15, 16]. Jeszcze więcej informacji dostarcza całopłaszczyznowe skanowanie obrazów celem poznania przestrzennego rozkładu pierwiastków. Uzyskane mapy, dają możliwość ujawnienia ukrytych warstw malarskich, na przykład z pierwotnymi koncepcjami malarzy, rysunkami przygotowawczymi, czy też przejściowymi przemaalowaniami [17–23].

Na przestrzeni ostatnich kilku lat obrazowanie przestrzennego rozkładu pierwiastków na stałe dołączyło do wachlarza badań obiektów zabytkowych, oferowanych przez specjalistyczne laboratoria muzealne. Wykorzystywane spektrometry najczęściej bazują na systemach skanujących przy pomocy mikrowiązki promieniowania rentgenowskiego. Rozwiązanie takie pomimo szeregu zalet posiada zasadniczo dwa, kluczowe, ograniczenia: możliwość pomiarów jedynie obiektów o płaskich, regularnych powierzchniach, oraz stosunkowo długi czas pomiaru, w szczególności dla dzieł o bardzo dużych powierzchniach. Stąd, w odpowiedzi na powyższe ograniczenia prowadzone są prace przez różne grupy badawcze nad alternatywną techniką tj. obrazowaniem całopłaszczyznowym. Przykładem takiego prototypowego rozwiązania jest wersja pilotażowa systemu detekcyjnego [21, 24] opracowana przez pracowników Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH oraz Muzeum Narodowego w Krakowie.

Celem niniejszej rozprawy był rozwój powyższego systemu detekcyjnego. Ponieważ jeden z podstawowych czynników, decydujących o jego efektywności rozróżniania poszczególnych linii charakterystycznych pierwiastków, stanowi energetyczna zdolność rozdzielcza, dlatego też podczas prowadzonych prac główny nacisk nałożony został właśnie na optymalizację tego parametru. Aspekty związane z zastosowaniem systemu do rutynowych badań wymusiły również prace nad jego kompaktowością oraz automatyzacją funkcjonowania wszystkich kluczowych podzespołów. Nie mniej ważne było także opracowanie metodyki analizy danych pomiarowych. W praktyce realizacja powyższych zadań oznaczała konieczność: zaprojektowania specjalizowanego układu scalonego do odczytu sygnałów z detektora oraz systemu akwizycji danych wraz z przeprowadzeniem szeregu testów mających na celu optymalizację parametrów

ich pracy. Konieczne było również: opracowanie oraz oprogramowanie nowego dedykowanego systemu przesuwnego, systemu kontroli parametrów środowiskowych, napisanie dedykowanego oprogramowania analizy danych pomiarowych, czy ostatecznie zweryfikowanie możliwości spektrometru poprzez pomiar kilku wybranych rzeczywistych obiektów historycznych.

Rozprawa doktorska składa się z wprowadzenia, pięciu osobnych rozdziałów dokumentujących i prezentujących efekty zrealizowanych z moim udziałem prac oraz podsumowania zamykającego całość manuskryptu. W rozdziale pierwszym przedstawiono podstawy fizyczne metody XRF oraz dwie konkurencyjne koncepcje pomiarowe otrzymywania przestrzennych rozkładów pierwiastków.

Rozdział drugi stanowi wyczerpujący i kompleksowy opis budowy opracowanego systemu z podziałem na poszczególne jego składowe. Autor pracy jest jednym z kilku głównych współtwórców specjalizowanego układu scalonego do odczytu sygnałów z detektora. Odpowiada on również w pełni za przygotowanie oprogramowania aplikacji służącej integracji systemu przesuwnego z komputerem, umożliwiającej zdalne sterowanie głowicą pomiarową oraz bezobsługową pracę systemu podczas procesu zbierania danych pomiarowych. Pozostałe, wymienione w pracy podzespoły nie zostały wykonane przez autora osobiście, niemniej jednak miał on większościowy udział w obszernych testach oraz procesach optymalizacji parametrów pracy każdego z nich, które to bezpośrednio zdecydowały o ostatecznym kształcie całego systemu.

Rozdział trzeci traktuje o optymalizacji jednego z najistotniejszych parametrów pracy niniejszego systemu detekcyjnego, jakim jest energetyczna zdolność rozdzielcza. Wyartykułowano i rozważono w nim wszystkie kluczowe czynniki mające wpływ na jej finalną wartość. Przedstawione zostały również powszechnie znane niepożądane efekty detektorowe oraz procedury ich korekcji. Oprócz energetycznej zdolności rozdzielczej w rozdziale tym zwrócono także uwagę na problem dużego tła promieniowania fluorescencyjnego miedzi w widmie pomiarowym, wymuszający modyfikację struktury detektora.

Rozdziały czwarty oraz piąty zawierają dokumentację pracy, której jedynym wykonawcą jest autor rozprawy. Pierwszy z wyżej wymienionych zaznajamia czytelnika z podstawową metodą otrzymywania przestrzennych rozkładów pierwiastków, przedstawia dwie inne alternatywne koncepcje, a następnie, krok po kroku, omawia opracowaną przez autora dedykowaną metodykę analizy uwzględniającą wszystkie wymagane zabiegi korekcyjne. Zwieńczenie rozdziału stanowi prezentacja rezultatów i porównanie możliwości poszczególnych metod generacji map pierwiastkowych na podstawie pomiaru wybranego obiektu historycznego. Opracowane algorytmy analizy jak również sam spektrometr poddano dalszej, gruntownej weryfikacji, czego efektem są rezultaty zamieszczone w rozdziale numer pięć. Na szczególną uwagę zasługuje ostatni jej fragment prezentujący wyniki obrazowania obiektów przestrzennych, które bezapelacyjne potwierdzają zdolność niniejszego systemu do prowadzenia tego typu pomiarów. Całokształt wykonanej pracy podsumowuje ostatnia część manuskryptu. Oprócz wniosków końcowych wskazuje ona również dalsze możliwe kierunki rozwoju systemu.

Niniejszy system detekcyjny jako złożony, wieloetapowy projekt rozwijany był na przestrzeni kilku lat. Finalna jego wersja zaprezentowana w rozprawie jest efektem pracy zbiorowej grupy

naukowców z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, której członkiem był autor, oraz Muzeum Narodowego w Krakowie. Wkład autora w poszczególnych pracach był następujący:

- współuczestniczył w projekcie specjalizowanego układu scalonego do odczytu sygnałów z detektora, przeprowadził szereg obszernych testów weryfikujących poprawność zaprojektowanego układu oraz wykonał pełną parametryzację jego pracy,
- testował, weryfikował, a następnie optymalizował funkcjonalność poszczególnych elementów systemu opracowanych przez zespół,
- prowadził systematyczne testy całego systemu detekcyjnego mające na celu ustalenie optymalnych parametrów oraz warunków pracy zapewniających najlepszą energetyczną zdolność rozdzielczą,
- przygotował oraz przetestował aplikacje do zdalnego sterowania głowicą pomiarową pozwalającą na bezobsługowe prowadzenie pomiarów,
- prowadził pomiary właściwe obiektów historycznych,
- opracował dedykowane oprogramowanie oraz metodykę analizy danych pomiarowych,
- opracował kompleksową instrukcję obsługi systemu.

Rozdział 1

Zastosowanie fluorescencji rentgenowskiej w przestrzennym obrazowaniu rozkładów pierwiastków

Spektroskopia rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego stanowi uznaną i ugruntowaną technikę badania składu pierwiastkowego różnych materiałów, w tym próbek geologicznych, biologicznych, a także różnego rodzaju dzieł sztuki. Dopóki intensywność wykorzystywanego promieniowania rentgenowskiego nie przekracza pewnych ustalonych granic, technikę tą można uznać za zupełnie nieinwazyjną i nieniszczącą. W związku z tym, fakt ten czyni ją odpowiednią do badania warstw powierzchniowych cennych obiektów dziedzictwa kulturowego, w tym, w szczególności szeroko pojętego malarstwa.

W poniższym rozdziale opisane zostały podstawy fizyczne fluorescencji rentgenowskiej oraz przedstawiono dwie najczęściej spotykane i wykorzystywane techniki pomiarowe obrazowania rozkładu przestrzennego pierwiastków bazujące na metodzie XRF.

1.1 Podstawy fizyczne metody XRF

Charakterystyczne fluorescencyjne promieniowanie X jest jednym z rodzajów promieniowania wtórnego generowanego w materii pod wpływem promieniowania pierwotnego. Podstawę fizyczną opisującą mechanizm jego powstawania stanowi zjawisko absorpcji fotoelektrycznej. W procesie tym padający foton przekazuje całą swoją energię jednemu z elektronów związanych na wewnętrznej powłoce elektronowej atomu. W efekcie oddziaływania foton znika, natomiast elektron (fotoelektron) zostaje uwolniony, pozostawiając po sobie puste miejsce na powłoce (wakancje). Zjawisko absorpcji zachodzi, o ile spełnione jest kryterium energetyczne dla padającego fotonu tj. jego energia jest większa od energii wiązania elektronu na danej powłoce. Energia ta zwana jest również krawędzią absorpcji [25].

Po emisji elektronu z wewnętrznej powłoki atom znajduje się w stanie niestabilnym (wzbudzonym). Średni czas trwania takiego stanu wynosi zazwyczaj 10^{-8} s. Powrót do

poziomu podstawowego, czyli odzwubdzanie, polega na przeskoku elektronu z poziomu wyższego na miejsce zwolnione po wyemitowanym elektronie, co z kolei prowadzi do powstania wolnego miejsca na wyższym poziomie. Następstwem tego są dalsze przeskoki elektronów ze stanów coraz wyższych. Takie przegrupowania elektronów wewnątrz atomu zachodzą dopóty, dopóki w całym atomie nie ustali się stan równowagi zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej [25, 26].

Z każdym przeskokiem elektronu związana jest nadwyżka energii, będąca różnicą jego energii wiązania na powłokach, pomiędzy którymi następuje przejście, która to musi zostać wyemitowana. Emisja ta następuje w postaci fotonu charakterystycznego (fluorescencyjnego) promieniowania X lub elektronu Augera. Z uwagi na fakt, iż energie wiązania (krawędzie absorpcji) dla poszczególnych powłok są cechą unikatową każdego atomu i zależą od liczby atomowej Z , w przypadku emitowanego fotonu jego energia dla określonej linii widmowej stanowi cechę charakterystyczną i rozpoznawczą każdego pierwiastka chemicznego. Zależność ta została doświadczalnie odkryta już w 1913 roku przez Mosleya [27]:

$$E_{j,i} = a(Z - b)^2 \quad (1.1)$$

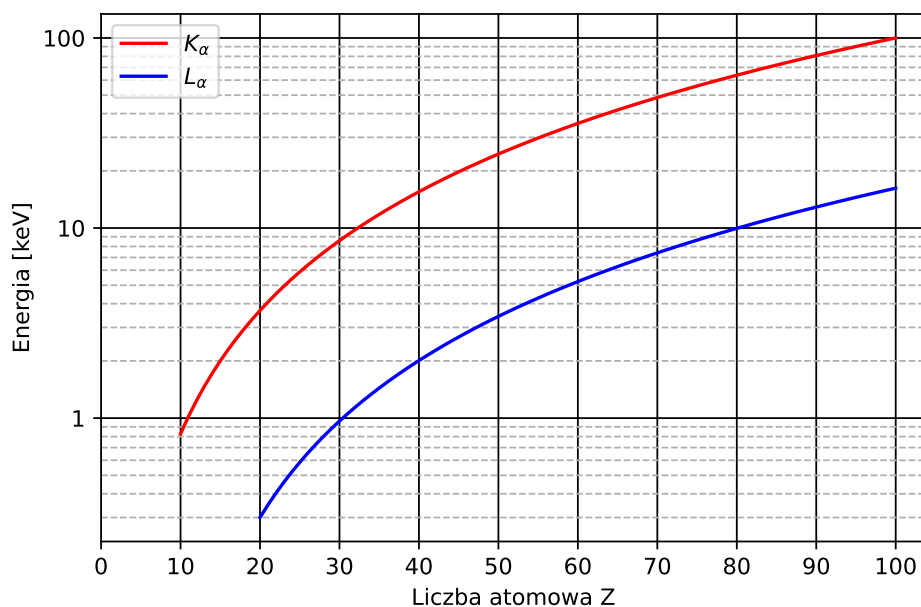
gdzie:

$E_{i,j}$ – energia fotonu emitowanego podczas przejścia elektronu pomiędzy powłokami i oraz j dla danego pierwiastka [eV],

a – stała charakterystyczna dla danej linii widmowej [eV],

b – stała charakterystyczna dla danej linii widmowej [-],

Z – liczba atomowa danego pierwiastka [-].



Rys. 1.1: Zależność energii fotonów emitowanych wskutek przejść elektronów z poziomu L na K (linia widmowa K_α) oraz z poziomu M na L (linia L_α) w funkcji liczby atomowej Z .

Przekrój czynny (prawdopodobieństwo) na zajście absorpcji fotoelektrycznej zależy od energii padającego fotonu oraz od liczby atomowej Z absorbentu i jest opisany zależnością [28]:

$$\sigma_a = C \frac{Z^k}{E_f^{3,5}} \quad (1.2)$$

gdzie:

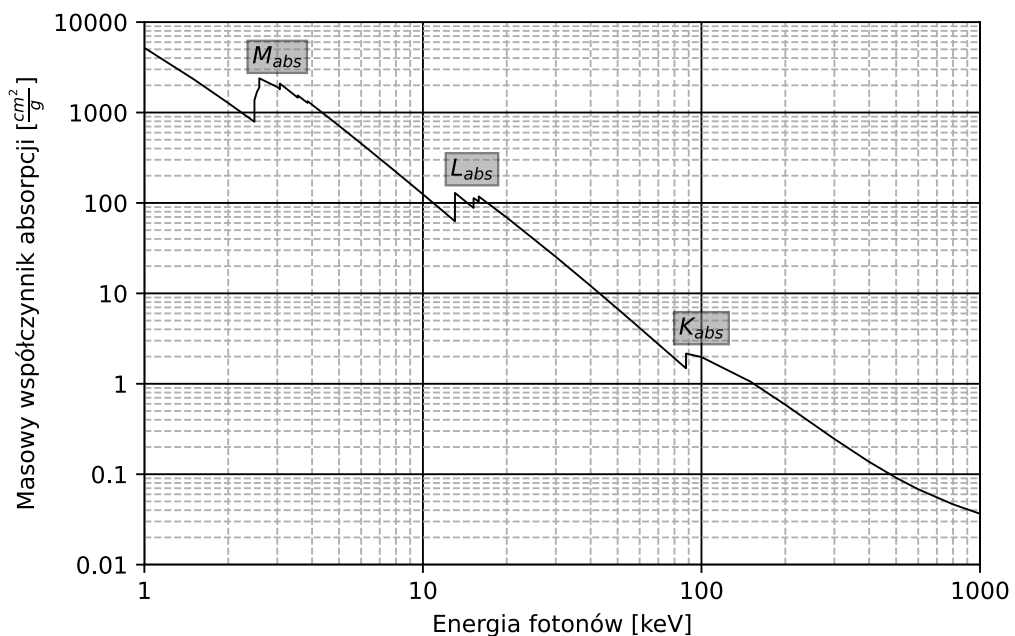
σ_a – przekrój czynny na zjawisko absorpcji fotoelektrycznej [m^2],

C – stały współczynnik proporcjonalności [$\text{eV}^{3,5}\text{m}^2$],

k – współczynnik skalujący, przyjmuje wartość w zakresie 4–5 w zależności od energii padającego fotonu, cztery dla niskich energii, pięć dla wysokich energii [-],

E_f – energia fotonu [eV].

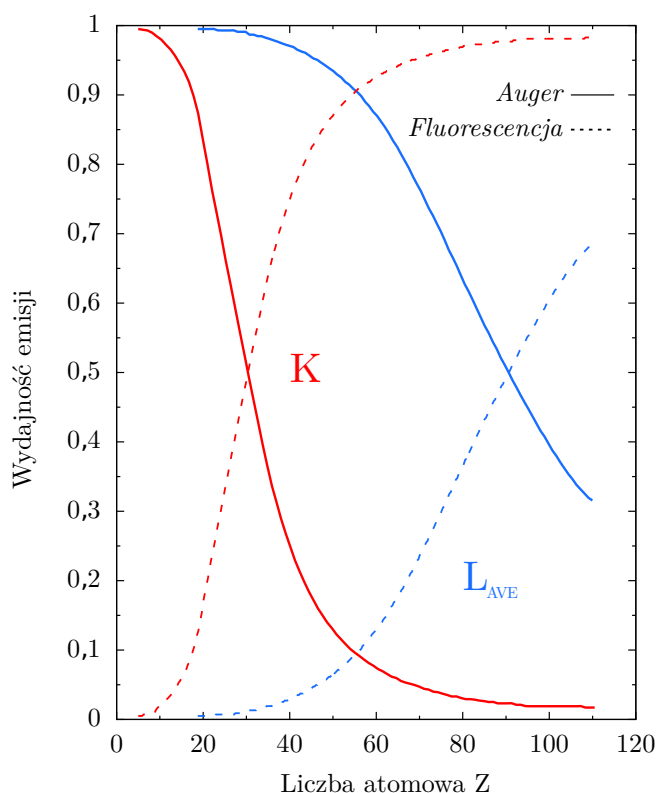
Jak wynika z powyższej formuły, zjawisko absorpcji fotoelektrycznej zachodzi tym łatwiej, im pierwiastek jest cięższy a energia padającego fotonu mniejsza. Zależność opisana równaniem 1.2 przybiera charakter monotoniczny w całym zakresie energii z pominięciem obszarów odpowiadających energii wiązania elektronów dla poszczególnych powłok elektronowych. W zakresach tych dochodzi do nieciągłości funkcji w postaci tzw. skoków absorpcji. Doskonale obrazuje to rysunek 1.2, który przedstawia zależność masowego współczynnika absorpcji fotoelektrycznej (przekrój czynny na jednostkową masę absorbentu) dla atomów ołowiu w funkcji energii padających fotonów [25].



Rys. 1.2: Zależność masowego współczynnika absorpcji fotoelektrycznej dla atomów ołowiu w funkcji energii padających fotonów [29].

Zamiast wypromieniowania charakterystycznego fotonu fluorescencyjnego powrót atomu do stanu podstawowego, jak już wcześniej wspomniano, może nastąpić poprzez emisję elektronu

Augera. Emisja ta zachodzi w przypadku gdy energia przejścia pomiędzy powłokami jest większa od energii wiązania elektronu na wyższej powłoce. Zjawisko to, jako konkurencyjne w stosunku do generacji fotonów, efektywnie przekłada się na zmniejszenie intensywności promieniowania fluorescencyjnego. W szczególności ma to miejsce dla pierwiastków lekkich, dla których prawdopodobieństwo emisji elektronów Augera jest wyższe. Parametrem ilościowo opisującym obie formy odzwbudzenia jest wydajność emisji (fotonu i/lub elektronu Augera). Definiowana jest ona jako stosunek liczby generowanych odpowiednio fotonów promieniowania fluorescencyjnego lub elektronów Augera do całkowitej liczby fotonów zaabsorbowanych przez atom. Wzajemną zależność wydajności obu form odzwbudzenia w funkcji liczby atomowej Z dla powłok K i L przedstawia rysunek 1.3:



Rys. 1.3: Wydajność emisji fotonu charakterystycznego oraz elektronu Augera dla powłok K oraz L. Rysunek zaadaptowany z pracy [30].

1.2 Techniki obrazowania przestrzennego

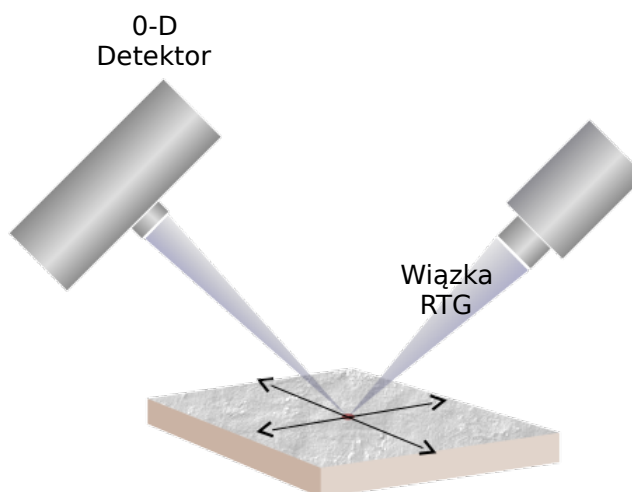
Metoda fluorescencji rentgenowskiej wykorzystywana jest obecnie przede wszystkim do określenia ilościowej zawartości pierwiastków badanych próbek, w tym różnego rodzaju materiałów biologicznych, geologicznych, czy metalurgicznych. Pomiarów te bazują na spektrometrach promieniowania X cechujących się bardzo wysoką rozdzielczością energetyczną, ale które nie dostarczają informacji przestrzennych. W praktyce otrzymywane dane o składzie i zawartości procentowej poszczególnych składników próbki pochodzą jedynie z małych lokalnych obszarów poddanych badaniu. W wielu przypadkach taka wiedza jest w zupełności wystarczająca. Niemniej jednak z biegiem czasu, rozwojem optyki rentgenowskiej, systemów detekcji oraz

stale rosnącym zainteresowaniem obrazowaniem przestrzennym, konwencjonalny, punktowy pomiar metodą fluorescencji rentgenowskiej ewoluował w rentgenowską skaningową mikroskopię fluorescencyjną.

1.2.1 Skanowanie mikrowiązką (mikro-XRF)

Skanowanie mikrowiązką promieniowania rentgenowskiego to obecnie najpowszechniejsza technika wykorzystywana do obrazowania rozkładu przestrzennego pierwiastków. Posiada ona szereg zastosowań m.in. w sektorze przemysłowym, w obszarze badań środowiskowych, biologicznych czy biomedycznych [31–34]. Istotny sukces metoda odniosła jednak przede wszystkim w przypadku badań obiektów dziedzictwa kulturowego, głównie obrazów [17, 18, 35–37], ale również malowideł ściennych [38], elementów polichromii [39], witraży [40, 41] czy rękopisów [42]. Na rynku znaleźć można zarówno rozwiązania komercyjne: Crono [43, 44], M4 Tornado Plus [45], M6 Jetstream [46, 47] jak i prototypowe rozwijane przez różne grupy badawcze [6, 31, 34, 36, 48–50].

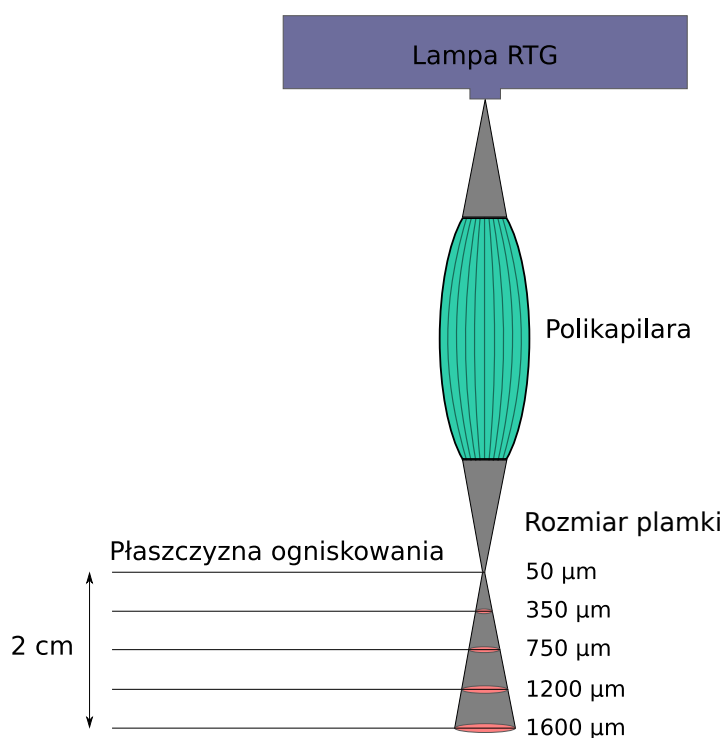
Koncepcję pomiarową przedstawia rysunek 1.4. Pomiar polega na automatycznym przeprowadzeniu skanowania, punkt po punkcie, wzdłuż obu kierunków X oraz Y (długość i szerokość) zdefiniowanej powierzchni badanego obiektu. W każdym takim punkcie obiekt jest oświetlany wąską, skolimowaną wiązką promieniowania rentgenowskiego. Tak wzbudzone fotony promieniowania fluorescencyjnego są następnie zbierane i rejestrowane najczęściej przez detektor półprzewodnikowy SDD (SDD – ang. Silicon Drift Detector). W rezultacie, uzyskiwana jest informacja o składzie pierwiastkowym każdego zeskanowanego punktu, co w dalszym etapie pozwala na określenie rozkładu przestrzennego pierwiastków na całej badanej powierzchni.



Rys. 1.4: Obrazowanie metodą rentgenowskiej skaningowej mikroskopii fluorescencyjnej – koncepcja pomiarowa. Rysunek zaadaptowany z pracy [51].

W przypadku rozpatrywanej metodologii pomiarowej rozdzielczość przestrzenną określa rozmiar plamki w płaszczyźnie ogniskowania wiązki pierwotnej. W zależności od zastosowanej optyki przyjmuje ona przeważnie wartość od $100\ \mu\text{m}$ (obrazowanie mikro-XRF) do $500\ \mu\text{m}$ (obrazowanie makro-XRF). Na rozdzielczość przestrzenną ogromny wpływ ma również

odległość urządzenia pomiarowego od obiektu, co w przypadku prezentowanej techniki stanowi znaczne ograniczenie. Zagadnienie to ilustruje rysunek 1.5. Dla przykładu, w obrazach o nierównomiernie rozłożonych warstwach malarskich czy też o wyboczonych, wypukłych podłożach (np. deska), uzyskiwane rozdzielczości przestrzenne w poszczególnych skanowanych punktach będą znacznie od siebie odbiegać. W konsekwencji, lokalne różnice doprowadzają do zniekształcenia otrzymanych rezultatów lub nawet do całkowitego uniemożliwienia przeprowadzenia pomiaru. Warty odnotowania jest również fakt, iż zapewnienie właściwych ustawień geometrii pomiarowej pociąga za sobą konieczność umiejscowienia głowicy pomiarowej w bardzo bliskiej odległości od badanego obiektu (około 1 cm). Takie położenie dodatkowo obniża i tak już niską tolerancję techniki na nieregularność powierzchni badanych obiektów. Jest to jedna z kluczowych wad niniejszej metody, która w rezultacie ogranicza jej zastosowanie jedynie do obiektów o płaskich, regularnych powierzchniach. Nie bez znaczenia jest również kwestia bezpieczeństwa obiektu. W przypadku awarii sprzętowej czy nieprawidłowej obsługi operatora, nawet nieumyślnej, tak mały dystans głowica-obiekt stwarza ogromne, realne ryzyko mechanicznego uszkodzenia obiektu. Równie istotny mankament stanowi także stosunkowo długi czas pomiaru, wynikający bezpośrednio z rozmiarów plamki skanującej, ograniczonej intensywności wiązki pierwotnej oraz ograniczonej przepustowości samego systemu detekcyjnego. Czynnikiem ten ma ogromne znaczenie zwłaszcza w przypadku obrazów wielkoformatowych tj. o rozmiarach rzędu $1 \times 1 \text{ m}^2$, których pomiar przy rozdzielczości $200 \mu\text{m}$ i czasie akwizycji 10 ms na punkt to minimum 70 godzin. Do wad zaliczyć należy również wysoki koszt zakupu urządzenia pomiarowego.



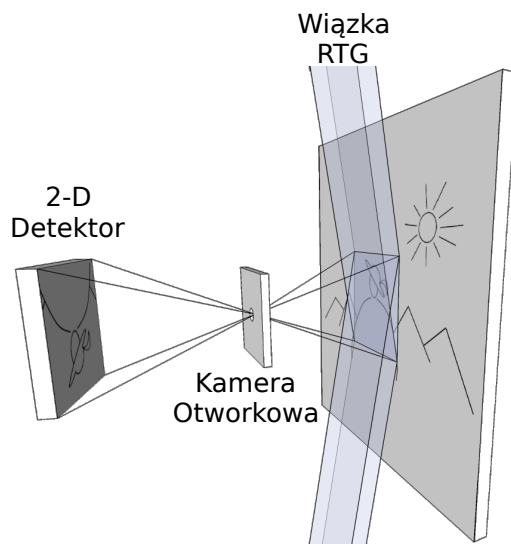
Rys. 1.5: Rozmiar plamki w zależności od płaszczyzny ogniskowania w optyce na bazie polikapilary. Wartości na podstawie [47].

Pomimo wspomnianych wyżej ograniczeń i niedogodności technika ta posiada również szereg zalet. Ze względu na mały rozmiar punktowy plamki skanującej podejście to nie wymaga aplikacji detektora o dużej powierzchni czynnej ani nie wymusza jego pozycjoczułości. W rezultacie, umożliwia to zastosowanie niedużego detektora półprzewodnikowego typu SDD charakteryzującego się bardzo wysoką rozdzielczością energetyczną, a to z kolei pozwala uzyskać doskonałą selektywność oraz bezproblemową identyfikację pierwiastkową. Detektor ten jest oparty na ustabilizowanej technologii oraz szeroko dostępny na rynku, co znacząco ułatwia jego adaptację. Dlatego pomimo pomniejszych wad, w ramach swojego obszaru stosowalności metoda ta sprawdza się znakomicie, w zupełności zapewniając wymagane parametry. Dodatkowo, ostatnie rozwiązania oraz usprawnienia technologiczne wprowadzone do swoich produktów przez firmę Bruker (podwojenie liczby detektorów, opracowanie systemu zarządzania kolimacją wiązki pierwotnej) [52] minimalizują część istniejących ograniczeń (długi czas pomiaru oraz niska tolerancja na nieregularność powierzchni badanych obiektów), podnosząc tym samym atrakcyjność obrazowania bazującego na procedurze skanowania.

1.2.2 Obrazowanie pełnoobszarowe (FF-XRF)

Alternatywną koncepcją rozwijaną obok standardowego podejścia opartego na skanowaniu mikrowiązką stanowi obrazowanie pełnoobszarowe FF-XRF (FF – ang. Full-Field). Ta konkurencyjna technika została zaproponowana w odpowiedzi na dwa kluczowe ograniczenia tradycyjnej metody tj. długi czas pomiaru oraz ograniczenie jedynie do płaskich obiektów. Polega ona na oświetleniu badanego obiektu szeroką, homogeniczną wiązką promieniowania rentgenowskiego. Następnie, tak wzbudzone promieniowanie fluorescencyjne jest rzutowane najczęściej przy użyciu kamery otworkowej i rejestrowane w dwuwymiarowym detektorze pozycjoczułym. Koncepcja takiego systemu jest przedstawiona na rysunku 1.6. Zastosowanie geometrii pomiarowej bazującej na kamerze otworkowej, gwarantującej nieskończoną głębię ostrości, umożliwia obrazowanie obiektów przestrzennych a dodatkowo, w połączeniu z detektorem o dużym obszarze czynnym, prowadzi do skrócenia czasu badania z uwagi na jednoczesny pomiar dużej powierzchni obiektu. W odróżnieniu od metody skaningowej, w obrazowaniu pełnoobszarowym bardzo istotnym wymogiem, jakie musi spełnić zastosowany detektor, to zarówno zdolność rejestracji energii jak i położenia padających fotonów. Zazwyczaj detektory pozycjoczułe nie są jednak zoptymalizowane pod kątem wysokiej rozdzielczości energetycznej. Półprzewodnikowe detektory pikselowe posiadają bardzo wysoką rozdzielczość przestrzenną. Jednakże, ze względu na charakterystyczny dla ich pracy efekt podziału ładunku, silnie rosnący wraz ze spadkiem rozmiaru pikseli, uzyskiwana przez nie rozdzielczość energetyczna podlega ograniczeniom. Ich słaby punkt stanowi również dość mały rozmiar powierzchni detekcyjnej – rzędu $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Detektory gazowe z kolei oferują znacząco większy obszar czynny ($10 \times 10 \text{ cm}^2$), jednakże odbywa się to kosztem umiarkowanej rozdzielczości energetycznej. Implikuje to brak oczywistego wskazania na konkretny typ detektora. Z tej przyczyny wśród rozwijanych systemów pojawiają się różne propozycje sensorów: detektor bazujący na matrycy CCD (CCD – ang. Charge-Coupled Device) pracujący w specjalnym modzie spektroskopowym [53–58], detektor pikselowy Medipix2 [59, 60], detektor pikselowy Timepix [59, 61, 62], gazowy detektor MHSP (MHSP – ang. Micro Hole Strip Plate) [63–65], gazowy detektor THCOBRA bazujący

na technologii THGEM (THGEM – ang. THick Gas Electron Multipliers) [66] czy gazowy detektor GEM (GEM – ang. Gas Electron Mutliplier [21, 51, 67]). Należy zaznaczyć, iż wszystkie wymienione powyższej systemy (poza rozwiązaniem opartym na technice CCD [56], które wprowadzono na rynek pod nazwą SLcam [68]), to niekomercyjne rozwiązania prototypowe.



Rys. 1.6: Obrazowanie pełnoobszarowe – koncepcja pomiarowa. Rysunek zaadaptowany z pracy [51].

W przypadku rozpatrywanej techniki pomiarowej na wartość rozdzielczości przestrzennej decydujący wpływ mają dwie niezależne składowe. Pierwszą z nich stanowi wewnętrzna rozdzielczość przestrzenna samego detektora, która w zależności od jego typu przyjmuje wartość 50 – 200 μm (detektory półprzewodnikowe) lub 400 – 1000 μm (detektory gazowe), drugą, rozdzielczość przestrzenna zastosowanego systemu optycznego. Ponieważ rozważany parametr ostatecznie określa wypadkowa obu składowych, stąd celem uzyskania możliwie najlepszej wartości, rozdzielczość przestrzenna optyki dobierana jest tak, aby nie przekraczała tej definiowanej przez detektor. W przypadku najpopularniejszego systemu optycznego, jakim jest kamera otworowa, mały rozmiar apertury niestety oznacza również spadek docierających do detektora fotonów fluorescencji. Dlatego zazwyczaj, ostateczny wybór średnicy kamery podyktowany jest kompromisem pomiędzy rozdzielczością przestrzenną a czasem pomiaru. W efekcie celem zwiększenia wydajności systemu bez utraty rozdzielczości przestrzennej proponowane i testowane są inne rozwiązania jak na przykład: soczewka polikapilarna [55, 56], kolimator wielootworowy [66] czy płytka mikrokanałowa [58, 69].

W porównaniu do rozwiązania bazującego na skanowaniu zaletą techniki FF-XRF, oprócz możliwości obrazowania obiektów przestrzennych i potencjalnie szybszego czasu pomiaru, jest niewątpliwie większe bezpieczeństwo badanych obiektów. Przyczynia się do tego przede wszystkim zmniejszenie liczby ruchów oraz manipulacji dokonywanych głowicą pomiarową w okolicy obiektu, wynikające bezpośrednio ze znacznie większego obszaru pomiarowego pojedynczego ujęcia. Technika ta zezwala także, na ustawienie głowicy pomiarowej w dużo większej odległości od obiektu niż to ma miejsce w przypadku tradycyjnej metody, co dodatkowo obniża ryzyko

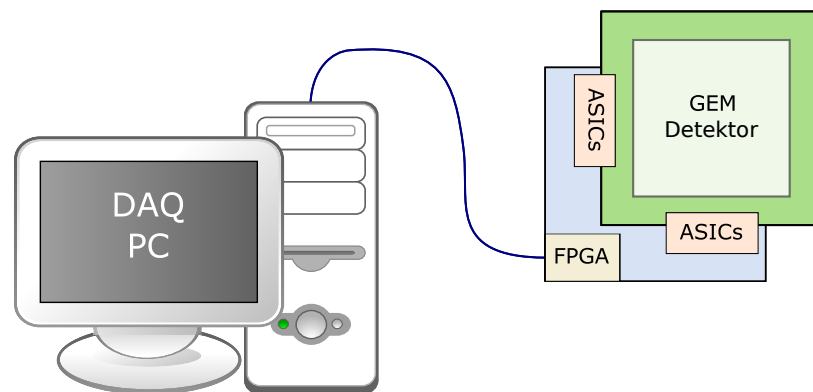
uszkodzenia obiektu.

Metoda obrazowania pełnoobszarowego posiada ogromny potencjał łatwego oraz szybkiego obrazowania rozkładu pierwiastków. Rozpatrywana technika wciąż znajduje się jednak w fazie rozwoju. Niemniej jednak w przyszłości postęp prac z pewnością przyspieszy oczekiwany rozwój technologiczny, co w rezultacie przełoży się na zwiększenie konkurencyjności oraz popularności obrazowania FF-XRF.

Rozdział 2

System DETART

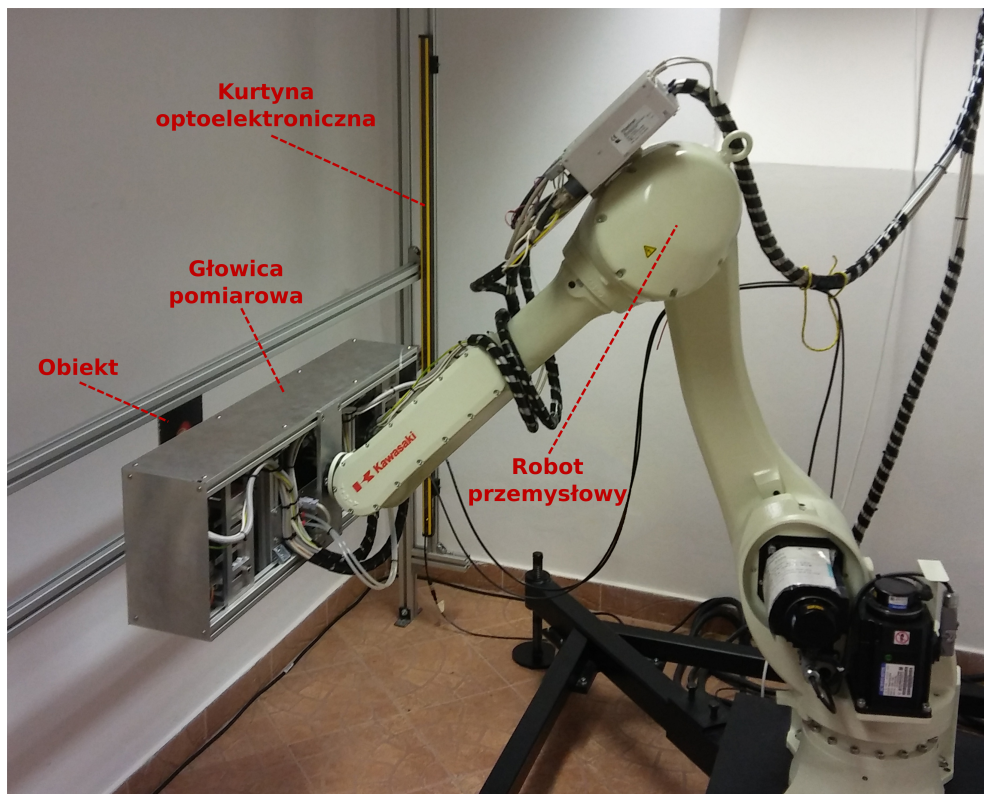
Podstawowym celem projektu DETART (DETART – ang. DETector for ART) było opracowanie systemu detekcyjnego do przestrzennego obrazowania pierwiastków w oparciu o koncepcję pomiaru pełnoobszarowego. Uproszczony schemat blokowy budowy wykonanego systemu pomiarowego prezentuje rysunek 2.1, z kolei jego praktyczną, mechaniczną realizację rysunek 2.2. Należy zaznaczyć, iż na załączonej fotografii 2.2 pominięto stanowisko komputerowe oraz kontrolery i zasilacze robota przemysłowego, które to umieszczono w drugiej części laboratorium.



Rys. 2.1: Schemat blokowy budowy systemu DETART. Rysunek zaadaptowany z pracy [70].

Zasadniczy element opracowanego systemu stanowi głowica pomiarowa, w skład której wchodzi najważniejsze podzespoły takie jak: detektor GEM wraz z towarzyszącą elektroniką odczytu połączoną z komputerem przy pomocy standardowego łącza internetowego, system projekcji obrazu złożony z układu dwóch lamp rentgenowskich i kamery otworkowej oraz system kontroli parametrów środowiskowych. Jak prezentuje rysunek 2.2, z uwagi na potencjalne zewnętrzne zakłócenia elektromagnetyczne mogące wpływać na prawidłową pracę w szczególności systemu odczytowego, wszystkie wymienione wyżej komponenty umieszczono wewnątrz aluminiowej obudowy ochronnej.

Poza samą głowicą prezentowany system DETART tworzy również odpowiednio oprogramowany robot przemysłowy zapewniający system przesuwu. Na uwagę zasługuje również



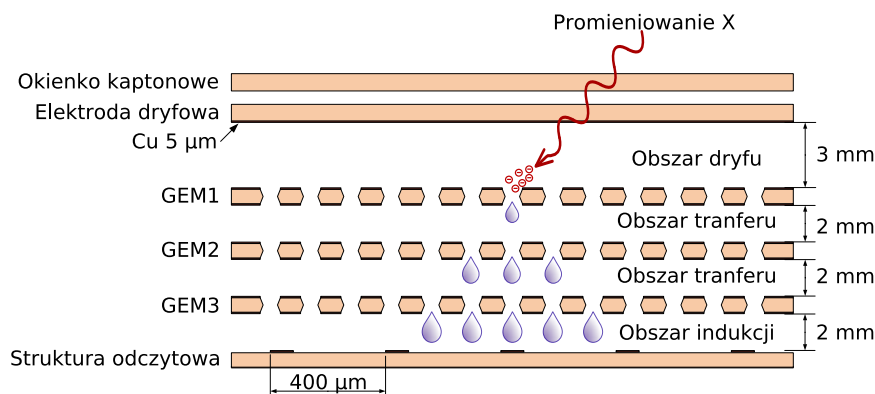
Rys. 2.2: System DETART – widok realizacji praktycznej.

obecność kurtyn optoelektronicznych oraz czujników odległości stanowiących o bezpieczeństwie obiektów podczas prowadzonych badań. Szczegółowy opis poszczególnych składowych opracowanego spektrometru zamieszczono w poniższych podsekcjach.

