DATERING VAN SMALT MET PCA IN HET OEUVRE VAN JAN STEEN NA KWANTIFICATIE MET SEM-EDX

Afstudeerscriptie

Auteur:	Jesse Wouters
Studentnummer:	S1072207
Opleiding:	Analytische chemie
Onderwijsinstituut:	Hogeschool Leiden

Datum:	15 Februari 2016
Docent:	Natasja Visser
Stage begeleider:	Ralph Haswell

Student

Jesse Wouters
S1072207
Analytische chemie

Stage mentor:

Natasja Carol-Visser
Docent Chemie/Analytische Chemie

Opleidingsinstituut:

Hogeschool Leiden
Afdeling HLO, opleiding Chemie
Analytische chemie
Zernikedreef 11
2333 CK, Leiden

Stagebegeleider:

Ralph Haswell
Research Scientist

Instituut:

Shell Global Solutions International B.V.
Shell Technology Centre Amsterdam
Grasweg 31
1031 HW, Amsterdam

Paraaf:

Stagebegeleider:

Plaats:
Datum:

Stagementor:

Plaats:
Datum:

Summary

The Mauritshuis is currently investigating pigments and layering in paint samples from paintings by Jan Steen and Giovanni Antonio Pellegrini. This is part of a research cooperation with Shell Nederland BV as Partners in Science. This study includes research into the components of the blue pigment smalt. Many artworks from the 16th century have lost their blue color because of smalt degradation, and in the process of degradation potassium is leached from smalt. It is possible to quantify the elements in smalt relatively by analyzing samples with the Scanning Electron Microscope (SEM) attached to a Noran System Seven (NSS) Electron-Dispersive X-ray (EDX) detector after which the data was processed with Principal Component Analysis (PCA). The aim of this study is to determine if smalt samples can be used to date or determine the location where a painting was made by their chemical composition of elements.

The first goal of this research was to examine which method of processing for SEM-EDX mappings gave the highest precision. Point, square and polygonal measurements were compared by F-tests. Next, the accuracy was tested by measuring and comparing two samples of corning reference smalt on the NSS SEM-EDX and another available SEM-EDX system (Oxford). The differences in the reference standards were checked for significance with a F- and t-test.

Samples of degraded and non-degraded smalt were compared for a range of elements , including potassium, and the complete data set was processed by PCA. The results were used to find correlations between the different samples. The ultimate goal was to find a correlation between samples with known and unknown locations or dates.

After testing the significance of the results for the point, square and polygonal mapping processing methods with an F-test, it was determined that the polygonal method gave the highest precision. In the accuracy study for the NSS and Oxford SEM-EDX, the values for the F- and t-test were significantly different. However, after reevaluating the data it was found that the absolute difference between values was very low. Based on the low difference the measurements on the NSS SEM-EDX were accepted for quantification of smalt using all of the three processing methods.

After comparing samples of degraded and non-degraded smalt it was found that the concentration of potassium in degraded smalt declined sharply.

The PCA results showed a correlation between samples from Jan Steen, the problem, however, is that the spread in the results was quite high. This probably stems from the use of inhomogeneous smalt. In contrast, the results from Pellegrini reveal a stronger correlation compared to Jan Steen. This correlation is probably because Pellegrini used a single smalt. After closer inspection of the samples attributed to paintings from The Hague, it was found that both Jan Steen and Pellegrini have high values for arsenic and bismuth. A possible cause for this is that the cobalt ore in the smalt came from the same source.

Although there was a correlation between the samples of Jan Steen, due to the large variation it is impossible, at this point in time, to determine the date with PCA. It does seem possible, however, to give an indication about the place of origin.

Samenvatting

Het Mauritshuis doet momenteel onderzoek naar de pigmenten en laagopbouw in verfmonsters uit kunst van Jan Steen en Giovanni Antonio Pellegrini. Hierbij wordt met Shell Nederland BV samengewerkt onder het Partners in Science project. Een onderdeel van dit project is een onderzoek naar het blauwe pigment smalt. In veel schilderijen verliest smalt door degradatie langzaam zijn kleur, hierbij blijkt dat kalium aan het smalt onttrokken wordt. Het is mogelijk om de elementen in smalt relatief te kwantificeren met de Scanning Elektronen Microscoop (SEM) met een Noran System Seven (NSS) Electron-Dispersive X-ray (EDX) detector waarna de gekwantificeerde data met Principal Component Analysis (PCA) verwerkt kan worden. Dit onderzoek heeft als hoofddoel bepalen of de schilderlocatie of datum aan de hand van de concentraties elementen in smalt bepaald kunnen worden.

Bij dit onderzoek werd in de eerste instantie uitgezocht welke methode van verwerking de hoogste precisie gaf. Hierbij werden punt, vierkant en polygonale metingen door middel van F-toetsen met elkaar vergeleken. Hierna werd de juistheid van de SEM-EDX gecontroleerd door het meten van twee Corning smalt referentiemonsters op een Oxford SEM-EDX en de bij dit onderzoek gebruikte NSS SEM-EDX. De resultaten van de referentiestandaarden werden met een F- en t-toets op significante verschillen gecontroleerd.

Vervolgens werd onderzocht of er naast kalium andere elementen aan het smalt onttrokken werden, waarna er met de dataset met PCA verwerkt werd. Aan de hand van de PCA resultaten werd vervolgens bepaald of er correlaties waren tussen de verschillende monsters in een poging de monsters een plaats of datum te geven.

Uit de resultaten van de methode van verwerking van de mappings bleek na vergelijking met een F-toets dat de polygonale verwerkingsmethode de hoogste precisie gaf. In bijna alle gevallen van de bepaling van de juistheid van de NSS SEM-EDX was het verschil tussen de gemiddelden en standaarddeviaties van de Corning referentie metingen significant. Aangezien de absolute afwijkingen in de gemiddelden zeer klein waren is besloten om de metingen op de NSS SEM-EDX te accepteren voor kwantificatie. Bij metingen aan gedegradeerd en niet gedegradeerd smalt bleek dat de concentratie kalium in de gedegradeerde monsters scherp afnam. Er was geen duidelijke afname van andere elementen zichtbaar.

Uit de PCA resultaten bleek dat er correlatie tussen de monsters van Jan Steen zat, hierbij was de spreiding tussen de resultaten vrij hoog. Deze spreiding kwam mogelijk door gebruik van inhomogeen smalt. Bij vergelijking van de PCA resultaten van Jan Steen en Pellegrini bleek dat er een sterke correlatie in de resultaten van Pellegrini zat. Dit kwam zeer waarschijnlijk doordat er in alle schilderijen hetzelfde smalt gebruikt werd. Bij nadere bestudering van de resultaten van beide schilders, viel op dat de concentraties arseen en bismut in de monsters uit Den Haag voor zowel Jan Steen als Pellegrini hoog lagen. Dit duidde er op dat de bron van het in het smalt gebruikte kobalt mogelijk hetzelfde was.

Hoewel er correlatie was tussen de monsters van Jan Steen zat, was het door de hoge spreiding niet mogelijk om een specifieke datum te bepalen. Wel was het mogelijk om een indicatie van de schilder locatie te geven.

Inhoudsopgave

1. Inleiding 1
1.1 Achtergrond 1
1.1.1 Smalt 1
1.1.2 Degradatie 3
1.2 Focus 5
1.3 Principe 6
1.3.1 Elektronenmicroscopie 6
1.3.2 Metingen 12
1.3.3 Prinicipal component analysis 13
1.4 Onderzoek 17
1.5 Subdoelen 18
1.6 Referentiewaarden 19
1.6.1 Corning archeological reference glasses 19
1.6.2 EDX analyses van National Gallery schilderijen. 20
2. Experimenteel 21
2.1 Materialen 21
2.2 Methoden 23
2.2.1 Opwerking 23
2.2.2 Metingen 25
3. Resultaten en discussie 29
3.1 Verwerking mapping metingen 29
3.2 Controle SEM-EDX 31
3.3 Degradatie Smalt 35
3.4 Principal Component Analysis 37
3.4.1 Afwijkende waarde in PC1 en PC2 37
3.4.2 Vergelijking Jan Steen en Pellegrini 40
3.4.3 Locatie 41
4. Conclusie 43
4.1 Conclusie 43
4.1.1 Verwerking mapping metingen 43
4.1.2 Controle SEM-EDX 43
4.1.3 Degradatie smalt 43
4.1.4 Principal Component Analysis 43

4.1.5 Globale conclusie 43
4.2 Aanbevelingen 44
5. Literatuurlijst 45
6. Bijlagen 47
Bijlage 1. Referentiewaarden National gallery 47
Bijlage 2. Index en monsternummers. 48
Bijlage 3. Een weergave van de PCA monsters en medianen. 49
Bijlage 4. Vergelijking Punt, Vierkant en polygonale meting 51
Bijlage 5. Vergelijking NSS en Oxford SEM-EDX 52
Bijlage 6. Degradatie smalt 53

Afkortingen

Afkorting	Definitie
SEM	Scanning Elektronen Microscoop
TEM	Transmissie Elektronen Microscoop
EDX	Energy-Dispersive X-ray detector
WDX	Wavelength-Dispersive X-ray detector
NSS	Noran System Seven
PCA	Principal component analysis
PC	Principal component
LaB_6	Lanthanium hexaboride
FEG	Field Emission Gun
$\overline{x}$	Gemiddelde
s	Standaarddeviatie
$s_{x,p}$	De gecombineerde standaarddeviatie
n	Aantal samples in een dataset
M%	Het massapercentage van een element in een smalt deeltje

1. Inleiding

1.1 Achtergrond

Er wordt in de kunstwereld veel onderzoek uitgevoerd aan schilderijen van oude meesters. Dit onderzoek wordt veelal door musea uitgevoerd om meer inzicht in de werkwijze van meester-schilders zoals van Gogh en Jan Steen te krijgen. Zo is het mogelijk om, na het bekijken van jaarringen in een houten paneel, met dendrochronologie, het jaartal waarin het paneel geschilderd is te schatten. Deze techniek wordt gebruikt bij houten panelen waarbij geen datum aanwezig is. Ook is er veel informatie te vinden door naar de schildertechniek en laagopbouw van een schilderij te kijken met een lichtmicroscoop. Door de uit deze technieken verkregen informatie te combineren kan vervolgens de ontwikkeling van de schildertechniek in de schilderijen van oude meesters onderzocht worden.

Voor diepgaander onderzoek, zoals de samenstelling van de gebruikte pigmenten, is vaak apparatuur nodig die specialistische kennis nodig heeft en duur is in aanschaf. Er wordt voor dit type onderzoek dan ook vaak samengewerkt met onderzoekslaboratoria van universiteiten en bedrijven die de apparatuur hiervoor al in huis hebben. Momenteel werken het Mauritshuis en Shell Technology Centre Amsterdam samen als onderdeel van het Partners in Science project. Het Mauritshuis doet momenteel onderzoek naar de pigmenten en laagopbouw in verfmonsters van Jan Steen en Giovanni Antonio Pellegrini. Om dit te faciliteren heeft Shell Technology Centre Amsterdam apparatuur en expertise beschikbaar gesteld. Voor dit onderzoek wordt er hoofdzakelijk gekeken naar het blauwe pigment smalt.

1.1.1 Smalt

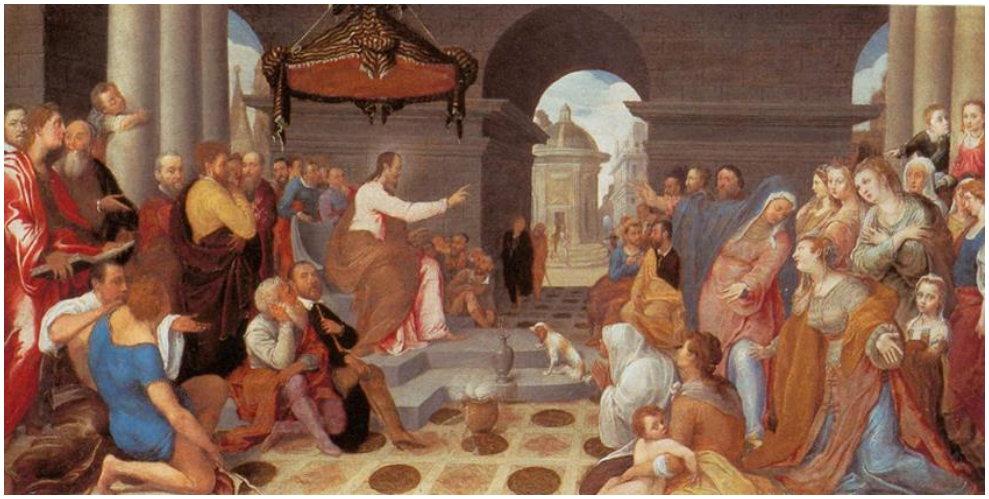
Smalt is een blauw gekleurd kobalt houdend glas dat in gemalen vorm tussen de zestiende en achttiende eeuw als blauwe kleurstof in verf gebruikt werd (fig. 1)(Spring, Kugler & Bean, 2012; Robinet, Spring & Pagès-Camagna, 2011a). Smalt werd vaak als goedkoper alternatief gebruikt voor, het van de dure lapis lazuli gemaakte, eveneens sterk blauw gekleurde ultramarijn. Het werd gemaakt door middel van het mengen en verhitten van silica, kobalterts en kalium waarna het na samensmelten gekoeld, vermalen en uitgewassen werd. Smalt werd in verschillende malingen verkocht, waarbij de fijnere malingen lichter van kleur zijn (Boon, Keune, van der Weerd, Geldof & van Asperen de Boer, 2001; Robinet, Spring, Pagès-Camagna, Vantelon & Trcera, 2011b; Spring et al., 2012). De sterkte van de blauwe kleur is naast de fijnheid van de smalt afhankelijk van de concentratie kobalt. Hierbij heeft smalt met een hogere concentratie kobalt een sterkere blauwe kleur. Het is ook mogelijk om het kalium in het productieproces te vervangen door natrium maar dit geeft de smalt een paarsblauwe kleur die door kunstschilders minder gewenst is (Spring et al., 2012; Robinet et al., 2011a).