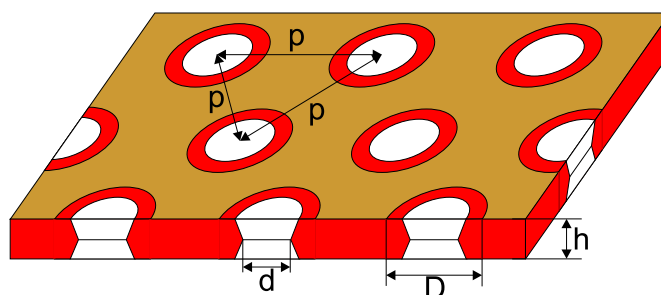
2.1 Detektor

W prezentowanym systemie jako medium detekcyjne odpowiedzialne za rejestrację fotonów promieniowania fluorescencyjnego zastosowano detektor gazowy typu GEM [71] o powierzchni czynnej wynoszącej $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Zbudowany on jest z elektrody dryfowej, trzech folii GEM oraz elektrody ze strukturą odczytową zamkniętych w gazoszczelnej obudowie. Schematyczną realizację ilustruje rysunek 2.3. Obszar dryfu (przestrzeń pomiędzy elektrodą dryfową a pierwszą folią GEM) ma grubość 3 mm, natomiast kolejne obszary (transferu oraz indukcji) 2 mm. Konstrukcja ta bazuje na detektorze śladu opracowanym na potrzeby eksperymentu COMPASS [72]. Struktura pojedynczej folii GEM, której poglądowy rysunek prezentuje Rys. 2.4, składa się z bazowej folii kaptonowej o grubości $h = 50 \text{ }\mu\text{m}$, na którą obustronnie napyłono 100 nm adhezyjną warstwę chromu, a następnie 5 μm warstwę miedzi. Folia ta perforowana jest podwójnie stożkowymi otworami o rozstawie heksagonalnym wynoszącym $p = 140 \text{ }\mu\text{m}$, gdzie zewnętrzna średnica otworu wynosi $D = 70 \text{ }\mu\text{m}$ a wewnętrzna $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$. Ostatecznie, tak wykonane folie poddano modyfikacji (szczegółowy opis przedstawiony zostanie w dalszej części pracy w sekcji 3.5) polegającej na usunięciu większości warstwy miedzianej. Okienko detektora wykonane zostało z folii kaptonowej o grubości 50 μm . Z uwagi na to, iż

materiał ten stosunkowo słabo absorbuje promieniowanie X, idealnie predysponuje go to do detekcji fotonów o niskich energiach.



Rys. 2.3: Przekrój poprzeczny detektora GEM (skala niezachowana) [24].



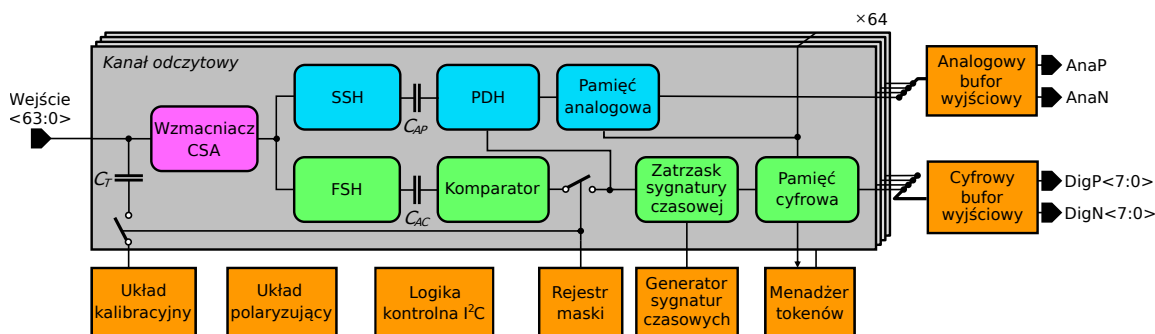
Rys. 2.4: Struktura pojedynczej folii GEM [73].

Zastosowany detektor GEM charakteryzuje się kartezjańską architekturą odczytową zapewniającą dwuwymiarowy odczyt (2D) wraz z jednoznacznym określeniem pozycji rejestrowanego promieniowania na płaszczyźnie detektora. Struktura odczytowa zrealizowana jest na bazie płytki drukowanej PCB (PCB – ang. Printed Circuit Board) w formie dwóch warstw pasków miedzianych oddzielonych folią kaptonową o grubości $50\ \mu\text{m}$. Każda z warstw posiada 256 pasków o rozstawie równym $400\ \mu\text{m}$. Szerokość pojedynczych pasków w ramach koordynaty Y (warstwa górna) wynosi $80\ \mu\text{m}$, a dla koordynaty X (warstwa dolna) $340\ \mu\text{m}$. Tak dobrane szerokości zapewniają równomierny podział ładunku pomiędzy obie elektrody zbiorcze [72]. Oprócz tego zaplanowanego podziału ładunek podlega również niechcianemu rozmyciu poprzecznemu. Fakt ten jest wynikiem zjawiska dyfuzji spowodowanej zderzeniami i rozpraszaniem nośników ładunku na cząsteczkach gazu wypełniającego komorę detektora. W efekcie ładunek wygenerowany dla pojedynczego fotonu zbierany jest na kilku paskach struktury odczytowej każdej z koordynat. Proces ten doskonale ilustruje rysunek 2.3. W zależności od deponowanej energii oraz parametryzacji detektora liczba ta najczęściej mieści się w przedziale od dwóch do ośmiu pasków. Dlatego celem odtworzenia pełnej informacji o energii zarejestrowanego fotonu konieczne jest przeprowadzenie klasteryzacji sygnałów z poszczególnych pasków odczytowych.

2.2 System odczytu detektora

2.2.1 Układ scalony ARTROC

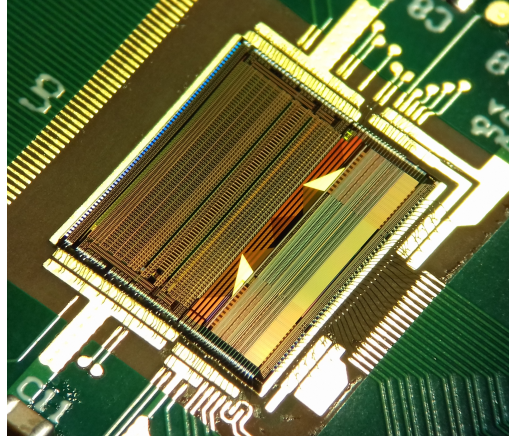
W celu odczytu oraz wstępnego przetwarzania sygnałów pochodzących z pasków struktury odczytowej detektora GEM zaprojektowany został, w technologii AMS 0,35 μm , specjalizowany układ scalony ARTROC (ARTROC – ang. ART ReadOut Chip) [74, 75]. Jego architektura bazuje na starszej wersji odczytowej GEMROC (GEMROC – ang. Gas Electron Multiplier ReadOut Chip) [76, 77], która to w nowej odsłonie została zoptymalizowana pod względem szumowym celem podniesienia energetycznej zdolności rozdzielczej. Uproszczony schemat blokowy układu prezentuje rysunek 2.5.



Rys. 2.5: Schemat blokowy układu ARTROC. Rysunek zaadaptowany z pracy [74].

Układ ARTROC posiada 64 niezależne kanały odczytowe. Każdy z nich otwiera przedwzmacniacz ładunkowy CSA (CSA – ang. Charge Sensitive Amplifier) o regulowanym wzmacnieniu, którego podstawowym zadaniem jest konwersja impulsu prądowego (wygenerowanego na dołączonym do niego pasku odczytowym) na odpowiednio wzmacniony sygnał napięciowy o amplitudzie proporcjonalnej do wartości ładunku wejściowego. Tak utworzony sygnał trafia następnie do dwóch odrębnych torów pomiarowych: energetycznego do pomiaru amplitudy oraz czasowego do określenia czasu rejestracji fotonu. W skład pierwszego z nich wchodzi: wolny układ kształtujący SSH (SSH – ang. Slow Shaper) o dwóch obieralnych stałych czasowych (0,3 μs oraz 1 μs), detektor szczytu impulsu PDH (PDH – ang. Peak Detect & Hold) oraz pamięć analogowa połączona z analogowym buforem wyjściowym. Z kolei w skład drugiego: szybki układ kształtujący FSH (FSH – ang. Fast Shaper) o stałej czasowej równej 0,3 μs , komparator, układ zatrzymywania sygnatury czasowej oraz pamięć cyfrowa połączona z cyfrowym buforem wyjściowym. Oprócz wymienionych powyżej bloków funkcyjnych tworzących pojedynczy kanał odczytowy, ASIC (ASIC – Application Specific Integrated Circuit) posiada również zestaw bloków wspólnych dla całego układu: generator sygnatur czasowych, menadżer tokenów do zarządzania odczytem pamięci, wewnętrzny układ testowy umożliwiający szybką diagnostykę oraz kalibrację systemu odczytowego bez konieczności podłączania go do detektora, rejestr maski pozwalający na wyłączenie dowolnego kanału, oraz układ polaryzujący zapewniający optymalne punkty pracy poszczególnych bloków. Pracą oraz parametrami trzech ostatnich wymienionych powyżej układów zarządza logika kontrolna przy wsparciu protokołu I²C (I²C – ang. Inter-Integrated Circuit). Dodatkowo ze względu na możliwość

występowania stochastycznych wyładowań elektrycznych wewnątrz obszaru czynnego detektora (cecha charakterystyczna dla detektorów gazowych), skutkującymi nagłymi skokami prądowymi pojawiającymi się na wejściu elektroniki odczytowej, układ scalony ARTROC wyposażono we wbudowany obwód protekcyjny [78] (niepokazany na schemacie 2.5).



Rys. 2.6: Specjalizowany układ scalony ARTROC.

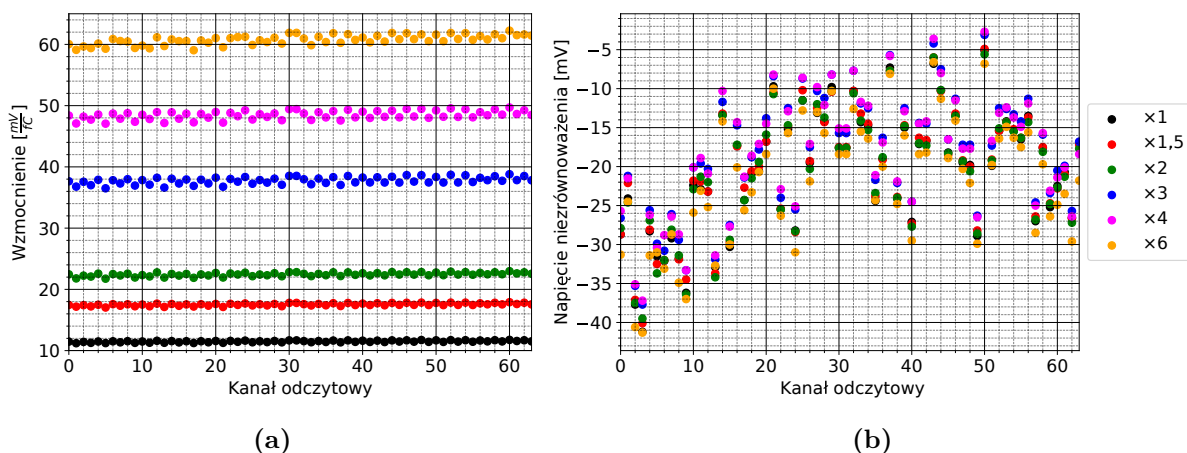
Omawiany ASIC pracuje w trybie samowyzwalania. W praktyce oznacza to, iż po przekroczeniu przez sygnał z FSH określonego progu dyskryminacji, komparator uruchamia układ odpowiedzialny za zatrzaśnięcie sygnatury czasowej (dostarczanej przez generator), który to następnie ustaloną sygnaturę przesyła i zapisuje do bloku pamięci cyfrowej. Wraz z powyższym układem, komparator wyzwała jednocześnie detektor szczytu impulsu PDH, który wyznacza wartość amplitudy zarejestrowanego sygnału, po czym informację tą zapisuje do pamięci analogowej.

Jak wspomniano powyżej, zapis amplitudy oraz sygnatury czasowej zarejestrowanego sygnału wykonywany jest jedynie dla przypadków o energiach powyżej ustalonego progu dyskryminacji. Rozwiązanie to zapewnia, iż tylko informacje faktycznie istotne transferowane i przechowywane są w pamięci odpowiednio analogowej oraz cyfrowej. Dodatkowo, aby utrzymać utratę danych związaną z potencjalnym przepełnieniem pamięci poniżej 10% dla maksymalnej oczekiwanej częstości zliczeń, każdy z dwóch bloków pamięci zaprojektowano tak, aby posiadał cztery niezależne indywidualne cele. Odczyt każdej zajętej komórki realizowany jest synchronicznie w oparciu o architekturę typu *token ring* [74] i prowadzony z wykorzystaniem właściwego dla danego typu pamięci bufora wyjściowego. Konstrukcja ta oprócz derandomizacji danych zapewnia również pomijanie odczytu kanałów o zerowej zajętości pamięci. W rezultacie, pozwala to uzyskać możliwie najbardziej efektywny sposób wysyłania danych na zewnątrz układu.

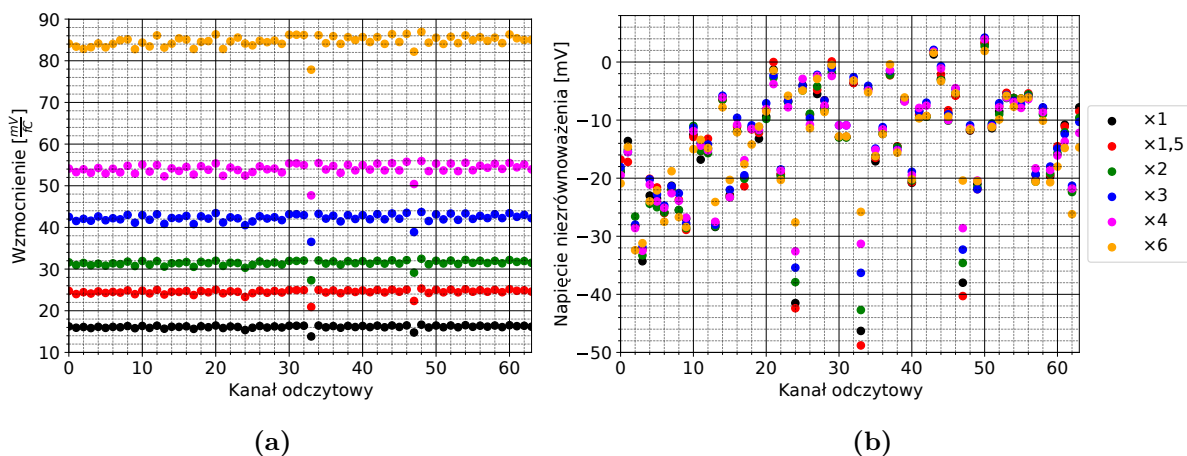
Oprócz podstawowego celu w postaci obniżenia szumów elektroniki odczytu, równie istotną motywacją stojącą za projektem nowego układu scalonego ARTROC, było umożliwienie pracy systemu detekcyjnego z różnymi wzmocnieniami gazowymi. W związku z tym ASIC, jak wspomniano podczas opisu jego architektury, wyposażono w regulowane wzmocnienie elektroniczne o sześciu różnych modach oznaczonych jako: $\times 1$, $\times 1,5$, $\times 2$, $\times 3$, $\times 4$, oraz $\times 6$. Ocenę

poprawności funkcjonowania oraz zgodność z założeniami projektowymi każdego z nich poddano skrupulatnemu procesowi weryfikacji. Zabieg ten miał również na celu przeprowadzenie pełnej parametryzacji toru energetycznego i czasowego. Ponieważ niniejsza procedura pomiarowa, ze względu na podobieństwo architektury układów ARTROC oraz GEMROC, jest identyczna jak opisana w rozdziale numer sześć pracy [24], dlatego też treści te pomimo stosowania nie będą bez potrzeby duplikowane.

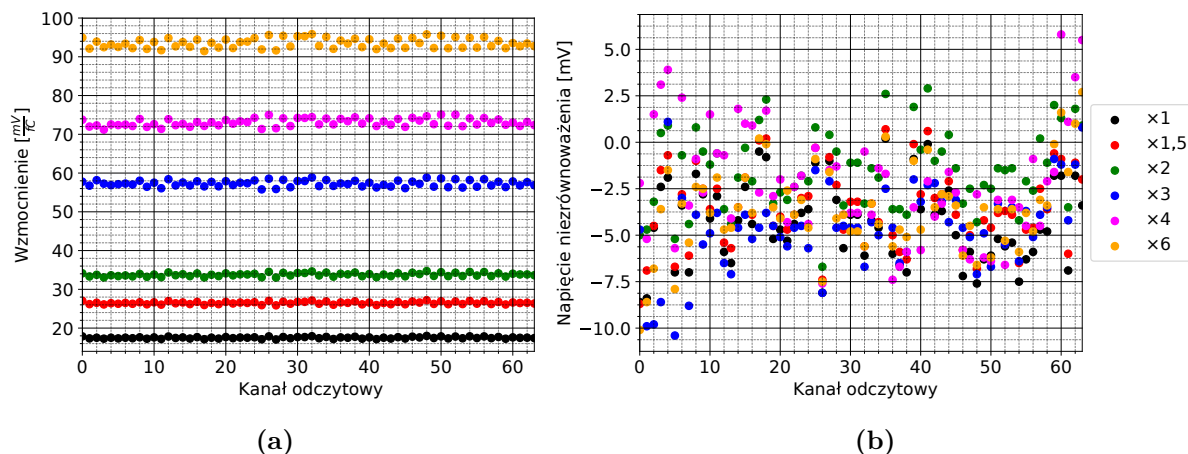
Typowe rozkłady wzmocnień oraz napięć niezrównoważenia po poszczególnych kanałach odczytowych układu ARTROC w ramach każdego z modów odpowiednio dla toru energetycznego oraz czasowego ilustrują rysunki 2.7–2.9. Jak można zauważyć, rozkład wzmocnień wzdłuż kanałów poza pojedynczymi przypadkami jest dość jednorodny, w szczególności dla niższych modów wzmocnienia ($\times 1$, $\times 1,5$, $\times 2$). Odmienna sytuacja zachodzi natomiast dla napięć niezrównoważenia. Podsumowanie powyższych charakterystyk stanowi tabela 2.1, prezentująca wartości średnie oraz odchylenia na poziomie σ obu rozważanych parametrów. Otrzymane rezultaty w pełni zgadzają się z wartościami wynikającymi z symulacji.



Rys. 2.7: Typowy rozkład wzmocnień (a) oraz napięć niezrównoważenia (b) kanałów odczytowych dla poszczególnych modów wzmocnienia wolnego toru energetycznego ($1 \mu s$).



Rys. 2.8: Typowy rozkład wzmocnień (a) oraz napięć niezrównoważenia (b) kanałów odczytowych dla poszczególnych modów wzmocnienia szybkiego toru energetycznego ($0,3 \mu s$).



Rys. 2.9: Typowy rozkład wzmocnień (a) oraz napięć niezrównoważenia (b) kanałów odczytowych dla poszczególnych modów wzmocnienia toru czasowego (0,3 μ s).

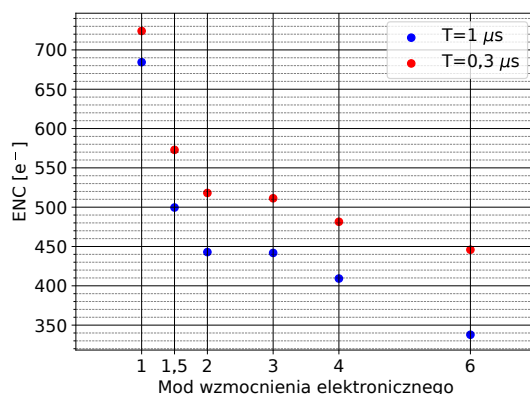
Tab. 2.1: Wartości średnie wzmocnień oraz napięć niezrównoważenia dla poszczególnych modów wzmocnienia toru energetycznego oraz czasowego.

Mod	Kanał energetyczny (1 μ s)		Kanał energetyczny (0,3 μ s)		Kanał czasowy (0,3 μ s)							
	Wzmocnienie [mV/fC]		Napięcie niezrównoważenia [mV]		Wzmocnienie [mV/fC]		Napięcie niezrównoważenia [mV]		Wzmocnienie [mV/fC]		Napięcie niezrównoważenia [mV]	
	μ	σ_μ	μ	σ_μ	μ	σ_μ	μ	σ_μ	μ	σ_μ	μ	σ_μ
$\times 1$	11,5	0,1	-20,5	7,8	16,1	0,4	-14,2	10,1	17,5	0,2	-4,4	2,1
$\times 1,5$	17,5	0,2	-20,2	7,7	24,5	0,7	14,0	10,4	26,5	0,3	-3,5	2,1
$\times 2$	22,4	0,3	-20,4	7,7	31,4	0,8	-14,2	9,6	33,8	0,4	-1,5	2,1
$\times 3$	37,8	0,6	-18,2	7,7	42,2	1,1	-13,1	9,2	57,3	0,8	-4,6	2,3
$\times 4$	48,5	0,7	-18,2	7,7	54,1	1,3	-13,4	8,7	73,1	1,0	-2,2	3,1
$\times 6$	60,7	0,8	-21,8	7,9	84,6	1,4	-13,7	8,4	93,5	1,2	-3,6	2,4

W przypadku układów wielokanałowych, do których zalicza się zaprojektowany ASIC, obserwowany rozrzut produkcyjny pomiędzy indywidualnymi kanałami jest zjawiskiem w zupełności naturalnym. Niemniej jednak z punktu widzenia zastosowania niniejszego układu scalonego fakt ten jest wysoce niepożądany. Rozrzut wzmocnień oraz napięć niezrównoważenia w ramach poszczególnych torów energetycznych układu ARTROC prowadzi do różnych odpowiedzi amplitudowych na tą samą wartość ładunku wejściowego, z kolei w torze czasowym do ustalenia różnych poziomów progu dyskryminacji. W związku z tym celem optymalizacji pracy układu konieczne jest zastosowanie odpowiednich procedur korekcyjnych, które to kompensują nieuniknione rozrzuty produkcyjne oraz minimalizują wprowadzane przez nie efekty. Szczegółowy opis ich metodyki ze względu na podobieństwo architektury budowy układu scalonego oraz identyczną problematykę znaleźć można w rozdziale numer sześć pracy [24]).

Oprócz wzmocnienia oraz napięcia niezrównoważenia podczas procesu parametryzacji

wyznaczono również wartość ekwiwalentnego ładunku szumowego ENC (ENC – ang. Equivalent Noise Charge) toru energetycznego w ramach każdego kanału odczytowego. Pomiary szumowe przeprowadzono w konfiguracji z układem scalonym odpiętym od detektora. Wartość średnią dla każdego modu w zależności od zastosowanej stałej czasowej układu SSH prezentuje rysunek 2.10. Otrzymane zależności jasno wskazują na niższe szumy toru energetycznego w przypadku wolniejszego układu kształtowania, potwierdzając oczekiwania wynikające z modelu teoretycznego. Podkreślenia wymaga również fakt, iż w porównaniu do układu GEMROC rozważany parametr uległ znaczącej poprawie tj. spadł z około $2200e^-$ [76] na $680e^-$ (mod $\times 1$).



Rys. 2.10: Wartość średnia ekwiwalentnego ładunku szumowego w funkcji modu wzmacnienia toru energetycznego dla dwóch stałych czasowych układu kształtowania.

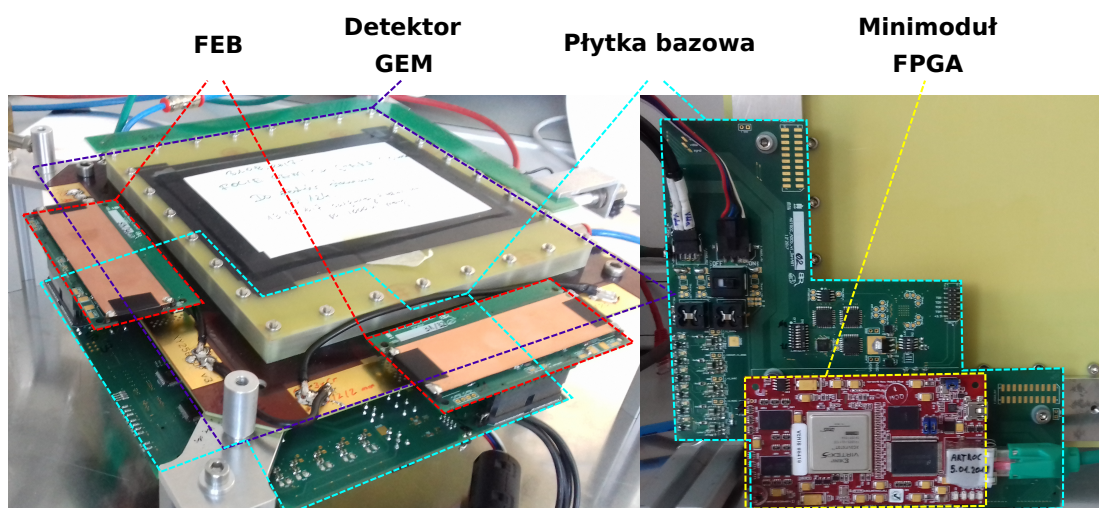
Do odczytu pojedynczej koordynaty detektora przeznaczone są dwa układy scalone ARTROC. Oznacza to, iż dwa sąsiadujące paski odczytowe detektora podłączone są do jednego kanału elektroniki odczytowej. W efekcie pojedyncza koordynata detektora posiada efektywnie 128 pasków, których rozstaw wynosi $800 \mu\text{m}$. Wykonane połączenie stanowi kompromis pomiędzy wymaganą rozdzielczością przestrzenną a energetyczną zdolnością rozdzielczą systemu. W przypadku połączenia 2:1 szum wprowadzany przez elektronikę odczytu, związany z rejestracją ładunku w obszarze $800 \mu\text{m}$, wynosi ENC. Z kolei przy połączeniu 1:1 i sumowaniu sygnałów zebranych przez dwa oddzielne kanały odczytowe, w ramach tego samego obszaru detekcji, wprowadzany szum wynosi $\sqrt{2} \times \text{ENC}$ (szum dodaje się w kwadracie). W konsekwencji stosunek sygnału do szumu SNR (SNR – ang. Signal to Noise Ratio) w przypadku połączenia 2:1 przyjmuje wyższą wartość, co skutkuje lepszą energetyczną zdolnością rozdzielczą systemu. Nie bez znaczenia jest również fakt, iż w wykorzystanym detektorze ładunek wygenerowany dla pojedynczego fotonu, ze względu na proces dyfuzji nośników, rozłożony jest na kilka pasków odczytowych. W efekcie podczas rejestracji niskoenergetycznego fotonu sygnał zebrany przez skrajne paski może być zupełnie utracony ze względu na brak przekroczenia ustalonego progu dyskryminacji. Rozdrobnienie struktury odczytowej (zastosowanie połączenia 1:1) efekt ten dodatkowo pogłębi. Stąd, mając na uwadze wszystkie powyżej opisane kwestie, decyzja o realizacji odczytu w wersji 2:1.

Oba układy ARTROC zamontowane zostały na dedykowanej płytce FEB (FEB – ang.

Front-End Board), przy pomocy której dane wyjściowe tj. amplituda sygnału, czas jego wystąpienia oraz numer identyfikacyjny kanału wysyłane są do modułu odczytowego DAQ (DAQ – ang. Data Acquisition). Proces rekonstrukcji zarejestrowanych fotonów, na który składa się klasteryzacja sygnałów w ramach poszczególnych koordynat, a następnie wyznaczanie ich wzajemnych koincydencji na podstawie sygnatur czasowych przypisanych do indywidualnych klastrów, realizowany jest off-line przy udziale dedykowanych algorytmów opisanych w dalszej części rozprawy.

2.2.2 Moduł odczytowy DAQ

Otrzymane z układów scalonych dane wyjściowe przed ich finalnym przesłaniem do komputera wymagają odpowiedniego wcześniejszego dostosowania. Konieczne jest na przykład skonwertowanie sygnału analogowego niosącego informację o amplitudzie zarejestrowanego fotonu do postaci cyfrowej, zsynchronizowanie go z danymi cyfrowymi reprezentującymi czas detekcji czy przypisanie identyfikatora jednoznacznie determinującego numer układu ARTROC, z którego dane pochodzą. W celu obsługi tych funkcjonalności opracowany został, w oparciu o starszą wersję [79], nowy moduł odczytowy (Rys. 2.11). Główne komponenty zaprojektowanego modułu stanowią: dedykowana płytki bazowa PCB zawierająca m.in. przetwornik analogowo-cyfrowy oraz minimoduł FPGA (FPGA – ang. Field Programmable Gate Array) montowany w formie mezaniny. Oprócz wymienionych wyżej zadań moduł odpowiedzialny jest również za konfigurację układów ARTROC przy użyciu protokołu I²C, generację, rozprowadzanie oraz synchronizację sygnałów zegarowych, wstępne formatowanie on-line dostarczanych danych oraz ich finalne przesyłanie do komputera z wykorzystaniem protokołów UDP (UDP – ang. User Datagram Protocol) i Ethernet.



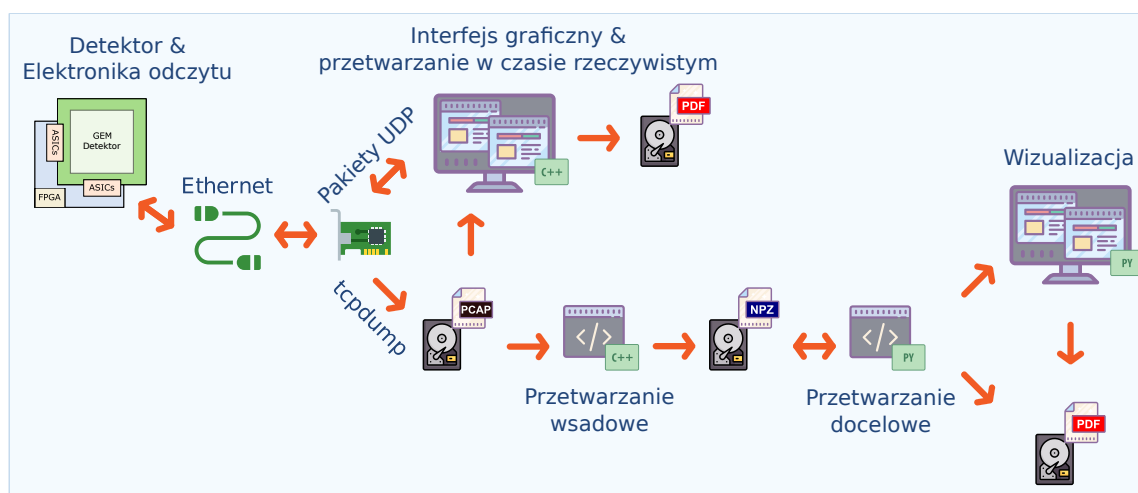
Rys. 2.11: Detektor wraz z systemem odczytowym (z lewej) oraz moduł odczytowy DAQ (z prawej).

Proces przygotowywania danych pomiarowych do wysłania do stacji roboczej składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich jest konwersja sygnału analogowego (informacja o zdeponowanej energii) przy pomocy 12-bitowego przetwornika ADC (ADC – ang. Analog to Digital Converter) – AD9229 [80] do postaci cyfrowej. Z uwagi, iż przetwornik ten posiada cztery

rozłączne kanały, przetwarzanie danych analogowych każdego z czterech układów ARTROC wykonywane jest równolegle i niezależnie. Po zakończonym procesie konwersji dane te razem z pozostałymi danymi cyfrowymi (informacje o sygnaturze czasowej oraz numerze kanału) trafiają do minimodułu FPGA Xilinx Virtex-5 FX70T [79]. Równolegle do procesu formatowania danych analogowych, minimoduł FPGA oblicza rozszerzoną o kolejne bity sygnaturę czasową dla każdego rejestrowanego zdarzenia. Po otrzymaniu kompletu danych oprogramowanie dokonuje operacji tworzenia ramki danych wyjściowych. Jej format dobrany został tak, aby odpowiadał standardom protokołów UDP i IP (IP – ang. Internet Protocol). W skład pojedynczej ramki wchodzi: scalona informacja amplitudowa i czasowa zarejestrowanego przypadku, bity rozszerzonej sygnatury czasowej oraz numery jednoznacznie identyfikujące układ scalony i kanał odczytowy. Następnie przy pomocy złącza internetowego, w który wyposażony jest minimoduł, utworzone ramki danych wysyłane są do karty sieciowej komputera stacjonarnego. Ze względu na wymaganie kompaktowości systemu, zaprojektowany moduł odczytowy został umieszczony z tyłu detektora, co ilustruje prawa część rysunku 2.11.

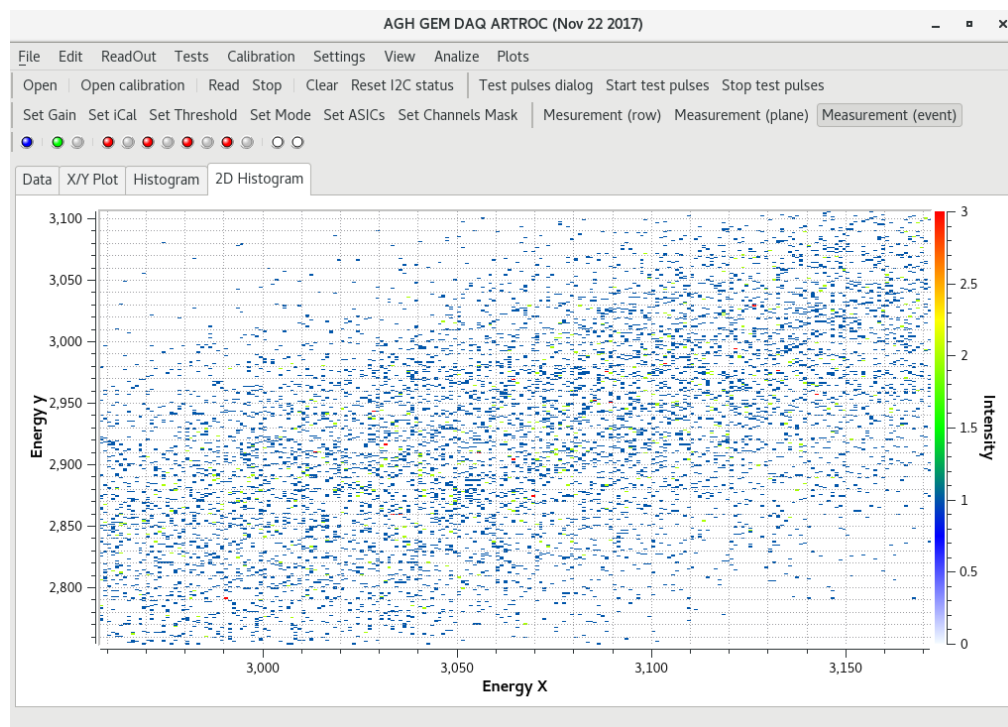
2.3 Oprogramowanie systemu odczytowego

Oprogramowanie systemu odczytowego składa się z zestawu kilku niezależnych komponentów, z których każdy odpowiedzialny jest za jasno zdefiniowane zadanie. Uproszczony schemat obsługi, przetwarzania oraz przepływu danych przez poszczególne składowe ilustruje rysunek 2.12. Przechwytywanie oraz zapis na dysk twardy strumienia pakietów UDP danych surowych wysyłanych przez minimoduł FPGA realizowany jest przy użyciu standardowo dostępnej, w ramach systemu operacyjnego Linux, konsolowej aplikacji tcpdump [81]. Zapewnia ona możliwie wysoką efektywność procesu kolekcji pakietów oraz ich zapis do jednego z najbardziej powszechnych formatów tego typu danych – pcap [81]. Jednocześnie, oprócz zapisu na dysku twardym, pakiety transferowane są do dedykowanej graficznej aplikacji UDP Distributor. Program został napisany w języku C++. Zrzut ekranu zawierający graficzny interfejs użytkownika przedstawia rysunek 2.13. To kluczowe narzędzie odpowiedzialne jest za: konfigurację



Rys. 2.12: Uproszczony schemat obsługi, przetwarzania oraz przepływu danych pomiarowych. Rysunek zaadaptowany z pracy [82].

rejestrów, kalibrację elektroniczną kanałów odczytowych oraz testowanie układów scalonych ARTROC, konfigurację oraz synchronizację płytki bazowej z minimodułem FPGA, a także za rekonstrukcję (on-line i off-line) oraz wizualizację danych pomiarowych. Podczas procesu zbierania danych aplikacja umożliwia obserwację rozkładu dowolnego parametru pomiarowego zarówno w postaci numerycznej jak i graficznej tj. wykresu punktowego oraz histogramu 1D i 2D. Takie rozwiązanie zapewnia monitoring prawidłowości funkcjonowania systemu detekcyjnego oraz podgląd wyników pomiarowych w czasie rzeczywistym. Aplikacja posiada również zdolność obsługi plików z rozszerzeniem .pcap co umożliwia szybki przegląd wybranej frakcji zarejestrowanych danych także po zakończeniu procesu pomiarowego.



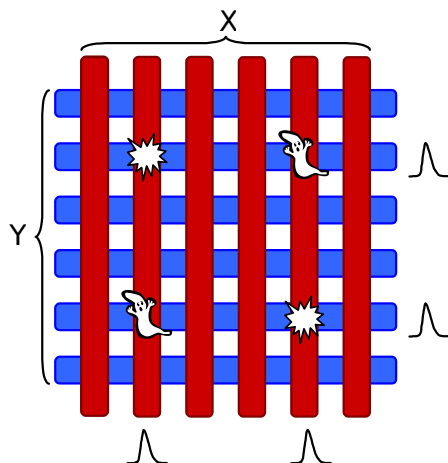
Rys. 2.13: UDP Distributor – graficzny interfejs użytkownika [82].

Ponieważ zaimplementowana procedura rekonstrukcji zarejestrowanych przypadków wymaga obecności i nadzorowania użytkownika, UDP Distributor nie nadaje się do przetwarzania tak ogromnej ilości surowych danych pomiarowych jak te zgromadzone na dysku. Dlatego w celu pełnej automatyzacji tego procesu napisany został w języku C++ oddzielny dedykowany skrypt uruchamiany z poziomu konsoli. Jego konstrukcja zapewnia obsługę wielowątkowości (w ramach pojedynczego procesu jednocześnie może być wykonywanych kilka zadań nazywanych wątkami) co znacząco skraca czas wykonywanych obliczeń.

Proces rekonstrukcji zarejestrowanych fotonów w uproszeniu przebiega dwuetapowo. W fazie pierwszej wyznaczane są tzw. zdarzenia 1D, które to tworzą zgrupowane przypadki przynależne do danej koordynaty (X lub Y) o sygnaturze czasowej zawierającej się w ramach ustalonego okna czasowego. Dla każdego takiego klastra program w oparciu o amplitudy poszczególnych sygnałów składowych oblicza sumaryczną energię oraz określa finalną pozycję detekcji definiowaną numerem kanału impulsu o najwyższej amplitudzie. W fazie drugiej realizowana jest końcowa rekonstrukcja zdarzeń 2D (ustalenie współrzędnych położenia (x,y) oraz

energii rejestrowanego fotonu) polegająca na wyznaczeniu koincydencji czasowych pomiędzy zdarzeniami 1D obu koordynat w ramach identycznego okna czasowego jak uprzednio. Po zakończeniu tego najbardziej czasochłonnego procesu uzyskane rezultaty zapisywane są do osobnego pliku.

Rekonstrukcja zdarzeń 2D w przypadku detektora wyposażonego w paskową strukturę odczytową nieodłącznie wiąże się z problemem generacji nadmiarowych przypadków fałszywych tzw. „duchów”. Ich występowanie jest efektem równoczesnej detekcji dwóch lub większej liczby fotonów, co graficznie ilustruje rysunek 2.14. W praktyce liczba generowanych przypadków fałszywych zależy od częstości padających fotonów oraz przyjętego okna czasowego, w ramach którego grupowane są zdarzenia 1D obu koordynat. Ponieważ przewidywana częstość rejestrowanych przypadków podczas prowadzenia pomiarów przypadająca na pojedynczy kanał elektroniczny wynosi zaledwie kilka herców, stąd decyzja o ustaleniu bezpiecznej szerokości okna koincydencyjnego na 100 ns. Wartość ta gwarantuje udział procentowy przypadków fałszywych na rozsądnym, zaniedbywalnym poziomie.



Rys. 2.14: Generacja przypadków fałszywych („duchów”) podczas rekonstrukcji równoczesnej detekcji dwóch fotonów [83].

Ostatni komponent uzupełniający pracę pozostałych stanowi zestaw skryptów napisanych w języku Python do końcowego przetwarzania oraz wizualizacji danych pomiarowych. Skrypty te zapewniają interaktywną prezentację wyników pomiarowych dodatkowo przedstawionych w kompleksowej formie np. wykresy punktowe, histogramy, mapy 3D z możliwością fitowania oraz przybliżania dowolnie wybranego obszaru. Ich funkcjonalność pozwala również na automatyczne przygotowanie oraz zapis otrzymanych wykresów bezpośrednio do plików graficznych takich jak .png czy .pdf. Pliki z przetworzonymi danymi natomiast są przechowywane w formie skompresowanej macierzy biblioteki *numpy* (format .npz) [84].