Figuur 1. Een met smalt geverfde lucht uit De waarzegster van Jan Steen. (Overgenomen van http://www.mauritshuis.nl/nl-nl/verdiep/de-collectie/kunstwerken/de-waarzegster-1111/)

Uit een onderzoek van Robinet, Spring, Pagès-Camagna, Vantelon et al. (2011b) blijkt dat het percentage kobalt in smalt gewoonlijk tussen de drie en zeven procent ligt maar wel kan oplopen tot vijftien procent. De elementen die in de smalt aanwezig zijn, zijn vaak tekenend voor de locatie waar

de ertsen vandaan komen maar soms ook voor de producent van de smalt. Hieruit zou kunnen worden afgeleid of in verscheidene schilderijen hetzelfde smalt gebruikt is.
Het is onduidelijk of het proces, waarbij de componenten van smalt voorbewerkt werden, altijd even gecontroleerd ging. Niet elke smalt bevat dezelfde concentratie van elk element. Een voorbeeld hiervan kan gevonden worden in het proces van het uitstoken van kobalterts, hierbij werd de erts opgestookt om kobalt om te zetten in kobaltoxide (Patnaik, 2003; Spring et al., 2012). Bij het opstoken komt de temperatuur van het erts boven de sublimatietemperatuur van arseen, het is mogelijk dat er bij korter of langer uitstoken van kobalterts meer of minder arseen aanwezig is in het gefabriceerde smalt. Daarnaast bevat het smalt variërende concentraties natrium, aluminium, ijzer, nikkel en bismut. Deze elementen kunnen mogelijk een indicatie geven van de locatie waar de erts gedolven of de smalt geproduceerd is (Spring et al., 2012; Robinet, Spring, Pagès-Camagna, Vantelon et al., 2011b).

Het werd aan het einde van de zestiende eeuw al duidelijk dat smalt zijn blauwe kleur niet behield. In veel schilderijen is de blauwe kleur dan ook vervaagd of bruin geworden. Een goed voorbeeld hiervan is te vinden in The conversion of the Magdalen van Pedro Campana (fig. 2) (Spring, Higgitt & Saunders, 2005; Spring, Penny, White & Wyld, 2001). In dit schilderij is de mantel van het figuur op de troon met een smalt houdende verf geschilderd maar is deze zijn blauwe kleur verloren. In de andere figuren waar de kleur behouden lijkt te zijn is er een laag smalt met daarover een laag ultramarijn aangebracht en is de smalt ook zijn kleur verloren (Spring et al., 2001). Het kleurverlies van smalt werd in die tijd toegeschreven aan het te snel drogen van de smalt laag of het vergelen van de lijnzaadolie waarin de smalt gesuspendeerd zat. Oplossingen die genoemd werden waren bijvoorbeeld grover smalt te nemen of in plaats van lijnzaadolie het minder vergelende walnootolie te gebruiken (Boon et al., 2001).

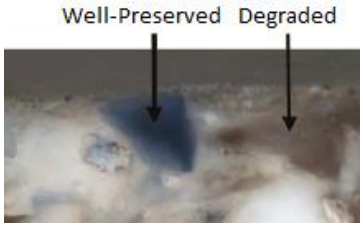


Figuur 2. Schilderij van Pedro Campana, The conversion of the Magdalen waarin de verkleuring van de eens blauwe mantel van de figuur op de troon duidelijk zichtbaar is (Spring et al., 2001).

Uit verscheidene onderzoeken kan geconcludeerd worden dat er een correlatie is tussen de concentratie kalium en de kleurintensiteit van de smalt [Spring et al., 2005; Spring, N.D; Spring et al., 2005]. Hierbij valt op dat de intensiteit van de blauwe kleur lager is naarmate de concentratie kalium lager wordt.

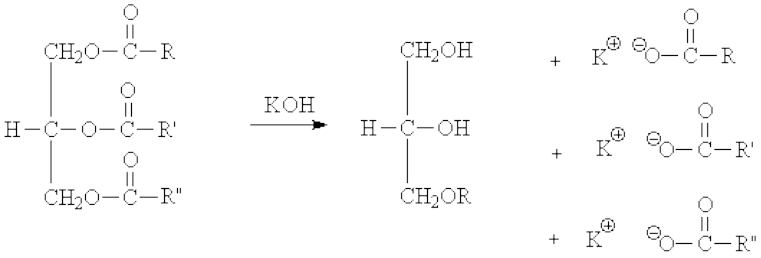
1.1.2 Degradatie

Zoals eerder vermeld, treedt er vaak na enige tijd degradatie op bij smalt (fig. 3), vaak uit dit zich in de schilderijen als vervagende en verkleurende luchten en kledingstukken. Door de jaren heen zijn er verscheidene mechanismen beschreven om de ontkleuring van smalt te beschrijven. Voorbeelden zijn het onttrekken van het kobalt ion en het veranderen van de oxidatiestaat (Robinet et al., 2011). Uit onderzoek van Spring et al. (2005) blijkt dat het kobalt ion uit het smalt onttrokken wordt, maar dit gebeurt alleen bij zeer ernstige degradatie en is hiermee niet de hoofdoorzaak. Uit recenter onderzoek blijkt dat onder invloed van het veranderen van de matrix waarin kobalt zich bevindt, de coördinatie van het kobalt veranderd van tetrahedraal naar octahedraal. Hierbij heeft de tetrahedrale coördinatie de kenmerkende blauwe kleur (Robinet et al., 2011a; Robinet, Spring, Pagès-Camagna, Vantelon et al., 2011b; Cianetta et al., 2012).



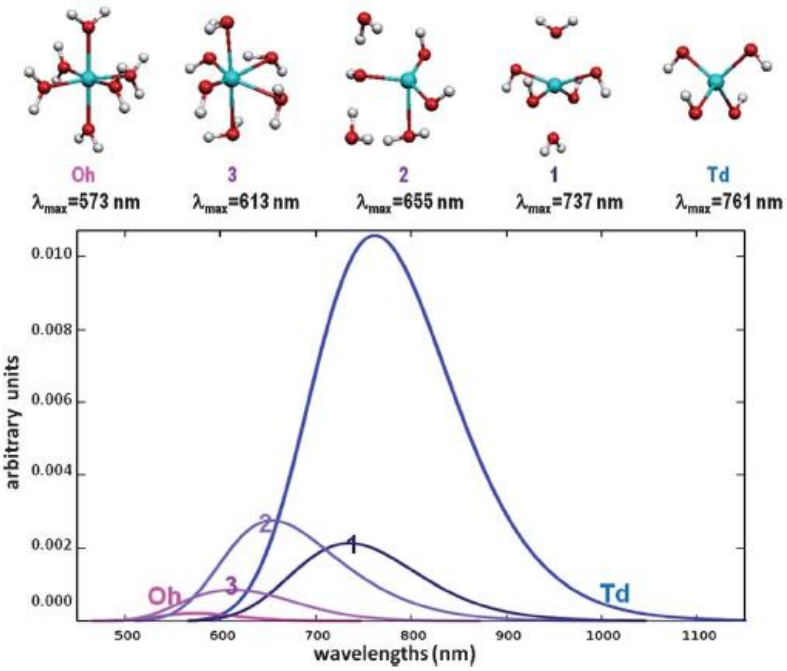
Figuur 3. Een voorbeeld van een microscopische beeld van gepreserveerd en gedegradeerd smalt (Robinet et al., 2011).

De degradatie van smalt treedt op doordat water door middel van diffusie door de vernislaag in het medium en de smalt terecht komt. Daar aangekomen worden alle alkali en aardalkalimetalen, waaronder kalium, door middel van ionenuitwisseling omgezet in hydroxydes welke vervolgens uit de smalt naar het medium migreren (Spring et al., 2005). In het medium zal de kaliumhydroxide vervolgens verzepen (fig. 4), dit proces van verzeping is in verscheidene onderzoeken beschreven (Spring et al., 2005; Spring et al., 2012; Robinet et al., 2011a; Robinet, Spring, Pagès-Camagna, Vantelon et al., 2011b).



Figuur 4. Het mechanisme van de verzeping van kaliumhydroxide.(overgenomen van https://cornellbiochem.wikispaces.com/file/view/saponification.gif/408890758/saponification.gif)

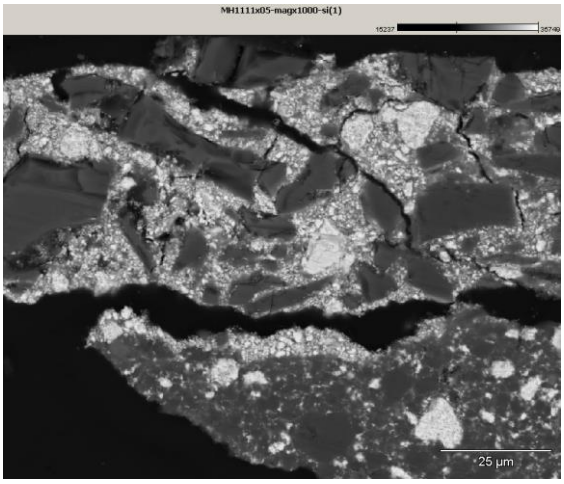
Uit onderzoek van Cianetta et al. (2012) blijkt dat de coördinatie van smalt afhankelijk is van de zuurgraad van het medium waarin het smalt zich bevindt. Bij een alkalische omgeving zal kobalt de tetrahedrale coördinatie aan nemen van $[Co(OH)_4]^{2-}$ (fig. 5). Deze coördinatie heeft een zeer sterke blauwe kleur. Doordat de kaliumhydroxide uit de smalt migreert wordt de zuurgraad door het achterblijven van waterstof hoger. Door de verhoogde zuurgraad verandert de smalt van de tetrahedrale coördinatie $[Co(OH)_4]^{2-}$ naar de octahedrale coördinatie $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (fig. 5) hierbij zal de smalt een zeer licht rode kleur aannemen (Cianetta et al., 2012).



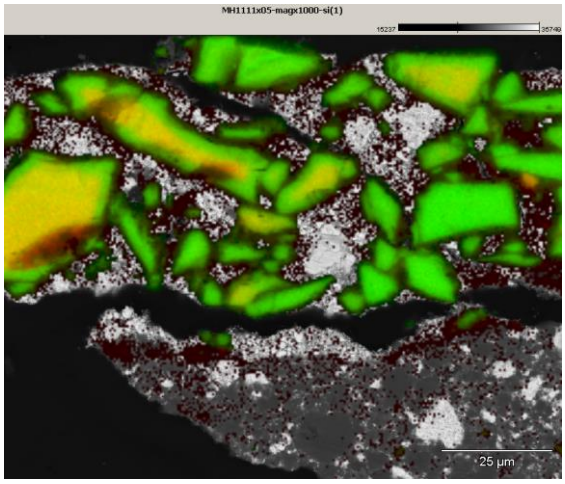
Figuur 5. Stapsgewijze structurele verandering van de tetrahedrale coördinatie naar de octahedrale coordinatie. Waarin op de assen de sterkte van de golflentes van de coordinaties weergegeven staat. (Cianetta et al., 2012)

1.2 Focus

Zoals eerder vermeld is er momenteel een onderzoek gaande naar het pigmentgebruik en laagopbouw in de schilderijen van Jan Steen en Pellegrini. Voor het onderzoek zijn er een aantal monsters uit de verflagen van schilderijen van Jan Steen genomen, ingebed en gescand met de Scanning Elektronen Microscoop (SEM) met een Noran System Seven (NSS) Energy-Dispersive X-ray (EDX) detector. Een groot voordeel van het SEM-EDX is dat het een niet destructieve methode is waarmee met een meting, een mapping genoemd, een deel van het monster en daarmee alle aanwezige elementen gescand kunnen worden. Vervolgens is het mogelijk om, met de software, elementen een kleur te geven of specifieke gebieden te integreren. Dit zorgt er voor dat indien gewenst de focus op andere of meerdere elementen gezet kan worden. In figuur 6 en 7 zijn voorbeelden te zien van een reguliere backscatter meting en een backscatter meting waar achteraf, met behulp van mapping metingen, in de software silicium en kalium zijn aangegeven. Omdat er al een standaardmethode beschikbaar is, is het niet nodig om een nieuwe methode op te zetten voor de kwantificatie van de smalt. Er waren reeds al een aantal monsters gemeten. Bij aanvang van dit project is de data van deze monsters eerst verwerkt. In figuur 7 zijn ook zogeheten K-schil deeltjes aanwezig. Deze naam komt voort uit het feit dat deze deeltjes goed gepreserveerd zijn in de kern maar verschijnselen van degradatie vertonen aan de rand. Dit is zichtbaar als een gele vlek waar de concentratie kaliumoxide hoog is en een groene kleur waar de concentratie kaliumoxide laag is.