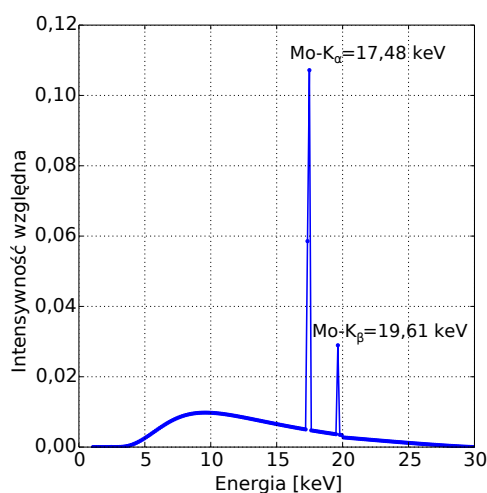
2.4 System projekcji obrazu

2.4.1 Źródło promieniowania X

W opracowanym systemie źródło pierwotnej wiązki promieniowania X zapewnia układ dwóch lamp rentgenowskich małej mocy chłodzonych powietrzem, firmy Varian, model

VF-50J 50W. Pozwalają one uzyskać jednorodną, wzdłużną wiązkę o stożku otwarcia wynoszącym 24° . Lampy wyposażone są w anodę molibdenową, filtry aluminiowe o grubości 0,25 mm oraz w przesłony bezpieczeństwa firmy Uniblitz. Zasilanie lamp odbywa się z generatorów wysokiego napięcia – Spellman uX. Umożliwia to pracę przy maksymalnych parametrach napięcia oraz prądu lamp wynoszących odpowiednio 50 kV oraz 1 mA.

Jak wspomniano powyżej, w proponowanym systemie zastosowano lampy rentgenowskie z anodą molibdenową. Materiał ten pozwala uzyskać widmo wiązki pierwotnej (Rys. 2.15) z liniami charakterystycznymi wynoszącymi odpowiednio Mo-K_α : 17,48 keV i Mo-K_β : 19,61 keV. Daje to możliwość wzbudzania promieniowania fluorescencyjnego atomów próbki o energiach linii K i L nieprzekraczających 20 keV, co w zupełności pokrywa zakres wymagany przy obrazowaniu rozkładu pigmentów malarskich w dziełach sztuki metodą XRF.



Rys. 2.15: Widmo lampy molibdenowej [24].

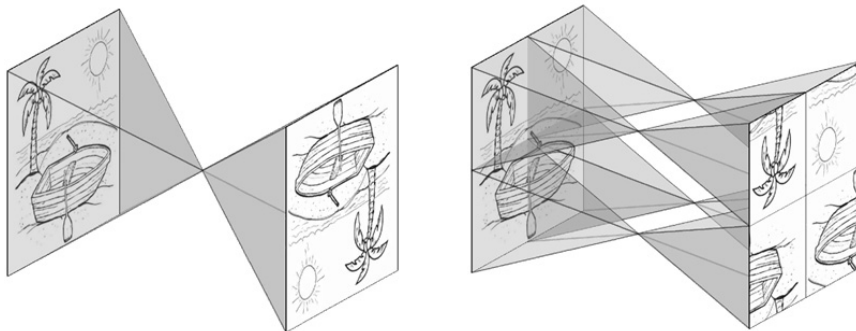
Obsługa, sterowanie oraz monitoring pracy lamp odbywa się z poziomu komputera przy pomocy dedykowanego oprogramowania wykonanego w środowisku Labview. Interfejs graficzny programu przedstawia rysunek 2.16.



Rys. 2.16: Interfejs graficzny programu sterującego lampami RTG.

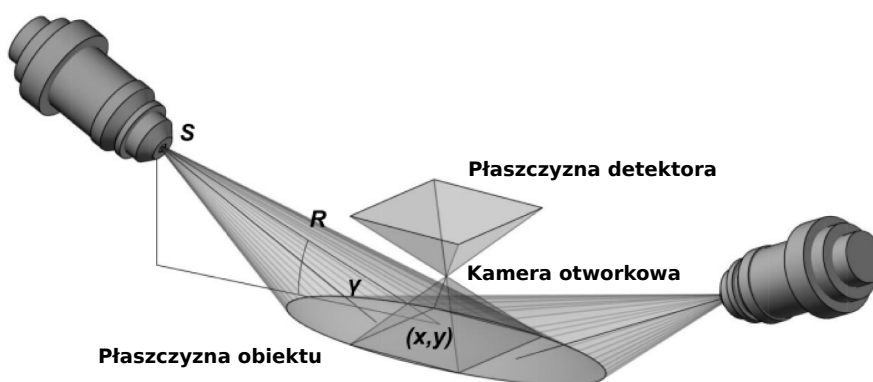
2.4.2 Kamera otworkowa

Każdy system do pełnoobszarowego obrazowania wymaga zastosowania odpowiedniego medium optycznego. W niniejszym, ośrodek ten tworzy kamera otworkowa. Została ona wykonana ze stali o grubości 0,5 mm, a dodatkowo celem zapewnienia osłony detektora przed promieniowaniem pochodzącym z rozproszeń jej ścianki pokryto warstwą folii ołowianej o tej samej grubości. Głębokość zastosowanej kamery (dystans pomiędzy otworem a płaszczyzną detektora) wynosi 65 mm. Posiada ona możliwość wymiany rodzaju apertury (1- lub 4-otworkowa) jak i jej średnicy (1 mm lub 2 mm). Optykę dla wersji 1- oraz 4-otworkowej prezentuje rysunek 2.17.



Rys. 2.17: Optyka kamery 1- oraz 4-otworkowej [51].

W prezentowanym systemie geometria pomiarowa została ustalona w taki sposób, aby zapewnić pracę ze stałym powiększeniem $M = 1$. Oznacza to, iż odległość pomiędzy obiektem a kamerą otworkową jest również stała i równa głębokości kamery tj. 65 mm. Dodatkowo, aby zagwarantować jednorodne oświetlenie powierzchni $10 \times 10 \text{ cm}^2$ obiektu i prawidłowe odwzorowanie badanego obszaru na detektorze obie lampy rentgenowskie zostały ustawione pod kątem 30° do obiektu. Schemat zestawionej geometrii przedstawia rysunek poniżej.



Rys. 2.18: Schemat geometrii pomiarowej. Rysunek zaadaptowany z pracy [51].

Zastosowana geometria pomiarowa (Rys. 2.18) oraz dobór odpowiednich parametrów (typ oraz rozmiar) apertury kamery otworkowej determinuje w pierwszej kolejności przestrzenną zdolność rozdzielczą. W przypadku niniejszego systemu nie bez znaczenia jest również sam detektor oraz związane z nim dodatkowe czynniki wymagające uwzględnienia takie jak: kąt padania rejestrowanego promieniowania, grubość obszaru dryfu czy średnia droga swobodna

fotoelektronów w gazie [85]. Ich wpływ szczegółowo opisuje praca [24]. Ostatecznie, sumaryczną zdolność rozdzielczą systemu σ_s opisuje poniższe wyrażenie [24, 85]:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{d^2}{8\ln(2)}\left(1 + \frac{1}{M}\right)^2 + \frac{p^2}{12M^2} + \frac{(x_d\Delta x/s)^2}{8\ln(2)M^2}\left(1 + \frac{1}{M}\right)^2} \quad (2.1)$$

gdzie:

d – średnica otworu apertury [mm],

M – powiększenie obrazu [-],

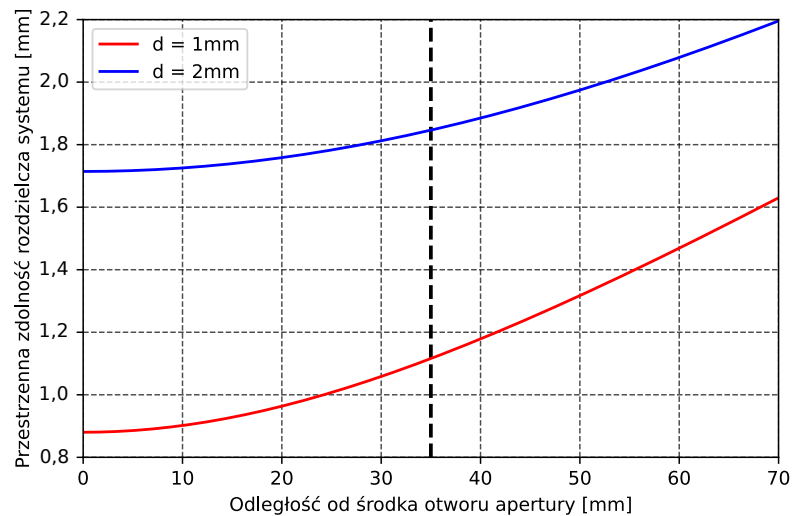
p – rozstaw pasków struktury odczytowej detektora [mm],

x_d – grubość obszaru dryfu detektora [mm],

Δx – odległość miejsca rejestracji fotonu od środka otworu kamery [mm],

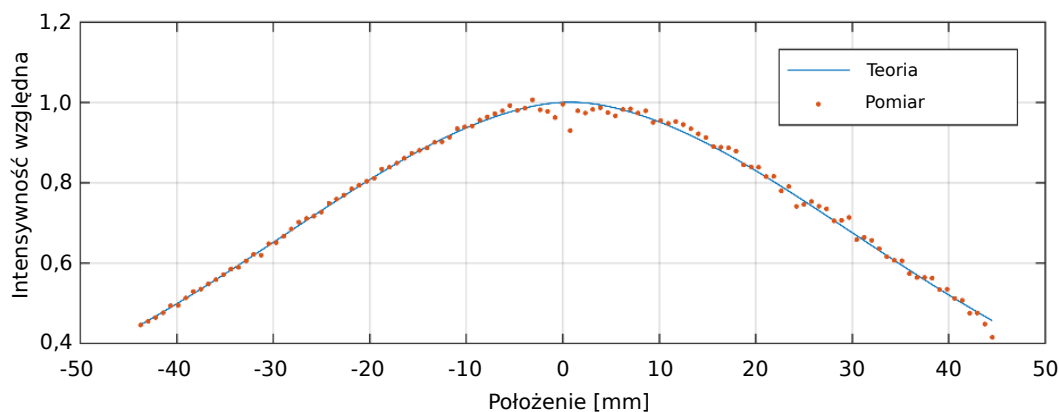
s – odległość badanego obiektu od detektora [mm].

W powyższej zależności pierwsze dwa składniki pozostają stałe dla całej powierzchni detektora. Zmianie ulega natomiast składnik trzeci. Oznacza to, iż finalna rozdzielczość przestrzenna zmienia się w funkcji pozycji rejestrowanych fotonów. Zależność ta dla dwóch rozmiarów otworu apertury (1 i 2 mm) została wykreślona na rysunku 2.19. Z uwagi na wymiary okienka detektora ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) maksymalna wartość odległości Δx wynosi: około 70 mm w przypadku kamery 1-otworkowej oraz 35 mm w przypadku kamery 4-otworkowej. Stąd górna granica osi X na wykresie 2.19 wynosząca 70 mm. Z kolei przerywana, czarna, pionowa linia wskazuje granicę stosowalności wyrażenia 2.1 dla apertury 4-otworkowej. W obliczeniach przyjęto, iż rozstaw pasków struktury odczytowej p wynosi 0,8 mm a grubość warstwy dryfu x_d równa się 3 mm. Na tej podstawie maksymalne uzyskiwane przestrzenne zdolności rozdzielcze wynoszą odpowiednio 0,88 mm dla apertury o średnicy 1 mm oraz 1,71 mm dla apertury o średnicy 2 mm. Biorąc pod uwagę zakładany pierwotnie cel tj. obrazowanie obiektów o wymiarach rzędu metr i więcej, osiągnięte rozdzielczości przestrzenne w większości przypadków takich obiektów są zupełnie wystarczające.



Rys. 2.19: Zależność przestrzennej zdolności rozdzielczej systemu σ_s od odległości miejsca rejestracji fotonu względem środka otworu kamery.

Oprócz decydującego wpływu na ostateczną rozdzielczość przestrzenną systemu kamera otworkowa wprowadza również niepożądany efekt winietowania. Polega on na zmniejszeniu rejestrowanej przez detektor intensywności promieniowania wraz ze wzrostem kąta θ pod jakim, po przejściu przez otwór kamery, pada ono na powierzchnię detektora. W praktyce oznacza to spadek ilości zliczeń na brzegach rzutowanego obrazu. W przypadku promieniowania z zakresu widzialnego wyróżnia się dwie składowe: naturalną, którą opisuje prawo \cos^4 [86] oraz mechaniczną związaną ze skończoną grubością kamery [87]. Dla zakresu rentgenowskiego dodatkowo należy uwzględnić czynnik pochodzący od absorpcji fotonów w powietrzu lub gazie (o ile pomiar nie jest realizowany w próżni). Wpływ wszystkich wymienionych składowych oraz parametrów konstrukcyjnych kamery został szczegółowo opisany w publikacji [88]. Wyznaczono w niej kompletny teoretyczny model symulujący ilościowo efekt winietowania dla zastosowanej optyki. Dzięki jego aplikacji możliwe jest dokonanie odpowiedniej korekcji i usunięcie niepożądanych artefaktów, co w rezultacie skutkuje podniesieniem jakości zrekonstruowanego obrazu oraz ułatwieniem właściwej interpretacji wyników. Zgodność obliczonej formuły z danymi pomiarowymi ilustruje rysunek 2.20. Załączone poniżej porównanie przedstawia dwa profile intensywności rejestrowanego w detektorze promieniowania obserwowanego wzdłuż jednej z koordynat. W celu podkreślenia skali zjawiska efektu winietowania wskazana na grafice liczba zliczeń została znormalizowana do jedności. Profil oznaczony ciągłą niebieską linią przedstawia wynik symulowany przez opracowany model teoretyczny. Z kolei czerwone punkty prezentują profil otrzymany w wyniku pomiaru jednorodnego obiektu referencyjnego. Jak można zauważyć, rezultat symulowany w pełni pokrywa się z punktami pomiarowymi, co pozytywnie opiniuje i weryfikuje wyznaczony model.

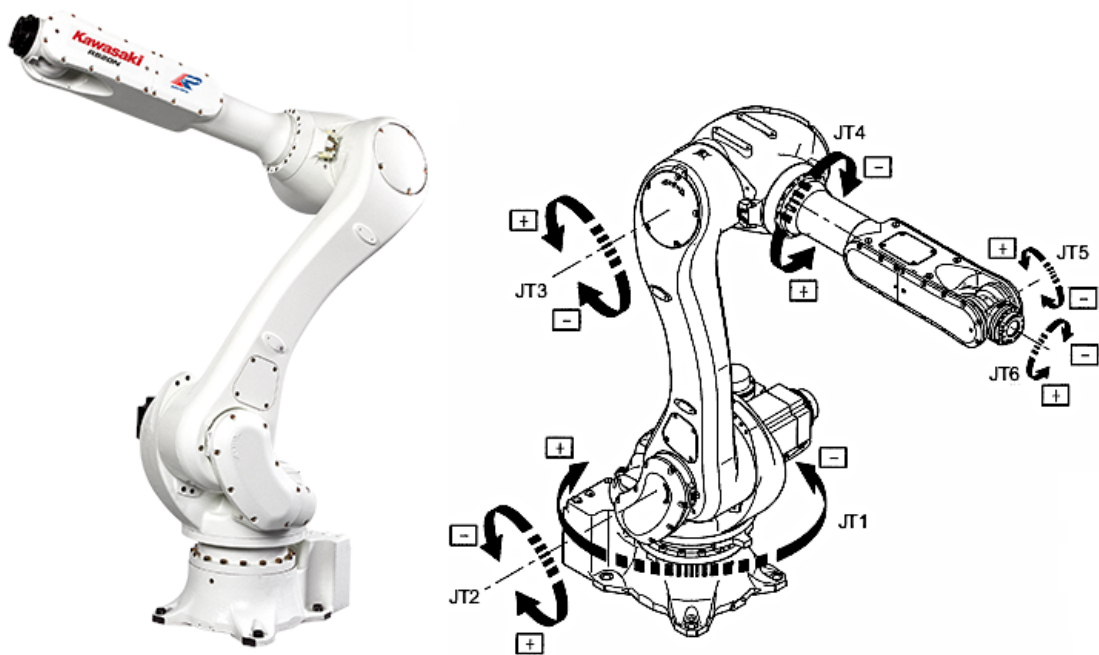


Rys. 2.20: Efekt winietowania dla jednorodnego obiektu referencyjnego. Porównanie danych pomiarowych z wyznaczonym modelem teoretycznym. Rysunek zaadaptowany z pracy [88].

Warto zaznaczyć, iż jednym z kluczowych parametrów pozwalających znacząco zredukować efekt winietowania jest wybór mniejszej średnicy otworu kamery. Oznacza to jednak również zmniejszenie intensywności rejestrowanego promieniowania, a zatem wydłużenie czasu pomiarowego, co jest zasadniczo niekorzystne. Dlatego ostateczny wybór apertury zawsze powinien być kompromisem pomiędzy wymaganą rozdzielczością przestrzenną, efektem winietowania a czasem pomiaru.

2.5 System przesuwu

Niezależnie od zastosowanej metody obrazowania (skanowanie lub pomiar pełnoobszarowy) w dotychczas zaproponowanych rozwiązaniach za pozycjonowanie oraz ruch głowicy pomiarowej odpowiada zautomatyzowany system przesuwu oparty na trójosiowym zestawie zmotoryzowanych prowadnic. Pomimo swojej powszechności rozwiązanie to posiada pewną niedogodność w postaci z góry narzuconej i jasno określonej płaszczyzny pomiarowej. Dlatego też, w opisywanym systemie detekcyjnym zastosowano zupełnie nowe podejście, polegające na realizacji systemu przesuwu w postaci robota przemysłowego (Kawasaki RS020N [89]). Posiada on sześć osi obrotu (Rys. 2.21), co po odpowiednim oprogramowaniu pozwala na swobodne poruszanie się w przestrzeni $1,5 \times 1,5 \times 1 \text{ m}^3$ z dokładnością sięgającą do $80 \text{ }\mu\text{m}$. Uniwersalne zakończenie kiści ramienia umożliwia łatwy oraz bezpieczny montaż głowicy pomiarowej. Dodatkowo, robot został sprzężony z dwoma czujnikami odległości na stałe przymocowanymi do głowicy: dalmierzem laserowym do nawigacji oraz pozycjonowania głowicy względem badanego obiektu oraz czujnikiem ultradźwiękowym jako systemem bezpieczeństwa. Powyżej nich zamontowano również małą kamerę komputerową do monitorowania kadru pomiarowego. Celem przystoso-



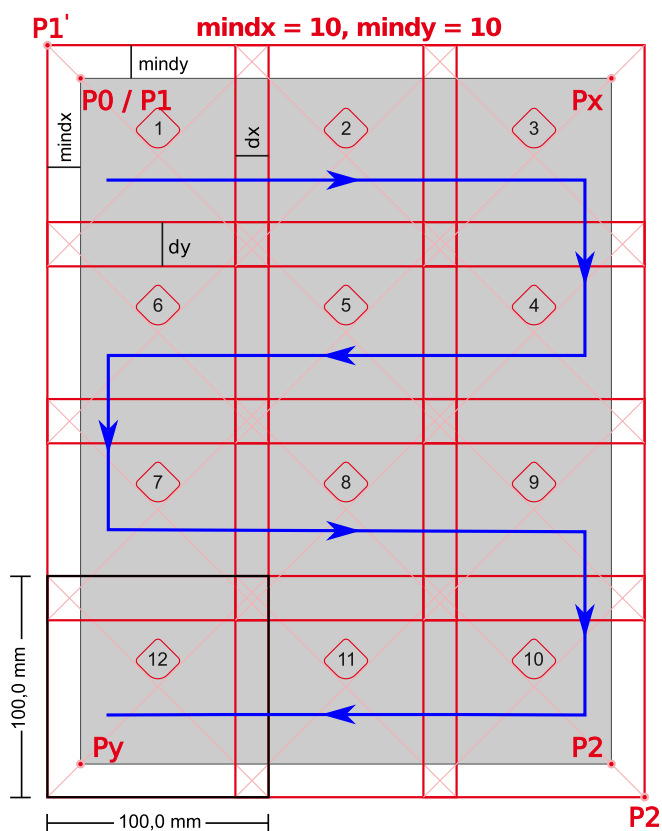
Rys. 2.21: Robot przemysłowy Kawasaki RS020N z oznaczeniem dostępnych osi obrotu [89].

wania robota przemysłowego do pracy w charakterze systemu przesuwnego napisany został w języku AS, a następnie zaimplementowany do pamięci podręcznej robota, dedykowany program definiujący sposób jego poruszania się. Wbudowane oprogramowanie posiada trzy podstawowe funkcjonalności: wyznaczanie płaszczyzny pomiarowej, ustalanie obszaru pomiarowego oraz pomiar właściwy. Pierwsze dwie realizowane są z udziałem operatora za pomocą panelu kontrolnego do obsługi robota. Tryb pomiaru natomiast realizowany jest z poziomu komputera za pomocą aplikacji sterującej głowicą.

2.5.1 Płaszczyzna pomiarowa

W urządzeniach pomiarowych opartych na konwencjonalnym systemie przesuwu płaszczyzna pomiarowa zdefiniowana jest *a priori*. Modyfikacji podlega jedynie oś związana z odległością od obiektu. Nakłada to na operatora obowiązek ustawienia badanego obiektu we właściwej płaszczyźnie, co w przypadku nieregularnych jego kształtów może stanowić znaczną niedogodność. Zastosowanie systemu przesuwne w formie robota problem ten całkowicie rozwiązuje, gdyż pozwala na odwrócenie kolejności i dostosowywanie głowicy pomiarowej do płaszczyzny obiektu niezależnie od jej ustawienia, co z uwagi na wysoką liczbę stopni swobody robota, nie stanowi żadnej trudności.

W celu automatycznego ustalenia płaszczyzny pomiarowej stworzona została specjalna procedura. Polega ona na wyznaczeniu współrzędnych położenia trzech skrajnych punktów obiektu wraz z ich odległością od głowicy. Punkty te to kolejno: górny lewy róg (P0), górny prawy róg (Px) oraz dolny lewy róg (Py) obiektu. Ich usytuowanie ilustruje rysunek 2.22. W praktyce ustalenie współrzędnych takiego punktu realizowane jest poprzez ustawienie przez operatora plamki wskaźnika laserowego w docelowym punkcie Pi. W tym momencie program zapisuje współrzędne położenia głowicy oraz wskazanie czujnika odległości. Po powtórzeniu powyższej procedury dla dwóch pozostałych punktów program automatycznie dokonuje odpowiednich przeliczeń, po czym ustawia głowicę we właściwej płaszczyźnie oraz odległości pomiarowej.



Rys. 2.22: Metodologia wyznaczania kadrów pomiarowych z uwzględnieniem wymaganych zakładek.

2.5.2 Obszar pomiarowy

Podobnie jak w przypadku wyznaczania płaszczyzny pomiarowej, w celu ustalenia obszaru pomiarowego oraz jego podziału na odpowiedniej wielkości kadry pomiarowe również stworzona została specjalna procedura. Jej realizacja odbywa się z poziomu panelu kontrolnego. Schemat oraz metodologię obliczania siatki pomiarowej ilustruje rysunek 2.22. W ramach powyższego zadania operator przesuwu ramieniem robota w kierunku osi X i Y (odpowiednio w poziomie oraz pionie względem obiektu) ustawiając wskaźnik laserowy kolejno w lewym górnym (punkt P1), a następnie prawym dolnym rogu (punkt P2) docelowego obszaru pomiarowego. W każdym z punktów następuje zapamiętanie jego współrzędnych. Następnie po określeniu ich położenia program wyznacza wstępny obszar pomiarowy (szary prostokąt na rysunku 2.22). Aby zapewnić bezproblemowe łączenie ze sobą poszczególnych kadrów, operator określa manualnie w panelu kontrolnym minimalną zakładkę w kierunku osi X i Y, wynoszącą odpowiednio $mindx$ oraz $mindy$. W rezultacie, zgodnie z poniższymi formułami, transformacji ulegają współrzędne punktów P1 i P2:

$$P1'_X = (P1_X - mindx) \quad P1'_Y = (P1_Y - mindy) \quad (2.2)$$

$$P2'_X = (P2_X - mindx) \quad P2'_Y = (P2_Y - mindy) \quad (2.3)$$

gdzie:

$P1'_X, P1'_Y$ – współrzędna X oraz Y punktu P1 po transformacji [mm],

$P1_X, P1_Y$ – współrzędna X oraz Y punktu P1 przed transformacją [mm],

$P2'_X, P2'_Y$ – współrzędna X oraz Y punktu P2 po transformacji [mm],

$P2_X, P2_Y$ – współrzędna X oraz Y punktu P2 przed transformacją [mm].

Po zakończonej transformacji na podstawie punktów P1' oraz P2' wyznaczany jest nowy, ostateczny obszar pomiarowy uwzględniający występowanie zakładek, który w dalszej kolejności dzielony jest na właściwe kadry pomiarowe. Ich ilość w kierunku osi X oraz Y definiują odpowiednio wyrażenia 2.4 oraz 2.5. Z kolei rozmiar ostatecznie ustalonych zakładek wzory 2.6 oraz 2.7. Kolejność i numeracja poszczególnych kadrów dobrana została w taki sposób, aby przesuw głowicy pomiędzy kolejnymi kadrami odbywał się według trajektorii ruchu węzowego. Sekwencję takiego przebiegu na rysunku 2.22 ilustruje ciemnoniebieska linia kierunkowa z naniesionymi strzałkami. Zapewnia to optymalizację czasu pomiaru oraz minimalizuje ilość ruchów głowicy w pobliżu badanego obiektu, co skutkuje zwiększeniem bezpieczeństwa pomiaru.

$$n_X = \left\lceil \frac{(P2'_X - P1'_X) - mindx}{d_{range} - mindx} \right\rceil \quad (2.4)$$

$$n_Y = \left\lceil \frac{(P2'_Y - P1'_Y) - mindy}{d_{range} - mindy} \right\rceil \quad (2.5)$$

$$d_X = \frac{n_X d_{range}}{n_X - 1} \quad (2.6)$$

$$d_Y = \frac{n_Y d_{range}}{n_Y - 1} \quad (2.7)$$

gdzie:

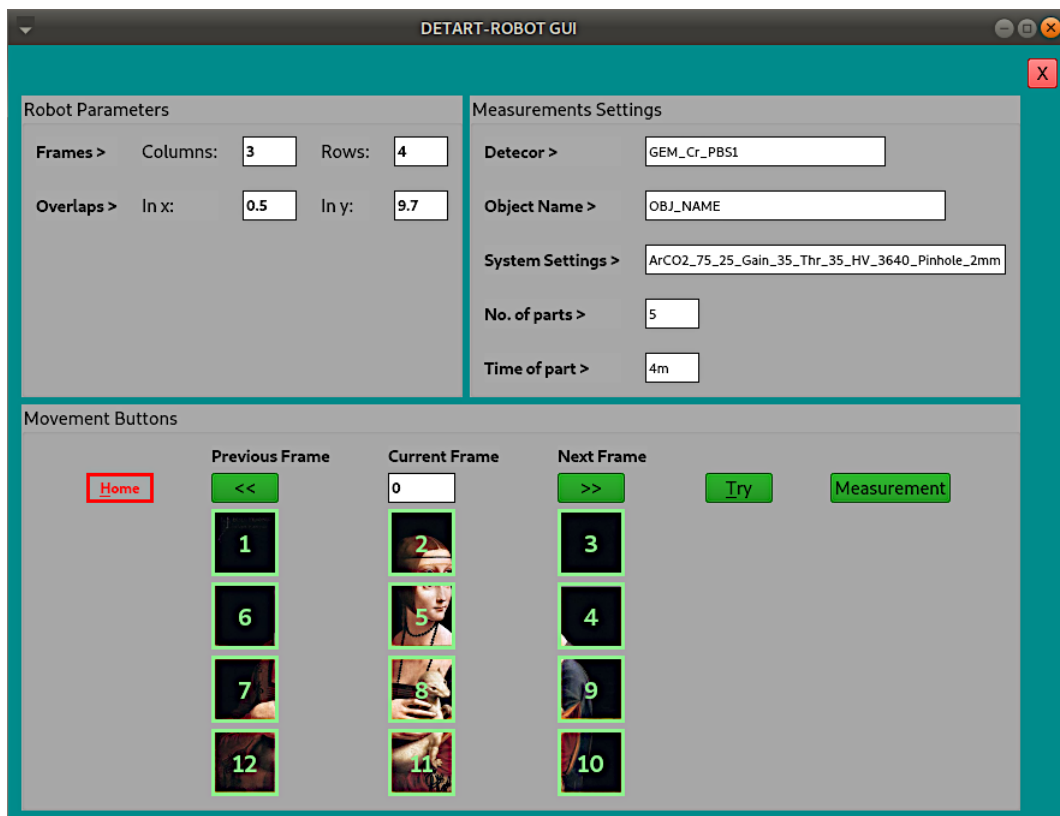
n_X, n_Y – ilość kadrów w kierunku osi X oraz Y [-],

d_{range} – rozmiar okienka detektora [mm],

d_X, d_Y – finalny rozmiar zakładek w kierunku osi X oraz Y [mm].

2.5.3 Tryb pomiarowy

W celu automatyzacji procesu pomiaru stworzona została dedykowana graficzna aplikacja w języku skryptowym Python w oparciu o biblioteki *PyQt5* [90] oraz *QtWidgets* [91]. Przy jej pomocy operator ma możliwość sterowania robotem z poziomu komputera w ramach uprzednio zdefiniowanej siatki pomiarowej. Interfejs graficzny programu przedstawia rysunek 2.23. Komunikacja pomiędzy urządzeniami zrealizowana została w oparciu o protokół sieciowy Ethernet TCP/IP (TCP – ang. Transmission Control Protocol), który zapewnia kontrolę procesów dwukierunkowej transmisji danych. W praktyce transmisja ta odbywa się przy użyciu pakietu *Socket* [92] a odpowiednio zdefiniowane instrukcje przesyłane są w stałym, określonym



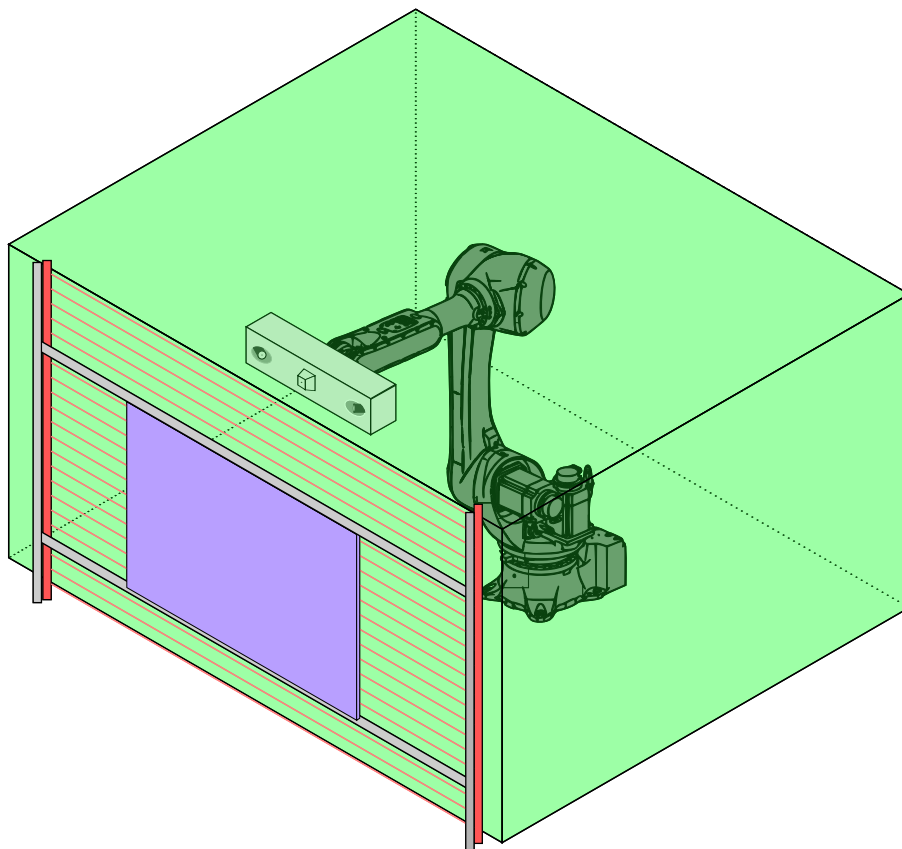
Rys. 2.23: Interfejs graficzny aplikacji do zdalnego sterowania głowicą.

formacie ramki danych. Program posiada następujące funkcjonalności: przesuw głowicy o jeden kadr do przodu/tyłu, przesuw głowicy do dowolnie wybranego kadru, przejazd testowy (procedura Try) oraz pomiar właściwy. W ramach przejazdu testowego następuje weryfikacja poprawności wyznaczonej siatki pomiarowej oraz wykonanie zdjęć, przy pomocy kamery, celem monitoringu i graficznej reprezentacji poszczególnych kadrów. Zdjęcia te są wczytywane do aplikacji i wyświetlane w postaci kafelków (Rys. 2.23). Funkcja pomiaru właściwego realizowana jest po uprzednim wykonaniu przejazdu testowego oraz ustawieniu parametrów pomiarowych. Jej wywołanie kolejno: ustawia głowicę do pierwszego kadru pomiarowego, uruchamia aplikację *tcpdump*, a po zakończeniu procesu zbierania danych przesuwa głowicę do kadru następnego. Powyższa sekwencja trwa aż do osiągnięcia kadru ostatniego, zapewniając tym w pełni automatyczny proces pomiarowy.

2.5.4 System bezpieczeństwa

Nad bezpieczeństwem obiektu podczas pomiaru czuwają trzy niezależne systemy ochronne. Wizualizację dwóch z nich ilustruje rysunek 2.24. Pierwszy poziom zabezpieczeń stanowi wbudowany system monitoringu ruchu robota – Cubic-S. To autorskie rozwiązanie firmy Kawasaki aktywowane jest równocześnie z każdorazowym uruchomieniem zasilania robota. Zasada działania systemu polega na nadzorowaniu oraz rejestracji położenia kiści robota w ramach zdefiniowanego dozwolonego obszaru ruchu o kształcie prostopadłościanu. W przypadku próby jego przekroczenia, następuje bezwzględne zatrzymanie robota wraz z blokadą dalszej możliwości przesuwu. Przywrócenie pełni obsługi następuje dopiero po umieszczeniu robota z powrotem wewnątrz dozwolonego obszaru ruchu. Płaszczyzna ograniczająca ruch głowicy bezpośrednio przed obiektem ustawiona została tak, iż gwarantuje odległość głowicy od obiektu nie mniejszą niż 6 cm, co w zupełności spełnia wymogi bezpieczeństwa stawiane przez konserwatorów.

Drugi poziom zabezpieczeń stanowią kurtyny optoelektroniczne deTec4 firmy SICK o rozdzielczości 14 mm zamontowane w odległości 5,5 cm od docelowego położenia obiektu. Implementacja kurtyn została zrealizowana w taki sposób, iż brak ich uruchomienia i aktywacji uniemożliwia wykonanie jakiegokolwiek ruchu robotem. Podobnie jak dla systemu Cubic-S, w przypadku naruszenia ciągłości któregośkolwiek z promieni wiązki laserowej kurtyn następuje bezwzględne unieruchomienie robota. W celu zwolnienia blokady i ponownego przywrócenia możliwości przesuwu głowicą konieczne jest wcześniejsze wysunięcie robota z siatki laserowej kurtyn. Trzeci, ostatni poziom zabezpieczeń stanowi ultradźwiękowy czujnik odległości BUS0024 firmy Balluff o dokładności poniżej 70 μm przytwierdzony do głowicy pomiarowej. Jeżeli podczas manewrów robotem wskazanie czujnika osiągnie wartość mniejszą niż 5 cm, tak jak w przypadku dwóch powyższych systemów, nastąpi automatyczne zatrzymanie robota i zablokowanie dalszej możliwości przesuwu. Oprócz wyżej wymienionych systemów operator w dowolnym momencie ma również możliwość skorzystania z awaryjnego zatrzymania robota przy użyciu „grzybka” bezpieczeństwa umiejscowionego na panelu kontrolnym.



Rys. 2.24: Wizualizacja systemów bezpieczeństwa: Cubic-S oraz optoelektronicznych kurtyn.

2.6 System kontroli parametrów środowiskowych

W przypadku detektorów gazowych, do których zalicza się zastosowany detektor GEM, pracujących w typowym otwartym systemie gazowym pod ciśnieniem nieznacznie wyższym od atmosferycznego, cechą charakterystyczną jest podatność parametrów ich pracy na zmiany warunków atmosferycznych takich jak: temperatura, ciśnienie czy wilgotność. Czynniki te prowadzą do zmiany gęstości mieszanki gazowej, a to z kolei wpływa na proces formowania i zbierania ładunku w objętości czynnej detektora [93]. Stąd, aby zapewnić długotrwałą stabilność oraz porównywalność uzyskiwanych danych pomiarowych konieczne jest monitorowanie parametrów środowiskowych w otoczeniu detektora. W proponowanym systemie za zbieranie tego typu danych odpowiada zestaw czujników rozmieszczonych w kilku położeniach. Poza okolicą wylotu mieszanki gazowej z komory detektora czujniki zostały umieszczone również na radiatorze modułu zasilającego (Rys. 2.25) oraz na obu lampach rentgenowskich. Do kontrolowania oraz zarządzania ich pracą wykorzystany został specjalnie oprogramowany komercyjny układ Arduino Nano [94] z mikrokontrolerem ATmega328 [95]. Przy jego pomocy dane pomiarowe z czujników przesyłane są kablem USB (USB – ang. Universal Datagram Protocol) do komputera. Tam na etapie rekonstrukcji zarejestrowanych zdarzeń aplikowane są odpowiednie współczynniki korekcyjne uwzględniające wpływ i kompensujące potencjalne zmiany warunków atmosferycznych. Oprócz zarządzania pracą sensorów parametrów środowiskowych układ

Arduino zajmuje się również dystrybucją sygnałów sterujących oraz zasilających do poszczególnych podzespołów elektronicznych: płytki bazowa, dwie płytki FEB, zasilacz wysokiego napięcia [96]. System kontroli realizowany jest w oparciu o otrzymywane z poziomu komputera odpowiednio zakodowane instrukcje.



Rys. 2.25: Zdjęcie modułu zasilającego z układem Arduino Nano.

Rozdział 3

Testy i optymalizacja systemu detekcyjnego

Spektrometr DETART, jak każdy system badawczy, celem zapewnienia dostarczania możliwie najlepszych jakościowo rezultatów pomiarowych wymaga przeprowadzenia szeregu procesów optymalizacyjnych. Dwa najistotniejsze dotyczą odpowiednio pracy elektroniki odczytu oraz detektora. Ponieważ proces optymalizacji pierwszego z wyżej wymienionych elementów składowych (kalibracja oraz korekcja toru energetycznego i czasowego układu ARTROC kompensująca niepożądane rozrzuty produkcyjne występujące pomiędzy kanałami odczytowymi) został uprzednio opisany w sekcji 2.2.1, niniejszy rozdział traktuje zasadniczo jedynie o kwestiach związanych z detektorem. Z uwagi na specyfikę zastosowania systemu większość prac koncentruje się na poprawie energetycznej zdolności rozdzielczej oraz modyfikacji struktury folii GEM pozwalającej ograniczyć tło promieniowania fluorescencyjnego miedzi w widmie pomiarowym.

3.1 Energetyczna zdolność rozdzielcza

Oprócz rozdzielczości przestrzennej drugim kluczowym parametrem niniejszego systemu detekcyjnego jest jego energetyczna zdolność rozdzielcza R_{FWHM} . Parametr ten determinuje jednoznacznie precyzję, z jaką wyznaczana jest energia zdeponowanego fotonu. Co oczywiste, im jest ona większa, tym lepsza jest również selektywność poszczególnych linii charakterystycznych rejestrowanych pierwiastków. Dlatego z punktu widzenia przeznaczenia proponowanego systemu, tak istotne jest jej optymalizowanie. Dla detektora gazowego wartość energetycznej zdolności rozdzielczej zasadniczo zależy od takich czynników jak: fluktuacje generacji ładunku pierwotnego w objętości czynnej detektora, fluktuacje wzmocnienia gazowego oraz szumy elektroniki odczytowej. W przypadku systemu DETART, ze względu na staranną optymalizację szumową układu odczytowego ARTROC już na etapie projektu, ostatni wymieniony składnik jest praktycznie pomijalny. Na tej podstawie, przy założeniu braku wzajemnej korelacji dwóch pozostałych czynników, teoretyczną maksymalną energetyczną zdolność rozdzielczą detektora opisuje wyrażenie 3.1 [28]. Wzór ten został wyprowadzony dla licznika proporcjonalnego, niemniej jednak ponieważ detektor typu GEM pracuje w tym samym modzie co licznik proporcjonalny, przytoczoną formułę można z powodzeniem

zastosować jako przybliżenie opisu jego granicznej energetycznej zdolności rozdzielczej. Szacowana w ten sposób rozdzielczość w przypadku mieszanin opartych na argonie wynosi około 17% FWHM (FWHM – ang. Full Width at Half Maximum) dla linii 5,9 keV. Próby oszacowania maksymalnej teoretycznej wartości rozważanego parametru, aczkolwiek określonej wprost dla detektora GEM podejmowane są przez różne grupy badawcze [97, 98]. Ponieważ jak dotąd wszystkie bazują na parametrach wyznaczonych empirycznie, a te w dostępnej literaturze przyjmują różne wartości, stąd i finalne rezultaty uzyskiwane przez poszczególne zespoły różnią się od siebie.

$$R_{FWHM} = \sqrt{8 \ln(2) \frac{1}{n_0} \left(F + \frac{\bar{A} - 1}{\bar{A}} \right)} \quad (3.1)$$

gdzie:

n_0 – liczba par elektron-jon wygenerowanych podczas jonizacji pierwotnej w danej mieszance gazowej dla danej wartości deponowanej energii [-],

F – współczynnik Fano dla mieszanki gazowej [-],

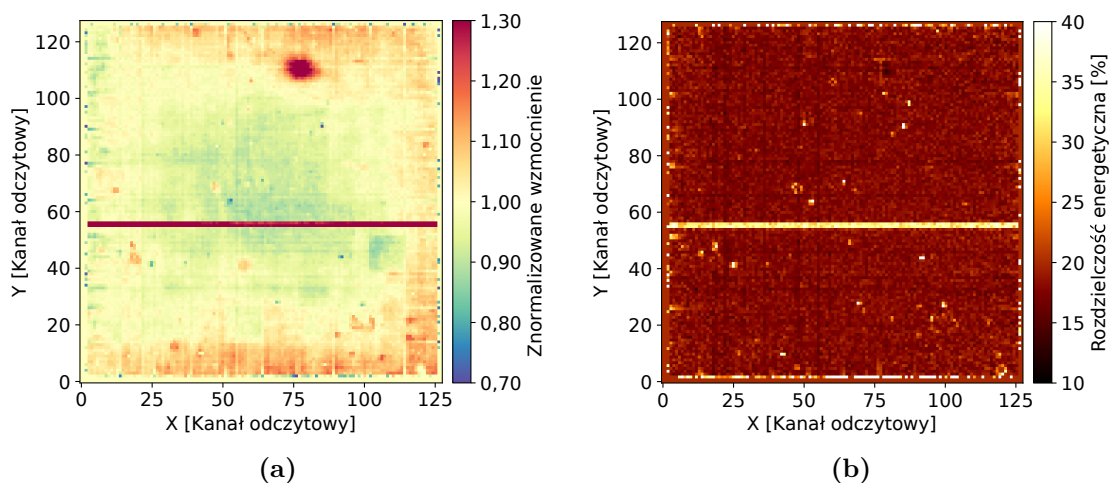
\bar{A} – średnia wartość współczynnika wzmocnienia gazowego [-].