Figuur 6. Een SEM-EDX backscatter meting van een monster uit het werk van Jan Steen.



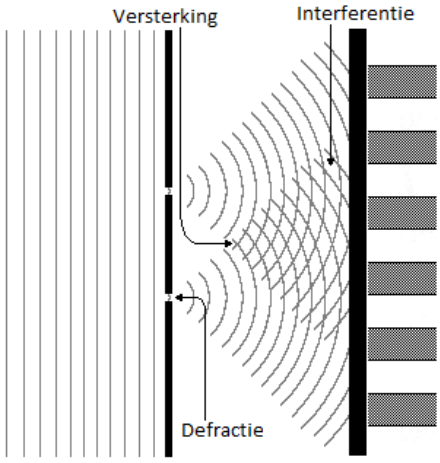
Figuur 7. Een SEM-EDX backscatter meting van een monster uit het werk van Jan Steen waar, door middel van een mapping scan, silicium softwarematig een groene highlight heeft en kalium een rode highlight heeft.

Hoewel er door het Mauritshuis en Shell is onderzocht welke pigmenten er aanwezig zijn in een aantal schilderijen van Jan Steen is er nog geen onderzoek uitgevoerd aan specifieke pigmenten zoals smalt. Het huidige onderzoek richt zich op het identificeren en kwantificeren van de verscheidene elementen in smalt waarbij er onderzocht wordt of er een correlatie is tussen de concentratie van de elementen in het smalt en de schilderlocatie of leeftijd van de schilderijen.

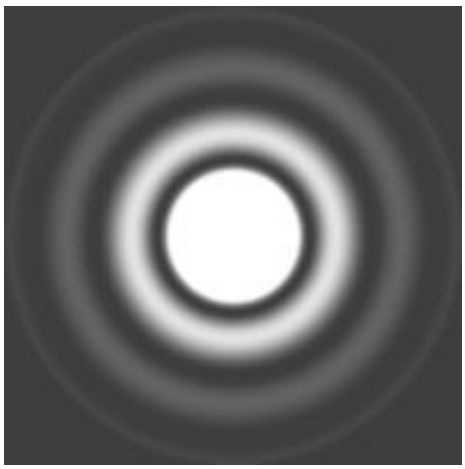
1.3 Principe

1.3.1 Elektronenmicroscopie

In de afgelopen vierhonderd jaar is er veel ontwikkeling geweest in de microscopie. Waar Antony van Leeuwenhoek vroeger een optische microscoop gebruikte met één lens hebben moderne microscopen een geavanceerd systeem van meerdere lenzen. Moderne optische microscopen kunnen door het gebruik van die meerdere lenzen een maximale vergroting bereiken van duizendmaal het oorspronkelijke object. De grens van vergroting met een optische microscoop is niet technisch van aard maar ligt aan de diffractielimiet en daarmee de golflengte van licht (Fei Company, 2010). De diffractielimiet is de afstand waarop twee punten nog van elkaar te onderscheiden zijn. Naarmate de lichtgolf bij een hogere vergroting door een kleinere opening moet treedt er steeds meer diffractie op. Uiteindelijk wordt de opening waar het licht doorheen moet bij een aanzienlijke vergroting zo klein dat door de diffractie de lichtgolven dusdanig uiteenlopen dat er interferentie optreedt (fig. 8) (Cambridge in colour, N.D.). Deze interferentie is duidelijk te zien als duistere ringen in een airy ring (fig. 9).



Figuur 8. Een weergave van de interferentie bij lichtgolven.



Figuur 9. Een voorbeeld van een airy ring. Overgenomen van http://cdn.cambridgeincolour.com/images/tutorials/airydisk-rings.jpg

Rond 1920 werd ontdekt dat een elektronenstroom zich in een vacuüm hetzelfde gedraagt als licht. Als een elektron in een vacuüm afgeschoten wordt beweegt het zich in een rechte lijn met een golvende beweging. Daarnaast werd ontdekt dat met magnetische velden een soortgelijk effect opgewekt kon worden als een lens in een optische microscoop. Het voordeel van elektronen ten opzichte van licht is dat de golflengte van elektronen honderdduizendmaal korter is dan de golflengte van licht dit maakt het mogelijk om een aanzienlijk hogere resolutie te krijgen met elektronenmicroscoop dan met lichtmicroscoop (Fei Company, 2010).

In 1931 werd deze kennis toegepast om de eerste elektronenmicroscoop te bouwen en drie jaar later had deze elektronenmicroscoop een resolutie die tweemaal zo hoog was als een optische microscoop. Tegenwoordig bestaan er elektronenmicroscopen met een resolutie van 0,05 nm, dit is een vierduizendmaal hogere resolutie dan mogelijk is met een standaard optische microscoop. Een nadeel van elektronenmicroscopie is dat de elektronenstroom zich in een hoog vacuüm moet bevinden, dit omdat elektronen in een gas aanzienlijk sterker verstrooid raken dan licht. Dit effect is dusdanig groot dat de elektronenbundel bij atmosferische druk niet verder dan enkele millimeters van de bron komt (Fei Company, 2010). Doordat alle metingen in een hoog vacuüm uitgevoerd moeten worden is dit geen geschikte techniek voor levende weefsels, cellen en andere materialen

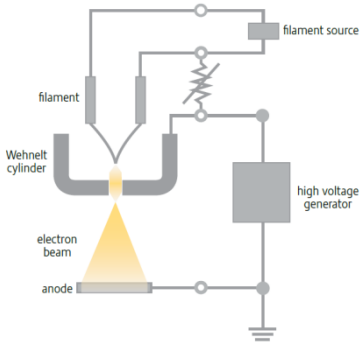
die lucht of vocht bevatten (JEOL, 2009). Dit maakt het tevens onmogelijk om direct aan het schilderij te meten omdat de verf zal beschadigen door het openbarsten van eventuele luchtbelletjes.

Tegenwoordig zijn er twee veelgebruikte technieken in de elektronenmicroscopie, namelijk Transmission ElektronenMicroscopie (TEM) en de bij dit onderzoek gebruikte Scanning ElektronenMicroscopie (SEM). Hoewel de opzet van de systemen anders is bevatten beide systemen dezelfde onderdelen, namelijk een elektronenbron, een elektron optische kolom, een vacuümsysteem en elektronica zoals de magnetische lenzen (Fei Company, 2010).

1.3.1.1 Elektronenbron

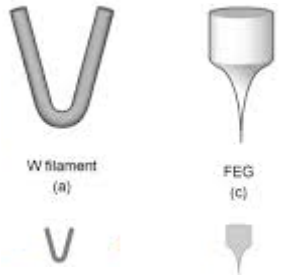
Om de elektronenstroom op te wekken die bij elektronenmicroscopie gebruikt wordt is het mogelijk om één van de drie volgende elektronenbronnen te gebruiken, namelijk de wolfraambron, de lanthanium hexaboride (LaB_6) of de veld emissie elektronenbron (FEG). Bij dit onderzoek zijn de wolfraambron en de FEG gebruikt.

Een wolfraam elektronenbron bestaat uit een filament van wolfraam (fig. 11) met daaronder een Wehelt cilinder en een anode. Samen vormen deze drie componenten een zogenoemde triode (fig. 10). Hierbij worden elektronen geëxciteerd door het filament van wolfraam te verhitten waarna de elektronen door een hoog positief potentiaal, tussen de anode en het filament, onttrokken worden en richting de anode schieten. Er zit een gat in de anode zodat de gegenereerde elektronenstroom op het monster gericht kan worden. Op de Wehelt cilinder staat een licht negatief potentiaal, hierdoor zal de elektronenbundel zich focussen, kruizen en zal de dichtheid van de elektronenbundel toenemen (Fei Company, 2010).



Figuur 10. Een schematische weergave van een wolfraam filament elektronenbron met een Wehelt cilinder en een anode (Fei Company, 2010).

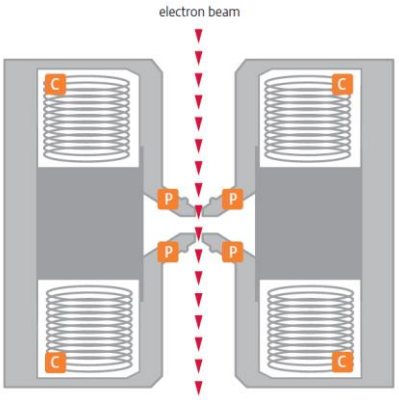
Bij de Field Emission Gun (FEG) of veld emissie elektronenbron (fig. 11) worden elektronen aan een scherpe wolfraam tip onttrokken door een sterk elektrisch veld. Er zijn met FEG twee manieren om elektronen op te wekken namelijk de cold field emissie en de bij dit onderzoek gebruikte Schottky veld emissie. Cold field emissie heeft een zeer hoge helderheid met als nadeel dat de tip schoongebrand moet worden en het een minder stabiele elektronenstroom heeft. Schottky veld emissie heeft een lagere maar nog steeds hoge helderheid met een stabiele elektronenstroom en omdat er op hoge temperatuur gewerkt wordt, hoeft de tip niet schoongebrand te worden. De veld emissie bron is het duurste type elektronenbron maar heeft wel een hogere helderheid dan beide andere elektronenbronnen en bij hogere vergroting is de helderheid van de andere bronnen te laag om een scherp beeld te krijgen (Fei Company, 2010).



Figuur 11. Een Wolfraam fillament en Field emission gun (FEG) (Aangepast van http://www.biologicalelectronmicroscopy.com/uploads/7/6/0/1/760)1395/1346445162.jpg

1.3.1.2 Elektromagnetische lenzen

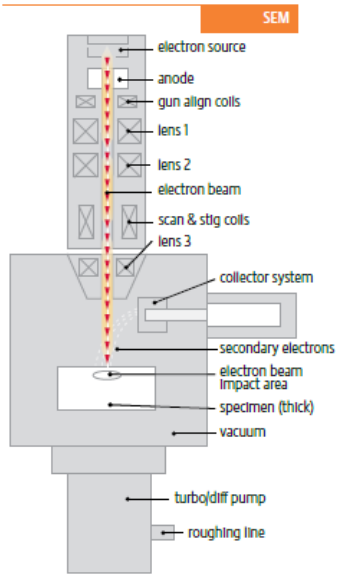
Om de baan van de elektronen aan te passen worden elektromagnetische lenzen gebruikt (fig. 12). Deze elektromagnetische lenzen bestaan uit meerdere spoelen die op pole pieces uitkomen. Een pole piece is een stukje metaal met een grote magnetische geleiding. Door de spanning op de spoelen te varieren wordt het magnetische veld en daarmee de lenssterkte groter (Fei Company, 2010).



Figuur 12. Doorsnede van een elektromagnetische lens waarbij C de spoelen zijn en P de pole pieces (Fei Company, 2010).

1.3.1.3 Scanning Electron Microscope (SEM)

Zoals eerder vermeld bevat een Scanning Elektronen Microscoop (fig. 13) een elektronenbron, elektron optische kolom, vacuüm systeem en elektronica zoals de magnetische lenzen. De Scanning elektronenmicroscoop wordt hoofdzakelijk gebruikt om het oppervlak van monsters te onderzoeken (Goodhew & Humphreys, 1988).

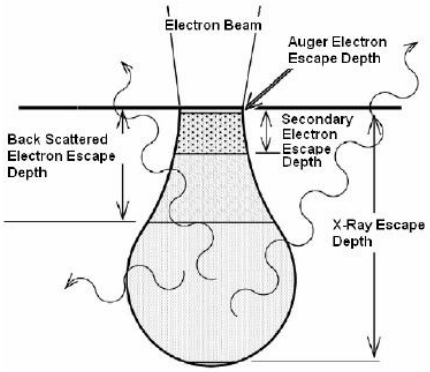


Figuur 13. Een schematische weergave van een Scanning Electron Microscope (SEM). (Fei Company 2010)

Bij Scanning elektronenmicroscopie wordt de baan van in de elektronenbron opgewekte elektronen met de elektromagnetische lenzen gefocust op een specifiek punt tot minimaal 1 nm. Het focuspunt van de elektromagnetische lenzen kan vervolgens aangepast worden waardoor er met deze methode een scan van het in de monsterkamer aanwezige monster gemaakt kan worden. Door de elektromagnetische lenzen is het mogelijk om de elektronenbundel vrij te richten, waardoor de enige limiet aan monstergrootte de maat van de monsterruimte is (Fei Company, 2010). Hoewel het mogelijk is om puntmetingen te doen wordt de scanning elektronenmicroscoop hoofdzakelijk gebruikt om scans van gebieden in het monster te maken (Hafner, N.D.). Bij interactie van de elektronenbundel met het monster treden er reacties op. De verschillende signalen die bij deze reacties vrijkomen worden gemeten (Fei Company, 2010).