3.2 Wzmocnienie gazowe

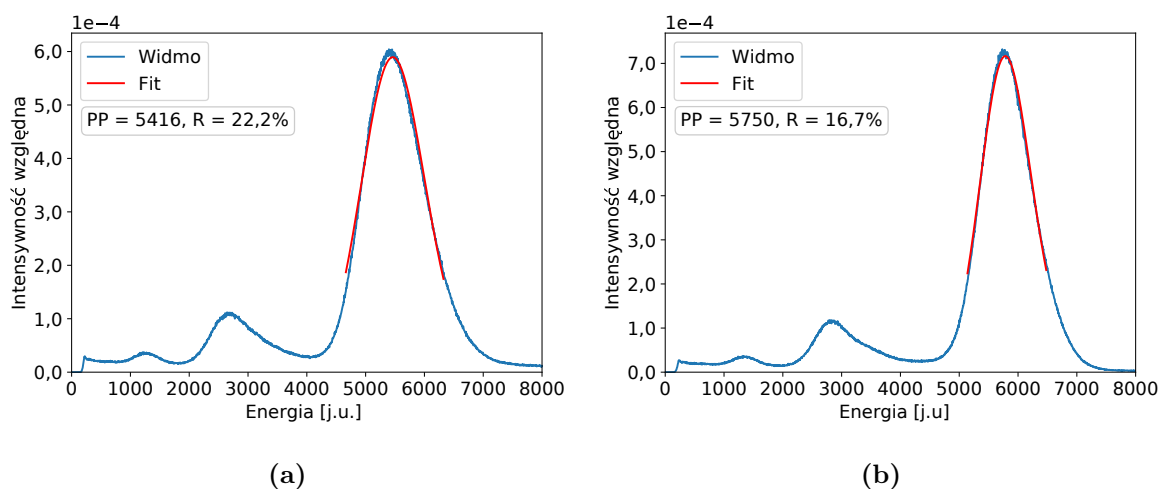
Cechą charakterystyczną każdego detektora GEM, w szczególności o dużej powierzchni detekcyjnej, jest przestrzenna niejednorodność jego wzmocnienia gazowego. Powodem tego jest rozrzut średnicy otworów oraz wykończenia ich powierzchni i krawędzi, powstały podczas procesu wytwarzania folii GEM [72]. Skutkuje to różnicami w natężeniu pola elektrycznego wewnątrz poszczególnych otworów, co prowadzi do regionalizacji wartości współczynnika wzmocnienia gazowego. Jako że każdy detektor posiada inny zestaw folii, mapa wzmocnienia gazowego jest cechą unikatową przynależną do każdego egzemplarza. W rezultacie, zgodnie ze wzorem 3.1, w zależności od pozycji rejestrowanego promieniowania zmianom ulega lokalna energetyczna zdolność rozdzielcza oraz położenie pików w widmie energetycznym. Stanowi to wysoce niekorzystną sytuację, gdyż powoduje to degradację globalnej energetycznej zdolności rozdzielczej mierzonej dla sygnałów rejestrowanych z całej powierzchni detekcyjnej.

Dzięki zastosowaniu dedykowanego algorytmu rekonstrukcji danych (sekcja 2.3) oraz specjalizowanego układu odczytowego, w którym odczyt każdego zestawu dwóch pasków detektora realizowany jest przez osobny kanał elektroniczny (sekcja 2.2.1), dla każdego z pikseli $p_{i,j}$ możliwe jest zrekonstruowanie niezależnego widma energetycznego. Takie rozwiązanie umożliwia wyznaczenie mapy rozkładu względnych zmian wzmocnienia gazowego oraz w konsekwencji odpowiednich współczynników korekcyjnych redukujących rozważany efekt detektorowy i poprawiających globalną energetyczną zdolność rozdzielczą. W celu wyznaczenia współczynników korekcyjnych przeprowadzany jest pomiar monoenergetycznej wiązki fotonów. W przypadku opisywanego systemu stosowane jest promieniowanie fluorescencyjne pochodzące od 35 μm warstwy miedzi naniesionej jednostronnie na płytkę drukowaną (zwaną odtąd referencyjną miedzianą płytką PCB). Podczas fazy testów wykorzystywano także standardowe źródło

kalibracyjne ^{55}Fe . Następnie dla każdego pikselu $p_{i,j}$ dla piksu głównego określane jest jego położenie przy pomocy odpowiedniej funkcji dopasowania. Ponieważ położenie piksu na widmie jest wprost proporcjonalne do wzmocnienia gazowego, oznacza to, iż odchylenia od uśrednionej po wszystkich pikselach wartości położenia piksu reprezentują poszukiwany rozkład niejednorodności wzmocnienia gazowego. Przykładową mapę względnych zmian wzmocnienia gazowego oraz energetycznej zdolności rozdzielczej dla wybranego detektora przedstawia rysunek 3.1. Z kolei efekt aplikacji wyznaczonych współczynników korekcyjnych w porównaniu do widma niekorygowanego prezentuje rysunek 3.2. Wyznaczona na podstawie fitu funkcji Gaussa ograniczonego do określonego zakresu energetycznego piksu głównego rozdzielczość energetyczna R_{FWHM} ulega znaczącej poprawie z 22,2% na 16,7%. Na uwagę zasługuje fakt, iż uzyskany wynik 16,7% (jako średnia z całej powierzchni detekcyjnej) stanowi najlepszy, obserwowany obecnie w literaturze, rezultat dla tego typu detektorów. Dodatkowo wartość ta praktycznie pokrywa się z przewidywaną graniczną rozdzielczością teoretyczną.

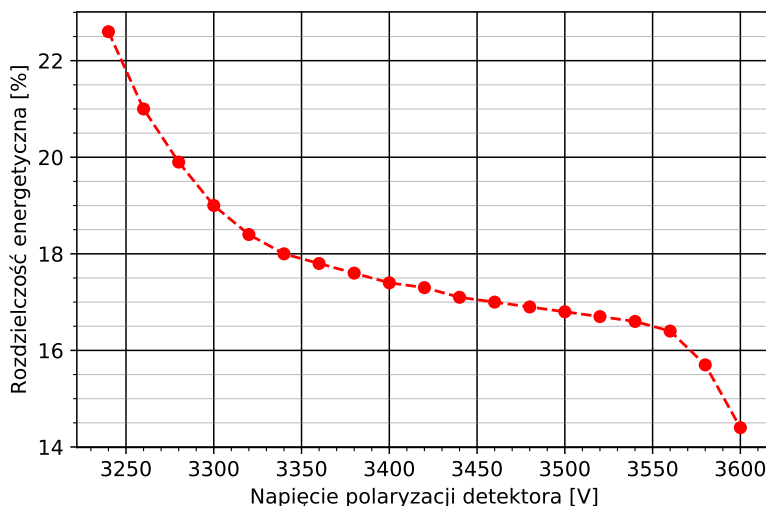


Rys. 3.1: Mapa względnych zmian wzmocnienia gazowego (a) oraz energetycznej zdolności rozdzielczej (b) otrzymana z użyciem źródła kalibracyjnego ^{55}Fe . Odstający od otoczenia poziomy pasek zlokalizowany w środkowej części obu map wynika z wadliwego kanału odczytowego.



Rys. 3.2: Widmo skumulowane źródła kalibracyjnego ^{55}Fe zarejestrowane na całej powierzchni detektora: (a) przed aplikacją współczynników korekcyjnych; (b) po aplikacji współczynników korekcyjnych.

Zgodnie z teorią wraz ze wzrostem wzmocnienia gazowego rosną również jego fluktuacje, co powoduje, iż energetyczna zdolność rozdzielcza detektora ulega pogorszeniu. Niemniej jednak, z drugiej strony, wyższe wartości współczynnika wzmocnienia gazowego gwarantują wyższą amplitudę rejestrowanych ładunków przy zasadniczo jednakowym poziomie szumów. W przypadku detektora GEM i zastosowanej struktury odczytowej (karterzjański odczyt paskowy), dla której rejestracja chmury elektronowej wygenerowanej podczas detekcji pojedynczego fotonu zachodzi na kilku sąsiadujących paskach, drugi z wymienionych wyżej efektów odgrywa kluczową rolę. Przy zbyt niskiej wartości wzmocnienia gazowego, sygnał zarejestrowany przez skrajne paski ze względu na niewystarczającą amplitudę impulsu nie będzie w stanie pokonać zadanego progu dyskryminacji. W efekcie spowoduje to niekompletne zebranie wygenerowanego ładunku, utratę części informacji i pogorszenie energetycznej zdolności rozdzielczej. Co oczywiste, regres będzie tym większy, im mniejsze wzmocnienie gazowe. Ponieważ efekt ten znacząco dominuje nad zależnością wynikającą ze wzrostu fluktuacji, dlatego też ostatecznie celem uzyskania możliwie najlepszej energetycznej zdolności rozdzielczej systemu wzmocnienie gazowe ustalane jest na wartość maksymalną, która jednocześnie nie powoduje nasycenia sygnału w elektronice odczytowej. Praktyczną zależność energetycznej zdolności rozdzielczej od napięcia polaryzacji detektora (wzmocnienie gazowe jest proporcjonalne do tego napięcia) uzyskaną dla zastosowanego systemu odczytowego ilustruje rysunek 3.3. Obserwowana nagła poprawa rozdzielczości energetycznej dla największych napięć polaryzacji wynika ze wspomnianego wyżej efektu nasycenia sygnału elektronicznego. Otrzymane w tym zakresie wartości rozdzielczości energetycznej są fałszywe i zupełnie нефizyczne.

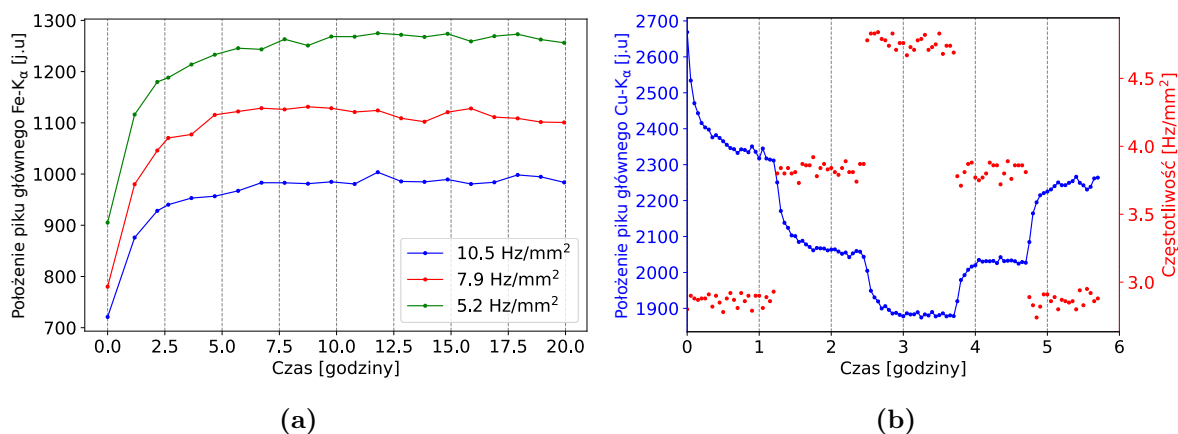


Rys. 3.3: Zależność energetycznej zdolności rozdzielczej od napięcia polaryzacji detektora.

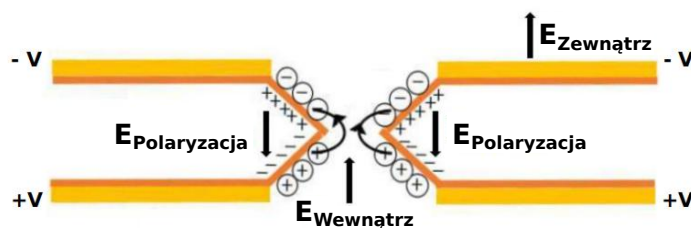
3.3 Efekt częstotściowy i ładowania folii GEM

W przypadku detektorów GEM współczynnik wzmocnienia gazowego, oprócz dotychczas opisanych zależności, cechuje się również ewolucją czasową. Na kształt charakterystyki oraz

jego wartość wpływ ma głównie (poza warunkami środowiskowymi takimi jak ciśnienie atmosferyczne czy temperatura) zjawisko ładowania folii GEM oraz intensywność rejestrowanego promieniowania. Przykładową zależność czasową wynikającą z wymienionych czynników przedstawia odpowiednio rysunek 3.4(a) oraz 3.4(b). Pierwszy z czynników związany jest z polaryzacją i ładowaniem się dielektryka obecnego w strukturze folii (kapton) pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego pomiędzy jej dolną i górną okładkę. Sytuację tę schematycznie ilustruje rysunek 3.5. Proces ten prowadzi do dyfuzji części elektronów oraz jonów powstałych w procesie jonizacji w kierunku dielektryka z finalną ich adsorpcją na jego powierzchni. Z uwagi na wysoką rezystywność materiału izolatora, zgromadzone na jego powierzchni ładunki utrzymują się dość długo, a ich akumulacja w czasie prowadzi do wytworzenia dodatkowego pola elektrycznego, które modyfikuje wypadkowe pole wewnątrz obszaru otworu, co objawia się zmianą wzmocnienia gazowego. Efekt ten stabilizuje się z pewną stałą czasową [99, 100].



Rys. 3.4: Zmiana wzmocnienia gazowego w funkcji czasu. (a) Jednoczesne ustawienie wysokiego napięcia polaryzującego detektor i rozpoczęcie pomiarów; (b) Napięcie polaryzacji ustawione na co najmniej 100h przed rozpoczęciem pomiarów.



Rys. 3.5: Schematyczna reprezentacja efektu ładowania się folii w pojedynczym otworze. Rysunek zaadaptowany z pracy [100].

Drugi z czynników (intensywność rejestrowanego promieniowania) oraz związana nim ewolucja czasowa wzmocnienia gazowego przypisywana jest natomiast niedostatecznie szybkiemu procesowi zbierania jonów dodatnich (wyprodukowanych podczas jonizacji atomów gazu) przez elektrodę dryfu, co w konsekwencji prowadzi do nagromadzenia się nieusuniętego na czas ładunku przestrzennego, który modyfikuje pole elektryczne wewnątrz detektora. Wszelkie

obserwowane i występujące w literaturze [101–103] rezultaty są konsystentne i zgodnie wskazują (podobnie jak na rysunku 3.4(b)), że im intensywność padających fotonów jest wyższa, tym osiągnięte wzmocnienie gazowe oraz stowarzyszone z nim położenie pików na widmie jest mniejsze, a stała czasowa jego stabilizacji krótsza. Analogicznie w przypadku odwrotnym, gdy intensywność padających fotonów maleje, wzmocnienie gazowe oraz położenie pików na widmie rośnie, a stała czasowa stabilizacji wydłuża się. Zaznaczyć należy, iż zgodnie z przeprowadzonymi badaniami [102] różne zestawy folii, pochodzące od różnych dostawców mogą wykazywać znaczące różnice ilościowe w kontekście rozważanych efektów. Na przestrzeni lat znane są próby redukcji niestabilności czasowej wzmocnienia gazowego np. dodanie małej kontrolowanej ilości wody do mieszanki gazowej [101] czy pokrycie dielektryka w obszarze otworów specjalną warstwą uniemożliwiającą akumulację ładunku [104]. O ile podejścia te znacząco redukują efekt związany ze wstępnym ładowaniem się dielektryka, żadne z rozwiązań nie eliminuje jednak wpływu intensywności rejestrowanego promieniowania na współczynnik wzmocnienia gazowego (efekt częstościowy). Dodatkowo rozwiązania te zwiększają stopień złożoności systemu (dodatek wody) bądź są niedostępne komercyjnie na rynku.

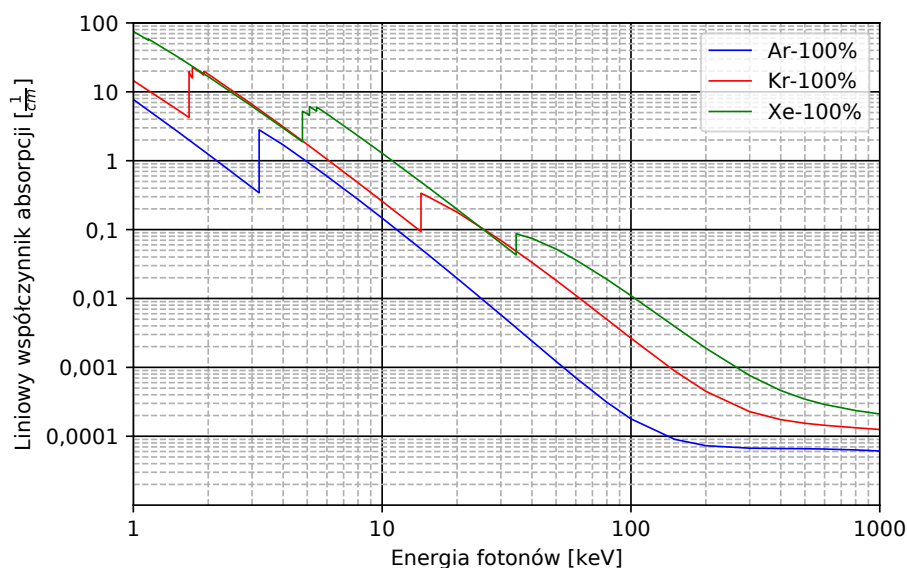
Dla zastosowań w eksperymentach fizyki wysokich energii [72, 105–108], w których głównym celem detektora GEM jest określenie pozycji rejestrowanej cząstki, niestabilność wzmocnienia gazowego nie stanowi zasadniczo istotnego problemu. Z kolei w zastosowaniach polegających dodatkowo na wyznaczaniu zdeponowanej energii kwestia stabilności odgrywa już znaczenie fundamentalne, gdyż ma bezpośrednie przełożenie na szerokość linii widmowych, a zatem energetyczną zdolność rozdzielczą. Dlatego też w kontekście specyfiki zastosowania systemu DETART oba przedstawione i opisane wyżej efekty detektorowe wymuszają zastosowanie odpowiedniej procedury pomiarowej. W celu redukcji początkowego efektu ładowania folii GEM (Rys.3.4(a)), detektor jest polaryzowany na co najmniej 10 godzin przed planowanym pomiarem. Następnie, aby zminimalizować wpływ początkowego spadku wzmocnienia spowodowanego wzrostem intensywności związanej z rozpoczęciem oświetlania (Rys.3.4(b)), obiekt poddany jest ciągłej ekspozycji przez okres 15 minut. Po upływie zadanego przedziału czasu następuje właściwe zbieranie danych. Tak ustalona procedura pozwala zredukować początkową niestabilność wzmocnienia gazowego detektora. Co oczywiste, najbardziej optymalnym z punktu widzenia minimalizacji tych efektów byłoby włączenie wysokiego napięcia detektora z równoczesnym rozpoczęciem oświetlania obiektu i odczekanie wspomnianych 10 godzin. Pozwoliłoby to usunąć oba efekty jednocześnie. Rozwiązanie to stoi jednak w sprzeczności z aktualnymi trendami oraz ideą nieinwazyjnych i niedestrukcyjnych badań, gdyż naraża badany obiekt na nieuzasadnione dodatkowe dawki promieniowania [109–111].

O ile procedura oczekiwania pozwala zneutralizować efekt początkowej niestabilności wzmocnienia gazowego, problem częstościowy pozostaje nadal obecny. W przypadku proponowanego systemu stanowi to pewną niedogodność, gdyż dla obiektów charakteryzujących się dużą przestrzenną niejednorodnością warstw malarskich intensywność rejestrowanego promieniowania będzie ulegać zmianom wraz z każdorazowym przesuwem do kolejnego kadru pomiarowego. W konsekwencji będzie to oznaczać różne położenia na widmie energetycznym linii

tego samego pierwiastka dla kolejnych kadrów pomiarowych i konieczność aplikacji odpowiedniej korekcji na etapie analizy danych. Dodatkowy, przestrzenny rozkład intensywności rejestrowanego przez detektor promieniowania wprowadza również kamera otworkowa. Jest on jednak stały w czasie a jego wpływ możliwy do wyeliminowania. Podczas pomiaru referencyjnej miedzianej płytki PCB mającej na celu wyznaczenie mapy rozkładu względnych zmian wzmocnienia gazowego (co już zostało wcześniej opisane) prąd lamp RTG dobierany jest tak, aby średnia intensywność rejestrowanego promieniowania była możliwie zbliżona do tej uzyskiwanej podczas pomiaru właściwego obiektu. W ten sposób uzyskane współczynniki korekcyjne uwzględniają nie tylko rozrzuty wzmocnienia gazowego związane z procesem produkcyjnym, ale również te związane z przestrzennym rozkładem intensywności, który wprowadza kamera otworkowa. Co istotne, w przypadku korekcji danych pomiarowych mapą wzmocnienia uzyskaną przy nieprawidłowo dobranej intensywności, efekt częstościowy powiązany z zastosowaną optyką nie tylko nie ulega redukcji, ale zostaje jeszcze mocniej zintensyfikowany.

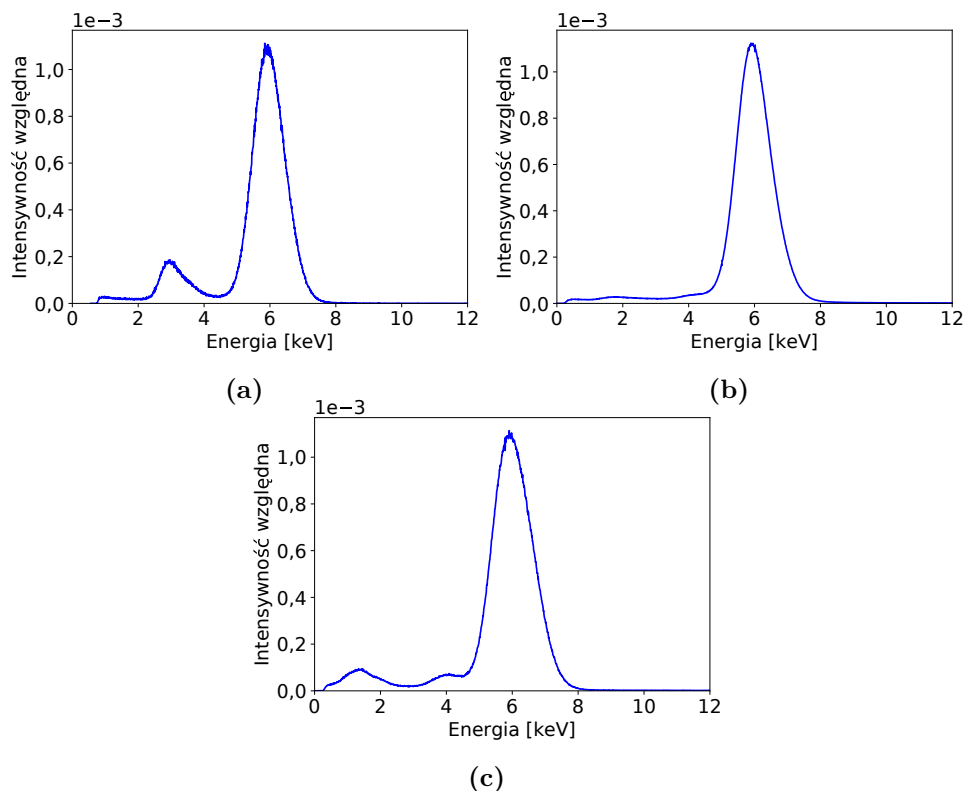
3.4 Mieszanina gazowa

Z uwagi na typ zastosowanego detektora jeden z kluczowych czynników mających znaczący wpływ na parametry jego pracy stanowi rodzaj mieszaniny gazowej wypełniającej komorę czynną. Dobór odpowiedniej mieszaniny determinuje m.in. wydajność detekcji, która to jednoznacznie wpływa na czas pomiaru. Im wyższa wartość wydajności, tym krótszy czas zbierania danych. Ponieważ parametr ten związany jest z prawdopodobieństwem absorpcji fotoelektrycznej w danym ośrodku, dlatego też zgodnie ze wzorem 1.2, przyjmuje on wyższe wartości dla pierwiastków o wyższej liczbie atomowej Z , a zatem również dla mieszanin bazujących na cięższym gazie szlachetnym. Zagadnienie to doskonale obrazuje rysunek 3.6 przedstawiający zależność liniowych współczynników absorpcji dla kilku wybranych gazów. Na tej podstawie najlepszą mieszaninę pod kątem wydajności detekcji stanowi ta bazująca na ksenonie.



Rys. 3.6: Zależność liniowych współczynników absorpcji w funkcji energii fotonów dla kilku wybranych gazów szlachetnych [29]. Założone do obliczeń ciśnienie oraz temperatura gazów wynosi odpowiednio: 1,5 atm. oraz 300 K.

Jak wiadomo, wybór konkretnej mieszanki gazowej pociąga za sobą również, w zależności od rejestrowanej energii fotonów, występowanie lub brak na widmie energetycznym tzw. pików ucieczki, które to komplikują widmo pomiarowe oraz proces analizy. Ich powstawanie związane jest z procesem absorpcji fotonów w obszarze czynnym detektora. Jak zostało to już opisane w sekcji 1.1 wzbudzone atomy (w tym przypadku gazu) mogą powrócić do stanu podstawowego bądź przez emisję elektronu Augera, bądź emisję promieniowania charakterystycznego. W odróżnieniu od pierwszego ze sposobów deekscytacji, w drugim następuje strata zarejestrowanego sygnału, gdyż wyemitowany foton najczęściej ucieka z objętości czynnej detektora ze względu na fakt, iż gaz go otaczający jest przezroczysty dla własnego promieniowania charakterystycznego. W efekcie na widmie energetycznym poniżej pików głównych pojawiają się dodatkowe przesunięty w lewo o wartość energii tegoż fotonu. Zgodnie z zależnością przedstawioną na wykresie 1.3 wydajność fluorescencji, a zatem i udział pików ucieczki rośnie wraz ze wzrostem liczby atomowej. Niemniej jednak cięższe gazy posiadają wyższe krawędzie absorpcji, co powoduje, iż dla określonego zakresu energetycznego rejestrowanych fotonów, zjawisko fluorescencji oraz obecność pików ucieczki na widmie pomiarowym praktycznie nie występuje. Z punktu widzenia zastosowania systemu DETART atrakcyjną mieszankę stanowi krypton. Jego krawędzie absorpcji na poziomie 14,3 keV dla linii K oraz 1,9 keV dla linii L sprawiają, iż w całym docelowym zakresie pracy prezentowanego spektrometru (3 – 14 keV) wpływ pików ucieczki na spektrum pomiarowe jest do pominięcia (wydajność fluorescencji dla linii L wynosi jedynie około 1,9% [25]). Przykładowe widma źródła ^{55}Fe oraz udział pików ucieczki dla trzech różnych mieszanek gazowych (Argon, Krypton, Ksenon) przedstawia rysunek 3.7.



Rys. 3.7: Widma skumulowane źródła kalibracyjnego ^{55}Fe zarejestrowane na całej powierzchni detektora dla poszczególnych mieszanin gazowych: (a) Argon; (b) Krypton; (c) Ksenon. Rysunek zaadaptowany z pracy [93].

Oprócz wpływu na opisane powyżej kwestie, wybór konkretnej mieszaniny gazowej determinuje również maksymalną energetyczną zdolność rozdzielczą uzyskiwaną przez detektor. Mniejsza energia jonizacji atomów poszczególnych gazów pozwala wygenerować w objętości czynnej detektora większą liczbę elektronów pierwotnych, a to z kolei zgodnie ze wzorem 3.1 przekłada się na lepszą energetyczną zdolność rozdzielczą. Nie bez znaczenia jest także współczynnik Fano danej mieszaniny. Im mniejsza wartość tego parametru, tym lepsza energetyczna zdolność rozdzielcza. Przykładowe wartości liczbowe średniej energii jonizacji oraz współczynnika Fano dla kilku wybranych gazów przedstawia tabela 3.1.

Tab. 3.1: Wartości średniej energii jonizacji oraz współczynnika Fano dla kilku wybranych gazów.

Rodzaj gazu	Średnia energia jonizacji [eV]	Współczynnik Fano F
Ar	26,4	0,15 – 0,4 [112, 113]
Kr	23,8	$\leq 0,23$ [114]
Xe	21,5	0,13 – 0,17 [113]
CH ₄	27,3	0,26 [115]
CO ₂	32,8	0,32 [115]

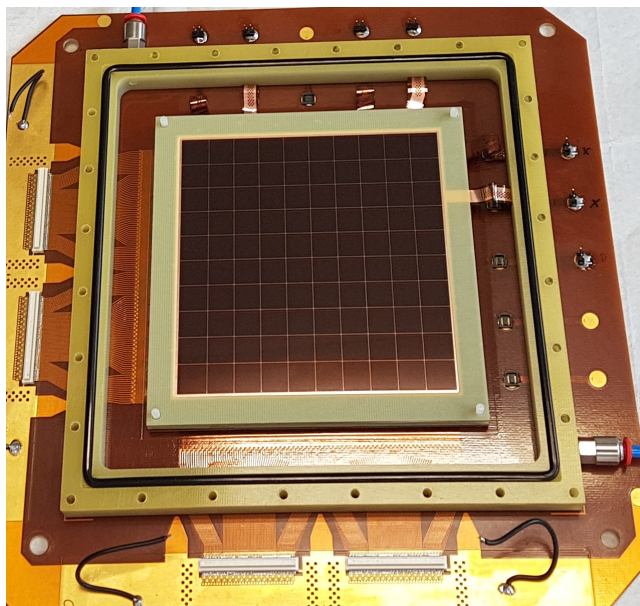
Z przeprowadzonych rozważań, jednoznacznie wynika, iż najlepszą mieszaniną gazową z punktu widzenia energetycznej zdolności rozdzielczej oraz przede wszystkim wydajności detekcji byłaby ta bazująca na ksenonie. Jednakże jak pokazują przeprowadzone badania [93], obecna konstrukcja detektora wprowadzająca 3 mm tzw. strefę martwą znacząco redukuje liczbę elektronów pierwotnych docierających do stref wzmocnienia, istotnie obniżając tym samym wydajność tej mieszaniny. Dodatkowo uzyskana w badaniach rozdzielczość energetyczna dla mieszaniny opartej na ksenonie nieoczekiwanie okazała się być gorsza aniżeli ta otrzymana dla pozostałych mieszanin bazujących na argonie czy kryptonie. Dlatego przy braku ewidentnej przewagi oraz mając na uwadze wysokie koszty zakupu, zdecydowano o rezygnacji z tego gazu szlachetnego. Z dwóch pozostałych rozpatrywanych mieszanin zarówno na podstawie rozważań w niniejszej sekcji jak i na podstawie wyników badań [93] zdecydowanie lepszą jest ta oparta na kryptonie. Charakteryzuje się ona wyższą wydajnością detekcji (przy obecnej konstrukcji detektora wartość porównywalna z mieszaniną ksenonową) oraz brakiem piku ucieczki w docelowym zakresie pracy spektrum energetycznego rejestrowanych fotonów. Niemniej jednak ostatecznie jako mieszaninę roboczą wykorzystano tę bazującą na argonie. Wybór ten podyktowany jest jedynie względami ekonomicznymi. Co istotne, należy podkreślić, iż sam system jest uniwersalny i może pracować z dowolnym z rozpatrywanych gazów.

3.5 Modyfikacja folii GEM

Standardowo detektor GEM zbudowany jest z komponentów zawierających dużą ilość miedzi (sekcja 2.1). Taka sytuacja powoduje, iż wszelkie fotony o wystarczająco wysokiej energii (powyżej krawędzi absorpcji atomów miedzi) docierające do wnętrza detektora zamiast

oczekiwanej absorpcji w gazie, mogą wzbudzić promieniowanie fluorescencyjne miedzi pochodzącej z wewnętrznych struktur detektora. W rezultacie, objawia się to znaczącym tłem promieniowania fluorescencyjnego miedzi na widmie pomiarowym, co ogranicza czułość analizy pierwiastkowej. Kwestia ta dotyczy głównie pierwiastków, których energie charakterystyczne położone są bliskim sąsiedztwie linii K_{α} i K_{β} miedzi wynoszących odpowiednio 8,046 keV oraz 8,904 keV. Problem ten jeszcze bardziej uwydatnia się w przypadku pierwiastków położonych na prawo od miedzi, dla których wydajność detekcji maleje wraz ze wzrostem energii.

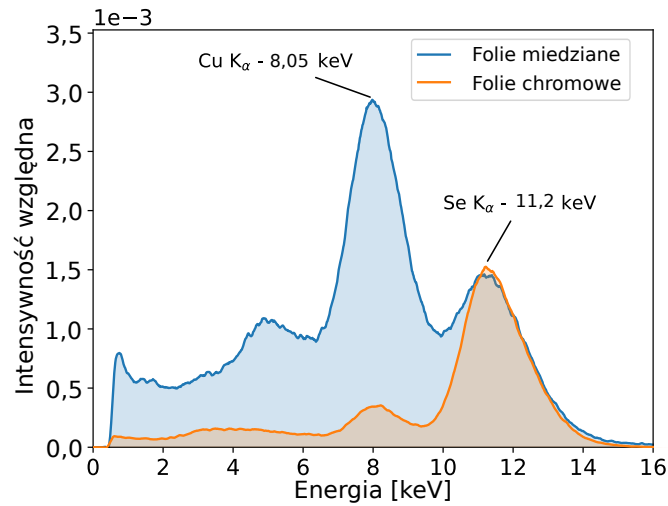
Z tego powodu podjęto decyzję o opracowaniu i montażu detektora wyposażonego w zestaw folii GEM o zminimalizowanej zawartości miedzi. Jak pokazały wstępne badania [51] takie podejście pomaga znacząco zredukować problematyczne tło promieniowania fluorescencyjnego miedzi. W ramach procesu modyfikacji, ze standardowo wyprodukowanej folii GEM usunięto większość 5 μm warstwy miedzianej pozostawiając jedynie 100 nm warstwę adhezyjną chromu oraz siatkę pasków miedzianych o szerokości 100 μm i rozstawie 1 cm. Zabieg ten ma na celu zapewnienie mechanicznej sztywności folii i ciągłości pola elektrycznego w przypadku pęknięcia delikatnej warstwy chromu. To samo rozwiązanie zastosowano również w odniesieniu do elektrody dryfowej. Wszystkie folie zostały wyprodukowane i przetestowane przed użyciem przez firmę Technology Transfer Agency Techtra [116]. Zdjęcie ilustrujące zmontowany detektor z użyciem tak zmodyfikowanych folii przedstawia rysunek 3.8.



Rys. 3.8: Zdjęcie detektora GEM ze zmodyfikowanymi foliami [93].

W celu obserwacji efektu redukcji tła promieniowania fluorescencyjnego miedzi oraz porównania widm XRF uzyskiwanych przy użyciu obu wersji detektora wykonany został pomiar promieniowania fluorescencyjnego próbki selenu. Materiał ten charakteryzuje się dość bliskim położeniem linii K_{α} (11,224 keV) w stosunku do linii charakterystycznych miedzi. Uzyskane widma znormalizowane do powierzchni pod pikiem selenu przedstawia rysunek 3.9. W przypadku detektora wyposażonego w standardowe folie GEM, pasożytniczy fluorescencyjny pik miedzi jest znacząco wyższy niż pik pochodzący od selenu. Skutkuje to tym, iż podczas próby detekcji

małej ilości tego pierwiastka, jak ma to miejsce w dziełach sztuki, korespondujący sygnał może być całkowicie utracony pod tłem promieniowania fluorescencyjnego miedzi. Zgodnie z oczekiwaniem w przypadku pomiaru detektorem o foliach chromowych sytuacja ulega znaczącej poprawie. Pik miedzi oraz stowarzyszone z nim tło promieniowania fluorescencyjnego tego pierwiastka zostało zredukowane niemalże 10-krotnie, co pozwala na wydatne podniesienie czułości systemu detekcyjnego.



Rys. 3.9: Widmo promieniowania fluorescencyjnego próbki selenu zmierzone przy użyciu detektora wyposażonego w folie miedziane oraz chromowe. Rysunek zaadaptowany z pracy [117].

Rozdział 4

Analiza danych pomiarowych

Zazwyczaj w celu analizy danych pomiarowych zebranych podczas realizowanego procesu badawczego konieczne jest opracowanie indywidualnej procedury, która uwzględnia ich specyfikę oraz charakter. Do takiego typu danych zaliczają się również te pochodzące z zaprojektowanego systemu. Niniejszy rozdział prezentuje szczegółowy opis wypracowanej procedury analizy, w tym zastosowane dedykowane funkcje korekcyjne uwzględniające specyficzne efekty detektorowe. Zasadniczą część rozdziału stanowi prezentacja możliwości opracowanego systemu detekcyjnego na przykładzie wybranego obiektu historycznego oraz porównanie rezultatów aplikacji trzech rozważanych algorytmów tworzących mapy rozkładów przestrzennych pierwiastków. Na uwagę zasługuje fakt, iż znaczna część materiału opisanego w niniejszym rozdziale znalazła odzwierciedlenie w dedykowanej publikacji [70].

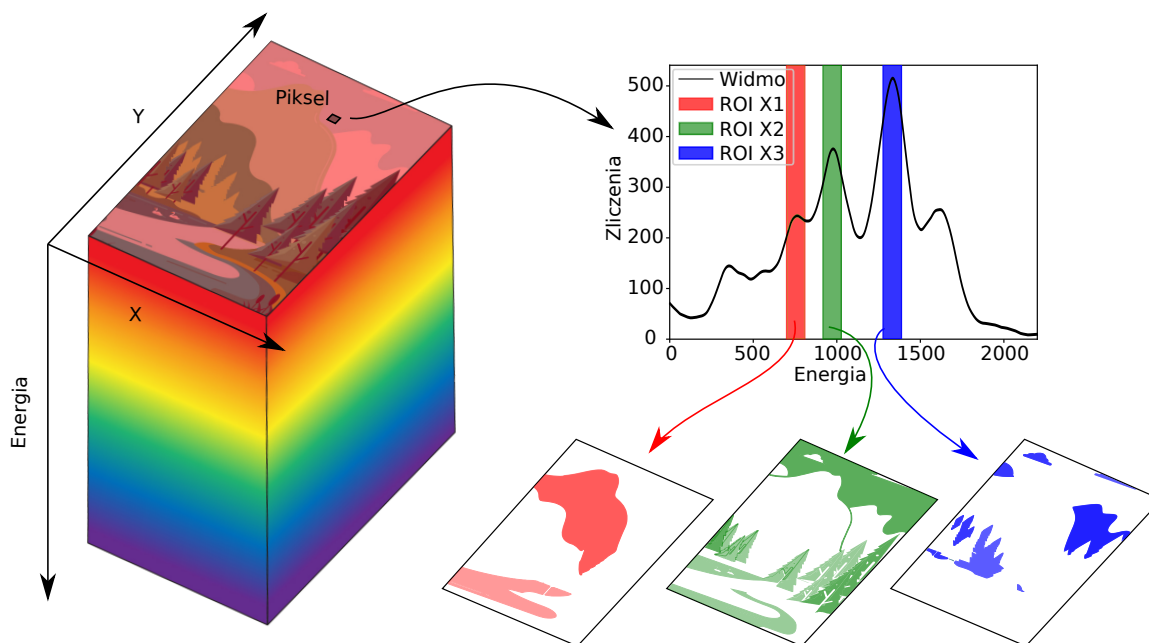
4.1 Metody tworzenia map rozkładów przestrzennych

4.1.1 ROI

Podstawową metodą analizy wykorzystywaną podczas procesu tworzenia przestrzennych rozkładów pierwiastków w technice makro fluorescencji rentgenowskiej jest metoda ROI (ROI – ang. Region Of Interest) [36, 118]. Polega ona w uproszczeniu na wyborze określonego zakresu energetycznego z widma pomiarowego, który to koresponduje z sygnałem danego pierwiastka. W tym miejscu należy podkreślić, co zresztą stanowi wadę tej metody, iż wybór ten jest czysto arbitralny i bazuje jedynie na indywidualnej obserwacji oraz ocenie samego widma. Następnie, dla każdego piksela z osobna, w ramach tak określonego ROI wyznaczana jest suma wszystkich zarejestrowanych przypadków, która to stanowi wagę rozważanego ROI. Po uwzględnieniu wszystkich wyznaczonych wag w rezultacie uzyskuje się rozkład przestrzenny intensywności danego ROI interpretowany jako dystrybucja ilościowa danego pierwiastka. Opisaną metodologię działania ilustruje rysunek 4.1.

Metoda ROI, chociaż doskonale sprawdza się w przypadku wysoce wyraźnych oraz dobrze rozseparowanych pików charakterystycznych poszczególnych pierwiastków, nie zawsze gwarantuje pełną identyfikację pierwiastkową. Nawet przy bardzo dobrej rozdzielczości energetycznej w przypadku rejestracji dwóch położonych blisko siebie linii, jednej o małej, drugiej o dużej intensywności, obecność pierwszej z nich może zostać zupełnie niezauważona ze względu na jej

pełne przekrywanie przez sygnał linii drugiej. Prawdziwe ograniczenie metody ROI uwiidacz-
nia się w przypadku systemów cechujących się niską rozdzielczością energetyczną. Otrzymane
przy ich użyciu widma składają się z szerokich wzajemnie nakładających się linii charakte-
rystycznych, co przy próbie tworzenia map ROI poszczególnych pierwiastków skutkuje ich
przekłamaniem ze względu na udział sąsiednich składowych. Ponieważ sytuacja taka ma
miejsce w przypadku zaprojektowanego systemu DETART, stąd potrzeba poszukiwań innych,
bardziej adekwatnych, alternatywnych metod.

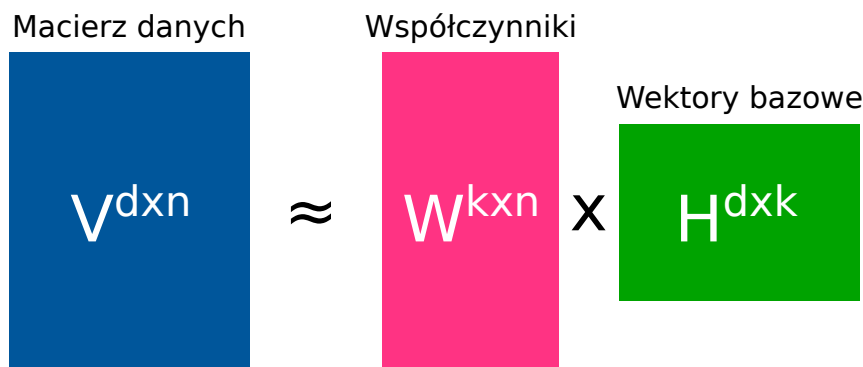


Rys. 4.1: Metodologia tworzenia rozkładów przestrzennych przy pomocy
techniki ROI. Fragment rysunku zaadaptowany z pracy [119].

4.1.2 Faktoryzacja macierzy

Jedną z możliwości jest niezmiernie popularna w wielu dziedzinach nauki technika fakto-
ryzacji macierzy. Oprócz takich obszarów jak astronomia [120, 121], bioinformatyka [122],
przetwarzanie obrazów czy sygnałów audio [123, 124], metoda ta znalazła również szerokie
zastosowanie w obrazowaniu XRF m.in. dzieł sztuki, gdzie pomaga w interpretacji uzyski-
wanych rozkładów przestrzennych pierwiastków [125–130]. W szczególności pozwala np. na
rozdzielenie nakładających się widm XRF dwóch różnych pierwiastków. W ogólnym podejściu
technika faktoryzacji, jak ilustruje to rysunek 4.2, polega na dekompozycji macierzy danych
wejściowych $V \in \mathbb{R}^{d \times n}$ na dwie mniejsze składowe $W \in \mathbb{R}^{k \times n}$ oraz $H \in \mathbb{R}^{d \times k}$. W efekcie
tego zabiegu uzyskuje się kompresję danych z uwagi na redukcję wymiaru macierzy, pozbywa
się szumu oraz ekstrahuje się występujące w danych korelacje. W przypadku danych XRF
uzyskiwanych ze spektrometru DETART macierz V stanowić będzie zbiór n wierszy odpowia-
dających poszczególnym pikselom, każdy o wymiarze d kolumn determinujących widmo ener-
getyczne tegoż piksela. Należy zaznaczyć, iż z uwagi na trójwymiarowość posiadanych danych
(dwa wymiary przestrzenne oraz jeden spektralny) przed poddaniem dekompozycji wymagają
one uprzedniego przekształcenia do postaci 2D. W wyniku faktoryzacji na k składowych widmo

każdego piksela zostaje rozłożone na ten sam zestaw k nowych podwidm (macierz H) oraz indywidualny zestaw k współczynników (macierz W) odzwierciedlający udział procentowy poszczególnych podwidm w widmie oryginalnym. Po dokonaniu przekształcenia macierzy współczynników W do wymiaru danych pierwotnych V uzyskuje się k indywidualnych rozkładów przestrzennych. W zależności od kształtu odpowiadającego podwidma ustala się czy dana mapa reprezentuje konkretny pojedynczy pierwiastek, ich konwolucję czy też szum.



Rys. 4.2: Metodologia faktoryzacji macierzy danych.

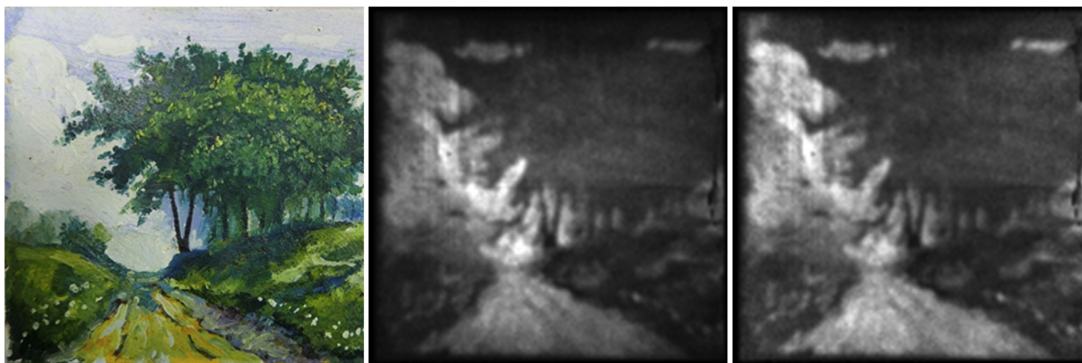
Jedną z bardziej popularnych odmian faktoryzacji, wspomagającą analizę zbiorów danych XRF, stanowi tzw. analiza głównych składowych (PCA – ang. Principal Component Analysis) [129, 130]. Metoda ta pomimo wysokiej efektywności, niestety w wyniku dekompozycji dostarcza macierze składowe zawierające zarówno dodatnie jak i ujemne wartości. W przypadku danych XRF, które to charakteryzują się wyłącznie dodatnimi wielkościami, tak uzyskane rezultaty faktoryzacji pozbawione są zatem bezpośredniego sensu fizycznego. W rezultacie, ich interpretacja wymaga od użytkownika sporego doświadczenia oraz wyczucia. Z pomocą w pokonaniu tej niedogodności przychodzi algorytm nieujemnej faktoryzacji macierzy (NMF – ang. Non-negative Matrix Factorization) [131]. Jak wynika bezpośrednio z samej nazwy, w rezultacie dekompozycji dostarcza on macierze składowe, których elementy zawierają jedynie wartości dodatnie. Dzięki temu otrzymane widma oraz rozkłady intensywności poszczególnych składowych w pełni odzwierciedlają naturę danych XRF, co pozwala na ich klasyczną oraz stosunkowo prostą identyfikację. Nie dziwi zatem fakt, iż metoda faktoryzacji NMF również z powodzeniem stosowana jest przy analizie oraz wsparciu interpretacji wyników otrzymywanych podczas obrazowania techniką XRF [125, 132, 133]. W związku z tym, bazując na doświadczeniu oraz obiecujących rezultatach wcześniejszych grup, zdecydowano o zasadności rozważenia i przetestowania obu wymienionych algorytmów dekompozycji.

4.2 Preparatyka danych pomiarowych – analiza wstępna

W przypadku danych pomiarowych pochodzących ze spektrometru DETART, zanim zostaną one poddane analizie docelowej, muszą uprzednio przejść przez proces wstępnego przetwarzania. Jeden z kluczowych aspektów tego procesu stanowi aplikacja odpowiednich korekcji eliminujących wpływ efektów detektorowych. W szczególności dotyczy to rozważanej w poprzednim rozdziale przestrzennej niejednorodności współczynnika wzmocnienia gazowego

oraz jego dodatkowej lokalnej fluktuacji związanej ze zmianą intensywności rejestrowanego promieniowania. Korekty wymaga również efekt winietowania wprowadzany przez optykę kamery otworkowej.

Procedura wstępnego przetwarzania danych pomiarowych rozpoczyna się od wykonania korekcji redukującej rozrzut współczynnika wzmocnienia gazowego. Należy zaznaczyć, iż zadanie to jak i sam proces wyznaczenia mapy wzmocnienia realizowany jest przy pomocy narzędzi omówionych uprzednio w sekcji 2.3. Tak skorygowane dane trafiają następnie do autorskiego skryptu napisanego w języku Python (dystrybucja 3,5), w którym to realizowane są wszystkie kolejne etapy zarówno analizy wstępnej jak i zasadniczej. Pierwszym z nich jest wykonanie korekcji usuwającej z danych pomiarowych niejednorodność oświetlenia wprowadzaną przez zastosowaną optykę. Zadanie to w praktyce realizowane jest poprzez podzielenie danych pomiarowych obiektu przez odpowiednio znormalizowaną mapę rozkładu liczby zliczeń wyznaczoną na podstawie tych samych danych (uzyskanych z pomiaru referencyjnej miedzianej płytki PCB), które wykorzystano do obliczeń mapy wzmocnienia. Korekta efektu winietowania mogłaby być również zrealizowana poprzez aplikację dedykowanego modelu teoretycznego [88] symulującego ilościowo to zagadnienie. Rozwiązanie to posiada jednakże jedno, aczkolwiek dość istotne ograniczenie, mianowicie nie uwzględnia potencjalnych artefaktów związanych z elektroniką odczytu jak na przykład szumiący (obniżona liczba zliczeń) czy martwy kanał odczytowy (brak zliczeń). Stąd decyzja o aplikacji korekty bazującej na danych pomiarowych, a nie symulowanych. Przykładowy rezultat korekcji efektu winietowania ilustruje rysunek 4.3. Jak można zauważyć poprawa jakości obrazu w wyniku usunięcia przyciemnienia ze skrajnych obszarów, w tym przede wszystkim z rogów jest znacząca.

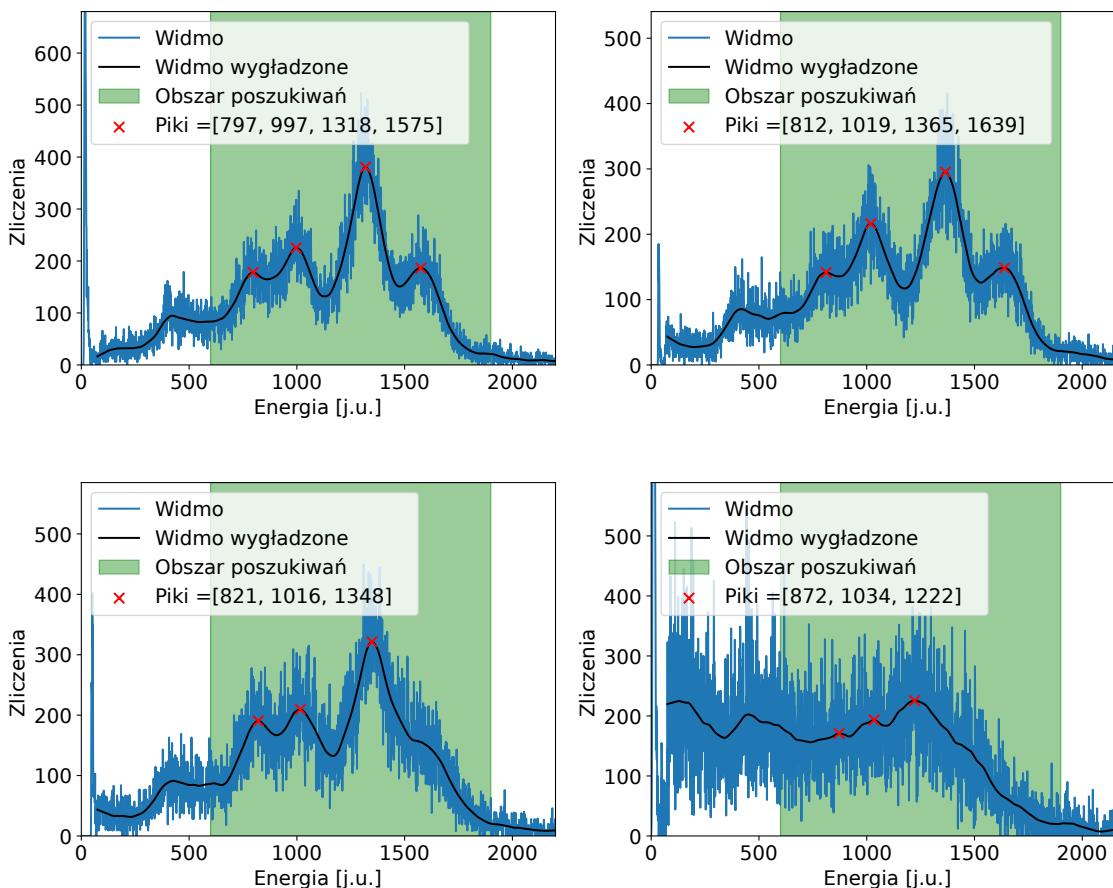


Rys. 4.3: Korekta efektu winietowania: z lewej obiekt pomiarowy, w środku obraz przed korekcją, z prawej obraz po korekcji. Rysunek zaadaptowany z pracy [88].

Po przeprowadzonej korekcji eliminującej efekt winietowania, w kolejnym kroku następuje proces łączenia danych pomiarowych poszczególnych kadrów celem uformowania pojedynczego zestawu danych odzwierciedlającego cały badany obszar pomiarowy. W praktyce zabieg ten wykonywany jest poprzez obustronne usunięcie zachodzących na siebie fragmentów sąsiadujących kadrów tj. specjalnie w tym celu zaprojektowanych zakładki ustalanych na etapie wyznaczania siatki pomiarowej.

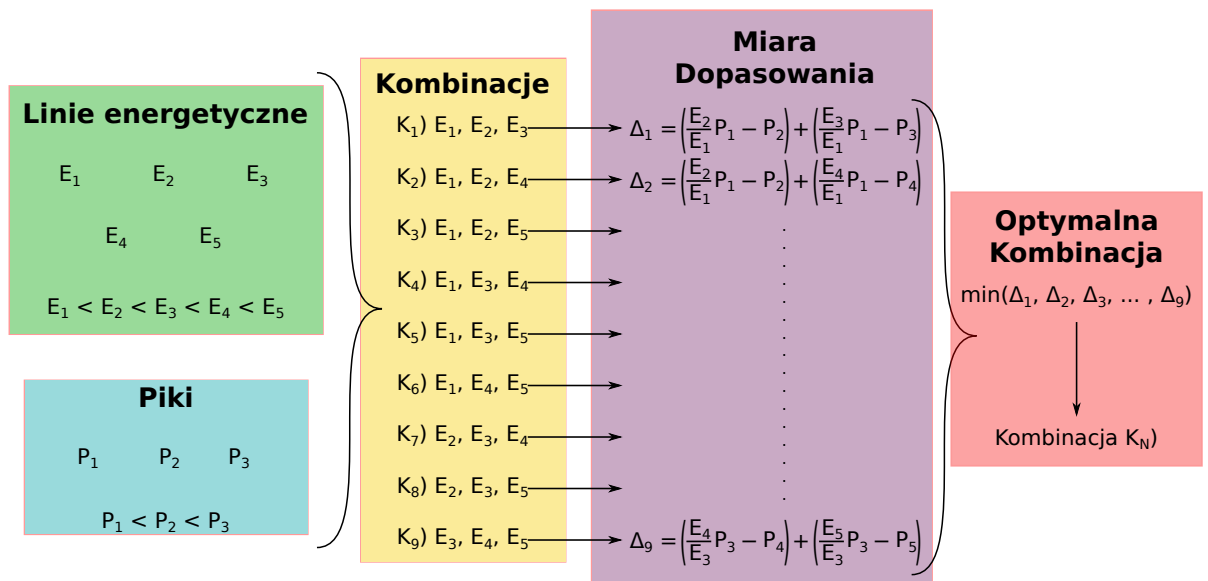
Ostatni z etapów wstępnego przetwarzania danych stanowi minimalizacja efektu częstościowego związanego z lokalnymi fluktuacjami współczynnika wzmocnienia gazowego w wyniku zmiany intensywności rejestrowanego promieniowania. Korekcja ta w porównaniu do powyżej opisanych zabiegów posiada nieco wyższy stopień złożoności, a jej realizacja przebiega w sposób iteracyjny obejmujący następujące kroki:

- *Wstępne określenie listy pierwiastków potencjalnie występujących w badanym obiekcie.* W tym celu utworzone zostaje skumulowane widmo energetyczne, poprzez zsumowanie ze sobą widm indywidualnych pikseli, reprezentujące cały rozpatrywany obszar pomiarowy. Następnie na podstawie porównania otrzymanego spektrum z widmem referencyjnej miedzianej płytki PCB dokonywane jest wstępne przypisanie poszczególnych pików do charakterystycznych linii energetycznych spodziewanych w widmie. Na tym etapie, o ile to możliwe, wykorzystywana jest również ogólnodostępna wiedza na temat badanego dzieła, jak na przykład ustalona na podstawie daty jego powstania oczekiwana paleta pigmentów.
- *Obserwacja widma wraz z detekcją jego maksimów na poziomie lokalnym.* Ponieważ efekt częstościowy ma charakter czysto lokalny (z uwagi na strukturę budowy obiektów, intensywność emitowanego promieniowania z każdego ich miejsca może się znacznie różnić) dlatego też wymaga on rozpatrywania w odpowiednio mniejszym zakresie pomiarowym. W wyniku przeprowadzonych analiz został on ustalony na obszar o powierzchni 4×4 piksele. Wybór ten podyktowany jest kompromisem pomiędzy dokładnością późniejszej kalibracji energetycznej a wymaganą do tego zabiegu statystyką. Ponieważ liczba zliczeń w widmie pojedynczej celi (utworzonej ze zsumowania 16 sąsiadujących ze sobą pikseli) wciąż jest dość niska, widmo takie poddawane jest procesowi wygładzania poprzez aplikację filtru dolno-przepustowego importowanego z biblioteki *statsmodels* języka Python [134]. Następnie dla tak wygładzonego widma uruchamiana jest procedura *find_peaks()* [135], która wyszukuje występujące w nim piki (funkcja w wyniku zwraca ich położenie). Co oczywiste, liczba wykrytych maksimów w poszczególnych celach zależna jest od kształtu oraz kompozycji pierwiastkowej ich widma. Na uwagę zasługuje fakt, iż wykorzystywana procedura posiada możliwość ograniczenia zakresu energetycznego, w którym prowadzi poszukiwania. Taka funkcjonalność pozwala na przykład na wyeliminowanie niskoenergetycznego fragmentu widma utożsamianego z szumem. Przykładowe widma czterech różnych cel uzyskane dla jednego z analizowanych obrazów przedstawia rysunek 4.4. Jak można dostrzec analiza tego rodzaju widm, przy niedostatecznej statystyce niekoniecznie może należeć do trywialnych.
- *Powiązanie znalezionych pików z właściwymi liniami energetycznymi.* Krok ten jest kluczowy w kontekście przeprowadzenia lokalnej kalibracji energetycznej i docelowego wyznaczenia współczynników korekcyjnych. Zaprogramowana procedura przypisania polega w praktyce na doborze właściwego lub najbardziej prawdopodobnego zestawu energii linii charakterystycznych wytypowanego z dostępnej puli, którą to definiuje lista pierwiastków ustalona uprzednio na początkowym etapie analizy. Co oczywiste, nie wszystkie pierwiastki z tej listy będą obecne w każdym widmie rozpatrywanych cel.



Rys. 4.4: Przykładowe widma czterech różnych cel przedstawiające rezultaty procedury detekcji maksimów [70].

Dlatego, dążąc do ustalenia najbardziej optymalnego wyboru, zaprojektowany algorytm sprawdza wszystkie możliwe kombinacje. Przykładowo jeśli procedura *find_peaks()* zidentyfikuje trzy piki w ramach rozpatrywanego widma, natomiast w puli znajduje się pięć potencjalnych kandydatów (energii), oznacza to dziewięć różnych kombinacji do zweryfikowania. Szkielet metodologii obliczeń algorytmu dla przedstawionego przykładu graficznie ilustruje rysunek 4.5. Ponieważ struktura algorytmu bazuje na wzajemnych odległościach, zarówno pomiędzy poszczególnymi pikami jak i w szczególności testowanymi energiami, a te dla dwóch różnych zestawów linii energetycznych mogą być mocno zbliżone, sprawia to, iż jest on podatny na fałszywe przypisanie. Przykładem dwóch takich par linii XRF sprawiających problemy z niewłaściwym przypisaniem może być, chociażby kombinacja złożona z pary linii $Fe_{K\alpha}$ i $Zn_{K\alpha}$ oraz linii $Pb_{L\alpha}$ i $Pb_{L\beta}$, dla których różnica odległości pomiędzy składnikami pary wynosi jedynie około 0.17 keV. Z tego powodu, celem zminimalizowania ryzyka wystąpienia tego rodzaju błędów, algorytm wyposażono w odpowiednie kryterium, w ramach którego, konkretna linia energetyczna danego pierwiastka może być położona wyłącznie w określonym zakresie widma. Podczas dokonywanych obliczeń może również wystąpić sytuacja, że w widmie danej celi znajdować się będzie sygnał pierwiastka, który to nie został uwzględniony w opracowanej liście. Taki przypadek zostanie wychwycony na późniejszym etapie analizy.



Rys. 4.5: Szkielet metodologii obliczeń algorytmu przypisującego energię wykrytym pikom określony dla przykładowego zestawu danych.

- Korekcja skali energetycznej na poziomie lokalnym.* Po zakończeniu kroku związanego z przypisaniem poszczególnym pikom konkretnej energii, dla każdej celi wyznaczana jest jej indywidualna kalibracja energetyczna. Na jej podstawie dla danej celi obliczany jest lokalny współczynnik korekcyjny rozumiany jako stosunek położenia wybranego pierwiastka (np. ołów) w tej celi do wartości średniej jego pozycji uzyskanej ze wszystkich cel. Tak ustalony współczynnik korekcji aplikowany jest dalej do wszystkich 16 składowych pikseli danej celi, w ramach których dokonywana jest korekcja ich skali energetycznej polegająca na odpowiednio zwięźeniu lub rozciągnięciu widma.
- Korekcja lokalnych kalibracji energetycznych.* Opisany algorytm redukcji efektu częstościowego jest podatny na błędy, w szczególności te spowodowane zbyt niską statystyką zliczeń jak i brakiem występowania określonych linii energetycznych w niektórych celach. Wymienione sytuacje prowadzą do błędnie przypisanych energii poszczególnym wykrytym pikom, a w konsekwencji do nieprawidłowo wykonanej kalibracji energetycznej. Ostatecznie objawia się to ewidentnie odstającymi od otoczenia (podwyższona lub obniżona intensywność) obszarami na docelowo uzyskiwanych mapach rozkładów przestrzennych pierwiastków. W celu przywrócenia tych obszarów do właściwego poziomu aplikowana jest specjalnie opracowana automatyczna procedura korekcyjna, w wyniku której współczynniki kalibracyjne w odstających celach zamieniane są na te pochodzące od ich sąsiadów. Jednakże w sytuacjach skrajnych, np. przy bardzo niskiej statystyce zliczeń w kilku sąsiadujących ze sobą celach lub silnie zaszumionych widmach, zaimplementowana procedura może nie pozwolić na poprawę występujących błędów. W takim przypadku wykonywana jest wizualna inspekcja podejrzanej celi wraz z jej manualną korekcją. Należy jednak podkreślić, iż odsetek cel cechujących się tego rodzaju przypadłością pozostaje przeważnie na nieistotnie niskim poziomie.

W wyniku zastosowania wszystkich opisanych w niniejszej sekcji procedur utworzona zostaje finalna skorygowana kostka danych pomiarowych. Na uwagę zasługuje fakt, iż zarówno część dotycząca szukania pików, przypisywania im energii, jak i korekcji widm na poziomie lokalnym została zaprojektowana w sposób umożliwiający obsługę wielowątkowości (przy wsparciu biblioteki *joblib* [136]), co znacząco przyspiesza wykonywane obliczenia.

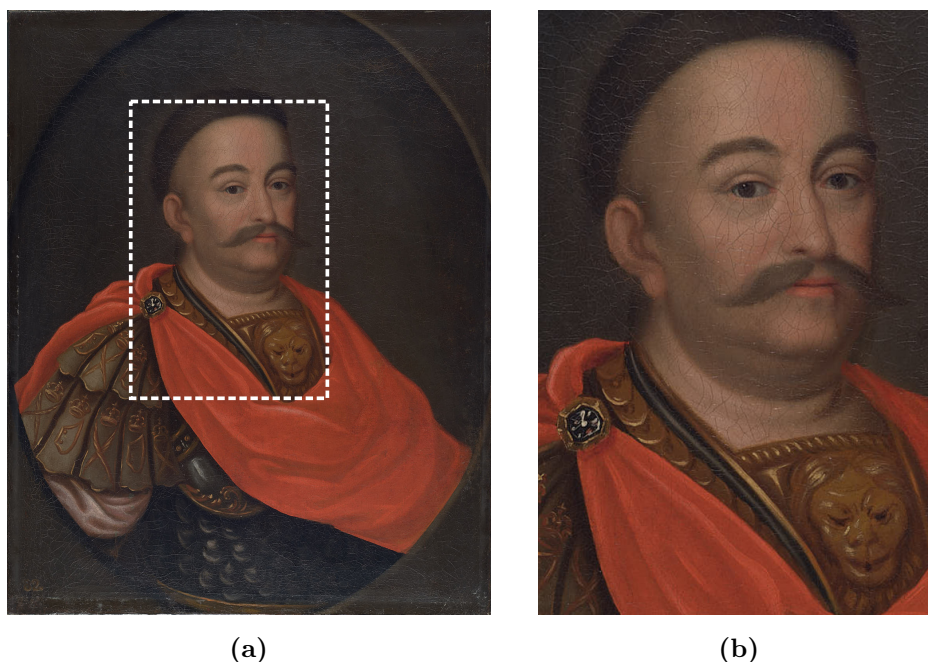
4.3 Analiza zasadnicza

Skorygowany zestaw danych pomiarowych poddawany jest analizie zasadniczej, która polega w skrócie na aplikacji wszystkich trzech metod wymienionych uprzednio w sekcji 4.1. O ile implementacja metody ROI jest stosunkowo prosta, o tyle praktyczna realizacja obu metod faktoryzacji (PCA i NMF) wymaga dodatkowego komentarza. Przede wszystkim należy zaznaczyć, iż w ramach przeprowadzanej analizy wykorzystano gotowe, istniejące rozwiązania wbudowane w biblioteki języka Python. Najpowszechniejszym, standardowo wykorzystywanym w tym celu modułem, zawierającym obie te metody, jest *scikit-learn* [137]. Niemniej jednak w niniejszej analizie posłużono się rozwiązaniem pośrednim tj. polegającym na implementacji kodu pochodzącego z biblioteki *hyperspy* [138]. Ten otwarto-źródłowy moduł również zawiera rozwiązania pakietu *scikit-learn*, jednakże w porównaniu do typowego bezpośredniego podejścia posiada dość istotną zaletę, mianowicie pozwala na znaczącą redukcję wszelkich niezbędnych czynności służących dostosowaniu danych wejściowych do wymagań konkretnej procedury dekompozycji, a to w konsekwencji bezpośrednio przekłada się na skrócenie czasu analizy, jak i uproszczenie kodu programu.

Dla obu metod faktoryzacji istotnym zagadnieniem jest właściwe określenie ilości składowych, na które to ma zostać rozłożone widmo poszczególnych pikseli. W przypadku gdy wartość tego parametru będzie zbyt niska może to spowodować utratę sygnału któregoś z pierwiastków. Z drugiej zaś strony, gdy będzie zbyt wysoka może to doprowadzić do dystorsji otrzymanych map oraz zwiększonej obecności artefaktów. W ogólnym podejściu parametr ten powinien odpowiadać liczbie pierwiastków, których obecność sygnału XRF jest spodziewana w zmierzonym widmie. Ponieważ w praktyce uzyskane w wyniku dekompozycji składowe odpowiadające poszczególnym pierwiastkom nierzadko poprzeplatane są składowymi związanymi bądź to z charakterystycznymi cechami zastosowanego detektora bądź szumem, stąd w celu wykrycia wszystkich pierwiastków należy uwzględnić te potencjalne nadmiarowe składowe. Bardzo dobrą wartością wyjściową rozważanego parametru (niezależnie od badanego obiektu) stanowi liczba pierwiastków zdeterminowana w analizie wstępnej powiększona o wartość trzy. Tak ustalony parametr podlega dodatkowemu procesowi optymalizacji poprzez wizualną inspekcję i porównanie wyników dekompozycji dla kilku sąsiednich przypadków wartości wyjściowej, w efekcie czego ustalana jest jego finalna wartość.

4.4 Prezentacja i porównanie rezultatów aplikacji poszczególnych metod analizy

Celem zademonstrowania możliwości opracowanego systemu detekcyjnego DETART oraz weryfikacji stosowalności i porównania wydajności poszczególnych technik analizy dla uzyskiwanych danych pomiarowych, posłużono się referencyjnym obrazem historycznym pochodzącym z kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie. Obraz pt. „Jan III Sobieski w Karacenie”, którego pełną fotografię przedstawia rysunek 4.6(a), datowany jest na około 1700 rok, posiada wymiary 65 cm × 81 cm, a jego autor jak dotąd pozostaje nieustalony. Podczas przeprowadzonego badania zmierzony został jedynie fragment całego dzieła, którego granicę wyznacza biała przerywana linia (Rys. 4.6(a)) a jego powiększenie ilustruje rysunek 4.6(b). Ponieważ tak wybrany obszar pokrywa pełen przekrój potencjalnie zastosowanych pigmentów oraz stowarzyszonych z nimi pierwiastków, w zupełności wystarcza on na realizację założonego celu tj. ocenę przydatności rozpatrywanych technik analizy. Wszystkie kluczowe parametry i ustawienia pomiarowe systemu zawarto w tabeli 4.1.

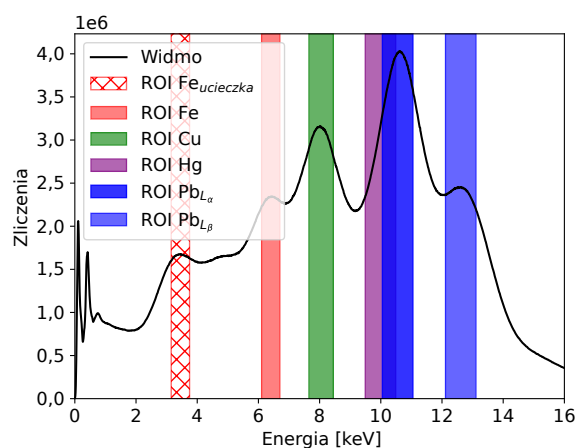


Rys. 4.6: Zdjęcie w świetle widzialnym obrazu historycznego pt. „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie”: (a) widok pełny, (b) fragment pomiarowy [70].

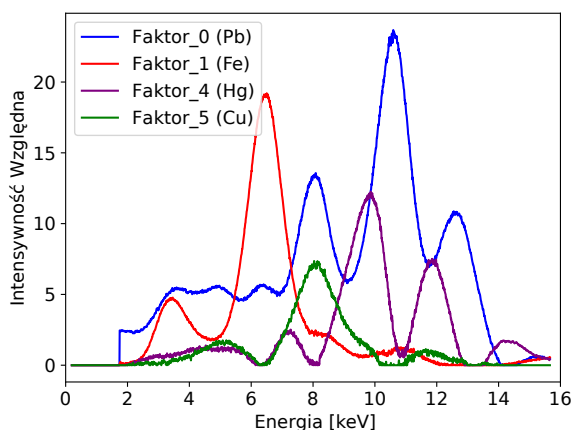
Tab. 4.1: Ustawienia pomiarowe zastosowane podczas badania obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie”.

Obszar pomiarowy [cm ²]	43 × 26
Liczba kadrów pomiarowych [-]	15
Czas pomiaru pojedynczego kadru [min]	20
Rozmiar apertury kamery otworkowej [mm]	2
Dystans detektor – obiekt [mm]	65
Prąd i napięcie lamp RTG [kV, mA]	50, 1

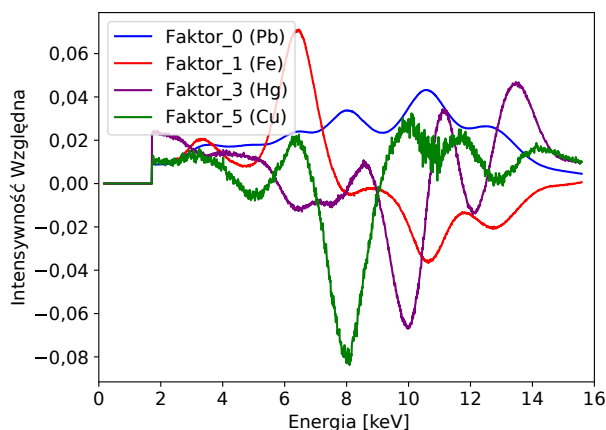
Rezultaty uzyskane z przeprowadzonej analizy, zrealizowanej według ustalonych procedur opisanych w sekcjach 4.2 oraz 4.3, prezentują rysunki 4.7 i 4.8. Załączony wykres 4.7(a) przedstawia skorygowane, sumaryczne widmo zbiorcze z całego badanego obszaru wraz z naniesionymi obszarami ROI odpowiadającymi zakresom linii charakterystycznych poszczególnych pierwiastków. Jak zostało wspomniane w poprzednim rozdziale, cechą szczególną gazowych detektorów GEM, wymagającą uwagi podczas analizy widma pomiarowego, są piki ucieczki związane z gazem roboczym wypełniającym komorę detektora. W przypadku wykorzystywanej mieszanki (ArCO_2 75/25) energia takich pików jest pomniejszona o 2,96 keV w stosunku do odpowiadającego im pików głównego. Przeważnie pik ucieczki odpowiadający najniższej zarejestrowanej linii XRF, jest dość łatwo identyfikowalny, gdyż istotnie wyróżnia się z tła. Jednakże dla bardziej złożonego widma możliwość identyfikacji oraz oznaczenia pików ucieczki korespondujących z wyższymi liniami energetycznymi jest mocno ograniczona. Mając powyższe na uwadze, nie dziwi zatem obserwacja, iż dla widma 4.7(a) zidentyfikowany został jedynie pik ucieczki pochodzący od linii K_α żelaza. Na rozważanym widmie, pomimo braku obecności jakiegokolwiek sygnału, umieszczono dodatkowo ROI dla linii L_α rtęci (9,989 keV).



(a)



(b)



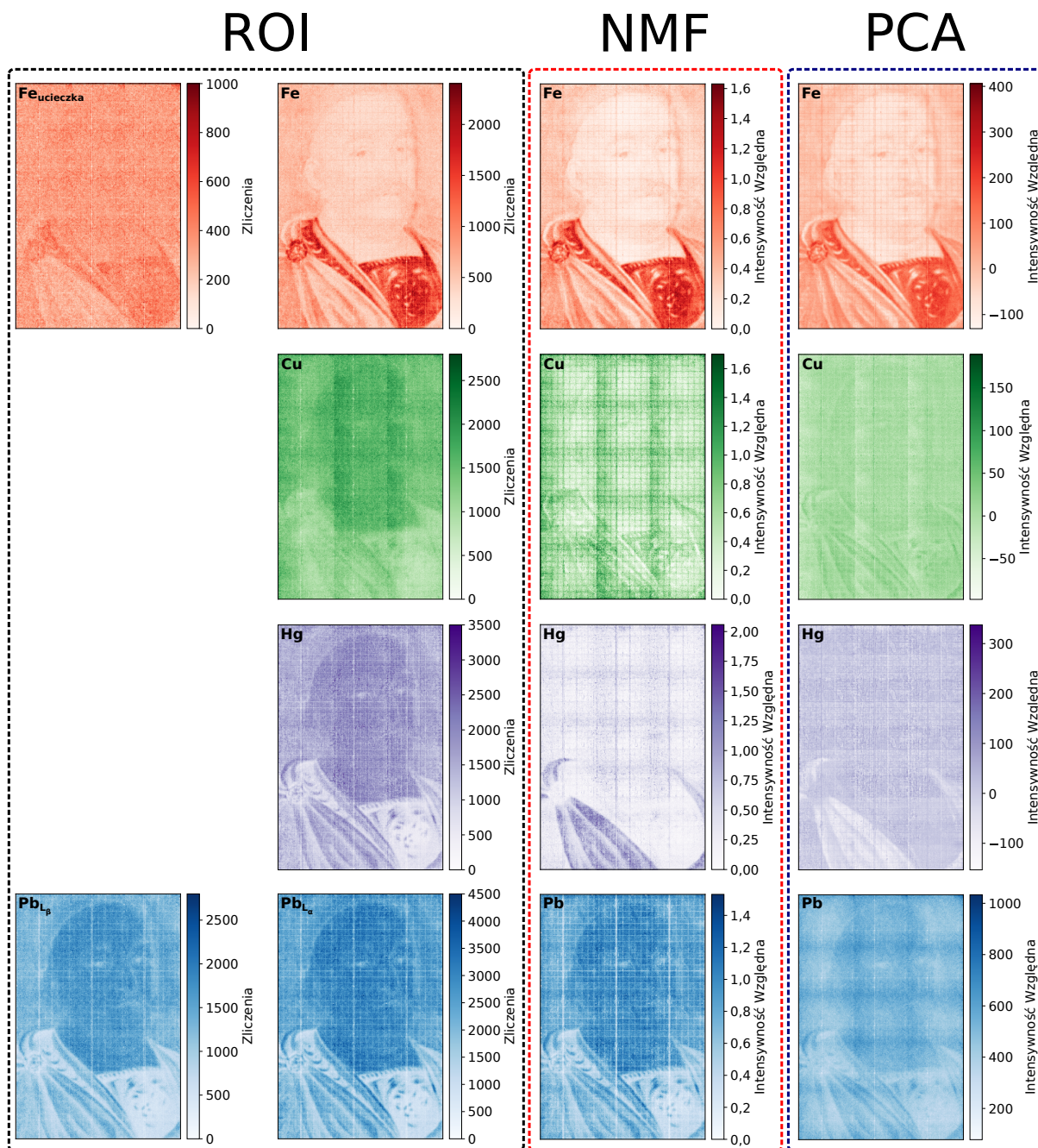
(c)

Rys. 4.7: Rezultaty analizy badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem sześciu wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymany metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymany metodą PCA [70].

Motywy stojącym za taką decyzją jest wykryta obecność sygnału tego pierwiastka przez obie metody faktoryzacji. Oprócz widma skumulowanego (sumarycznego) rysunek 4.7 prezentuje także poszczególne składowe (faktory) uzyskane w wyniku analizy metodami faktoryzacji: NMF (Rys. 4.7(b)) oraz PCA (Rys. 4.7(c)). Jak można zauważyć, obie techniki wykryły dokładnie ten sam zestaw pierwiastków tj.: żelazo, miedź, rtęć oraz ołów. Niemniej jednak dodatni charakter składowych metody NMF w porównaniu do metody PCA pozwala na znacząco szybsze oraz bezpośrednie powiązanie dominujących pików poszczególnych faktorów z pikami linii charakterystycznych widma skumulowanego. Warto odnotować jest również ogólny brak zgodności względnych intensywności wyznaczonych składowych w stosunku do oczekiwanych ich abundancji szacowanych na bazie kształtu widma 4.7(a). Sytuacja ta nie powinna jednakże stanowić żadnego zaskoczenia, gdyż z definicji metody faktoryzacji nie dostarczają informacji ilościowych.

Zestawienie map intensywności dla każdego zdefiniowanego w widmie skumulowanym ROI oraz map współczynników odpowiadających poszczególnym składowym z metod faktoryzacji przedstawia rysunek 4.8. Szczegółowa oraz uważna inspekcja wizualna załączonego porównania uzyskanych rezultatów pozwala na dokonanie kilku spostrzeżeń dotyczących wydajności zastosowanych metod:

- Mapy intensywności obrazujące rozkłady przestrzenne rtęci oraz ołowiu wyznaczone metodą ROI są identyczne i zupełnie nierozróżnialne. Fakt ten nie stanowi jednak żadnego zaskoczenia z uwagi na rozdzielczość energetyczną zastosowanego detektora skutkującą, w konsekwencji, częściowym pokrywaniem się obu zakresów ROI. O ile obecność ołowiu w badanym fragmencie obrazu jest niepodważalna, co potwierdza mapa $Pb_{L\beta}$, o tyle kwestia obecności rtęci, mając do dyspozycji jedynie rezultaty techniki ROI, jest zupełnie nierozstrzygalna. Zastosowanie analizy faktoryzacji danych w sposób jednoznaczny pozwala rozwiązać ten konkretny dylemat. W szczególności wyraźnie wyróżniający się sygnał rtęci przedstawia mapa uzyskana metodą NMF (lewy, dolny narożnik). Obecność rtęci została wykryta również przez metodę PCA. Niemniej jednak należy zaznaczyć, iż z uwagi na ujemny zwrot obliczonej składowej, stowarzyszony z nią rozkład intensywności jest odwrotny w stosunku do mapy NMF.
- Ograniczenie metody ROI widoczne jest również w przypadku rozkładu miedzi. Uzyskana tą techniką mapa sugeruje praktycznie jednorodny rozkład tego pierwiastka w całym badanym obszarze. Fakt ten stoi w bezpośredniej sprzeczności z posiadaną *a priori* wiedzą o obiekcie. Niewielki sygnał miedzi spodziewany jest jedynie w formie siatki pasków miedzianych folii GEM. Ten fałszywy rozkład jest jednak możliwy do wytłumaczenia i wynika z obecności w widmie pomiarowym pików ucieczki powiązanych z linią $L\alpha$ ołowiu. Ponieważ jego energia wynosząca około 7,59 keV znajduje się stosunkowo blisko linii $K\alpha$ miedzi (8,05 keV) stąd problem z rozróżnieniem tych sygnałów w metodzie ROI. W efekcie, co jest zresztą obserwowane, przy znikomym udziale sygnału miedzi uzyskana mapa odwzorowuje rozkład ołowiu. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż bazując jedynie na analizie ROI, wysunięcie założenia *a priori*, iż wybrany zakres ROI jest zdominowany przez sygnał pików ucieczki ołowiu jest zupełnie bezpodstawne. Zastosowanie



Rys. 4.8: Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA [70].