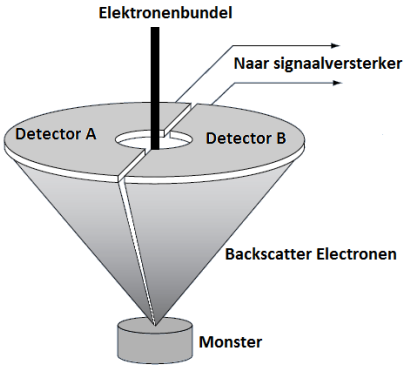
1.3.1.4 Detectie

Bij interactie van de elektronenbundel met het monster raken de inkomende elektronen hun energie snel kwijt. Hierbij komen er elektronen en straling vrij waaronder auger elektronen, secundaire elektronen, backscattered elektronen en röntgenstraling. Alle signalen komen van verschillende dieptes in het monster (fig. 14) waarbij de grote en de vorm van het gebied waar deze signalen vandaan komen afhangt van de samenstelling van het monster en snelheid waarmee de elektronen op het monster komen. De secundaire elektronen hebben het kleinste interactiegebied maar daarmee de hoogste resolutie, de backscattered elektronen en röntgenstraling komen uit een veel groter gebied en hebben een iets lagere resolutie (Fei Company, 2010). De signalen die vrijkomen interacties van de elektronenbundel met het monster worden met verschillende detectoren gemeten.



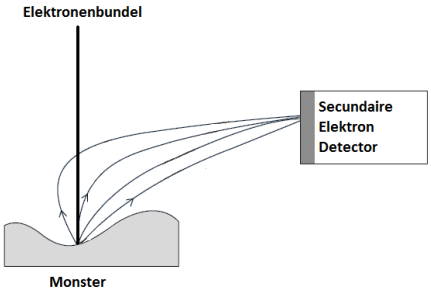
Figuur 14. Schematische weergave van de interacties van de elektronenbron met een monster. (Hafner, N.D.)

Backscattered elektronen zijn invallende elektronen uit de elektronenbundel die bij binnenkomst in het monster in contact komen met een nucleus uit een monsteratoom en weer terug uit het monster kaatsen. Deze elektronen hebben bij uittreding een grote hoeveelheid energie en zullen in een rechte baan uit het monster komen. De backscatter detector bevindt zich recht boven het monster en vangt een grote hoeveelheid van de backscatter elektronen op waarna het signaal versterkt en gemeten wordt (fig. 15). De regel is dat elementen met een hogere dichtheid meer backscatter veroorzaken en een hoger signaal op de backscatter detector geven (JEOL, 2009; Fei Company, 2010).



Figuur 15. Een schematische weergave van de werking van een backscatter detector. (Jeol, 2009)

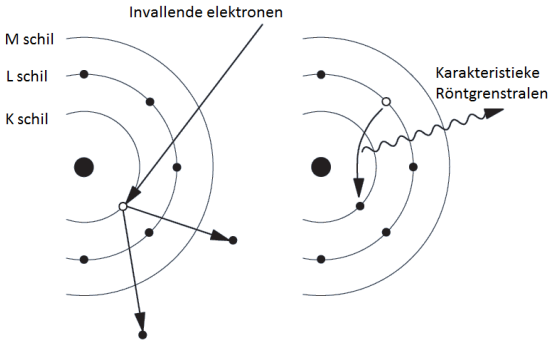
Er ontstaan secundaire elektronen als invallende elektronen uit de elektronenbundel in botsing komen met elektronen uit atomen van het monster. Deze secundaire elektronen zijn laag in energie en als de botsingen dicht bij het oppervlak plaats vinden is er kans dat de secundaire elektronen uitbreken (fig. 16). Deze secundaire elektronen worden vervolgens met een positief potentiaal naar de secundaire elektron detector gebracht. Met secundaire elektronen is het mogelijk om de topografie van het monster te bekijken. Als de elektronenbundel door een inkeping gaat worden een deel van de uitkomende elektronen geblokkeerd door het monster. Als de elektronenbron op een uitstulpsel terechtkomt, zullen er meer secundaire elektronen vrijkomen (JEOL, 2009; Fei Company, 2010).



Figuur 16. Een schematische weergave van de werking van een secundaire elektronen detector (Jeol, 2009)

Auger elektronen ontstaan als backscatter elektronen, bij uittreden, tegen elektronen van andere atomen botsen. Deze elektronen worden vervolgens uit het atoom gekaatst maar zijn dusdanig laag in energie dat ze vaak maar tien atoomlagen kunnen penetreren. De Auger elektronen geven hierdoor een goed beeld van de bovenste tien molecuullagen van het monster (JEOL, 2009; Fei Company, 2010).

Röntgenstraling ontstaat als een invallend elektron uit de elektronenbundel een elektron uit een lage schil van een atoom uit het monster schiet. Op het moment dat er een elektron uit een lagere schil in een atoom verdwijnt wordt de ruimte opgevuld door een elektron uit een hogere schil. Bij het terugvallen van het elektron wordt er röntgenstraling uitgezonden (fig. 17). De golflengte en energie van deze straling is karakteristiek voor het element waarin het ontstaat. Deze straling is met de wavelength dispersive X-ray (WDX) of een Energy Dispersive X-ray (EDX) Spectrometer te meten. Voor dit experiment is er een Energy Dispersive X-ray Spectrometer gebruikt (JEOL, 2009; Fei Company, 2010).



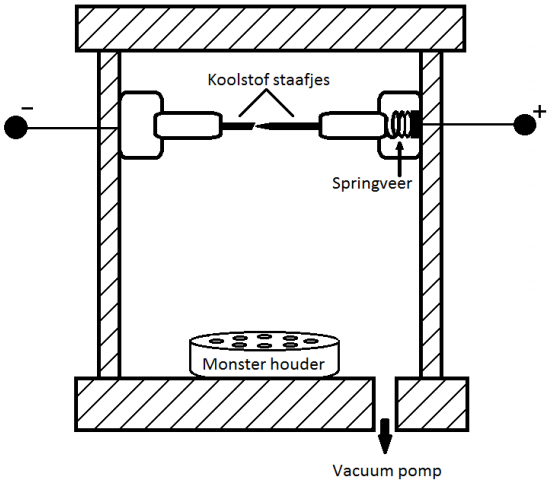
Figuur 17. Interacties in een atoom waarbij Röntgenstaraling ontstaat (Jeol, 2009)

Bij EDX wordt de energie van de uitgezonden röntgenstraling gemeten door een semi geleidende detector waar er, als er röntgenstraling binnenkomt, elektronengaten ontstaan welke te meten zijn doordat er een elektrische stroom ontstaat. De hoeveelheid elektronengaten die ontstaan, hangen samen met de energie van de röntgenstraling. Het voordeel van deze techniek is dat alle elementen tegelijk gemeten kunnen worden, het nadeel is dat de resolutie van EDX acht tot tien maal lager ligt dan die van WDX (JEOL, 2009; Fei Company, 2010).

1.3.1.5 Charging

Om een goed contrast te krijgen bij niet geleidende materialen worden deze monsters vaak gecoat met een laagje geleidend materiaal. Dit laagje heeft naast verbetering van het contrast en afvoer van hitte de functie om ladingopbouw te voorkomen. Bij het botsen van de elektronen uit de elektronenbundel met het monster treden er zoals eerder vermeld verschillende interacties op waarbij elektronen uit de elektronenbundel in het monster opgenomen worden. Als het monster geleidend is, wordt eventuele ladingopbouw afgevoerd via de monsterhouder. Indien het monster niet geleidend is en de afvoer van elektronen lager is dan de toename veroorzaakt door de elektronenbundel is er een grote kans dat er een negatieve ladingopbouw, charging genaamd, in het monster ontstaat. Nadat er een bepaalde lading is opgebouwd treedt er ontlading op, hierna zal het monster zijn originele lading weer aannemen en begint het proces weer opnieuw. Het is mogelijk dat de negatieve lading dusdanig groot wordt dat de baan van de elektronenbundel verandert waarna bij ontlading de elektronenbundel weer op de originele positie terecht komt. Dit veroorzaakt zeer vertekende SEM beelden (Robards & Wilson, 1993; JEOL, 2009).

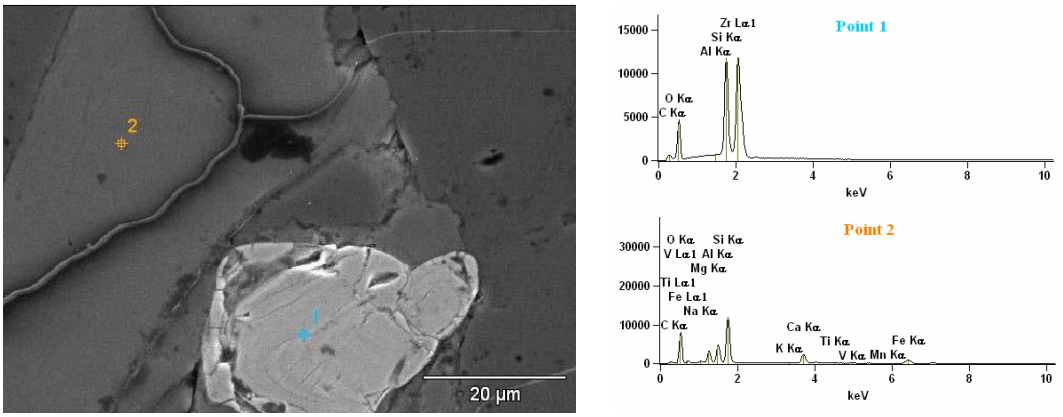
Er zijn verscheidene coatings voor niet geleidende materialen beschikbaar. Voor dit onderzoek is er een koolstofcoating aangebracht. Deze coating heeft als groot voordeel dat er, in vergelijking met andere coatingmaterialen, weinig interferentie optreedt bij de EDX metingen. De koolstof wordt opgedampt met een carboncoater. Bij het opdampen van de koolstof wordt een proces gebruikt dat vacuüm verdamping genoemd wordt. Bij dit proces worden twee koolstofstaafjes met een diameter van vijf millimeter op een specifieke manier geslepen en tegen elkaar aan gedrukt waarbij de druk tussen de staafjes continu gehouden wordt met een springveer (Fig. 18). Vervolgens wordt de stolp op een sterk vacuüm gebracht en wordt er een sterke spanning op de staafjes gezet waardoor er hoge hitte ontstaat en de koolstof in de staafjes zal sublimeren. De koolstof zal vervolgens neerdalen op het monster waarbij de monsterhouder gedraaid zal worden om een uniforme verdeling van de koolstoflaag te krijgen (Robards & Wilson, 1993; JEOL, 2009).



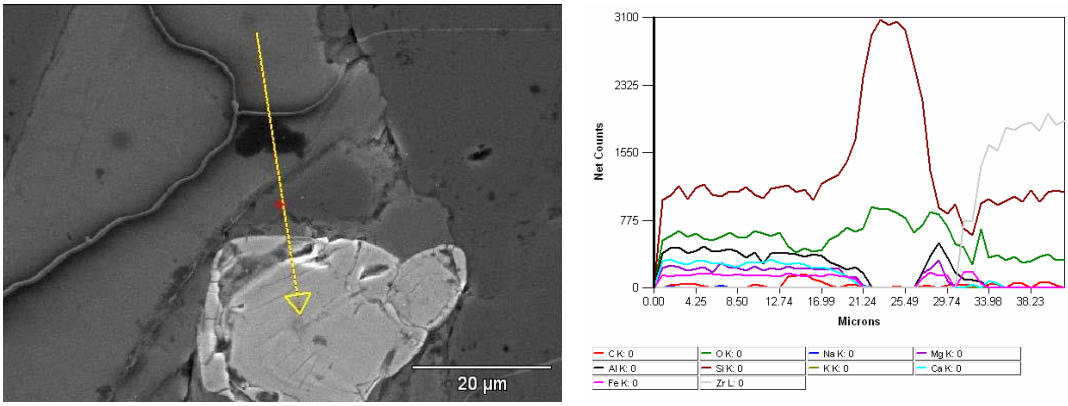
Figuur 18. Een schematische weergave van een Carbon Coater.

1.3.2 Metingen

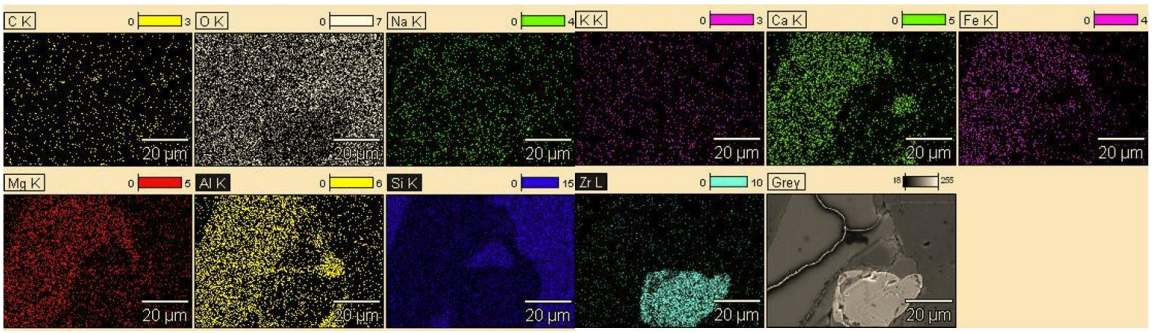
Er zijn momenteel een aantal technieken mogelijk om de monsters te meten. Hieronder vallen de puntmeting, de lijnmeting en de eerder genoemde mapping (fig. 19, 20 en 21). Bij een puntmeting wordt er zoals de naam al zegt een punt in het monster gemeten. Bij een lijnmeting wordt er een richting en afstand geselecteerd waarna er in een lijn puntmetingen worden uitgevoerd. Bij een lijnmeting is het verloop van elementen van een punt naar een ander punt goed te zien. Voor het huidige onderzoek zijn alle monsters met de mapping methode gemeten. Het grote voordeel van de mapping methode is dat er een scan van alle elementen gemaakt wordt waarna er achteraf in de software alsnog specifieke elementen en gebieden geselecteerd kunnen worden om te integreren.



Figuur 19. Een puntmeting waarbij er rechts van de puntmeting een voorbeeld van de verkregen data is weergegeven. (Hafner, N.D.)



Figuur 20. Een lijn meting waarbij er rechts van de lijnmeting een voorbeeld van de verkregen data is weergegeven. (Hafner, N.D.)

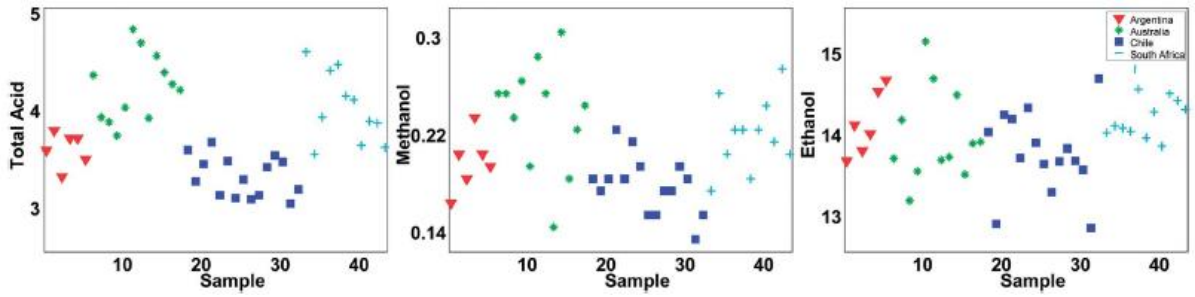


Figuur 21. Een mapping meting waarin in elementen met verscheidene kleuren aangegeven zijn. (Hafner, N.D.)

1.3.3 Prinicipal component analysis

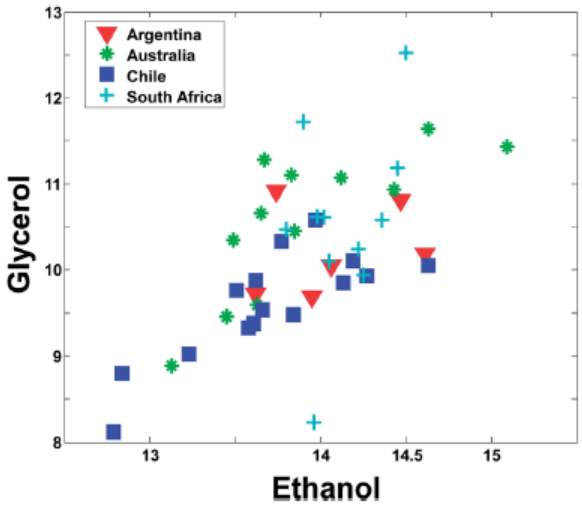
1.3.3.1 Achtergrond

Bij grote hoeveelheden data is het vaak moeilijk om een goed overzicht te krijgen van de informatie die uit de verschillende variabelen te halen valt. Om meer informatie uit de data te halen is het mogelijk om univariate analyse uit te voeren. Hierbij worden de waardes van een variabele uitgezet in een grafiek. Het grote nadeel van univariate analyse is dat verbanden tussen verschillende variabelen in een monster niet duidelijk zichtbaar zijn. Een voorbeeld hiervan wordt weergegeven in een tutorial van Bro en Smilde (2014) (fig. 22). In deze tutorial worden verscheidene gegevens gebruikt uit een onderzoek naar verscheidene variabelen in wijnsoorten.



Figuur 22. Univariate verwerking van verschillende variabelen waarbij de concentratie tegen het samplenummer uitgezet is. (Bro en Smilde, 2014)

In figuur 22 is te zien dat de eerste twee voorbeelden van univariate analyse duidelijke overeenkomsten vertonen binnen de regio's. In het derde voorbeeld in figuur 22 is deze correlatie tussen regio en concentratie bijna niet meer zichtbaar. In figuur 23 is data uit onderzoek van Bro en Smilde (2014) multivariaat uitgezet. Wanneer in dit voorbeeld bijvoorbeeld de ethanol uit figuur 22 tegen glycerol uitgezet wordt, blijken er verbanden buiten regio om te zijn die in de eerste oogopslag niet zichtbaar zijn. Dit is ook meteen het gevaar van univariate analyse. Bij univariate analyse wordt enige correlatie tussen twee of meerdere variabelen bewust of onbewust over het hoofd gezien. Hierbij komt naar voren dat in veel gevallen multivariate analyse beter inzicht geeft in de data. Er zijn verscheidene methoden voor multivariate data analyse beschikbaar die beter inzicht geven in de data. Bij het huidige onderzoek is Principal Component Analysis (PCA) gebruikt.



Figuur 23. Multivariate verwerking van twee variabelen waarbij de concentraties van ethanol en glycerol tegen elkaar uitgezet zijn. (Bro en Smilde, 2014)

Principal Component Analysis (PCA) is een methode van multivatiate dataverwerking waarbij twee of meerdere variabelen samengevoegd worden om meer van de data te kunnen verklaren. Het wordt in veel vakgebieden uitvoerig gebruikt om grote hoeveelheden data te verwerken en om datasets met veel ruis en overbodige data uit te filteren (Shlens, 2003). Hiernaast is PCA een verwerkingsmethode waar patronen in de data makkelijk geïdentificeerd kunnen worden en overeenkomsten en afwijkingen tussen variabelen sterk naar voren komen (Smith, 2002). Door de gecompliceerde berekeningen en benodigde statistische kennis is dit een verwerkingsmethode die vaak door in statistiek gespecialiseerde personen wordt uitgevoerd. Daarnaast is juist door de gecompliceerde berekeningen specialistische software nodig om data op deze manier te verwerken (Smith, 2002).

1.3.3.2 Interpretatie

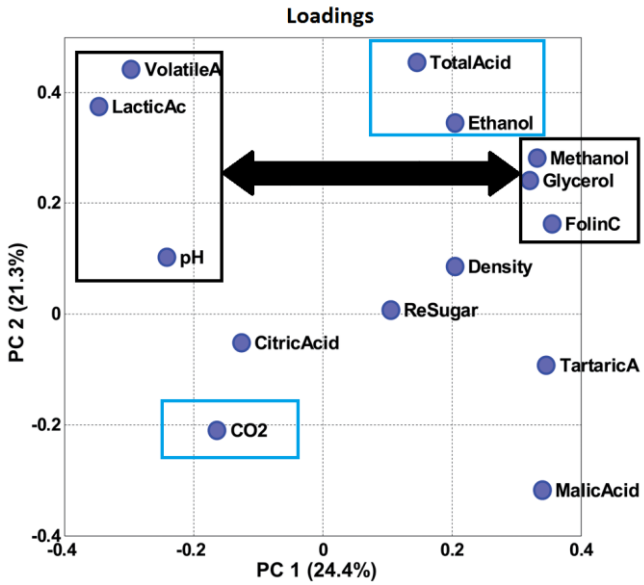
Omdat de voor wiskundige achtergrond van PCA diepgaande statistische kennis nodig is zullen de benodigde formules en uitwerkingen niet in dit verslag behandeld worden. In deze paragraaf wordt behandeld hoe de PCA figuren geïnterpreteerd moeten worden.

In figuur 24 staan de PCA loadings weergegeven voor de complete set variabelen uit de tutorial van Bro en Smilde (2014). In het figuur staan op de X en Y as PC 1 en PC 2 weergegeven. De Principal Component (PC) Is het beste te beschrijven als de gecombineerde waarde die de meeste variatie in de variabelen omschrijft (Smith, 2002; Bro en Smilde, 2014). Simpel gezegd betekent dit dat het percentage dat bij PC 1 en PC 2 staat, aangeeft voor hoeveel procent van de data de principal component geld. Als bijvoorbeeld puur naar de loadings in PC 1 gekeken wordt, is in 24,4 procent van de data de concentratie Methanol, Glycerol en folinC hoog als de pH, LacticAc en VolatileA lage waarden hebben. Dit geld ook andersom, als de waarden voor Methanol, Glycerol en FolinC laag zijn zullen de pH, LacticAc en VolatileA hoge waarden hebben. Hetzelfde geldt in PC2, in 21,3% van de gevallen is de TotalAcid hoog als de concentraties MalticAcid en CO2 laag zijn en andersom. Het wordt pas echt interessant als er voor variabelen twee hoge of lage loadings gevonden worden. In het geval van TotalAcid en Ethanol zijn de loadings voor PC 1 en PC 2 beide hoog en voor CO2 beide laag. In dit geval is het mogelijk om de percentages van PC 1 en PC 2 samen te voegen. In 45,7% van de gevallen liggen de waardes van TotalAcid en Ethanol hoog als de waardes van CO2 laag liggen en omgekeerd (Bro en Smilde, 2014).

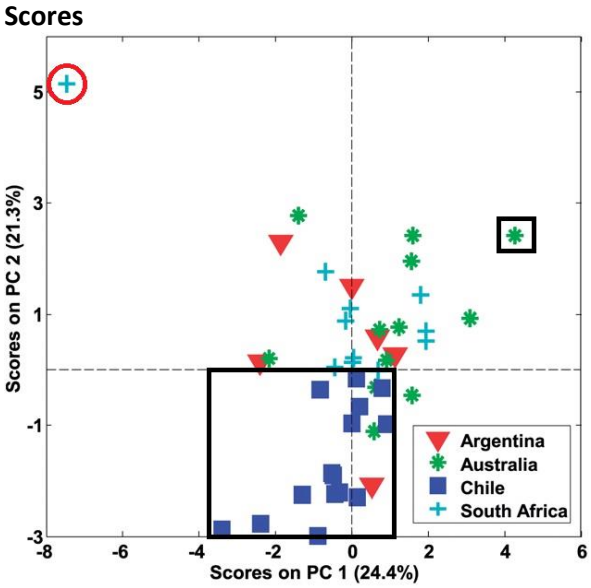
In figuur 25 staan de voor de tutorial gemeten monsters vervolgens weergegeven. Deze monsters hebben door middel van PCA een score gekregen welke te interpreteren is met de loadings in figuur 24. In principe zou je de score tabel over de loadingstabel heen kunnen plaatsen. De plaats van het monster geeft dan weer welke dichtstbijzijnde variabele de hoogste waarde heeft in het monster. Het zwart omrande monster rechtsboven heeft bijvoorbeeld hoge waarden voor TotalAcid, Ethanol, Methanol en Glycerol en lage waarden voor CO2. Tevens valt op dat alle monsters uit Chile een negatieve score hebben op PC2 dit duid erop dat deze monsters hoge waarden hebben voor MalticAcid en CO2, maar lage waarden hebben voor LacticAc, VolatileA, TotalAcid en Ethanol (Bro en Smilde, 2014).

Een van de voordelen van PCA is dat afwijkende monsters in veel gevallen duidelijk zichtbaar zijn. Een voorbeeld hiervan is te zien in de rode cirkel in figuur 25. Als er naar de loadings wordt gekeken heeft dit monster een hoge waarde voor VolatileA en LacticAc en een lage waarde voor MalticAcid. Na evaluatie van het monster en de ruwe data wordt de PCA verwerking vaak nogmaals uitgevoerd zonder het afwijkende monster (Smith, 2002; Bro en Smilde, 2014).

Een ander voordeel van PCA is dat correlatie tussen monsters vaak duidelijk zichtbaar is. Indien de monsters in de score tabel dicht bij elkaar liggen is er correlatie. Een voorbeeld hiervan is in lichte mate te zien in de monsters uit Chile (figuur 25). Zoals eerder vermeld hebben deze monsters een negatieve score op PC 2 en is er lichte groep vorming te zien (Smith, 2002; Bro en Smilde, 2014).



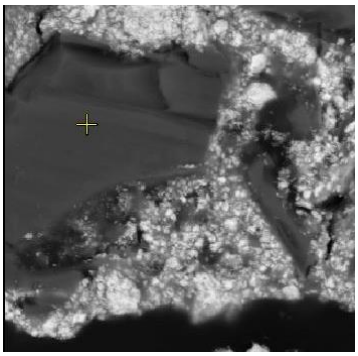
Figuur 24. Een voorbeeld van loadings van de verschillende variabelen voor PCA (Bro en Smilde, 2014). Hierin zijn de in de tekst beschreven tegengestelde variabelen met blokken aangegeven.



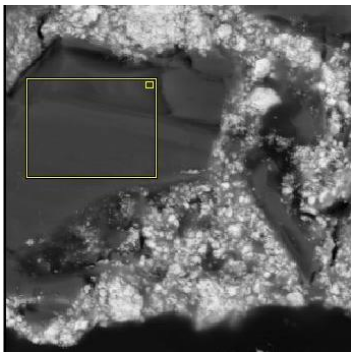
Figuur 25. Een voorbeeld van scores voor monsters in een PCA figuur. (Bro en Smilde, 2014). Hierin is het afwijkende monster met rood omcirkeld, het voorbeeld uit de tekst het enkele monster rechts boven en de groep uit Chile met een zwart blok aan de bodem weergegeven.