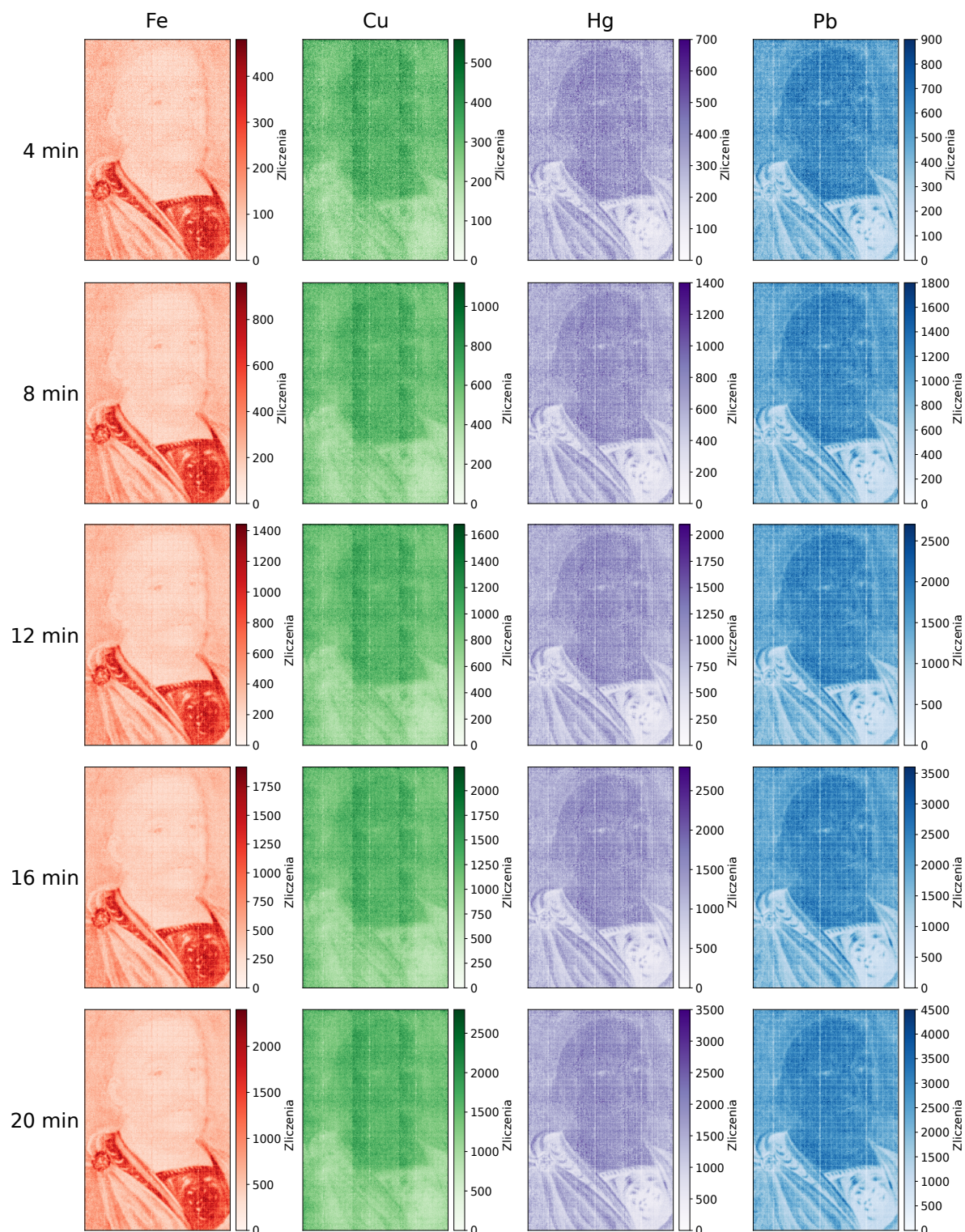
metod faktoryzacji, które to nie wykazują żadnej wrażliwości na piki ucieczki, pozwala na uzyskanie rzeczywistego rozkładu miedzi tj. jedynie struktury pasków miedzianych. Rozkład intensywności otrzymany w wyniku analizy PCA ponownie ma ujemny zwrot, niemniej jednak jego odwrotność jest w pełni zgodna z mapą NMF. Na uwagę zasługuje również fakt, iż struktura folii GEM powiązana z siatką miedzianą obserwowana jest także na mapach ołowiu w formie pasków o obniżonej intensywności. Efekt ten wynika bezpośrednio z procesu absorpcji fotonów ołowiu na pozostawionej siatce pasków miedzi.

- W przypadku rozkładu żelaza, wszystkie trzy rozważane techniki dostarczają podobnych rezultatów. Dokonując jednakże dokładniejszej oceny, najlepszą selektywnością (kontrastem) charakteryzuje się mapa uzyskana metodą NMF. Wartym odnotowania jest również oczekiwana zgodność map ROI linii K_{α} żelaza oraz odpowiadającego jej pików ucieczki, co potwierdza prawidłowość dokonanego w widmie oznaczenia.
- Zidentyfikowane na bazie rozkładów przestrzennych wykrytych pierwiastków pigmenty malarskie to: pigmenty ziemne (umbra, ugier lub ochra – żelazo), vermilion (rtęć), biel ołowiowa (ołów). Niestety ze względu na brak informacji o obecności manganu precyzyjne ustalenie wykorzystania konkretnego typu pigmentu ziemnego jest niemożliwe.

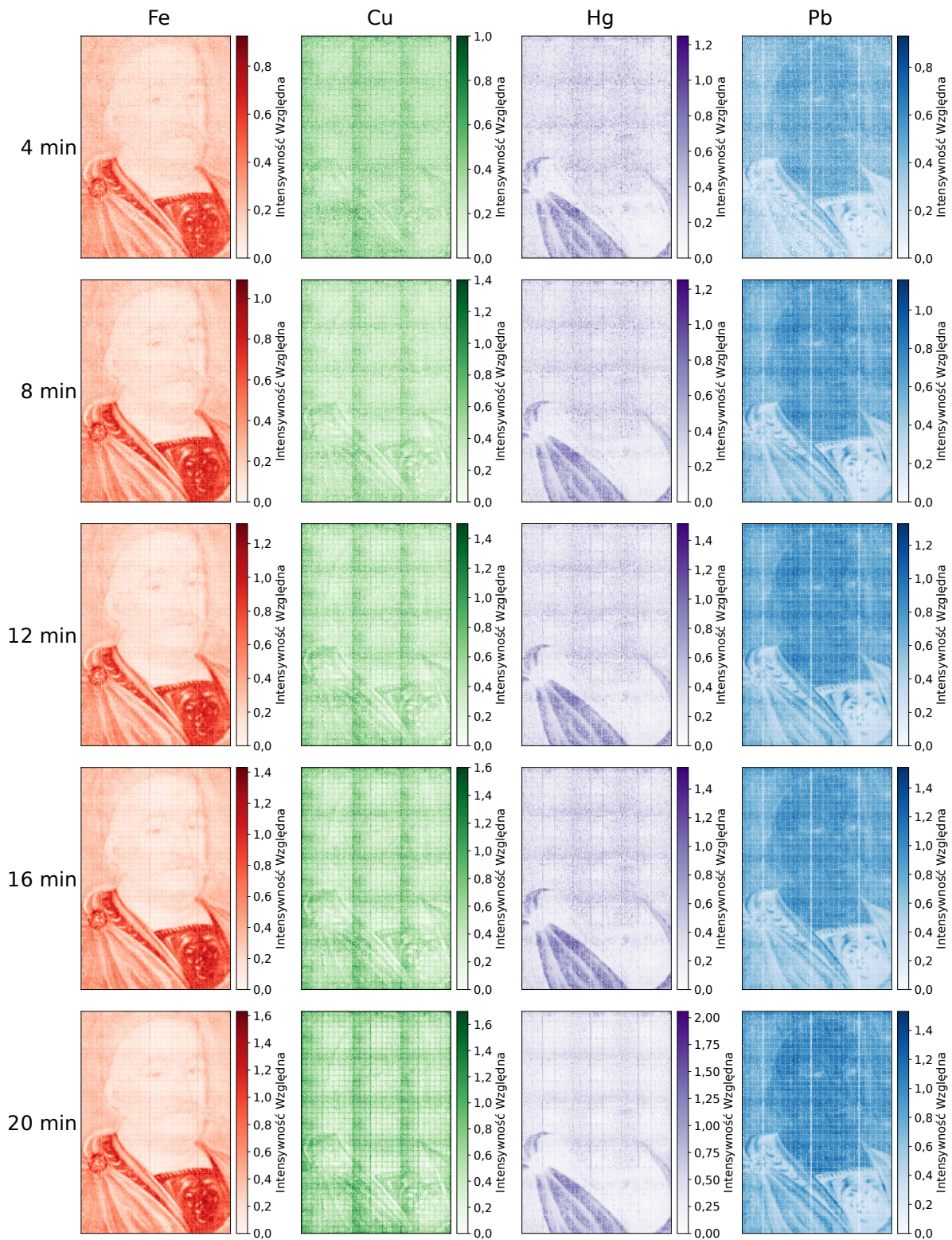
4.5 Optymalizacja czasu pomiaru

Jeden z kluczowych aspektów podczas prowadzenia pomiarów, w szczególności tych cechujących się ciągłym charakterem zbierania danych, stanowi oszacowanie wymaganej statystyki zliczeń zapewniającej uzyskanie finalnych rezultatów na odpowiednio dobrym poziomie jakościowym i/lub ilościowym. Zagadnienie to zostało rozpatrzone również w kontekście proponowanego systemu. W celu określenia minimalnej statystyki rejestrowanych sygnałów dokonano serii pomiarów tego samego obiektu, w których to czas pomiaru pojedynczego kadru podlegał zmianom w przedziale od 4 do 20 minut z krokiem co 4 minuty. Efekty przeprowadzonej analizy oraz wpływ czasu detekcji na uzyskane widma oraz rozkłady przestrzenne ilustrują rysunki 4.9–4.12. Z załączonych porównań map rozkładów wybranych pierwiastków (Rys.4.9–4.11) wynika, iż spodziewany spadek jakości wraz ze zmniejszaniem się czasu pomiaru jest w rzeczywistości stosunkowo niewielki. Dostatecznie dobre jakościowo rozkłady przestrzenne gwarantuje nawet pomiar przy 4-minutowej rejestracji pojedynczego kadru. Fakt ten niestety nie dotyczy odpowiadających rozkładom tym, widm oraz faktorów, co doskonale ukazuje porównanie zestawione na rysunku 4.12. O ile degradacja widm skumulowanych w przypadku metody ROI jest dość niewielka, o tyle w przypadku obu metod faktoryzacji zniekształcenie poszczególnych faktorów w funkcji malejącej statystyki zliczeń jest już znaczące. W szczególności efekt ten jest wyraźnie obserwowalny w przypadku składowej ołowiu (metoda NMF) oraz składowej miedzi (metoda PCA). Ponieważ finalna identyfikacja faktorów poszczególnych składowych oraz powiązanie ich z liniami charakterystycznymi danych pierwiastków dokonywane jest przede wszystkim w oparciu o ich kształt oraz pozycję, stąd niezbędna jest ich klarowna i niezdeformowana struktura. Ostatecznie, w przypadku analizowanych danych wnioskowany minimalny czas pomiaru pojedynczego kadru zapewniający dostateczną jakość uzyskiwanych faktorów ustalono na 8 minut. Mając na uwadze, iż minimalna lokalna częstość zliczeń w badanym obiekcie oscylowała na poziomie 1,55 cps/mm² (cps – ang. counts per second), stąd szacowana minimalna statystyka to 750 zarejestrowanych przypadków na każdy mm² powierzchni detektora. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż wartość tą potwierdzają rezultaty identycznych analiz przeprowadzonych dla kilkunastu innych obiektów. W praktyce lokalna częstość detekcji zależy od szeregu różnych czynników

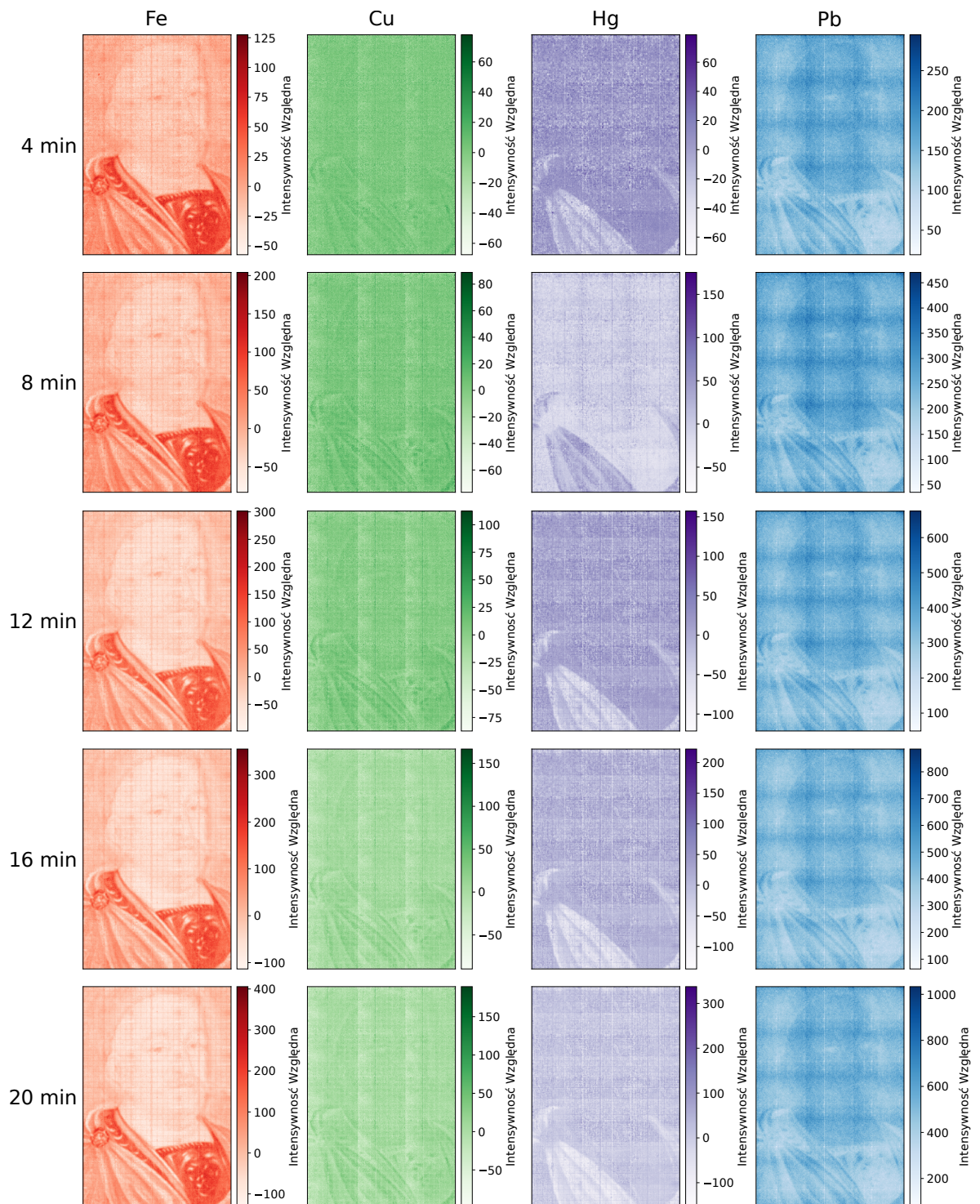
jak np. rozmiar zastosowanej apertury kamery otworkowej, rodzaj wykorzystywanej mieszaniny gazowej, ustawione parametry pracy lamp RTG czy lokalna budowa i skład pierwiastkowy samego obiektu. W rezultacie powoduje to, iż finalny minimalny czas przeznaczony na pomiar pojedynczego kadru, pozwalający na osiągnięcie wymaganej statystyki (750 zliczeń na mm^2), ustalany jest każdorazowo w zależności od dobranych ustawień pomiarowych systemu oraz badanego obiektu. Należy podkreślić, iż ze względu na specyfikę niniejszych badań, przeprowadzenie pomiaru w możliwie najkrótszym czasie posiada dodatkową zaletę, mianowicie, ogranicza nadmierną ekspozycję obiektu na promieniowanie jonizujące i tym samym limituje zaabsorbowaną przez niego dawkę.



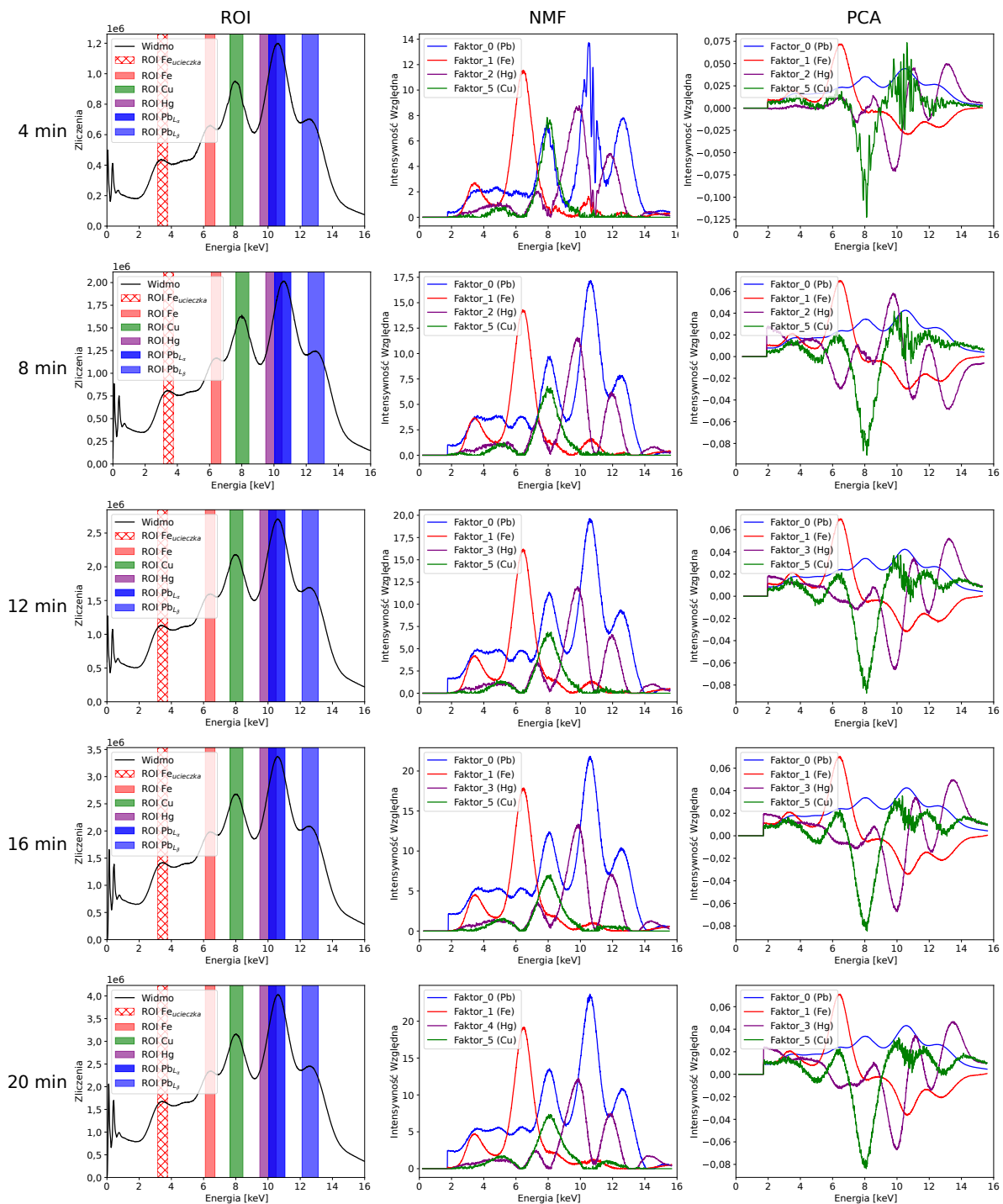
Rys. 4.9: Porównanie wybranych map rozkładów otrzymanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodą ROI w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.



Rys. 4.10: Porównanie wybranych map rozkładów otrzymanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodą NMF w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.



Rys. 4.11: Porównanie wybranych map rozkładów otrzymanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodą PCA w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.



Rys. 4.12: Porównanie widm otrzymanych w wyniku analizy fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodami: ROI, NMF i PCA w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.

Rozdział 5

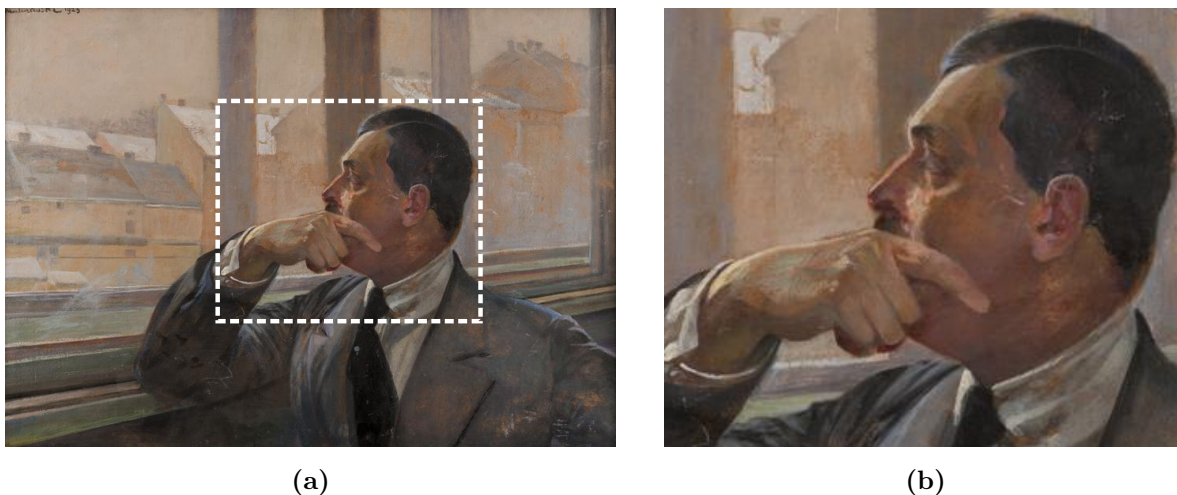
Inne przykładowe rezultaty obrazowania metodą XRF

W ramach gruntownego procesu weryfikacji opracowanego systemu detekcyjnego jak i pełnej diagnostyki wypracowanej procedury analizy danych pomiarowych, poza opisanym w poprzednim rozdziale przykładem, przeprowadzono dodatkowe pomiary dla 18 innych obiektów historycznych oraz 10 obiektów typu fantom. Wykonane testy pozwoliły realnie ocenić możliwości oraz ograniczenia opisywanego systemu w kontekście otrzymywania rozkładów przestrzennych pierwiastków zawartych w pigmentach malarskich. Niniejszy rozdział prezentuje rezultaty analizy dla czterech wybranych dzieł: dwóch obrazów olejnych oraz dwóch obiektów nieregularnych o przestrzennych kształtach (fragment ornamentu i obiekt typu fantom). Na szczególną uwagę zasługują wyniki otrzymane dla obiektów przestrzennych, demonstrujące faktyczną zdolność opracowanego spektrometru do obrazowania obiektów trójwymiarowych. Dodatkowo, w rozdziale tym przedyskutowane zostały wszelkie rozbieżności obserwowane pomiędzy poszczególnymi techniki analizy.

5.1 Obiekty płaskie – obrazy

Celem zaprezentowania szerszej gamy możliwości oraz ograniczeń systemu w kontekście obrazowania techniką XRF obiektów cechujących się płaską, regularną powierzchnią posłużono się dwoma wybranymi obrazami historycznymi. Ich fotografię przedstawia rysunek 5.1 oraz 5.2. Podobnie jak obraz „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” również należą one do kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie. Należy podkreślić, iż wszystkie trzy analizowane obrazy, ze względu na zróżnicowane datowanie pokrywają dość szeroki okres historyczny (1500 – 1900). Daje to możliwość oceny i weryfikacji systemu dla różnorodnych kompozycji zastosowanych pigmentów oraz technik malarskich.

Pierwszy z dwóch analizowanych obiektów to „Portret Mieczysława Gąseckiego” pędzla znanego polskiego malarza Jacka Malczewskiego. Ten współczesny obraz, wykonany na tekturze przy pomocy farb olejnych, datowany jest na rok 1923, a jego pełny wymiar to 71 cm × 50 cm. Podobnie jak w przypadku poprzedniego portretu zmierzony został jedynie fragment całego



Rys. 5.1: Zdjęcie w świetle widzialnym obrazu historycznego pt. „Portret Mieczysława Gąseckiego”: (a) widok pełny, (b) fragment pomiarowy [70].



Rys. 5.2: Zdjęcie w świetle widzialnym obrazu historycznego pt. „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”.

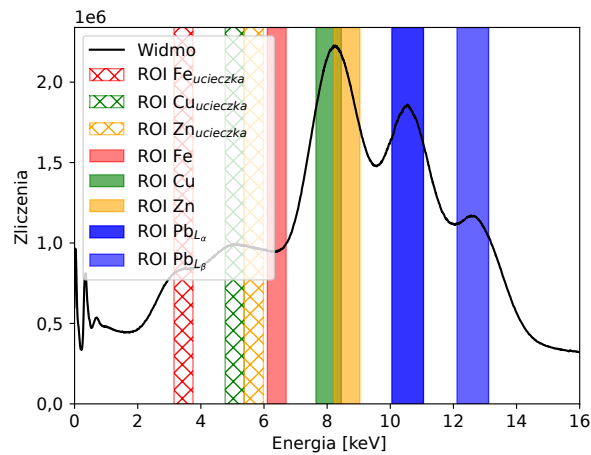
działa. Obszar ten oznaczono na rysunku 5.1(a) białą przerywaną linią, a jego powiększenie ilustruje rysunek 5.1(b). Drugi to z kolei dzieło wywodzące się z warsztatu niderlandzkiego artysty Joos van Cleve, „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”. Obiekt ten datowany jest na okres pomiędzy 1525 a 1530 rokiem. Ten niewielki dewocyjny obraz o wymiarze 22,5 cm × 18 cm wykonany na desce dębowej, podobnie jak wcześniejsze również został namalowany przy pomocy farb olejnych. Wszystkie kluczowe parametry i ustawienia pomiarowe systemu podczas obu przeprowadzanych badań zebrano w tabeli 5.1.

Tab. 5.1: Ustawienia pomiarowe zastosowane podczas badania obiektów: „Portret Mieczysława Gąseckiego” oraz „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”.

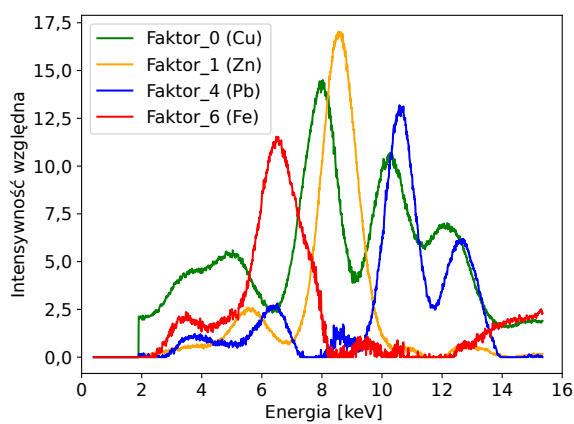
Parametr	„Portret Mieczysława Gąseckiego”	„Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”
Obszar pomiarowy [cm ²]	23 × 29	22,5 × 18
Liczba kadrów pomiarowych [-]	12	6
Czas pomiaru pojedynczego kadru [min]	20	20
Rozmiar apertury kamery otworkowej [mm]	2	2
Dystans detektor – obiekt [mm]	65	65
Prąd i napięcie lamp RTG [kV, mA]	50, 1	50, 1

5.1.1 „Portret Mieczysława Gąseckiego”

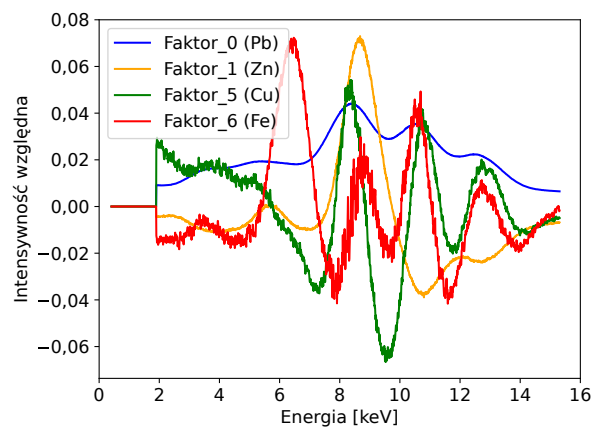
Uzyskane w wyniku analizy danych pomiarowych obiektu „Portret Mieczysława Gąseckiego” rezultaty przedstawiają rysunki 5.3 oraz 5.4. Załączony wykres 5.3(a) prezentuje skorygowane, sumaryczne widmo zbiorcze z całego badanego obszaru wraz z naniesionymi zakresami ROI. Z powodu ograniczonej rozdzielczości energetycznej systemu jednoznaczne powiązanie najwyższego pików usytuowanego w środkowej części widma z konkretną linią charakterystyczną jest niemożliwe. W uzyskanym spektrum, ze względu na wewnętrzną strukturę budowy detektora, spodziewana jest obecność sygnału miedzi. Położenie rozważanego pików jednakże nie zgadza się z energią linii K_{α} miedzi. Niezgodność ta zachodzi również dla drugiego z rozpatrywanych kandydatów tj. cynku. Dlatego też, w procesie dalszej analizy postanowiono uwzględnić zakresy ROI dla obu tych pierwiastków. Konsekwentnie, odpowiednie dwa przedziały ROI wprowadzono także dla korespondujących z nimi sygnałów pików ucieczki. Jak można zauważyć, pokrywają się one dość dobrze z szerokim pikiem rozciągającym się pomiędzy 4,5 a 5,5 keV. Należy jednak zwrócić uwagę, iż intensywność tego obszaru widma jest stosunkowo niska w porównaniu do tła pomiarowego. Dodatkowego komentarza wymaga ROI związany z sygnałem żelaza. Pierwiastek ten jest zupełnie nieobserwowalny na otrzymanym widmie skumulowanym. Niemniej jednak, ponieważ jego sygnatura została wykryta przez obie metody faktoryzacji, stąd decyzja o umieszczeniu dwóch dodatkowych ROI dla tego pierwiastka (pik główny oraz przynależny mu sygnał pików ucieczki). W tym miejscu należy zaznaczyć, iż zabieg ten został wykonany dopiero w drugiej iteracji, tj. po wcześniejszej obserwacji i uwzględnieniu wyników uzyskanych z metod NMF oraz PCA. Poszczególne faktory otrzymane dla obu technik przedstawiają odpowiednio rysunki 5.3(b) oraz 5.3(c). Wykryte zestawy pierwiastków są identyczne i zawierają kolejno: żelazo, miedź, cynk oraz ołów.



(a)



(b)



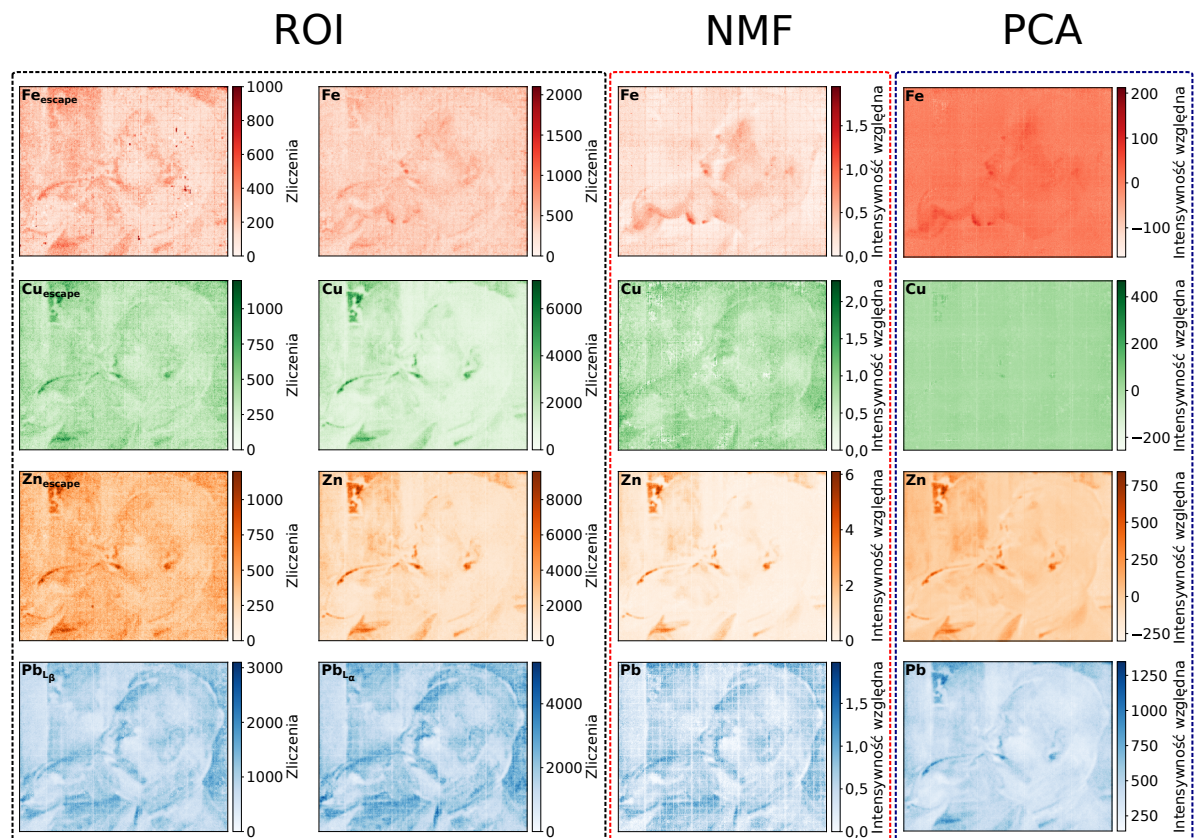
(c)

Rys. 5.3: Rezultaty analizy badanego fragmentu obiektu „Portret Mieczysława Gąseckiego”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem ośmiu wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymanych metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymanych metodą PCA [70].

Zestawienie map intensywności dla każdego oznaczonego w widmie 5.3(a) ROI oraz map współczynników odpowiadających poszczególnym składowym z metod faktoryzacji przedstawia rysunek 5.4. Uważna inspekcja wizualna załączonego porównania pozwala na dokonanie kilku spostrzeżeń:

- Mapy intensywności ROI ilustrujące rozkład przestrzenny miedzi oraz cynku są kompletnie nierozróżnialne, a sama analiza tą metodą nie dostarcza żadnej wskazówki, który z rozkładów jest prawdziwy. Bazując jedynie na rezultatach otrzymanych techniką ROI, możliwe jest co najwyżej wysunięcie hipotezy o wykorzystaniu przez malarza mieszanki pigmentów zawierających oba te pierwiastki. Przypuszczenie to jednakże stoi w sprzeczności z posiadaną wiedzą o technice malarskiej autora obrazu. Informację o faktycznej obecności obu rozważanych pierwiastków dostarczają dopiero rezultaty przeprowadzonej faktoryzacji. Zarówno metoda NMF jak i PCA bezsprzecznie separuje sygnały miedzi oraz cynku. Zgodność otrzymanych rozkładów cynku z mapą ROI tego pierwiastka potwierdza prawdziwość wyników procesu dekompozycji.

- Rezultaty obu metod faktoryzacji dla rozkładu miedzi są niezgodne z oczekiwaniami tj. mapą odzwierciedlającą jedynie sygnaturę siatki miedzianej pokrywającej folie GEM. W przypadku metody NMF otrzymany rozkład jest bardzo podobny do rozkładu ołowiu. Sytuację tę może tłumaczyć powiązany z rozważaną mapą kształt fatora, którego dwa piki dość dobrze zgadzają się z energiami pików ucieczki odpowiednio linii $Pb_{L\alpha}$ oraz $Pb_{L\beta}$. Rozkład miedzi otrzymany metodą PCA przedstawia praktycznie kompletnie jednorodny sygnał, co w tym szczególnym przypadku wydaje się być właściwsze. Na uwagę zasługuje fakt, iż struktura siatki miedzianej w formie pasków o obniżonej intensywności obserwowalna jest na mapie NMF ołowiu.
- Mapa ołowiu uzyskana w wyniku aplikacji dekompozycji PCA zawiera nadmiarowy sygnał stowarzyszony z cynkiem. Metoda ta, zatem nie była w stanie odseparować sygnałów przynależnych tym dwóm pierwiastkom.



Rys. 5.4: Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Mieczysława Gąseckiego” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA [70].

- Jak uprzednio wspomniano, w widmie skumulowanym brak jest jakiegokolwiek przesłanki sugerującej obecność sygnału żelaza. W związku z tym bazując jedynie na kształcie tegoż widma, nie ma powodów do definiowania ROI w tym zakresie energii. Jednakże, zarówno analiza NMF jak i PCA ujawnia faktor, który może być powiązany z energią linii $K\alpha$ żelaza wynoszącą 6,4 keV. Co więcej, porównanie obu uzyskanych rozkładów ze specjalnie utworzoną w tym celu mapą ROI potwierdza, iż sygnał tego pierwiastka

jest rzeczywiście obecny w danych pomiarowych, a brak jego widoczności w widmie skumulowanym spowodowany jest wyłącznie jego zbyt niską abundancją. Zagadnienie to ilustruje ogromną zaletę i przewagę metod faktoryzacji nad klasyczną techniką ROI w przypadku systemów z ograniczoną rozdzielczością energetyczną.

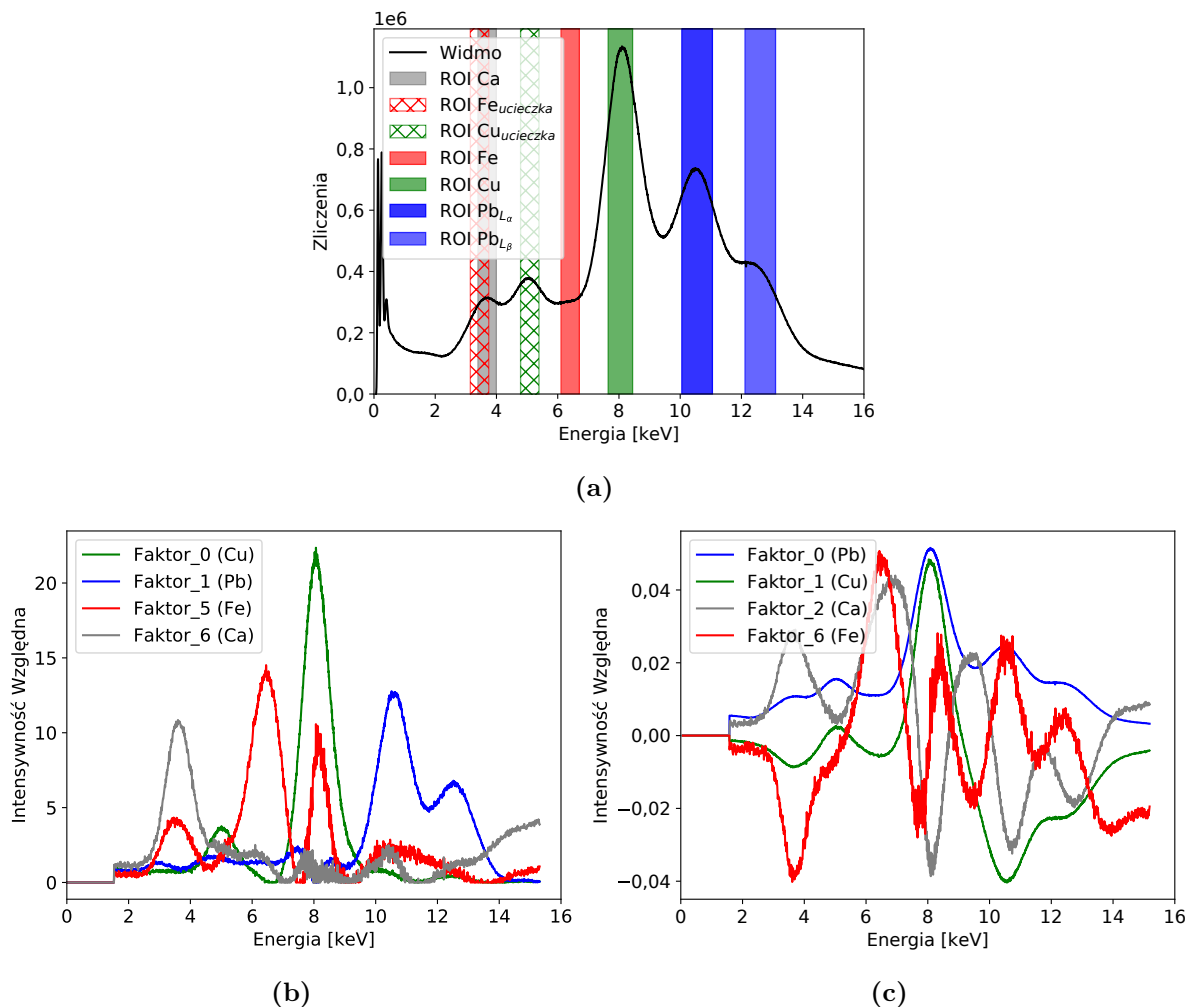
- Zidentyfikowane na bazie rozkładów przestrzennych wykrytych pierwiastków pigmenty malarskie to: pigmenty ziemne (umbra, ugiel lub ochra – żelazo), biel cynkowa (cynk), biel ołowiowa (ołów). Ze względu na brak informacji o obecności manganu precyzyjne ustalenie wykorzystania konkretnego typu pigmentu ziemnego jest niemożliwe.