1.4 Onderzoek

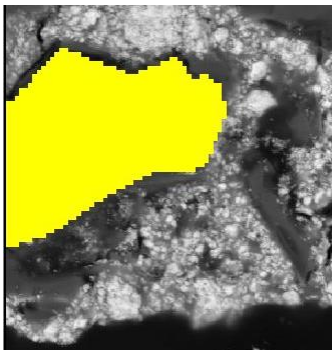
Zoals eerder vermeld was er van enkele schilderijen al mapping data beschikbaar. Het is met de NSS software mogelijk om de mapping data met een puntmeting (fig. 26), vierkant meting (fig. 27) of polygonale meting (fig. 28) te verwerken. Hoewel het mogelijk is om met de NSS software de gebieden in de mapping data achteraf te kwantificeren is data binnen Shell nog nooit op deze manier verwerkt. Het eerste doel van dit onderzoek is dan ook duidelijkheid verschaffen over welke van de drie methodes het meest geschikt is om de NSS mapping data te verwerken.



Figuur 26. Een voorbeeld van een puntmeting.



Figuur 27. Een voorbeeld van een vierkant meting.



Figuur 28. Een voorbeeld van een polygonale meting.

Ter controle van de gebruikte SEM-EDX zijn er geijkte standaarden gemeten op de NSS SEM-EDX en een op het laboratorium aanwezige Oxford SEM-EDX. Het doel hierbij was controleren of er een significant verschil is tussen de metingen op beide systemen.

Hoewel het degradatieproces van smalt redelijk doorgrond is, en er duidelijk verlies optreedt van kalium, is het niet duidelijk of er naast kalium nog verlies optreedt van andere elementen. Er zullen polygonale metingen uitgevoerd worden aan gedegradeerd en niet gedegradeerd smalt, in een k-schil, waarna de resultaten vergeleken zullen worden. Het doel van deze metingen is om uit te zoeken of er bij het uitlogen van het kalium ook andere elementen uit het smalt migreren.

Een aantal schilderijen van Jan Steen zijn momenteel ongedateerd en hoewel de periode vaak al bepaald is, is het onduidelijk in welk jaar de schilderijen precies geschilderd zijn. Uiteindelijk is het voor het Mauritshuis interessant of er vergelijkbare resultaten gevonden kunnen worden voor smalt gebruikt in dezelfde plaats of tijdsperiode. Bij verwerking kan er met een multidimensionale statistische methode zoals Principal Component Analysis (PCA) een overzicht en vergelijking worden gemaakt van de componenten in smalt waarna snel overeenkomsten of afwijkingen geconstateerd kunnen worden. Door de data van ongedateerde schilderijen aan de PCA bepaling toe te voegen, zou het in theorie mogelijk moeten zijn om overeenkomsten te vinden tussen ongedateerde en gedateerde schilderijen.

Samenvattend zijn er twee hoofdoelen voor dit onderzoek. Het eerste doel is het selecteren en controleren van de methode voor kwantificatie van de verschillende elementen. Bij het tweede doel wordt PCA gebruikt om te controleren of er een correlatie is tussen de aanwezige elementen en de locatie of jaartal waarop het schilderij gemaakt is.

1.5 Subdoelen

Aan de hand van de bovenstaande doelen kunnen vier subdoelen geformuleerd worden.

Welke methode van verwerking van de mappingdata heeft bij vergelijking van punt metingen, vierkant metingen en polygonale metingen de hoogste precisie?

Er is geen zekerheid dat de gebruikte NSS SEM-EDX de juiste resultaten geeft. Is het verschil in de data verkregen van de Oxford EDX en NSS EDX significant?

Uit verschillende onderzoeken blijkt dat, bij degradatie van smalt, kalium uitgeloogd wordt. Kunnen in dit onderzoek aanwijzingen gevonden worden voor verlies van kalium en zijn er elementen waarvan de concentraties duidelijk toe of afnemen?

Er is mogelijkheid tot verwerking met PCA. Is het mogelijk om een correlatie te vinden tussen de datum en locatie van de verschillende monsters?

1.6 Referentiewaarden

1.6.1 Corning archeological reference glasses

Er ontstond in de jaren zestig van de vorige eeuw veel interesse in de chemische variatie van glas van culturen uit verschillende tijden en geografische gebieden. Om de analysemethoden, die door verscheidene onderzoekers gebruikt werden, te vergelijken waren er hoogwaardige glasreferentie monsters nodig. De aanzet om deze referenties werd gegeven tijdens een glasconferentie in 1963 waarbij er composities werden voorgesteld aan de hand van historische glassoorten (Vicenzi, Eggins, Logan & Wysoczanski, 2002).

Er zijn vervolgens vier homogene glasmonsters aangemaakt bij Corning Glass Works. Hierbij hebben glasmonsters A en B composities vergelijkbaar met glas uit Egyptische, Mesopotamische, Romeinse, Byzantijnse en Islamitische archeologische vindplekken. Referentie B is gebaseerd op glas uit oost Azië en referentie D is gebaseerd op Europees glas uit de zeventien tot negentiende eeuw (Vicenzi, et al., 2002).

Bij vergelijking van de Oxford-SEM en de NSS-SEM zijn referentie B en D gebruikt. In tabel 1 valt op te merken dat referentie B een verhoogde concentratie natrium heeft en referentie D een hogere calium en kalium concentratie.

Tabel 1. De compound concentraties (%) van het Corning archeological reference glass B en D. Aangepast van (Vicenzi, et al., 2002)

Corning	B	D
USNM#	117218.001	117218.003
SiO2	61.55	55.24
Al2O3	4.36	5.3
Fe2O3	0.34	0.52
MgO	1.03	3.94
CaO	8.56	14.8
Na2O	17	1.2
K2O	1	11.3
MnO	0.25	0.55
P2O5	0.82	3.93
TiO2	0.089	0.38
Sb2O3	0.46	0.97
CuO	2.66	0.38
PbO	0.61	0.48
CoO	0.046	0.023
BaO	0.12	0.51
SnO2	0.04	0.1
SrO	0.019	0.057
ZnO	0.19	0.1
B2O3	0.02	0.1
Li2O	0.001	0.005
Cl	0.2	0.4
SO3	0.5	0.3
Rb2O	0.001	0.005
V2O5	0.03	0.015
Cr2O3	0.005	0.0025
NiO	0.1	0.05
ZrO2	0.025	0.0125
Ag2O	0.01	0.005
Bi2O3	0.005	0.0025

1.6.2 EDX analyses van National Gallery schilderijen.

Om basisinformatie over degradatie van smalt in te winnen zijn de gemeten monsters vergeleken met well-preserved en degraded monsters van de National gallery in Londen (Spring, 2005). In tabel 2 en 3 is de data uit bijlage 1 gesorteerd op gedegradeerde en niet gedegradeerde monsters. Waarbij de laagste en hoogste waarden zijn weergegeven. Informatie over de gemiddelden of medianen waren niet in het artikel aanwezig.

Tabel 2. Een overzicht van de waarden van de gedegradeerde monsters uit het onderzoek van Spring (2005)

			Na2O (%)	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	K2O (%)	CaO (%)	FeO (%)	CoO (%)	NiO (%)	As2O3 (%)	Bi2O3 (%)
	Colour	State	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High
1	Colourless	Degraded		0.5	68.0 - 72.0	0.7 - 2.1		5.0 - 5.1	7.0 - 9.0	1.5	7 - 10	1.0 - 1.2
2	Pale greyish blue	Degraded		0.9 - 1	69.5 - 75.2	3.4 - 7.6	0.6 - 1.3	3.0 - 4.5	3.5 - 5.0	0.6 - 1.2	7.7 - 10.4	0.2 - 0.9
3		Degraded	1.1 - 5.1	1.0 - 2	72.3 - 75.6	2.8 - 4.2	3.5 - 5.0	1.7 - 1.8	2.9 - 3.7	0.6 - 0.8	2.6 - 3.5	1.0 - 2.1
4	Colourless	Degraded		0.6 - 0.7	78.0 - 80.0	0.8 - 1.7	2.0 - 2.3	2.3 - 2.8	4.6 - 5.1	1.0 - 1.3	3.6 - 4.3	2.2 - 2.8
5	Colourless	Degraded		0.5 - 0.7	72.5 - 76.2	0.7 - 0.9	0.6 - 1.9	5.2 - 5.8	7.9 - 9.1	0.8 - 1.8	4.8 - 6.2	0.4 - 1.7
6	Colourless	Degraded			76.0 - 78.0	1.6 - 2.2		5.1 - 5.7	4.2 - 5.5	0.3 - 0.4	8.6 - 9.1	0.1 - 0.4
7	Colourless	Degraded			73.0 - 77.0	1.1 - 1.7	0.3 - 0.4	3.6 - 4.8	6.8 - 7.8	1.1 - 1.2	8.2 - 9.6	1.5
8	Colourless	Degraded			73.0 - 74.0	2.1 - 3.3	0.9 - 1.3	3.2 - 3.4	6.1 - 6.6	1.0 - 1.4	10 - 10.9	1.5 - 1.9

Tabel 3. Een overzicht van de waarden van de niet gedegradeerde monsters uit het onderzoek van Spring (2005)

			Na2O (%)	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	K2O (%)	CaO (%)	FeO (%)	CoO (%)	NiO (%)	As2O3 (%)	Bi2O3 (%)
	Colour	State	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High	Low - High
1	Bluish grey	Well preserved		0.5	67.0	13.7 - 14.3	0.4	3.7 - 4.2	6.6 - 6.7	0.9	5.9 - 6.3	1.0 - 1.2
2	Rather greyish blue	Well preserved		0.9 - 1.0	63.0 - 66.0	12.0 - 15.0	0.9 - 1.3	3.7 - 4.3	3.5 - 5.0	0.4 - 1.1	8.1 - 11.7	0.7 - 0.8
3	Greyish blue	Well preserved	7.4 - 11.5	0.6 - 1.0	66.7 - 72.7	4.1 - 5.0	3.1 - 3.9	1.4 - 2.2	2.6 - 3.8	0.5 - 0.9	2.6 - 3.9	1.3 - 2.7
5	Blue	Well preserved	0.3 - 0.5	0.5 - 0.7	60.0 - 65.0	10.0 - 16.0	3.2 - 4.5	5.2 - 7.5	6.4 - 8.2	0.6 - 0.7	3.2 - 4.4	0.5 - 1.1
6		Well preserved			62.0 - 68.0	13.0 - 14.0		3.6 - 5.1	6.5 - 7.5	0.9 - 1.3	5.4 - 8.6	1.1 - 1.7
7	Greyish blue	Well preserved			57.0 - 59.0	12.6 - 14.7	1.4 - 1.8	2.9 - 4.5	8.0 - 9.5	3.2 - 3.8	5.7 - 6.7	2.6 - 4.8
8	Greyish blue	Well preserved			62.0 - 63.0	14.2 - 14.7	0.8 - 1.0	3.6 - 4.1	6.4 - 7.2	1.0 - 1.5	8.6 - 9.0	1.7 - 1.9

2. Experimenteel

2.1 Materialen

Monsters uit schilderijen van Jan Steen en Giovanni Antonio Pellegrini zijn ingebed aangeleverd door het Mauritshuis. De volledige monsterlijst staat weergegeven in bijlage 2. In totaal is er smalt gevonden in vijftien schilderijen waarbij er bij een aantal schilderijen meerdere monsters genomen zijn. De gebruikte monsters, standaarden, materialen en apparatuur staan weergegeven in tabel 4 tot en met 8.

Tabel 4. De gemonsterde schilderijen.

Schilderij	Schilder	Jaartal	ID Nr.
Het Spaans Bruidje	Jan Steen	1653	B056
Soo gewonne, soo verteert	Jan Steen	1661	B143
De Alchemist	Jan Steen	1668	B249A
Vechtende kaartspelers	Jan Steen	1671	B345
Hoenderhof	Jan Steen	1660	MH0166
Dansende boeren bij een herberg	Jan Steen	1646 - 1648	MH0553
Dorpskermis	Jan Steen	1650 - 1651	MH0664
Wie een varken is, moet in het kot	Jan Steen	1674 - 1678	MH0736
Soo voer gesongen, soo na gepepen	Jan Steen	1668 - 1670	MH0742
Sisterspelende vrouw	Jan Steen	1662	MH0779
De Waarzegster	Jan Steen	1650 - 1654	MH1111
Mozes en de kroon van de farao	Jan Steen	1670	MH1167
Apollo	Pellegrini	1718	MH1135
Aurora	Pellegrini	1718	MH1136
De nacht wordt verjaagd	Pellegrini	1718	MH1137

Tabel 5. De voor dit project gebruikte standaarden.

Standaard	Fabrikant	ID Nr.
Archeological reference glass B	Corning glass works	117218.001
Archeological reference glass D	Corning glass works	117218.003

Tabel 6. De voor dit project gebruikte materialen.

Materialen	Fabrikant	Cas no.
Technovit LC 2000	Heraeus Kulzer GmbH	
Micromesh sheets	Micro-Surface Finishing Products Inc.	
Lens tissue	Salm en Kipp	
Silver Conductive Adhesive 503	Electron Microscopy Science	
Carbon rods	Cressington	85103
Rubberen inbedvorm	Heraeus Kulzer GmbH	

Tabel 7. De voor dit project gebruikte apparatuur.

Apparatuur	Fabrikant	Type
Technotray blauw licht uithard oven	Heraeus Kulzer GmbH	Technotray CU
Polijst machine	Struers	N.A.
Carbon coater	JEOL	JEC-530
Scanning Electron Microscope	JEOL	7000F
EDX	Thermo-Fisher	Noran System Seven (NSS)
Scanning Electron Microscope	ZEISS	EVO60XVP
EDX	Oxford	INCA 450 X'act and wave

Tabel 8. De software die voor dit project gebruikt is.

Software	Fabrikant
Noran System Seven (NSS) software	Thermo Fischer scientific
PLS Toolbox 7.8	Eigenvector Research
Matlab version 7.13	The MathWorks

2.2 Methoden

2.2.1 Opwerking

2.2.1.1 Verfmonster

Onderzoekers van het Mauritshuis hebben verfmonsters uit verschillende schilderijen van Jan Steen gemonsterd en vervolgens ingebed volgens de volgende methode.

Het verfmonster, dat met een chirurgisch mesje uit het schilderij genomen werd, werd bekeken onder een microscoop waarbij de onder, bovenkant en volledigheid van de verflagen bepaald werd. Aan de hand van de microscoopbeelden werd bepaald hoe het verfmonster het voordeligst geplaatst kon worden om een goede dwarsdoorsnede te krijgen. Afhankelijk van het aantal monsters werd vervolgens een aantal vakjes in een rubberen inbedvorm voor de helft gevuld met Technofit LC 2000. Deze bodems werden vervolgens uitgehard door ze vijf minuten in de Technotray blauw licht oven te plaatsen. Na het uitharden werden de bodems uit de rubberen inbedvorm gedrukt, de vlakke zijde werd naar boven gekeerd en de bodem terug in de mal gebracht. Vervolgens werd er een klein label met monstergegevens gemaakt en op de bodem aangebracht aan een zijde waar het geen risico opliep om bij het schuren weggeslepen te worden. De mal met bodem werd weer onder de microscoop gebracht en het verfmonster werd met de in de eerste stap gekozen zijde aan de rand op de bodem aangebracht waarna de mal langzaam met Technofit LC 2000 afgevuld werd. Na afvullen werden eventuele luchtbellen met een satéprikker verwijderd. De inbedvorm werd hierna nogmaals in de Technotray blauw licht oven geplaatst en dertig minuten uitgehard. Na het uitharden werd een eventueel kleverige laag met ethanol of aceton verwijderd. Het monster werd vervolgens nog een dag aan de open lucht gedroogd.

Vervolgens werd het ingebedde monster met een polijstmachine geschuurd en gepolijst. Hierbij werd het monster vastgezet in een polijsthouder waarna het inbedmiddel onder stromend water weggeschuurd werd met grof silica schuurpapier (korrel 120). Op het moment dat het monster bijna aan het oppervlak kwam, werd er overgestapt op fijner silica schuurpapier (korrel 1000). Op het moment dat het monster bereikt was werd er droog verder geschuurd met steeds fijnere micromesh vellen van korrel 1500 tot 12000. Hierbij werd het oppervlak van het monster na elke acht schuurbewegingen gereinigd met lenstissue van Salm en Kipp en werd er overgestapt op een fijnere korrel. Na het schuren werd het monster uit de polijsthouder genomen en onder de lichtmicroscoop gecontroleerd op onregelmatigheden. Indien er geen onregelmatigheden gevonden werden, was het monster klaar voor verdere bewerking.

2.2.1.2 Carboncoating

Om ladingsopbouw te voorkomen werden de niet geleidende monsters voor SEM met een laagje koolstof gecoat. Er werden bij het opdampen van de koolstof twee staafjes koolstof van Cressington gebruikt. Waarbij het ene staafje in een zeer scherpe punt geslepen werd met een puntenslijper, waarna het andere staafje met een schuurpapiertje in een zeer vlakke hoek van 45 graden geschuurd werd. Vervolgens werden de koolstofstaafjes in de vacuümkamer van de carboncoater bevestigd en tegen elkaar aan gedrukt met de in de carboncoater aanwezige veren. De monsters werden met Silver Conductive Adhesive 503 op een SEM monster stub geplakt en in de monsterhouder gezet. Om de dikte van de koolstoflaag te controleren werd er een stukje filterpapier op de monsterhouder gebracht. De monsterhouder met monsters werd onderin de vacuümkamer geplaatst en de vacuümkamer werd afgesloten. Vervolgens werd de carboncoater twintig seconden aangezet. Aan de hand van de laagdikte op het filterpapier werd vervolgens bepaald of de koolstoflaag dik genoeg was. Indien de koolstoflaag niet dik genoeg was, werd de carboncoater nogmaals tien seconden aangezet. Dit werd herhaald totdat de koolstoflaag dekkend was.

2.2.2 Metingen

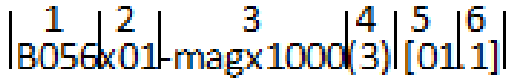
Alle metingen werden in samenwerking met Ralph Haswell uitgevoerd bij het Shell Technology Centre Amsterdam (STCA). Alle monsters werden volgens onderstaande instellingen gemeten.

Accelerating voltage:	20 KV
Beam current:	5.9 nA
EDX time constant:	3
Measurement time:	30 min per map (1 frame per minuut)

Mapping en puntmetingen werden uitgevoerd op de JEOL 7000F Scanning Elektronen Microscoop met Thermo-Fisher Noran System Seven (NSS) Energy-Dispersive X-ray detector waarbij alle elementen in SEM-EDX metingen relatief gekwantificeerd werden. De hoeveelheid zuurstof in de elementen werd stoichiometrisch bepaald. Mapping data werd verwerkt in de NSS Software van Thermo-Fisher. Bij verwerking van de mappings werd in elk afzonderlijk smalt deeltje de massaverhouding (%) van aanwezige elementen in duplo bepaald. Berekeningen aan de data werden vervolgens in Excel uitgevoerd. De geselecteerde elementen werden, indien niet aangegeven, overgenomen van de referenties uit §1.6.2.

Indien niet anders staat weergegeven werd de verwerking met de polygonale methode uitgevoerd.

Monsters werden in de monsterlijst weergegeven met een indexnummer voor het schilderij, een monsternummer binnen het schilderij, een vergroting, een nummer voor de mapping en een nummer voor een specifiek smalt deeltje gevolgd door een nummer voor de meting (fig. 29).



Figuur 29. Weergave van een monsternummer waarin 1. Het indexnummer van het schilderij, 2. Het monsternummer, 3. De vergroting, 4. Het mapping nummer, 5. Smalt deeltje binnen het monster, 6. De meting.

Aangezien er alleen al bij de twaalf schilderijen van Jan Steen meer dan 500 smalt deeltjes gevonden zijn en deze alle in duplo gekwantificeerd zijn is het onpraktisch om de complete dataset bij te voegen. Deze is op aanvraag beschikbaar.

2.2.2.1 Verwerking mapping metingen

Om te controleren welke methode van verwerking en het meest geschikt was om de data van de mapping methode te verwerken werden willekeurig vijf smalt deeltjes uit de aangeleverde dataset geselecteerd.

De elementen in deze smalt deeltjes werden elk twintig maal met elke methode gekwantificeerd. Monsternummers, het aantal metingen en de meetmethodes zijn weergegeven in tabel 9. Hierbij vonden de puntmetingen verspreid over het smalt deeltje plaats en werd met de vierkant meting en polygonale meting zoveel mogelijk van het oppervlak van het smalt deeltje bedekt zonder de rand te overschrijden.

Tabel 9. Een weergave van de hoeveelheid metingen per monster en methode.

Monster	ID nummer	Aantal metingen Point & shoot	Aantal metingen Vierkant meting	Aantal metingen Polygonaal
1	MH0736x03-magx1000 [09]	20	20	20
2	MH0736x03-magx1000 [18]	20	20	20
3	MH1111x05-magx1000 [01]	20	20	20
4	MH1111x05-magx1000 [02]	20	20	20
5	MH1111x05-magx1000 [03]	20	20	20

Vervolgens werd voor elke methode de samengevoegde standaarddeviatie berekend, waarna met een F-toets de afwijkingen vergeleken werden.

2.2.2.2 Controle methode

Ter controle van het systeem werden er een twee geijkte standaarden gemeten op de bij dit onderzoek gebruikte NSS SEM-EDX en de op het laboratorium aanwezige Oxford SEM-EDX.

Er werden met zowel de NSS SEM-EDX als de Oxford SEM-EDX honderd puntmetingen op referentiemonsters B en D van Corning glassworks (§1.6.1) uitgevoerd (tabel 10). Deze metingen vonden zoveel mogelijk verspreid over de referentiemonsters plaats.

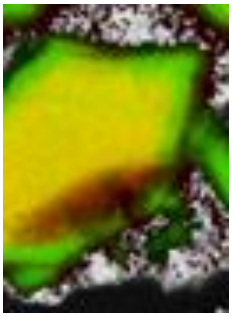
Tabel 10. Een weergave van de hoeveelheid metingen per referentie glassoort en SEM-EDX.

	Aantal metingen NSS SEM-EDX	Aantal metingen Oxford SEM-EDX
Corning archeological reference glass B	100	100
Corning archeological reference glass D	100	100

Vervolgens werden de gemiddelden van beide standaarden vergeleken met een t-toets en de standaarddeviaties vergeleken met een F-toets. Hiernaast werden de gemeten standaarden met een t-toets vergeleken met de theoretische concentraties van de referentiemonsters.

2.2.2.3 Degradatie smalt

Om te onderzoeken in welke mate er kaliumverlies optreedt en welke elementen toe of afnemen werden er een aantal zogeheten K-schil smalt deeltjes met de polygonale methode in de kern en rand gemeten (fig. 30).



Figuur 30. Een voorbeeld van een K-schil smalt deeltje waar de rand zichtbaar gedegradeerd is.

In tabel 11 zijn de smalt deeltjes waarbij een K-schil geconstateerd werd weergegeven. Hierbij werd ter controle een volledig gedegradeerd deeltje aan de rand en in de kern gemeten.

Tabel 11. Smalt deeltjes waarbij in dit onderzoek een K-schil geconstateerd is.

Smalt deeltje	
B249Ax04-magx500(3) [02]	MH0736x03-magx1000(4) [01]
B249Ax04-magx500(3) [05]	MH0736x03-magx1000(4) [03]
B249Ax04-magx500(3) [06]	MH0736x03-magx1000(4) [04]
B249Ax04-magx500(3) [07]	MH0736x03-magx1000(4) [09]
B249Ax05-magx1000(5) [04]	MH0736x03-magx1000(4) [18]
B345x01c-magx1000(4) [01]	MH0736x07-magx1000(3) [04]
MH166x04-magx1000(7) [13]	MH0736x07-magx1000(3) [07]
MH0553x10-magx1000(3) [07]	MH0736x07-magx1000(3) [10]
MH0553x10-magx1000(3) [12]	MH1111x05-magx1000 [01]
MH0664x01-magx1000(4) [01]	MH1111x05-magx1000 [02] (Degraded)
MH0664x02a-magx1000(6) [09]	MH1111x05-magx1000 [03]
MH0664x02a-magx1000(6) [15]	MH1111x05-magx1000 [06]

Na verwerking met de poligonale methode werd de data in Excel verwerkt waarna onderzocht werd of er een duidelijk verschil zichtbaar was tussen de rand en kern. Hierbij is voor elk gemeten deeltje de massaverhouding van de aanwezige elementen in de kern en rand bepaald. Hierna werden de concentraties elementen gecorrigeerd door de concentratie van silicium in elke randmeting gelijk te stellen aan de concentratie silicium in de kernmeting en de andere elementen hierop aan te passen. Waarna de concentraties van de gedegradeerde rand van de concentraties elementen in de kern werden afgetrokken.

2.2.2.4 Principal Component Analysis

Ten behoeve van de Principal Component Analysis werden alle smalt deeltjes in de mappings uit de schilderijen van Jan Steen en Pellegrini met de polygonale methode relatief gekwantificeerd. Hierbij werden de smalt deeltjes zo compleet mogelijk geselecteerd zonder de rand van het smaltdeeltje te overschrijden. Vervolgens werd per monster voor elk element de mediaan berekend en in een samenvattende tabel gezet. PCA werd gedaan met behulp van PLS Toolbox 7.8 uitgevoerd in Matlab versie 7.13.

Zoals in §1.3.3 al werd aangegeven, was het mogelijk om de principal components aan specifieke eigenschappen van monsters te verbinden. Ten behoeve hiervan werd er een lijst opgesteld met gegevens over de schilderijen. De complete monsterlijst met gegevens voor de PCA labels staat weergegeven in bijlage 3.

Verwerking van de tabel door middel van Principal Component Analyse werd uitgevoerd door Onno de Noord, on site chemometrist bij Shell..

3. Resultaten en discussie

3.1 Verwerking mapping metingen

Ter controle van de verschillende verwerkingsmethoden van de mappings werden er een vijftal smalt deeltjes uit beschikbare mappings geselecteerd en met puntmetingen, vierkant metingen en polygonale metingen in de NSS browser gekwantificeerd waarna ze in Excel werden uitgewerkt. Om de methode met de hoogste precisie te bepalen werd voor elk element en elke methode de gecombineerde standaarddeviatie bepaald. In bijlage 4 staan de resultaten van de gecombineerde standaarddeviatie weergegeven voor K_2O.