5.1.2 „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”

Uzyskane w wyniku analizy danych pomiarowych obiektu „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko” rezultaty przedstawiają rysunki 5.5 oraz 5.6. Załączony wykres 5.5(a) prezentuje skorygowane, sumaryczne widmo zbiorcze z całego badanego obszaru wraz z naniesionymi wybranymi zakresami ROI. Podobnie jak w przypadku poprzedniego obiektu sygnał żelaza jest zupełnie niewidoczny w widmie skumulowanym. Jego sygnatura jednakże ponownie została wykryta przez obie metody faktoryzacji, stąd też obecność ROI tego pierwiastka na rozpatrywanym widmie pomiarowym. Poza oznaczonymi ROI podstawowych linii energetycznych na spektrum 5.5(a) umieszczono również dwa dodatkowe odpowiadające pikom ucieczki miedzi oraz żelaza. W przypadku pierwszego z nich zgodność z pikiem w okolicy 5 keV jest doskonała. To samo zachodzi również dla sygnału pik ucieczki żelaza, niemniej jednak z uwagi na bardzo bliskie sąsiedztwo obecnej w widmie linii K_{α} wapnia, jest on przez nią silnie ekranowany. Na pozostałych rysunkach 5.5(b) oraz 5.5(c) przedstawiono poszczególne faktory otrzymane odpowiednio dla technik NMF oraz PCA. Obie metody wykryły dokładnie ten sam zestaw pierwiastków tj. wapń, żelazo, miedź i ołów.

Zestawienie map intensywności dla każdego oznaczonego w widmie skumulowanym ROI oraz map współczynników odpowiadających poszczególnym składowym z metod faktoryzacji przedstawia rysunek 5.6. Podobnie jak w przypadku poprzednich obiektów, inspekcja wizualna załączonego porównania pozwala na dokonanie kilku spostrzeżeń:

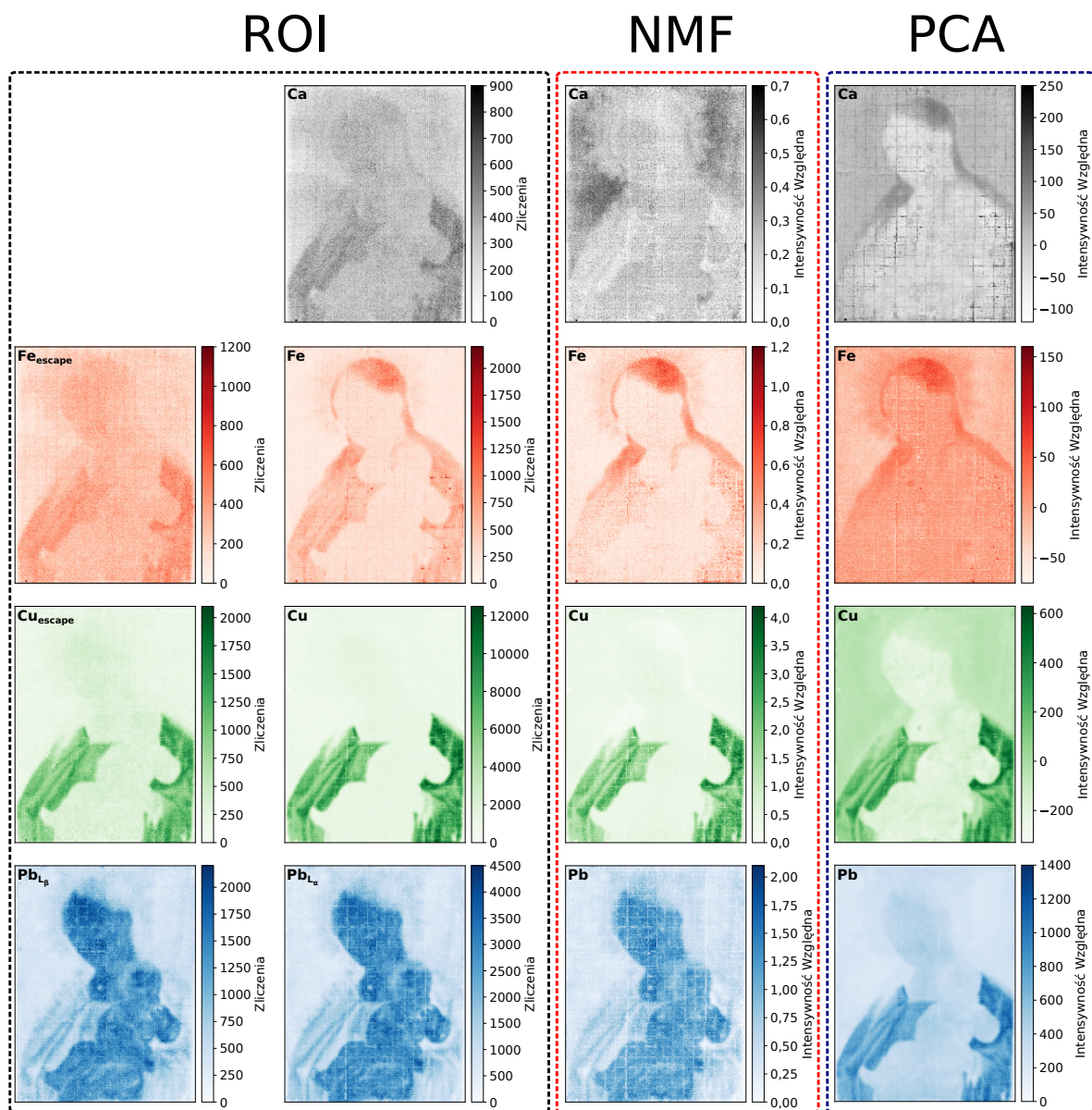
- W przypadku rozkładu miedzi, wszystkie trzy rozważane techniki dostarczają podobnych rezultatów. Jednakże, z uwagi na ujemną skalę generowaną przez faktoryzację PCA otrzymany w jej wyniku rozkład jest nieco mniej czywisty. Warty odnotowania z kolei jest oczekiwana zgodność mapy ROI sygnału pik ucieczki, co potwierdza prawidłowość dokonanego w widmie oznaczenia.
- Pomimo iż sygnał żelaza jest kompletnie niewidoczny w widmie skumulowanym, został on wykryty przez obie metody faktoryzacji. Zarówno NMF jak i PCA wskazuje, iż obecność tego pierwiastka jest związana przede wszystkim z obszarem włosów obu postaci oraz aureoli. Fakt ten potwierdza specjalnie utworzona w tym celu mapa ROI. Jednakże, oprócz wymienionych wyżej obszarów, sugeruje ona obecność żelaza również w obrębie niebieskiego płaszcza, który to pokrywa się w zupełności z mapą miedzi. Niniejsza



Rys. 5.5: Rezultaty analizy obiektu „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem siedmiu wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymanych metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymanych metodą PCA.

sytuacja po raz kolejny uwidacznia ograniczenie techniki ROI, jaką jest silna zależność oraz wrażliwość na niską energetyczną zdolność rozdzielczą systemu. Ponieważ w newralgicznym obszarze płaszczka zawartość miedzi znacząco przewyższa zawartość żelaza, a mając na uwadze, iż rozmycie rejestrowanego sygnału jest proporcjonalne do rozdzielczości energetycznej, stąd też tak duża obserwowana obecność nadmiarowego sygnału miedzi w zakresie ROI żelaza. Dokładnie ten sam efekt manifestuje się również w przypadku sygnału pików ucieczki tego pierwiastka. Separację, niemalże udaną (resztkowy sygnał miedzi obecny w obu faktorach żelaza), pozwoliły uzyskać metody faktoryzacji. Można przypuszczać, iż osiągnięty rezultat mógłby być istotnie bardziej ewidentny, gdyby nie fakt, że ilość sygnału miedzi rejestrowana w obrębie płaszczka była na tyle duża, że zupełnie uniemożliwiała znalezienie pików jakichkolwiek innych pierwiastków. W konsekwencji spowodowało to niedostatecznie dobrą korekcję efektu częstościowego w badanym fragmencie obiektu.

- Mapy ROI obrazujące rozkład przestrzenny wapnia oraz żelaza (pik ucieczki) są zasadniczo zupełnie nierozróżnialne. Fakt ten nie stanowi jednak żadnego zaskoczenia, gdyż odpowiadające im zakresy ROI praktycznie w całości się pokrywają. Bazując zatem na niniejszej technice, niemożliwe jest ustalenie faktycznej obecności jak i kształtu rozkładu przestrzennego tego pierwiastka. W rozstrzygnięciu powyższego dylematu z pomocą przychodzą algorytmy faktoryzacji. O ile metoda PCA nie separuje dostatecznie dobrze sygnału wapnia i żelaza, co jest zresztą obserwowalne zarówno na mapie jak i w kształcie samego faktora. O tyle metoda NMF separację tą realizuje niemalże bezbłędnie. W efekcie ujawnia i potwierdza tym samym rzeczywistą obecność oraz rozkład wapnia w badanym obiekcie.



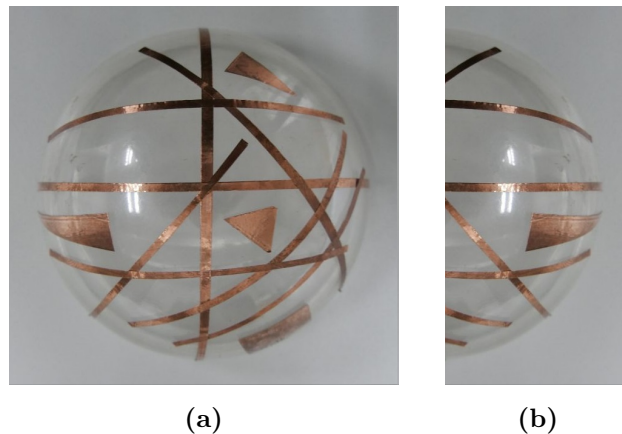
Rys. 5.6: Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego obiektu „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA.

- Podobnie jak w wypadku rozkładu miedzi, mapy ołowiu otrzymane metodami ROI oraz NMF są ze sobą zgodne i odwzorowują wiarygodnie rozkład tego pierwiastka. Z odtworzeniem niniejszego rozkładu nie poradził sobie jednak algorytm PCA. Uzyskana mapa obrazuje przede wszystkim sygnał stowarzyszony z miedzią, choć można zauważyć, iż obszar związany z występowaniem ołowiu jest drugi co do kolejności w skali intensywności i wybija się nieznacznie z pozostałego otoczenia.
- Zidentyfikowane na bazie rozkładów przestrzennych wykrytych pierwiastków pigmenty malarskie to: czerń kostna (wapń), pigmenty ziemne (umbra, ugiel lub ochra – żelazo), azuryt (miedź), biel ołowiowa (ołów). Niestety ze względu na brak informacji o obecności manganu precyzyjne ustalenie wykorzystania konkretnego typu pigmentu ziemnego jest niemożliwe.

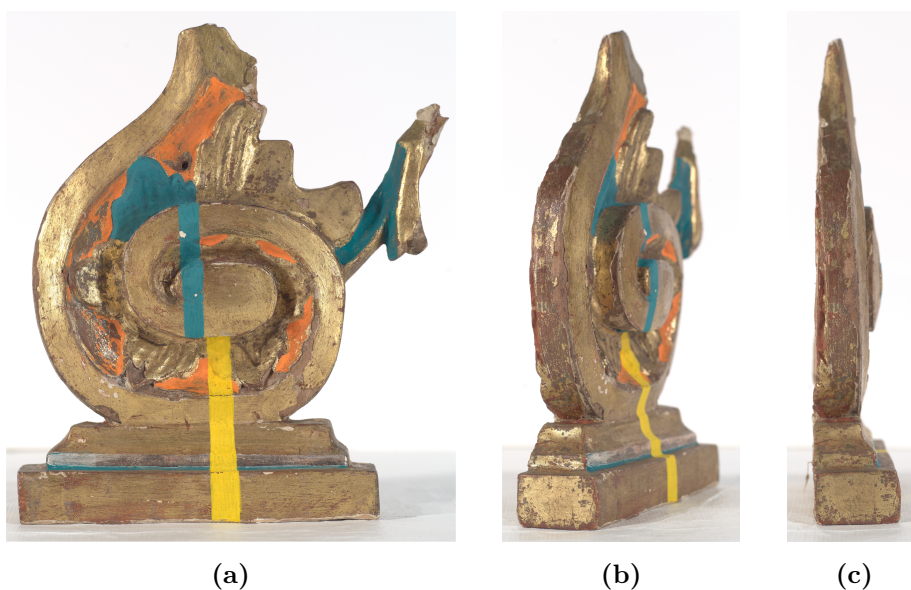
5.2 Obiekty trójwymiarowe

Jak zostało wspomniane na wcześniejszych etapach rozprawy, ogromną zaletę niniejszego systemu detekcyjnego w porównaniu do konwencjonalnych skanerów bazujących na mikrowiązce stanowi możliwość obrazowania obiektów o nieregularnych, przestrzennych kształtach. Fakt ten sprawia, iż omawiany system pomimo ograniczonej rozdzielczości energetycznej staje się konkurencyjny w tym konkretnym aspekcie zastosowań. Dlatego też celem zademonstrowania potencjału oraz oceny przydatności opracowanej aparatury detekcyjnej przeprowadzono odpowiednie pomiary weryfikacyjne. Do badania wykorzystano dwa różne obiekty, których fotografię przedstawiają rysunki 5.7 oraz 5.8. W celu zaprezentowania ich przestrzennych kształtów oprócz strony przedniej tj. awersu załączono również zdjęcia ich profilu. Kluczowe parametry i ustawienia pomiarowe systemu podczas przeprowadzanych badań zebrano w tabeli 5.2.

Pierwszy badany obiekt to przygotowany specjalnie na potrzeby pomiaru fantom, o roboczej nazwie „Globus”. Obiekt ten stanowi półkula wykonana ze szkła akrylowego (pot. pleksiglas) o średnicy 5 cm i grubości około 2 mm, na którą od zewnętrznej strony naklejono paski oraz inne wzory z folii miedzianej. Tak przygotowany fantom bardzo dobrze symuluje obiekty muzealne o rozpatrywanych, nieregularnych kształtach. Z kolei obiekt drugi to drewniany, pozłacany fragment ornamentu rokokowego ołtarza z kościoła pw. św. Marii Magdaleny w Dukli o przybliżonych wymiarach 20 cm × 18 cm i głębi około 3 cm. Na potrzeby eksperymentu badany eksponat poddano dodatkowej modyfikacji, która to miała na celu zwiększenie stopnia złożoności jego składu pierwiastkowego. W praktyce zabieg ten zrealizowano poprzez naniesienie na jego powierzchnię pięciu wybranych, referencyjnych pigmentów. Wstawki koloru pomarańczowego zostały namalowane z wykorzystaniem mini ołowiowej, fragmenty zielone przy pomocy zieleni chromowej (zielony pasek pokryto dodatkowo warstwą malachitu) a pionowy żółty pasek położony w dolnej, centralnej części, żółcienią kadmową. Niewielki, poziomy obszar umiejscowiony u podstawy obiektu został pokryty dodatkowo warstwą srebra. Wszystkie kluczowe parametry i ustawienia pomiarowe systemu podczas obu przeprowadzanych badań zebrano w tabeli 5.2.



Rys. 5.7: Zdjęcie w świetle widzialnym fantomu przestrzennego pt. „Globus”:
(a) awers, (b) profil.



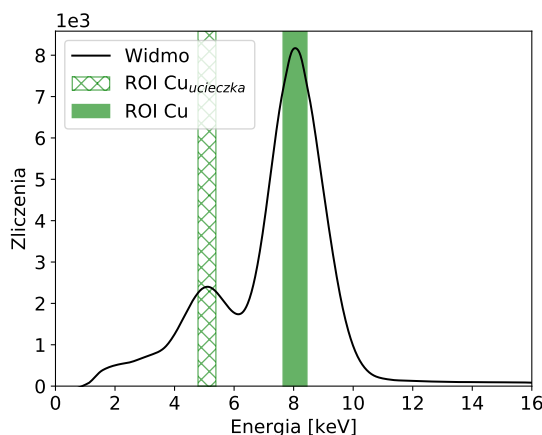
Rys. 5.8: Zdjęcie w świetle widzialnym obiektu przestrzennego pt. „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”: (a) awers, (b) pół-profil, (c) profil.

Tab. 5.2: Ustawienia pomiarowe zastosowane podczas badania obiektów:
„Globus” oraz „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”.

Parametr	„Globus”	„Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”
Obszar pomiarowy [cm ²]	5 × 5	22 × 18
Liczba kadrów pomiarowych [-]	1	4
Czas pomiaru pojedynczego kadru [min]	30 (1mm), 10 (2mm)	40
Rozmiar apertury kamery otworkowej [mm]	1, 2	2
Dystans detektor – obiekt [mm]	65	65
Prąd i napięcie lamp RTG [kV, mA]	30, 1	50, 1

5.2.1 „Globus”

Rezultaty uzyskane w wyniku analizy danych pomiarowych obiektu „Globus” prezentują rysunki 5.9 oraz 5.10. Pomiar fantomu przeprowadzono przy dwóch różnych rozmiarach apertury kamery otworkowej wynoszących odpowiednio $d = 1$ mm oraz $d = 2$ mm. Ponieważ kształt widma jest niezależny od rozmiaru zastosowanej apertury (zmienia się jedynie finalna liczba zliczeń) dlatego też, na rysunku 5.9 zamieszczono skorygowane, sumaryczne widmo zbiorcze z całego badanego obszaru otrzymane dla jednej wybranej średnicy otworu kamery. Oprócz samego widma rozważany rysunek zawiera również naniesione dwa zakresy ROI odpowiadające linii K_{α} miedzi oraz sygnałowi jej pikowi ucieczki. Ze względu na fakt, iż celem badania niniejszego fantomu jest przede wszystkim weryfikacja oraz ocena zdolności systemu DETART do obrazowania obiektów 3D, a skład pierwiastkowy samego obiektu trywialny, stąd do generacji map rozkładu wykorzystano jedynie metodę ROI.

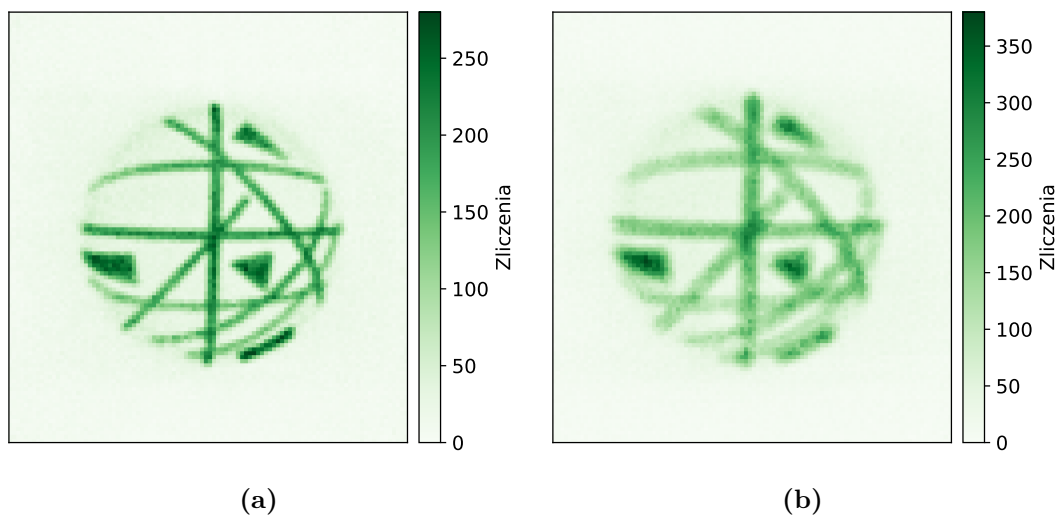


Rys. 5.9: Widmo skumulowane obiektu „Globus” z oznaczeniem ROI dla miedzi otrzymane z wykorzystaniem kamery otworkowej o aperturze $d = 1$ mm.

Zestawienie map rozkładu miedzi w obiekcie „Globus”, wyznaczonych w oparciu o zdefiniowane zakresy ROI pików podstawowych, dla obu zastosowanych rozmiarów apertury kamery otworkowej przedstawia rysunek 5.10. Uważna inspekcja wizualna załączonego porównania pozwala na dokonanie następujących spostrzeżeń:

- Obserwowana rozdzielczość przestrzenna systemu określona dla danej apertury kamery otworkowej jest stała i niezależna od głębokości, na jakiej umiejscowiony jest dany fragment folii miedzianej w badanym obiekcie. Fakt ten doskonale obrazuje analiza wizualna poziomego paska przechodzącego przez środek fantomu wzdłuż całej jego szerokości. Pomimo iż, różnica odległości danej jego części względem kamery zmienia się w przedziale od 0 cm (położenie centralne) do 5 cm (położenia skrajne), obserwowana rozdzielczość przestrzenna w każdym fragmencie rozpatrywanego paska jest identyczna. Jednoznacznie potwierdza to ogromną zaletę opracowanego systemu DETART w postaci dużej głębi ostrości oraz jego zdolności do obrazowania obiektów 3D.
- Rozdzielczość przestrzenna systemu zgodnie z teorią opisaną w sekcji 2.4.2 spada wraz ze wzrostem średnicy kamery otworkowej.

- Czas potrzebny do uzyskania tej samej statystyki zliczeń przez obie zastosowane apertury (szacowany na podstawie maksymalnej rejestrowanej intensywności) jest około czterokrotnie dłuższy w przypadku kamery o średnicy otworu $d = 1$ mm. Obserwacja ta jest zgodna z posiadaniem oczekiwaniem popartym stosunkiem pól powierzchni obu apertur.

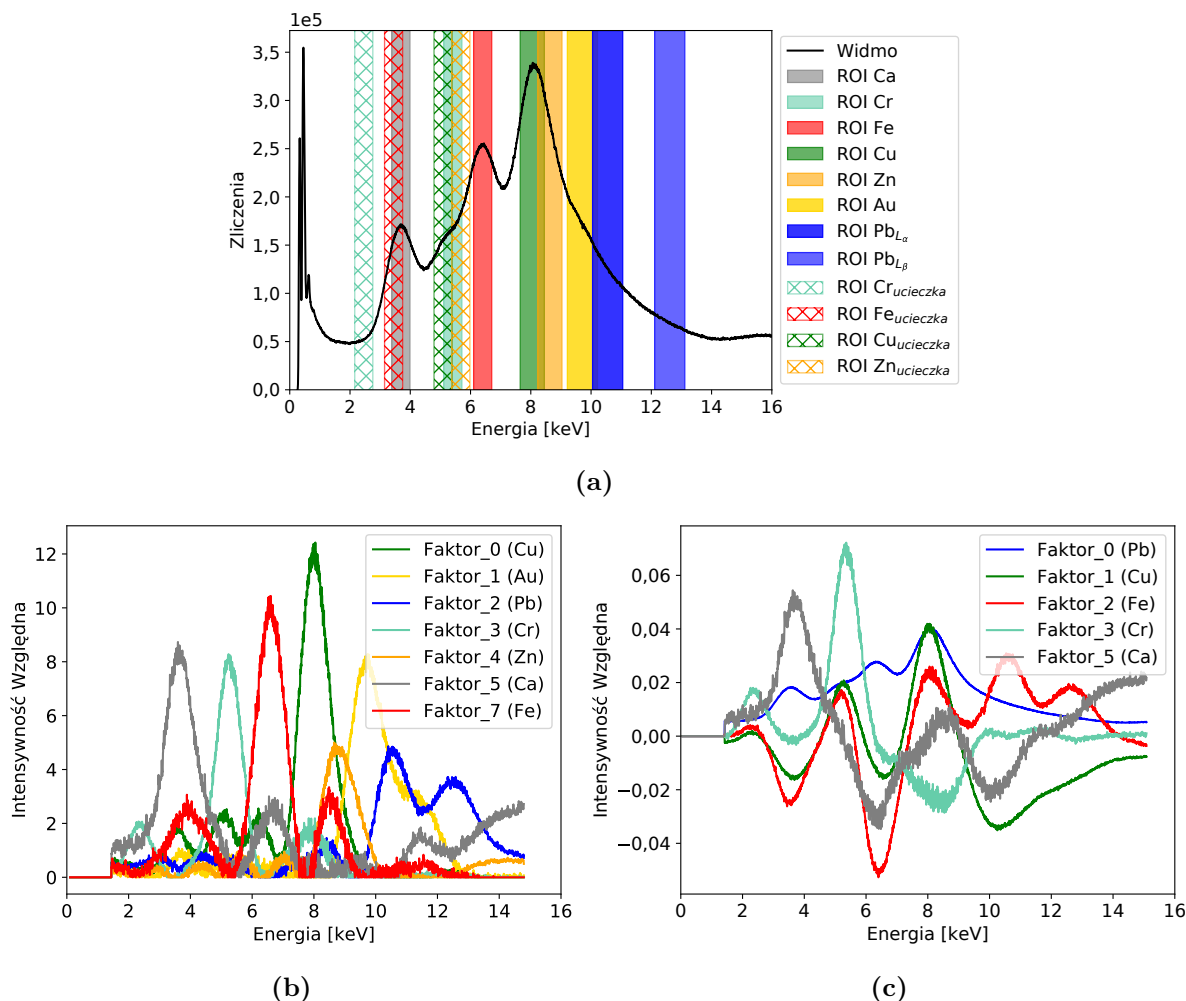


Rys. 5.10: Porównanie map rozkładów przestrzennych ROI miedzi dla obiektu „Globus” otrzymanych z wykorzystaniem kamery otwarkowej o aperturze: (a) $d = 1$ mm, (b) $d = 2$ mm.

5.2.2 „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”

Rezultaty uzyskane w wyniku analizy danych pomiarowych obiektu „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego” przedstawiają odpowiednio rysunki 5.11 oraz 5.12. Załączony wykres 5.11(a) prezentuje skorygowane, sumaryczne widmo zbiorcze z całego badanego obszaru wraz z naniesionymi zakresami ROI. Ze względu na istotnie wysoki stopień jego komplikacji, spowodowany dużą liczbą obecnych w obiekcie pierwiastków oraz rozmyciem ich sygnału wynikającym z rozdzielczości energetycznej, bezproblemowe przypisanie właściwych zakresów ROI możliwe było tylko dla linii K_{α} : miedzi, żelaza oraz wapnia. Wszystkie pozostałe umieszczono dopiero podczas drugiej iteracji, tj. po wcześniejszej obserwacji rezultatów dostarczonych przez obie metody faktoryzacji. Co prawda szeroki i długi ogon widma sugeruje potencjalne występowanie pierwiastków o wyższych energiach fluorescencji, aczkolwiek ich identyfikacja i wprowadzenie konkretnych zakresów ROI bazując jedynie na kształcie niniejszego spektrum jest absolutnie niemożliwie, a każdą taką próbę należy uznać zasadniczo jako poszukiwania „w ciemno”. Na pozostałych dwóch rysunkach 5.11(b) oraz 5.11(c) przedstawiono poszczególne faktory otrzymane odpowiednio dla technik NMF oraz PCA. Metoda nieujemnej faktoryzacji dostarczyła w wyniku siedem dość łatwo interpretowalnych składowych powiązanych kolejno z sygnałem: wapnia, chromu, żelaza, miedzi, cynku, złota oraz ołowiu. Z kolei, w przypadku analizy metodą głównych składowych otrzymano jedynie pięć faktorów, w dodatku trudno interpretowalnych. Nie dość, że każdy z nich stanowi pewną kombinację liniową sygnałów przynależnych do kilku różnych pierwiastków, to dodatkowo poszczególne składowe danej kombinacji przybierają zarówno dodatni jak i ujemny zwrot intensywności. W rezultacie,

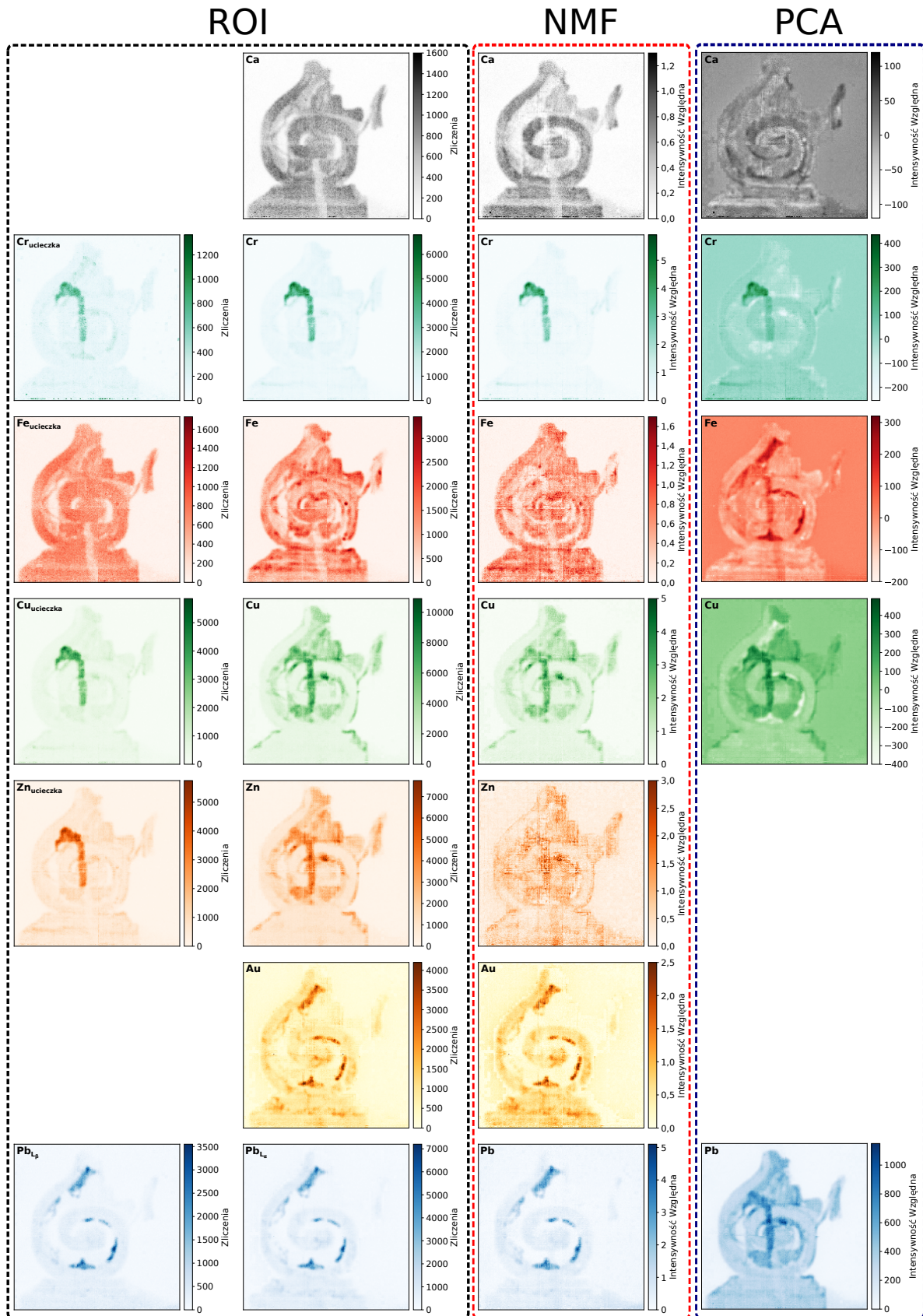
skutkuje to tym, iż żadna z odpowiadających im map nie przedstawia „czystego” sygnału danego pierwiastka.



Rys. 5.11: Rezultaty analizy badanego obiektu „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem 12 wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymanych metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymanych metodą PCA.

Zestawienie map intensywności dla każdego oznaczonego w widmie skumulowanym 5.11(a) ROI oraz map współczynników odpowiadających poszczególnym faktorom z metod faktoryzacji przedstawia rysunek 5.12. Podobnie jak w przypadku poprzednich obiektów, uważna inspekcja wizualna załączonego porównania pozwala na dokonanie kilku spostrzeżeń:

- Rozkłady przestrzenne pierwiastków otrzymane w wyniku analizy metodą PCA są nieporównywalnie gorsze w stosunku do tych uzyskanych zarówno z metody ROI jak i NMF. Każdy z rozkładów w mniejszym lub większym stopniu stanowi pewną kombinację sygnałów przynależnych do kilku różnych pierwiastków. Efekt ten najbardziej widoczny jest na mapach oznaczonych jako rozkład żelaza, miedzi oraz ołowiu. W przypadku mapy żelaza oprócz sygnału podstawowego tożsamego z obszarami o ujemnej intensywności obserwowany jest również sygnał ołowiu o intensywności dodatniej. Mapa miedzi z kolei zawiera dodatkowo dodatni sygnał chromu oraz ujemny ołowiu. A na mapie oznaczonej jako rozkład ołowiu, dostrzec można zasadniczo udział wszystkich pierwiastków.



Rys. 5.12: Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego obiektu „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA.

- Wykryte w danych, głównie przez metodę NMF, sygnały chromu, cynku, złota oraz ołowiu bardzo dobrze zgadzają się ze specjalnie utworzonymi dla nich mapami ROI, co potwierdza ich faktyczną obecność w badanym obiekcie. Wśród wymienionych pierwiastków uzupełniającego komentarza wymagają rozkłady cynku oraz złota. W przypadku pierwszego metoda NMF w odróżnieniu od techniki ROI wskazuje na brak obecności cynku w obszarze pokrycia zielonym pigmentem chromowym. Otrzymany rezultat w pełni zgadza się z posiadanymi oczekiwaniami. Ponieważ w procesie przygotowawczym na wspomniany obszar nałożono również warstwę malachitu zasobnego w miedź, stąd ze względu na ograniczoną rozdzielczość energetyczną systemu, jego występowanie także i na mapie ROI cynku. Rzeczywisty rozkład tego pierwiastka prezentuje wynik aplikacji metody NMF. W przypadku rozkładu złota, co zadowalające, obie techniki są zgodne, a uzyskane mapy praktycznie identyczne. Niestety, zawierają one nadmiarowy sygnał ołowiu. O ile, ze względu na stosunkowo bliskie położenie linii L_{α} obu pierwiastków (różnica wynosząca około 0,84 keV) efekt ten jest spodziewany dla metody ROI, o tyle w przypadku metody NMF wydawałoby się, iż powinna ona poradzić sobie z separacją sygnału obu rozpatrywanych pierwiastków. Obserwowana niemoc może jednakże wynikać z faktu względnie dużej liczby pierwiastków zawartych w danych pomiarowych.
- Mapy ROI pików ucieczki utożsamianych odpowiednio z sygnałem miedzi oraz cynku pokrywają się z mapą ROI chromu. Nie stanowi to żadnego zaskoczenia, gdyż energie rozważanych trzech sygnałów położone są dość niedalekiej od siebie odległości. Ponieważ w zakresie tym sygnał chromu posiada znacząco wyższą intensywność od pozostałych, stąd jego dominacja na mapach obu pików ucieczki. W przeciwnym przypadku, przy odpowiednio niższej intensywności, wszystkie trzy mapy mogłyby wskazywać dokładnie taki sam rozkład.
- Rozkłady przestrzenne żelaza oraz wapnia otrzymane odpowiednio metodą ROI oraz NMF są ze sobą wzajemnie zgodne, przy czym podkreślić należy, iż w przypadku wapnia lepszą selektywnością (kontrastem) charakteryzuje się mapa uzyskana metodą NMF. Podobnie jak dla chromu, znacząco wyższa intensywność sygnału wapnia w stosunku do sygnału pik ucieczki żelaza powoduje, iż mapa ROI ostatniego z nich nie różni się od mapy ROI dla wapnia. Warty odnotowania faktem jest również obserwowana na rozkładach obu rozważanych pierwiastków obniżona intensywność obszaru pokrywającego się z usytuowaniem domalowanego żółtego paska.
- Sygnał pierwiastka powiązanego z żółtym pionowym paskiem nie został wykryty w sposób bezpośredni przez żadną z zastosowanych technik analizy. Cenną wskazówkę, niemniej jednak uwidoczniły mapy rozkładów wapnia oraz żelaza, mianowicie, iż pierwiastek tworzący ten pigment musi posiadać wysoką zdolność absorpcyjną. Bazując na powyższej informacji oraz biorąc pod uwagę pozostałe uzyskane rezultaty, możliwe jest przeprowadzenie próby identyfikacji pigmentowej rozważanego obszaru przy pomocy metody inżynierii wstecznej. Ponieważ wspomniany żółty pasek nie jest reprezentowany przez takie pierwiastki jak: ołów, cynk, żelazo, chrom czy wapń wyklucza to następujące pigmenty: żółty neapolitański, żółty ołowiowo-cynkowy, żółty cynkowy, żółty chromowy,

żółty cytrynowy, żółty ziemny i żółty indyjski. Przeprowadzona powyżej redukcja pozostawia w efekcie cztery potencjalne kandydaty tj.: żółty królewski (aurypigment), żółty kobaltowy, żółty bizmutowo-wanadowy oraz żółty kadmowy. W przypadku zastosowania aurypigmentu bogato zasobnego w arsen, jego sygnał z pewnością byłby obserwowany na mapie ołowiu (energia linii $As_{K\alpha} \approx Pb_{L\alpha}$). Podobna sytuacja zachodzi dla pigmentów kobaltowego oraz bizmutowo-wanadowego, dla których pierwiastki bazowe posiadają linie energetyczne położone w bliskim sąsiedztwie odpowiednio linii żelaza, ołowiu oraz chromu. W przypadku zastosowania pigmentu kobaltowego jego sygnał widoczny byłby na mapie rozkładu żelaza, z kolei pigmentu bizmutowo-wanadowego na mapie ołowiu oraz chromu. Ponieważ żadna z przedstawionych sytuacji nie ma miejsca na uzyskanych rezultatach, stąd wniosek o odrzuceniu tych trzech rozpatrywanych propozycji i powiązaniu żółtego paska z jedynym pozostałym kandydatem tj. pigmentem żółci kadmowej. Tak otrzymany wynik jest w pełni zgodny z posiadaną wiedzą. Przykład ten pokazuje, iż nawet pomimo braku wykrycia przez opracowany system detekcyjny bazowego pierwiastka tworzącego dany pigment, jego identyfikacja jest nadal możliwa.

- Podobnie jak omawiany w poprzednim punkcie pigment żółci kadmowej, sygnał srebra również nie został wykryty. Ponieważ oba te pierwiastki, ze względu na materiał anody lamp RTG (molibden), identyfikowane są w widmie pomiarowym jedynie po liniach L, a wydajność ich emisji jest stosunkowo niska (około 7-krotnie mniejsza w porównaniu do linii L ołowiu), stąd przy tak bogatym spektrum ich udział jest praktycznie marginalny. Pomimo tego faktu oba pierwiastki pozostawiły po sobie ślad w postaci absorpcji w szczególności fotonów wapnia w obszarze swojego występowania.
- Zidentyfikowane na bazie rozkładów przestrzennych wykrytych pierwiastków pigmenty malarskie to: złoto, mosiądz (miedź, cynk), bolus (wapń, żelazo), zieleń chromowa (chrom), malachit (miedź), minia ołowiowa (ołów) oraz pośrednio żółcień kadmowa (kadm).
- Otrzymane rezultaty, podobnie jak w przypadku poprzedniego obiektu, potwierdzają dużą głębię ostrości opracowanego systemu oraz jego zdolność do obrazowania obiektów 3D bez utraty rozdzielczości przestrzennej. Jak można zauważyć, domalowany fragment zielonym pigmentem chromowym przechodzący przez różne poziomy głębokości obiektu nie wykazuje absolutnie żadnych lokalnych zmian w rozdzielczości przestrzennej. To samo dotyczy obszaru pokrycia żółtym pigmentem kadmowym obserwowanego na mapie rozkładu wapnia.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Przedmiotem niniejszej rozprawy jest rozwój systemu detekcyjnego do obrazowania przestrzennego rozkładu pierwiastków metodą fluorescencji rentgenowskiej. Wykonane prace badawcze dzielą się zasadniczo na dwie części: pierwszą, związaną z usprawnieniami sprzętowymi oraz drugą, dotyczącą opracowania dedykowanej metodyki analizy danych pomiarowych i oceny możliwości spektrometru.

W porównaniu do wersji pilotażowej [24], stanowiącej punkt odniesienia, dokonano szeregu modyfikacji sprzętowych, w efekcie których znacząco podniesiono zdolności operacyjne spektrometru. W ramach prac zaprojektowano nowy, dedykowany układ scalony do odczytu sygnałów z detektora, zoptymalizowany pod kątem szumowym, co pozwoliło na istotną poprawę energetycznej zdolności rozdzielczej z poziomu 20% do około 17% FWHM dla linii manganu wynoszącej 5,9 keV. Dodatkowo podwojenie liczby kanałów odczytowych w pojedynczym układzie scalonym w połączeniu z nowo zaprojektowaną płytką bazową pozwoliło na uproszczenie systemu akwizycji danych. Aktualizacji poddano również system projekcji obrazu, w którym to pojedynczą lampę rentgenowską zastąpiono układem dwóch o symetrycznym rozstawie. Zabieg ten zapewnił uzyskanie w pełni jednorodnego oświetlenia badanego obszaru pomiarowego oraz poprzez wzrost intensywności wzbudzanego promieniowania charakterystycznego doprowadził do wydatnego skrócenia czasu pomiaru. Podczas prowadzonych badań podjęto także decyzję o opracowaniu i montażu detektora GEM wyposażonego w specjalnie zmodyfikowany zestaw folii tj. o zminimalizowanej zawartości miedzi. Otrzymany w wyniku przeprowadzonego procesu tzw. detektor chromowy, zgodnie z uzyskanymi rezultatami, pozwolił na niemalże 10-krotną redukcję nadmiarowego tła promieniowania fluorescencyjnego miedzi w widmie pomiarowym, podnosząc tym samym znacząco czułość aparatury detekcyjnej. Ponieważ detektor GEM jako detektor gazowy wrażliwy jest na wszelkie zmiany czynników środowiskowych takich jak: temperatura, ciśnienie czy wilgotność, dlatego też spektrometr wyposażono w zautomatyzowany system do ich monitorowania. Ciągły monitoring powyższych parametrów, a następnie aplikacja odpowiednich współczynników korekcyjnych wyznaczonych na ich podstawie, eliminuje wpływ ich rozrzutu, zapewniając pełną porównywalność danych pomiarowych otrzymywanych w różnych chwilach czasowych.

W ramach realizacji postawionego zadania opracowano absolutnie nową koncepcję systemu przesuwnego opartego na robocie przemysłowym. W tym celu zaimplementowano do pamięci kontrolera robota, napisaną w języku sprzętowym AS, odpowiednią procedurę określającą precyzyjnie sposób jego poruszania się oraz utworzono dedykowany program graficzny do jego funkcjonalnej obsługi z poziomu komputera, umożliwiając tym samym automatyzację pomiarów. Opracowany system detekcyjny wyposażono również w wielopoziomowy system

bezpieczeństwa. Pierwszą z wdrożonych barier ochronnych zapewniło zastosowanie samego robota jako systemu przesuwnego. Powiązany ściśle z jego pracą wbudowany system Cubic-S monitoruje stale jego położenie w przestrzeni roboczej i w przypadku próby przekroczenia dozwolonego obszaru ruchu bezwzględnie go zatrzymuje, uniemożliwiając dalszy ruch. Dwa pozostałe zastosowane poziomy zabezpieczeń stanowią odpowiednio kurtyny optoelektroniczne oraz ultradźwiękowy czujnik odległości. Tak dobrany i zbudowany system bezpieczeństwa bezsprzecznie zapewnia pełną i kompleksową ochronę badanych obiektów.

W efekcie szeregu wieloaspektowych testów weryfikacyjnych potwierdzono prawidłowość podstawowych funkcjonalności niniejszego systemu. Następnie, dzięki zrozumieniu i uważnej obserwacji efektów detektorowych wypracowano odpowiednią procedurę pomiarową redukującą część ich wpływu oraz, co stanowi meritum drugiej części rozprawy, utworzono oraz zweryfikowano dedykowane, autorskie oprogramowanie do analizy danych pomiarowych. Kod opracowanego w języku Python skryptu składa się z dwóch części. W części pierwszej realizowana jest tzw. analiza wstępna, w ramach której zachodzi proces łączenia ze sobą danych pomiarowych poszczególnych kadrów oraz ich korekcja ze względu na wciąż obecny efekt winietowania oraz efekt częstościowy. Tak przygotowane i dostosowane dane trafiają do części drugiej (zasadniczej), w której tworzone są finalne mapy rozkładów przestrzennych wykrytych pierwiastków. Do generacji oraz analizy uzyskiwanych rozkładów, oprócz standardowo wykorzystywanej techniki ROI zaimplementowano dodatkowo dwa najbardziej powszechne algorytmy faktoryzacji macierzy: NMF oraz PCA. Finalnie, tak wypracowaną metodykę analizy danych pomiarowych, jak i sam system, poddano skrupulatnej weryfikacji, w której to wykorzystano trzy, reprezentujące różne epoki historyczne, obrazy oraz dwa obiekty przestrzenne. Otrzymane rezultaty okazały się w pełni satysfakcjonujące, potwierdzając tym samym spełnienie postawionych przed spektrometrem założeń projektowych. Na szczególną uwagę zasługują obie zastosowane techniki faktoryzacji: NMF oraz PCA, które w sposób znaczący podniosły możliwości rozwijanego systemu detekcyjnego pomimo jego ograniczonej energetycznej zdolności rozdzielczej. Ich implementacja pozwoliła między innymi: wykryć pierwiastki zupełnie niewidoczne w widmach skumulowanych, rozróżnić sygnały pierwiastków o bardzo zbliżonych energiach charakterystycznych, czy też uzyskać informację o ich faktycznych rozkładach. Dane te byłyby zupełnie niemożliwe do uzyskania w oparciu o standardowo wykorzystywaną metodę ROI. Z drugiej zaś strony bazowanie jedynie na rezultatach faktoryzacji może w szczególnych przypadkach doprowadzić do błędnych interpretacji, dlatego też konieczne jest ich potwierdzanie mapami ROI. Zaprezentowane w rozprawie porównania rezultatów analiz metodami NMF oraz PCA wskazują wyraźnie, iż niezależnie od obiektu faktoryzacja NMF, poza istotnie prostszą interpretacją, cechuje się również wyższą solidnością i niezawodnością. Efekt ten jest szczególnie zauważalny w przypadku ostatniego z obiektów, który to w stosunku do pozostałych posiada znacząco bogatszą paletę wykorzystanych pigmentów. Niemniej jednak metoda PCA, w niektórych szczególnych przypadkach, może być bardzo pomocna przy rozstrzyganiu pojawiających niejasności w wynikach uzyskanych z analiz ROI i NMF.

W rozprawie zademonstrowano również dodatkową zaletę spektrometru, jaką stanowi jego zdolność do obrazowania pierwiastkowego obiektów o nieregularnych, przestrzennych kształtach. Uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują, iż prezentowane urządzenie może z powodzeniem służyć do badań tego typu obiektów. W tym miejscu należy jednak zwrócić uwagę, iż spore wyzwanie podczas analizy takich obiektów może stanowić sam proces łączenia kadrów pomiarowych. Wynika to z faktu, iż obszar wspólny, w którym dochodzi do łączenia, w ramach każdego kadru obserwowany jest przez detektor pod zupełnie innym kątem, co w praktyce oznacza, iż również rzut na płaszczyznę tego obszaru w każdym z kadrów ma odmienny kształt. W ekstremalnym przypadku może to skutkować nawet tym, że w miejscu łączenia pojawi się ostra krawędź odcięcia, gdyż w jednym z kadrów rozpatrywany obszar wspólny będzie posiadał dużą intensywność, a w drugim praktycznie zerową. W konsekwencji, w zależności od specyfiki badanego obiektu, może on wymuszać analizę i rozpatrywanie każdego z kadrów pomiarowych z osobna, co zasadniczo nie stanowi jednak żadnego problemu dla samego systemu detekcyjnego.

Pomimo znacznej ilości wprowadzonych do rozwijanego systemu usprawnień oraz modyfikacji nie wyczerpują one w pełni wszystkich dostępnych możliwości. Opracowana chromowa wersja detektora GEM nadal zawiera pewien odsetek miedzi, która szczególnie manifestuje swą obecność na otrzymywanych mapach pierwiastkowych jako artefakt w postaci siatki pasków o obniżonej intensywności. Dodatkowo, w przypadku obiektów, które nie posiadają tego pierwiastka, nadmiarowy sygnał pochodzący z wewnętrznych struktur utrudnia proces analizy oraz interpretację wyników. Zastosowanie detektora GEM, którego folie zamiast miedzi pokryte zostałyby w całości aluminium (tzw. detektor aluminiowy), w zupełności rozwiązałoby powyższy problem. Aplikacja takiego sensora przyniosłaby również korzyść w postaci wzrostu intensywności rejestrowanych fotonów ze względu na niższą zdolność absorpcyjną aluminium. Szczególnie istotny przyrost sygnału odnotowany zostałby dla pierwiastków takich jak rtęć czy ołów, których obecnie znaczna część fotonów tracona jest na wzbudzenie atomów miedzi. Jak wskazują wstępne wyniki badań, prowadzonych przez pracowników Katedry Oddziaływań i Detekcji Cząstek, detektor o takiej budowie z powodzeniem może zastąpić wykorzystywany obecnie detektor chromowy. Niestety, ze względu na fakt, iż technologię produkcji tego typu folii GEM opracowano stosunkowo niedawno, stąd detektor tego typu nie został jeszcze zastosowany w rozwijanym spektrometrze.

Wykorzystanie mieszanki gazowej, bazującej na argonie, wynika głównie przyczyn czysto ekonomicznych. W celu redukcji czasu pomiaru, w każdej chwili może ona zostać, bez konieczności jakichkolwiek modyfikacji systemu, wymieniona na inną, na przykład opartą na kryptonie lub ksenonie. Skrócenie czasu pomiaru możliwe jest również poprzez zastosowanie apertury 4-otworkowej. Bardzo interesujące przyszłościowo, w rozważanym kontekście, rozwiązanie stanowi również tzw. apertura kodowana. Optymalizacja systemu pod kątem poprawy jego rozdzielczości przestrzennej do poziomu około $400\ \mu\text{m}$ jest w pełni realna. Wymaga to jednak zastosowania odpowiednio mniejszej średnicy kamery otworkowej oraz, co bardziej istotne, przeprojektowania i rozbudowy modułu systemu odczytowego celem obsługi ośmiu zamiast czterech układów ARTROC.

Jeden z obszarów potencjalnego kierunku rozwoju niniejszego systemu detekcyjnego stanowi również oprogramowanie do analizy danych pomiarowych. Zaimplementowane metody faktoryzacji: PCA oraz NMF, pomimo znaczącego podniesienia możliwości systemu, stanowią jednak jedynie pewną część dostępnych technik redukcji wielowymiarowości danych. W przyszłości można zatem wyobrazić sobie ekstrakcję map pierwiastkowych dodatkowo w oparciu o inne użyteczne algorytmy, które rozszerzą zasób posiadanych narzędzi analizy. Szczególnie interesujące i perspektywiczne w tym względzie wydają się być techniki uczenia maszynowego. Ogromne możliwości oraz obserwowany nieustający wzrost ich zastosowań sprawia, iż przy odpowiednim dostosowaniu mogą one przyczynić się do jeszcze wydatniejszego podniesienia zdolności niniejszego spektrometru.

Prezentowany system detekcyjny osiągnął status operacyjny i jest obecnie wykorzystywany przez Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych LANBOZ Muzeum Narodowego w Krakowie. Dlatego, mając na względzie wszystkie przeprowadzone czynności optymalizacyjne spektrometru, zademonstrowane przykładowe rezultaty pomiarowe oraz wyszczególnione dalsze potencjalne kierunki rozwoju zasadne jest stwierdzenie o pełnym zrealizowaniu celu postawionego w niniejszej rozprawie.

Spis rysunków

1.1	Zależność energii fotonów emitowanych wskutek przejść elektronów z poziomu L na K (linia widmowa K_α) oraz z poziomu M na L (linia L_α) w funkcji liczby atomowej Z.	18
1.2	Zależność masowego współczynnika absorpcji fotoelektrycznej dla atomów ołowiu w funkcji energii padających fotonów [29].	19
1.3	Wydażność emisji fotonu charakterystycznego oraz elektronu Augera dla powłok K oraz L. Rysunek zaadaptowany z pracy [30].	20
1.4	Obrazowanie metodą rentgenowskiej skaningowej mikroskopii fluorescencyjnej – koncepcja pomiarowa. Rysunek zaadaptowany z pracy [51].	21
1.5	Rozmiar plamki w zależności od płaszczyzny ogniskowania w optyce na bazie polikapilary. Wartości na podstawie [47].	22
1.6	Obrazowanie pełnoobszarowe – koncepcja pomiarowa. Rysunek zaadaptowany z pracy [51].	24
2.1	Schemat blokowy budowy systemu DETART. Rysunek zaadaptowany z pracy [70].	27
2.2	System DETART – widok realizacji praktycznej.	28
2.3	Przekrój poprzeczny detektora GEM (skala niezachowana) [24].	29
2.4	Struktura pojedynczej folii GEM [73].	29
2.5	Schemat blokowy układu ARTROC. Rysunek zaadaptowany z pracy [74]. . . .	30
2.6	Specjalizowany układ scalony ARTROC.	31
2.7	Typowy rozkład wzmocnień (a) oraz napięć niezrównoważenia (b) kanałów odczytowych dla poszczególnych modów wzmocnienia wolnego toru energetycznego ($1 \mu s$).	32
2.8	Typowy rozkład wzmocnień (a) oraz napięć niezrównoważenia (b) kanałów odczytowych dla poszczególnych modów wzmocnienia szybkiego toru energetycznego ($0,3 \mu s$).	32
2.9	Typowy rozkład wzmocnień (a) oraz napięć niezrównoważenia (b) kanałów odczytowych dla poszczególnych modów wzmocnienia toru czasowego ($0,3 \mu s$).	33

2.10	Wartość średnia ekwiwalentnego ładunku szumowego w funkcji modu wzmocnienia toru energetycznego dla dwóch stałych czasowych układu kształtowania.	34
2.11	Detektor wraz z systemem odczytowym (z lewej) oraz moduł odczytowy DAQ (z prawej).	35
2.12	Uproszczony schemat obsługi, przetwarzania oraz przepływu danych pomiarowych. Rysunek zaadaptowany z pracy [82].	36
2.13	UDP Distributor – graficzny interfejs użytkownika [82].	37
2.14	Generacja przypadków fałszywych („duchów”) podczas rekonstrukcji równoczesnej detekcji dwóch fotonów [83].	38
2.15	Widmo lampy molibdenowej [24].	39
2.16	Interfejs graficzny programu sterującego lampami RTG.	39
2.17	Optyka kamery 1- oraz 4-otworkowej [51].	40
2.18	Schemat geometrii pomiarowej. Rysunek zaadaptowany z pracy [51].	40
2.19	Zależność przestrzennej zdolności rozdzielczej systemu σ_s od odległości miejsca rejestracji fotonu względem środka otworu kamery.	41
2.20	Efekt winietowania dla jednorodnego obiektu referencyjnego. Porównanie danych pomiarowych z wyznaczonym modelem teoretycznym. Rysunek zaadaptowany z pracy [88].	42
2.21	Robot przemysłowy Kawasaki RS020N z oznaczeniem dostępnych osi obrotu [89].	43
2.22	Metodologia wyznaczania kadrów pomiarowych z uwzględnieniem wymaganych zakładek.	44
2.23	Interfejs graficzny aplikacji do zdalnego sterowania głowicą.	46
2.24	Wizualizacja systemów bezpieczeństwa: Cubic-S oraz optoelektronicznych kurtyn.	48
2.25	Zdjęcie modułu zasilającego z układem Arduino Nano.	49
3.1	Mapa względnych zmian wzmocnienia gazowego (a) oraz energetycznej zdolności rozdzielczej (b) otrzymana z użyciem źródła kalibracyjnego ^{55}Fe . Odstający od otoczenia poziomy pasek zlokalizowany w środkowej części obu map wynika z wadliwego kanału odczytowego.	53
3.2	Widmo skumulowane źródła kalibracyjnego ^{55}Fe zarejestrowane na całej powierzchni detektora: (a) przed aplikacją współczynników korekcyjnych; (b) po aplikacji współczynników korekcyjnych.	53
3.3	Zależność energetycznej zdolności rozdzielczej od napięcia polaryzacji detektora.	54

3.4	Zmiana wzmocnienia gazowego w funkcji czasu. (a) Jednoczesne ustawienie wysokiego napięcia polaryzującego detektor i rozpoczęcie pomiarów; (b) Napięcie polaryzacji ustawione na co najmniej 100h przed rozpoczęciem pomiarów.	55
3.5	Schematyczna reprezentacja efektu ładowania się folii w pojedynczym otworze. Rysunek zaadaptowany z pracy [100].	55
3.6	Zależność liniowych współczynników absorpcji w funkcji energii fotonów dla kilku wybranych gazów szlachetnych [29]. Założone do obliczeń ciśnienie oraz temperatura gazów wynosi odpowiednio: 1,5 atm. oraz 300 K.	57
3.7	Widma skumulowane źródła kalibracyjnego ^{55}Fe zarejestrowane na całej powierzchni detektora dla poszczególnych mieszanin gazowych: (a) Argon; (b) Krypton; (c) Ksenon. Rysunek zaadaptowany z pracy [93].	58
3.8	Zdjęcie detektora GEM ze zmodyfikowanymi foliami [93].	60
3.9	Widmo promieniowania fluorescencyjnego próbki selenu zmierzone przy użyciu detektora wyposażonego w folie miedziane oraz chromowe. Rysunek zaadaptowany z pracy [117].	61
4.1	Metodologia tworzenia rozkładów przestrzennych przy pomocy techniki ROI. Fragment rysunku zaadaptowany z pracy [119].	64
4.2	Metodologia faktoryzacji macierzy danych.	65
4.3	Korekta efektu winietowania: z lewej obiekt pomiarowy, w środku obraz przed korekcją, z prawej obraz po korekcji. Rysunek zaadaptowany z pracy [88].	66
4.4	Przykładowe widma czterech różnych cel przedstawiające rezultaty procedury detekcji maksimów [70].	68
4.5	Szkielet metodologii obliczeń algorytmu przypisującego energię wykrytym pikom określony dla przykładowego zestawu danych.	69
4.6	Zdjęcie w świetle widzialnym obrazu historycznego pt. „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie”: (a) widok pełny, (b) fragment pomiarowy [70].	71
4.7	Rezultaty analizy badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem sześciu wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymanych metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymanych metodą PCA [70].	72
4.8	Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA [70].	74
4.9	Porównanie wybranych map rozkładów otrzymanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodą ROI w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.	77

4.10	Porównanie wybranych map rozkładów otrzymanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodą NMF w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.	78
4.11	Porównanie wybranych map rozkładów otrzymanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodą PCA w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.	79
4.12	Porównanie widm otrzymanych w wyniku analizy fragmentu obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie” metodami: ROI, NMF i PCA w funkcji czasu pomiaru pojedynczego kadru.	80
5.1	Zdjęcie w świetle widzialnym obrazu historycznego pt. „Portret Mieczysława Gąseckiego”: (a) widok pełny, (b) fragment pomiarowy [70].	82
5.2	Zdjęcie w świetle widzialnym obrazu historycznego pt. „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”.	82
5.3	Rezultaty analizy badanego fragmentu obiektu „Portret Mieczysława Gąseckiego”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem ośmiu wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymanych metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymanych metodą PCA [70].	84
5.4	Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego fragmentu obiektu „Portret Mieczysława Gąseckiego” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA [70].	85
5.5	Rezultaty analizy obiektu „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem siedmiu wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymanych metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymanych metodą PCA.	87
5.6	Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego obiektu „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA.	88
5.7	Zdjęcie w świetle widzialnym fantomu przestrzennego pt. „Globus”: (a) awers, (b) profil.	90
5.8	Zdjęcie w świetle widzialnym obiektu przestrzennego pt. „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”: (a) awers, (b) pół-profil, (c) profil.	90
5.9	Widmo skumulowane obiektu „Globus” z oznaczeniem ROI dla miedzi otrzymane z wykorzystaniem kamery otworkowej o aperturze $d = 1$ mm.	91
5.10	Porównanie map rozkładów przestrzennych ROI miedzi dla obiektu „Globus” otrzymanych z wykorzystaniem kamery otworkowej o aperturze: (a) $d = 1$ mm, (b) $d = 2$ mm.	92

-
- 5.11 Rezultaty analizy badanego obiektu „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”: (a) widmo skumulowane z oznaczeniem 12 wybranych zakresów ROI, (b) zestaw składowych otrzymanych metodą NMF, (c) zestaw składowych otrzymanych metodą PCA. 93
- 5.12 Porównanie map rozkładów przestrzennych pierwiastków uzyskanych dla badanego obiektu „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego” przy pomocy trzech różnych technik analizy: ROI, NMF i PCA. 94

Spis tablic

2.1	Wartości średnie wzmocnień oraz napięć niezrównoważenia dla poszczególnych modów wzmocnienia toru energetycznego oraz czasowego.	33
3.1	Wartości średniej energii jonizacji oraz współczynnika Fano dla kilku wybranych gazów.	59
4.1	Ustawienia pomiarowe zastosowane podczas badania obiektu „Portret Jana III Sobieskiego w Karacenie”.	71
5.1	Ustawienia pomiarowe zastosowane podczas badania obiektów: „Portret Mieczysława Gąseckiego” oraz „Matka Boska z Dzieciątkiem jedzącym jabłko”. . .	83
5.2	Ustawienia pomiarowe zastosowane podczas badania obiektów: „Globus” oraz „Fragment ornamentu z ołtarza kościelnego”.	90

Bibliografia

- [1] R. Glocker, H. Schreiber, “Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums”, *Annalen der Physik* **1928**, 390, 1089–1102.
- [2] G. Vittiglio et al., “A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, 213, 693–698.
- [3] O. Hahn et al., “Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry”, *X-Ray Spectrometry* **2004**, 33, 234–239.
- [4] S. Pessanha, M. Manso, M. L. Carvalho, “Application of spectroscopic techniques to the study of illuminated manuscripts: A survey”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2012**, 71-72, 54–61.
- [5] D. Vavrik et al., “Mapping of XRF data onto the surface of a tomographically reconstructed historical sculpture”, *Journal of Instrumentation* **2019**, 14, C02003–C02003.
- [6] C. Ruberto et al., “Imaging study of Raffaello’s “La Muta” by a portable XRF spectrometer”, *Microchemical Journal* **2016**, 126, 63–69.
- [7] P. Ricciardi et al., “Macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning of illuminated manuscript fragments: potentialities and challenges”, *Microchemical Journal* **2016**, 124, 785–791.
- [8] B. Mindur, A. Sikorska, W. Dąbrowski, “Optimisation of the X-ray Fluorescence Imaging System for Mapping of Pigments in Historical Paintings”, *Acta Physica Polonica B* **2016**, 47, 335.
- [9] A. Galli et al., “Discovering the material palette of the artist: a p-XRF stratigraphic study of the Giotto panel ‘God the Father with Angels’”, *X-Ray Spectrometry* **2017**, 46, 435–441.
- [10] A. Van Loon et al., “Artificial orpiment, a new pigment in Rembrandt’s palette”, *Heritage Science* **2017**, 5, 26.
- [11] A. Harth et al., “The young Van Dyck’s fingerprint : a technical approach to assess the authenticity of a disputed painting”, *Heritage Science* **2017**, 5, 13.
- [12] C. Papachristodoulou et al., “A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis”, *Analytica Chimica Acta* **2006**, 573-574, 347–353.

- [13] P. Sciau et al., “Reverse engineering the ancient ceramic technology based on X-ray fluorescence spectromicroscopy”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2011**, *26*, 969–976.
- [14] A. J. Nazaroff, K. M. Prufer, B. L. Drake, “Assessing the applicability of portable X-ray fluorescence spectrometry for obsidian provenance research in the Maya lowlands”, *Journal of Archaeological Science* **2010**, *37*, 885–895.
- [15] J. R. Duivenvoorden et al., “Hidden library: visualizing fragments of medieval manuscripts in early-modern bookbindings with mobile macro-XRF scanner”, *Heritage Science* **2017**, *5*, 1–10.
- [16] A. Heginbotham, R. Erdmann, L. C. Hayek, “The dating of French gilt bronzes with ED-XRF analysis and machine learning”, *Journal of the American Institute for Conservation* **2018**, *57*, 149–168.
- [17] J. Dik et al., “Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping”, *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 6436–6442.
- [18] M. Alfeld et al., “Revealing hidden paint layers in oil paintings by means of scanning macro-XRF: a mock-up study based on Rembrandt’s “An old man in military costume””, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2013**, *28*, 40–51.
- [19] M. Alfeld et al., “Visualizing the 17th century underpainting in Portrait of an Old Man by Rembrandt van Rijn using synchrotron-based scanning macro-XRF”, *Applied Physics A* **2013**, *111*, 157–164.
- [20] M. Alfeld et al., “Scanning XRF investigation of a Flower Still Life and its underlying composition from the collection of the Kröller–Müller Museum”, *Applied Physics A* **2013**, *111*, 165–175.
- [21] A. Zielińska et al., “X-ray fluorescence imaging system for fast mapping of pigment distributions in cultural heritage paintings”, *Journal of Instrumentation* **2013**, *8*, P10011–P10011.
- [22] S. Pessanha et al., “Revealing the hidden preliminary version of Eça de Queiroz “The Illustrious House of Ramires” using X-ray micro-analysis”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2016**, *371*, 396–400.
- [23] P. A. Favero et al., “Reflectance imaging spectroscopy and synchrotron radiation X-ray fluorescence mapping used in a technical study of The Blue Room by Pablo Picasso”, *Heritage Science* **2017**, *5*, 13.
- [24] A. Zielińska, “Rozwój pozycjonowanego systemu detekcyjnego na bazie detektora typu GEM do zastosowań w dwuwymiarowym obrazowaniu metodami radiografii i fluorescencji rentgenowskiej”, *AGH Kraków* **2014**, Rozprawa doktorska.
- [25] B. Dziunikowski, S. J. Kalita, *Ćwiczenia laboratoryjne z jądrowych metod pomiarowych*. Wydanie drugie zmienione, Wydawnictwo AGH, Kraków, **1995**.

- [26] B. Dziunikowski, *O fizyce i energii jądrowej*. Wydawnictwo AGH, Kraków, **2001**.
- [27] H. G. J. Moseley, “The high-frequency spectra of the elements. Part II”, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1914**, *27*, 703–713.
- [28] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurements*. John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [29] NIST National Institute of Standards and Technology. X-ray mass attenuation coefficients, Online; Dostęp Grudzień 2020, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z82.html>.
- [30] A. Puglisi, “Ab-initio study of x-ray spectroscopy of molecular ion”, *Pierre and Marie Curie University - Paris VI* **2017**, Rozprawa doktorska.
- [31] A. Longoni et al., “A novel high-resolution XRF spectrometer for elemental mapping based on a monolithic array of silicon drift detectors and on a polycapillary x-ray lens”, *X-Ray Spectrometry* **2005**, *34*, 439–445.
- [32] U. Bergmann, P. L. Manning, R. A. Wogelius, “Chemical Mapping of Paleontological and Archeological Artifacts with Synchrotron X-Rays”, *Annual Review of Analytical Chemistry* **2012**, *5*, 361–389.
- [33] E. C. Geil et al., “Application of X-ray fluorescence imaging to ceramics from the American Southwest”, *Journal of Archaeological Science* **2013**, *40*, 4780–4784.
- [34] R. G. Figueroa et al., “Characteristics of a robust and portable large area X-ray fluorescence imaging system”, *X-Ray Spectrometry* **2014**, *43*, 126–130.
- [35] K. Janssens et al., “Virtual Archaeology of Altered Paintings: Multiscale Chemical Imaging Tools”, *Elements* **2016**, *12*, 39–44.
- [36] F. P. Romano et al., “Real-time elemental imaging of large dimension paintings with a novel mobile macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning technique”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2017**, *32*, 773–781.
- [37] M. Walczak et al., “MA-XRF study of 15th–17th century icons from the collection of the National Museum in Krakow, Poland”, *X-Ray Spectrometry* **2019**, *48*, 303–310.
- [38] R. Debastiani et al., “Synchrotron-based scanning macro-X-ray fluorescence applied to fragments of Roman mural paintings”, *Microchemical Journal* **2016**, *126*, 438–445.
- [39] M. Alfeld et al., “The Eye of the Medusa: XRF Imaging Reveals Unknown Traces of Antique Polychromy”, *Analytical Chemistry* **2017**, *89*, 1493–1500.
- [40] G. Van der Snickt et al., “Chemical imaging of stained-glass windows by means of macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning”, *Microchemical Journal* **2016**, *124*, 615–622.
- [41] E. Bernady, M. Goryl, M. Walczak, “XRF Imaging (MA-XRF) as a Valuable Method in the Analysis of Nonhomogeneous Structures of Grisaille Paint Layers”, *Heritage* **2021**, *4*, 3193–3207.

- [42] P. Targowski et al., “The application of macro-X-ray fluorescence and optical coherence tomography for examination of parchment manuscripts”, *Studies in Conservation* **2015**, *60*, S167–S177.
- [43] Bruker, Crono, Online; Dostęp Luty 2021, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/micro-xrf-spectrometers/crono.html>.
- [44] R. Alberti et al., “CRONO: a fast and reconfigurable macro X-ray fluorescence scanner for in-situ investigations of polychrome surfaces”, *X-Ray Spectrometry* **2017**, *46*, 297–302.
- [45] Bruker, M4 Tornado Plus, Online; Dostęp Grudzień 2020, <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado-plus/overview.html>.
- [46] Bruker, M6 Jetstream, Online; Dostęp Grudzień 2020, <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m6-jetstream/overview.html>.
- [47] M. Alfeld et al., “A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2013**, *28*, 760–767.
- [48] R. Alberti et al., “Elemental mapping by means of an ultra-fast XRF spectrometer based on a novel high-performance monolithic array of Silicon Drift Detectors”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2007**, *580*, 1004–1007.
- [49] T. Trojek, D. Trojková, “Several approaches to the investigation of paintings with the use of portable X-ray fluorescence analysis”, *Radiation Physics and Chemistry* **2015**, *116*, 321–325.
- [50] E. Ravaut et al., “Development of a versatile XRF scanner for the elemental imaging of paintworks”, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2016**, *122*, 17.
- [51] W. Dąbrowski et al., “Application of GEM-based detectors in full-field XRF imaging”, *Journal of Instrumentation* **2016**, *11*, C12025–C12025.
- [52] R. Tagle, F. Reinhardt, Bruker, New horizons of micro-XRF in Art and Conservation - Online webinar, Online; Dostęp Grudzień 2020, https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/webinars/XRF/presentations/Bruker_MXRF_wbnr_NewHorizons_A_C_I.pdf.
- [53] K. Sakurai, H. Eba, “Micro X-ray Fluorescence Imaging without Scans: Toward an Element-Selective Movie”, *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 355–359.
- [54] M. G. Vasin et al., “Energy-resolved X-ray imaging”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2007**, *62*, 648–653.
- [55] M. Alfeld et al., “The Use Of Full-Field XRF For Simultaneous Elemental Mapping”, *AIP Conference Proceedings* **2010**, *1221*, 111–118.
- [56] O. Scharf et al., “Compact pnCCD-Based X-ray Camera with High Spatial and Energy Resolution: A Color X-ray Camera”, *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 2532–2538.

- [57] F. P. Romano et al., “Macro and Micro Full Field X-Ray Fluorescence with an X-Ray Pinhole Camera Presenting High Energy and High Spatial Resolution”, *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 10892–10899.
- [58] P. Walter et al., “Full-field XRF instrument for cultural heritage: Application to the study of a Caillebotte painting”, *X-Ray Spectrometry* **2019**, *48*, 274–281.
- [59] V. Tichy et al., “X-ray fluorescence imaging with pixel detectors”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2008**, *591*, 67–70.
- [60] J. Uher, G. Harvey, J. Jakubek, “X-Ray Fluorescence Imaging With the Medipix2 Single-Photon Counting Detector”, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **2012**, *59*, 54–61.
- [61] J. Žemlička et al., “Energy- and position-sensitive pixel detector Timepix for X-ray fluorescence imaging”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2009**, *607*, 202–204.
- [62] D. Vavrik et al., “Mobile CT scanner with XRF and K-edge imaging capability”, *8th Conference on Industrial Computed Tomography Wels Austria (iCT 2018) Record* **2018**.
- [63] H. Natal da Luz et al., “Single Photon Counting X-Ray Imaging System Using a Micro Hole and Strip Plate”, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **2008**, *55*, 2341–2345.
- [64] A. L. M. Silva et al., “EDXRF imaging of Pb in glazed ceramics using a micropattern gas detector”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, *395*, 2073–2080.
- [65] J. F. C. A. Veloso et al., “Energy resolved X-ray fluorescence imaging based on a micropattern gas detector”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2010**, *65*, 241–247.
- [66] A. L. M. Silva et al., “A large area full-field EDXRF imaging system based on a THCO-BRA gaseous detector”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2015**, *30*, 343–352.
- [67] G. A. de Souza, H. Natal da Luz, “XRF element localization with a triple GEM detector using resistive charge division”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2019**, *937*, 141–147.
- [68] A. Bjeoumikhov et al., “The SLCam: a full-field energy dispersive X-ray camera”, *Journal of Instrumentation* **2012**, *7*, C11008–C11008.
- [69] J. L. Mutz et al., “Micro-pore optics: from planetary x-rays to industrial market”, *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices IV* **2007**, *6479*, 64–71.
- [70] **Łach, B.** et al., “Application of Factorisation Methods to Analysis of Elemental Distribution Maps Acquired with a Full-Field XRF Imaging Spectrometer”, *Sensors* **2021**, *21*, DOI 10.3390/s21237965.
- [71] F. Sauli, “The gas electron multiplier (GEM): Operating principles and applications”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2016**, *805*, 2–24.

- [72] C. Altunbas et al., “Construction, test and commissioning of the triple-gem tracking detector for compass”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2002**, 490, 177–203.
- [73] M. Ziegler, “Development of a Triple GEM Detector for the LHCb Experiment”, *University of Zurich* **2012**, Rozprawa doktorska.
- [74] T. Fiutowski (**B. Łach**) et al., “ARTROC – a readout ASIC for GEM-based full-field XRF imaging system”, *Journal of Instrumentation* **2017**, 12, C12016–C12016.
- [75] **Łach, B.**, “Układy elektroniki Back-End dla detektorów gazowych”, *AGH Kraków* **2016**, Praca magisterska.
- [76] W. Dąbrowski et al., “Development of an ASIC for 2-D readout of Gas Electron Multiplier detectors”, *Proceedings of the 18th International Conference Mixed Design of Integrated Circuits and Systems - MIXDES 2011* **2011**, 303–308.
- [77] T. Fiutowski et al., “Design and performance of the GEMROC ASIC for 2-D readout of gas electron multiplier detectors”, *2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record* **2011**, 1540–1544.
- [78] T. Fiutowski et al., “Integrated input protection against discharges for Micro Pattern Gas Detectors readout ASICs”, *Journal of Instrumentation* **2017**, 12, C02021–C02021.
- [79] B. Mindur et al., “A compact system for two-dimensional readout of Gas Electron Multiplier detectors”, *Journal of Instrumentation* **2013**, 8, T01005–T01005.
- [80] ANALOG DEVICES, Quad, 12-Bit, 50/65 MSPS, Serial, LVDS, 3 V, A/D Converter.
- [81] Tcpdump & Libpcap, <http://www.tcpdump.org>.
- [82] B. Mindur et al., “DAQ software for GEM-based imaging system”, *Journal of Instrumentation* **2018**, 13, C12016–C12016.
- [83] T. Fiutowski, “Ekstrakcja i przetwarzanie sygnałów z pozycyjnych dwuwymiarowych detektorów do zastosowań w rozpraszaniu neutronów”, *AGH Kraków* **2007**, Rozprawa doktorska.
- [84] NumPy — fundamental package for scientific computing with Python, <http://www.numpy.org>.
- [85] A. L. M. Silva et al., “Characterization of an energy dispersive X-ray fluorescence imaging system based on a Micropattern Gaseous Detector”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2011**, 66, 308–313.
- [86] M. Reiss, “Notes on the Cos^4 Law of Illumination”, *Journal of the Optical Society of America* **1948**, 38, 980–986.
- [87] D. Paix, “Pinhole imaging of gamma rays”, *Physics in Medicine & Biology* **1967**, 12, 489–500.
- [88] P. M. Wróbel (**B. Łach**) et al., “Modelling of vignetting effects in full-field X-ray fluorescence imaging system based on pinhole optics”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2020**, 171, 105934.

- [89] Kawasaki Robotics, Online; Dostęp Marzec 2021, <https://robotics.kawasaki.com/en1/products/robots/small-medium-payloads/RS020N>.
- [90] PyQt5 – Python bindings for the Qt cross platform application toolkit, <https://pypi.org/project/PyQt5>.
- [91] QtWidgets – Custom widget library for PyQt5 and PySide2 (Qt for Python), <https://pypi.org/project/qtwidgets/>.
- [92] Socket – Low-level networking interface, <https://docs.python.org/3/library/socket.html>.
- [93] B. Mindur et al., “Performance of a GEM detector with copper-less foils”, *Journal of Instrumentation* **2017**, *12*, P09020–P09020.
- [94] Układ Arduino Nano, Online; Dostęp Kwiecień 2021, <https://www.arduino.cc/en/pmwiki.php?n=Main/ArduinoBoardNano>.
- [95] Mikrokontroler ATmega328, Online; Dostęp Kwiecień 2021, <https://www.microchip.com/wwwproducts/en/ATmega328>.
- [96] Konwerter wysokonapięciowy DC-DC, Online; Dostęp Kwiecień 2021, <https://iseg-hv.com/en/products/detail/BPS>.
- [97] D. Varga, “Analytic Approximation of Energy Resolution in Cascaded Gaseous Detectors”, *Advances in High Energy Physics* **2016**, DOI 10.1155/2016/8561743.
- [98] T. N. Thorpe, S. E. Vahsen, “Avalanche gain and its effect on energy resolution in GEM-based detectors”, *arXiv preprint arXiv:2106.15568v2* **2021**.
- [99] P. Hauer et al., “Measurements of the charging-up effect in Gas Electron Multipliers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2020**, *976*, 164205.
- [100] S. Chatterjee et al., “Study of charging up effect in a triple GEM detector”, *Journal of Instrumentation* **2020**, *15*, T09011–T09011.
- [101] R. Bouclier et al., “New observations with the gas electron multiplier (GEM)”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **1997**, *396*, 50–66.
- [102] B. Azmoun et al., “A Study of Gain Stability and Charging Effects in GEM Foils”, *2006 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record* **2006**, *6*, 3847–3851.
- [103] G. Croci, “Study of relevant parameters of GEM-based detectors”, *University of Milan Bicocca* **2007**, Praca magisterska.
- [104] G. Song et al., “Production and properties of a charging-up “Free” THGEM with DLC coating”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2020**, *966*, 163868.
- [105] M. G. Bagliesi et al., “The TOTEM T2 telescope based on triple-GEM chambers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2010**, *617*, 134–137.

- [106] K. Gnanvo et al., “Large size GEM for Super Bigbite Spectrometer (SBS) polarimeter for Hall A 12GeV program at JLab”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2015**, 782, 77–86.
- [107] C. Lippmann, “A continuous read-out TPC for the ALICE upgrade”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2016**, 824, 543–547.
- [108] C. Calabria, “Large-size triple GEM detectors for the CMS forward muon upgrade”, *Nuclear and Particle Physics Proceedings* **2016**, 273-275, 1042–1047.
- [109] M. Mantler, J. Klikovits, “Analysis of art objects and other delicate samples: Is XRF really nondestructive?”, *Powder Diffraction* **2004**, 19, 16–19.
- [110] L. Bertrand et al., “Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2015**, 66, 128–145.
- [111] A. Dal Fovo et al., “Safe limits for the application of nonlinear optical microscopies to cultural heritage: A new method for in-situ assessment”, *Microchemical Journal* **0154**, 2020, 104568.
- [112] E. P. De Lima et al., “Fano factors of rare gases and their mixtures”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1982**, 192, 575–581.
- [113] S. J. C. Do Carmo et al., “Experimental Study of the W-Values and Fano Factors of Gaseous Xenon and Ar-Xe Mixtures for X-Rays”, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **2008**, 55, 2637–2642.
- [114] M. M. F. Ribeirete et al., “Fano factors of krypton-xenon mixtures”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1983**, 214, 561–563.
- [115] C. W. et al., *Liczniki proporcjonalne - konstrukcja, technologia i zastosowanie*. PKiN, **1978**.
- [116] Technology Transfer Agency Techtra, Online; Dostęp Kwiecień 2021, <http://techtra.pl/en/technology/gem-foils/>.
- [117] B. Mindur et al., “Investigation of Copper-Less Gas Electron Multiplier Detectors Responses to Soft X-rays”, *Sensors* **2020**, 20, DOI 10.3390/s20102784.
- [118] A. Sokolov et al., “Application of Industrial XRF Coating Thickness Analyzer for Phosphate Coating Thickness on Steel”, *Coatings* **2018**, 8, DOI 10.3390/coatings8040126.
- [119] Hyperspectral and Multispectral Imaging, Online; Dostęp Wrzesień 2021, <https://www.edmundoptics.com.sg/knowledge-center/application-notes/imaging/hyperspectral-and-multispectral-imaging/>.
- [120] I. Selim, E. Arabi, B. M.El, “Galaxy Image Classification using Non-Negative Matrix Factorization”, *International Journal of Computer Applications* **2016**, 137, 4–8.
- [121] P. Melchior et al., “SCARLET: Source separation in multi-band images by Constrained Matrix Factorization”, *Astronomy and Computing* **2018**, 24, 129–142.

- [122] K. Wang et al., “Differentiating isoform functions with collaborative matrix factorization”, *Bioinformatics* **2019**, *36*, 1864–1871.
- [123] S. He et al., “Bidirectional Discrete Matrix Factorization Hashing for Image Search”, *IEEE Transactions on Cybernetics* **2020**, *50*, 4157–4168.
- [124] J. Wang et al., “A Multi-Frame PCA-Based Stereo Audio Coding Method”, *Applied Sciences* **2018**, *8*, DOI 10.3390/app8060967.
- [125] M. Alfeld et al., “Non-negative factor analysis supporting the interpretation of elemental distribution images acquired by XRF”, *IOP Publishing* **2014**, *499*, 012013.
- [126] M. Alfeld et al., “Non-negative matrix factorization for the near real-time interpretation of absorption effects in elemental distribution images acquired by X-ray fluorescence imaging”, *Journal of Synchrotron Radiation* **2016**, *23*, 579–589.
- [127] A. Martins et al., “Jackson Pollock’s Number 1A, 1948: a non-invasive study using macro-x-ray fluorescence mapping (MA-XRF) and multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) analysis”, *Heritage Science* **2016**, *4*, DOI 10.1186/s40494-016-0105-2.
- [128] M. Alfeld et al., “Simplex Volume Maximization (SiVM): A matrix factorization algorithm with non-negative constraints and low computing demands for the interpretation of full spectral X-ray fluorescence imaging data”, *Microchemical Journal* **2017**, *132*, 179–184.
- [129] S. Aida et al., “Application of principal component analysis for improvement of X-ray fluorescence images obtained by polycapillary-based micro-XRF technique”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2017**, *402*, 267–273.
- [130] Y. Fiamegos et al., “Authentication of PDO paprika powder (Pimentón de la Vera) by multivariate analysis of the elemental fingerprint determined by ED-XRF. A feasibility study”, *Food Control* **2021**, *120*, 107496.
- [131] D. D. Lee, H. S. Seung, “Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization”, *Nature* **1999**, *401*, 788–791.
- [132] H. C. Santos et al., “Identification of forgeries in historical enamels by combining the non-destructive scanning XRF imaging and alpha-PIXE portable techniques”, *Microchemical Journal* **2016**, *124*, 241–246.
- [133] G. Magkanas et al., “Illuminated manuscript analysis methodology using MA-XRF and NMF: Application on the Liber Feudorum Maior”, *Microchemical Journal* **2021**, *165*, 106112.
- [134] Statsmodel – statistical models, hypothesis tests and data exploration for Python, <https://www.statsmodels.org>.
- [135] SciPy find_peaks() function, https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.signal.find_peaks.html.
- [136] Joblib: running Python functions as pipeline jobs, <https://joblib.readthedocs.io>.

- [137] Scikit-learn – machine learning in Python, <https://scikit-learn.org>.
- [138] Hyperspy – multi-dimensional data analysis toolbox, <https://hyperspy.org>.