De standaarddeviatie (s) werd voor elk monster met een Excel functie berekend. De gecombineerde standaarddeviatie ($s_{x,p}$) werd berekend met vergelijking 1.

$$S_{x,p} = \sqrt{\frac{v_{m1} * s_{m1}^2 + v_{m2} * s_{m2}^2 + v_{m3} * s_{m3}^2 + \cdots}{v_{m1} + v_{m2} + v_{m3} + \cdots}} \qquad \text{(Vergelijking 1)}$$

Hierin was v het aantal vrijheidsgraden van de standaarddeviatie (v=n-1). In dit geval was n het aantal herhalingen (n=20).

$$S_{x,p\ (K2O,Puntmetingen)} = \sqrt{\frac{19*1{,}9^2+19*1{,}4^2+19*1{,}9^2+19*0{,}9^2+19*1{,}6^2}{19+19+19+19+19}}$$

$$S_{x,p\ (K2O,Puntmetingen)} = 1{,}59$$

Er werd met een F-toets gecontroleerd of de vierkant metingen significant beter waren dan de puntmetingen en de polygonale metingen significant beter waren dan de vierkant metingen. De F-waarde werd berekend met vergelijking 2, hiervoor was de volgende hypothese opgesteld.

H0: De precisie methode A is gelijk aan de precisie van methode B.
H1: De precisie van methode A is beter dan de precisie van methode B ($s_a^2 < s_b^2$).

$$F_{berekend} = s_B^2 / s_A^2 \qquad \text{(Vergelijking 2)}$$

In deze vergelijking was s_a de laagste te vergelijken gecombineerde standaarddeviatie en s_b de hoogste gecombineerde standaarddeviatie.

Vervolgens werd gecontroleerd of de vierkant metingen van K_2O significant beter waren dan de puntmetingen.

$$F_{K2O\ Punt/Vierkant} = 1{,}59^2 / 0{,}53^2$$

$$F_{K2O\ Punt/Vierkant} = 9{,}00$$

Waarbij de bijbehorende $F_{grens(\alpha=0{,}05;\ 19;19;\ 1-zijdig)} = 2{,}12$ is.

$F_{K2O\ Punt/Vierkant} > F_{grens,}$ accepteer H1

Hieruit kon worden afgeleid dat de standaarddeviatie van de vierkant metingen beter was dan de standaarddeviatie van de puntmetingen.

De resultaten van alle elementen en methodes staan weergegeven in tabel tabel 12.

Tabel 12. De gecombineerde standaarddeviaties voor de elementen en methodes met de berekende F-toets waarden.

Gecombineerde Standaarddeviatie	Punt (%)	Vierkant (%)	Polygonaal (%)	Punt/ Vierkant F-berekend	Vierkant/ Polygonaal F-berekend
Na_2O	0,55	0,15	0,02	14,07	78,84
Al_2O_3	0,36	0,05	0,03	56,30	2,69
SiO_2	4,13	1,12	0,42	13,57	7,01
K_2O	1,59	0,53	0,24	9,00	4,81
CaO	0,49	0,07	0,04	56,55	2,99
FeO	1,11	0,17	0,10	41,67	2,88
CoO	1,36	0,27	0,06	25,55	21,04
NiO	0,98	0,14	0,04	50,12	12,70
As_2O_3	3,31	0,55	0,15	36,31	13,03
Bi_2O_3	3,52	0,61	0,12	33,08	28,24

In tabel 12 is te zien dat de verkregen F-waarden allen boven de gevonden grenswaarde uitkomen ($F_{grens(\alpha=0,05;\ 19;19)} = 2,12$) hieruit kan geconcludeerd worden dat de polygonale methode het meest geschikt is om de data te kwantificeren.

Bij nadere bestudering van de complete dataset in bijlage 4 valt op dat er bij de puntmetingen veel verschil zit tussen de metingen binnen een monster. Een samengevat voorbeeld hiervan staat weergegeven in tabel 13. Hierin valt wederom op dat er een groot verschil zit tussen de laagste en hoogste waarde. Dit verschil komt zeer waarschijnlijk door inhomogeniteit in de monsters. Dit is terug te zien in de standaarddeviaties, dit bevestigt nogmaals dat de polygonale methode het meest geschikt is om te kwantificeren. Omdat bij de polygonale meting het complete smalt deeltje gemeten werd, trad dit homogeniteit probleem niet op.

Tabel 13. De hoogste waarden, laagste waarden, gemiddelde waarden en standaarddeviaties van K_2O in twee van de vijf monsters van de punt, vierkant en polygonale metingen.

Meting K2O	Puntmeting		Vierkant		Polygonaal	
	Monster 1	Monster 2	Monster 1	Monster 2	Monster 1	Monster 2
Laagste waarde	10,7	12,2	14,8	14,6	12,8	12,9
Hoogste waarde	17,5	16,7	15,4	15,9	13,5	14,4
Gemiddelde	14,1	14,6	15,2	15,2	13,1	13,6
Standaarddeviatie	1,9	1,4	0,2	0,3	0,2	0,4

3.2 Controle SEM-EDX

De NSS SEM-EDX werd gecontroleerd door het meten en vergelijken van twee referentie monsters op het bij dit experiment gebruikte NSS SEM-EDX systeem en het tevens op het laboratorium aanwezige Oxford SEM-EDX systeem. Omdat de corning reference glass monsters homogeen waren konden de minder tijdrovende puntmetingen uitgevoerd worden. Er werden op corning reference glass B en D (§1.6.1) met elk systeem honderd puntmetingen uitgevoerd waarna de resultaten werden vergeleken met een F-toets en t-toets.

In bijlage 5 staan de resultaten weergegeven voor de F- en t toetsen van Corning reference glass B en D. Het gemiddelde ($\overline{x}$) en de standaarddeviatie (s) werden met een Excel functie berekend. De F-waarde werd berekend met vergelijking 2, hiervoor was de volgende hypothese opgesteld.

H0: De beide SEM-EDX systemen geven geen verschillende resultaten voor de standaarddeviatie.
H1: De beide SEM-EDX systemen geven verschillende resultaten voor de standaarddeviatie ($s_a^2 < s_b^2$)

Vervolgens werd gecontroleerd of de standaarddeviaties van K_2O in Corning referentie monster B op beide systemen gelijk waren.

$F_{K2O\ Oxford/NSS} = 0{,}07^2/0{,}03^2$

$F_{K2O\ Oxford/NSS} = 5{,}3$

Waarbij de bijbehorende $F_{grens(\alpha=0{,}05;\ 99;99)} = 1{,}48$ is.

$F_{K2O\ Punt/Vierkant} > F_{grens,}$ accepteer H1

Hieruit kon worden afgeleid dat de standaarddeviatie van de NSS en Oxford SEM-EDX significant van elkaar verschilden.

Tevens werden de gemiddelde massa percentages elementen van beide systemen met elkaar en de Corning referentiewaarden vergeleken door middel van een t-toets. Aangezien met een F-toets is bewezen dat de standaarddeviaties van beide apparaten significant verschillen is er een t-toets gebruikt waarbij de standaardafwijkingen niet samengevoegd worden. Deze is weergegeven in vergelijking 3. De vrijheidsgraden voor de bijbehorende grenswaarde worden berekend met vergelijking 4. Bij vergelijking met de Corning referentiewaarden is vergelijking 5 gebruikt. Voor vergelijking 3 en vergelijking 5 werd de volgende hypothese gebruikt.

H0: De gemiddelde massa percentages zijn niet significant verschillend. ($-T_{(\alpha,n-1)} < T < T_{(\alpha,n-1)}$)
H1: De gemiddelde massa percentages zijn significant verschillend.

$$T_{berekend} = \sqrt{\frac{n_1 * n_2 * (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} * \frac{\overline{x}_1 - \overline{x}_2}{\sqrt{(n_1 - 1) * s_1^2 + (n_2 - 1) * s_2^2}} \quad \text{(Vergelijking 3)}$$

In deze vergelijking waren $\overline{x}_1$ en $\overline{x}_2$ de gemiddelde concentraties van beide apparaten, s_1 en s_2 de standaarddeviaties en n_1 en n_2 het aantal herhaalde metingen (n=100).

$$V_{berekend} = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(s_1^2/n_1\right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(s_2^2/n_2\right)^2}{n_2 + 1}} - 2 \quad \text{(Vergelijking 4)}$$

In deze vergelijking waren s_1 en s_2 de standaarddeviaties van beide apparaten en n_1 en n_2 het aantal herhaalde metingen (n=100).

$$T_{berekend} = \frac{\left|x_{referentie} - \overline{x}\right|}{s} \quad \text{(Vergelijking 5)}$$

In deze vergelijking was $x_{referentie}$ het massapercentage van een element in de referentie, s de standaarddeviatie en $\overline{x}$ het gemiddelde massapercentage van het te vergelijken element.

Vervolgens werd de t-waarde voor de gemiddelden van beide systemen uitgevoerd. Voor dit voorbeeld werden de gegevens van K_2O uit metingen van de Corning B referentie gebruikt.

$$T_{K2O\ NSS/Oxford\ (Corning\ B)} = \sqrt{\frac{100*100*(100+100-2)}{100+100}} * \frac{|1{,}00-1{,}08|}{\sqrt{(100-1)*0{,}03^2+(100-1)*0{,}07^2}}$$

$$T_{K2O\ NSS/Oxford\ (Corning\ B)} = 11{,}14$$

$$V_{K2O\ NSS/Oxford\ (Corning\ B)} = \frac{\left(\frac{0{,}03^2}{100}+\frac{0{,}07^2}{100}\right)^2}{\frac{\left(0{,}03^2/100\right)^2}{100+1}+\frac{\left(0{,}07^2/100\right)^2}{100+1}} - 2$$

$$V_{K2O\ NSS/Oxford\ (Corning\ B)} = 135{,}9$$

Waarbij de bijbehorende $T_{grens(\alpha=0{,}05;\ 120>;\ 2-zijdig)} = 1{,}98$ is.

$T_{K2O\ NSS/Oxford\ (Corning\ B)} > T_{grens,}$ accepteer H1

De gemiddelden van beide referentiemonsters werden voor beide apparaten vergeleken. In dit geval werd de gemiddelde concentratie K_2O in een meting van Corning referentie B op de Oxford SEM-EDX met de bijbehorende referentiewaarde vergeleken.

$$T_{K2O\ Oxford\ (Corning\ B)} = \frac{|1{,}00-1{,}08|}{0{,}07}$$

$$T_{K2O\ Oxford\ (Corning\ B)} = 11{,}60$$

Waarbij de bijbehorende $T_{grens(\alpha=0{,}05;\ 99;\ 2-zijdig)} = 1{,}98$ is.

$T_{K2O\ Oxford\ (Corning\ B)} < -T_{grens,}$ accepteer H1

Een overzicht van de resultaten van een select aantal elementen is weergegeven in tabel 14. Resultaten voor de complete dataset staan weergegeven in bijlage 5. In beide staan de grensoverschrijdende waarden in rood aangegeven.

Tabel 14. De berekende F- en t-waardes evenals de relatieve en absolute verschillen van de gevonden waarden ten opzichte van de referenties.

Corning glass B		Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	CoO	NiO
ref values	Known compound wt%	17,00	4,36	61,55	1,00	8,56	0,05	0,10
NSS	Gemiddelde	15,24	4,21	63,14	1,00	8,80	0,07	0,10
	Relatief verschil (%)	10,36	3,53	2,59	0,40	2,86	43,48	2,00
	Absoluut verschil (%)	1,76	0,15	1,59	0,00	0,24	0,02	0,00
	Standaarddeviatie	0,17	0,04	0,33	0,03	0,09	0,05	0,05
	t-waarde referentie	104,27	41,70	47,92	1,28	27,26	4,22	0,39
Oxford	Gemiddelde	16,17	3,86	62,43	1,08	8,48	0,06	0,10
	Relatief verschil (%)	4,87	11,50	1,43	8,36	0,99	34,13	4,40
	Absoluut verschil (%)	0,83	0,50	0,88	0,08	0,08	0,02	0,00
	Standaarddeviatie	0,35	0,10	0,56	0,07	0,21	0,06	0,07
	t-waarde referentie	23,62	52,58	15,83	11,60	4,11	2,64	0,62
NSS/Oxford (Corning B)		Na2O	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	CoO	NiO
F-berekend		4.31	6,67	2,80	5,28	5,26	1,58	1,91
t-berekend		23.98	33,98	11,00	11,14	14,66	0,57	0,74
t-vrijheidsgraden		144	129	163	136	136	190	182

In bijna alle gevallen wijken de gemiddelden en standaarddeviaties in de resultaten af. Het feit dat zowel de F- als de t-waarden significant afwijken is direct te relateren aan de lage standaarddeviaties. Zoals in vergelijking 2 voor de F-toets en vergelijking 3 en 4 voor de t-toets te zien is wordt in beide typen vergelijkingen gedeeld door de standaarddeviaties. Dit zorgt ervoor dat het kleine verschil tussen waarden bij delen door een zeer lage standaarddeviatie toch hoge F- en t-waarden geeft. Een goed voorbeeld hiervan is te vinden in de resultaten van de K_2O metingen in tabel 14. Hoewel het absolute verschil tussen de beide standaarddeviaties 0,06% is, ligt het relatieve verschil tussen beide met 42% vrij hoog. In tabel 14 is ook te zien dat de afwijkingen tussen de

gemiddelde waarde in de referentie en monsters in sommige gevallen relatief gezien hoog zijn terwijl het absolute verschil in alle gevallen laag ligt.

Zoals in §1.6.1 al werd vermeld, werd de opdracht voor het maken van de Corning standaarden al in 1963 gegeven. Tevens zijn de bewaaromstandigheden van de gebruikte standaarden niet bekend. Het is mogelijk dat er al enige vorm van degradatie is opgetreden.

Hoewel de gemiddelden en standaarddeviaties in veel gevallen significant verschillen is door het absolute kleine verschil tussen de metingen, in overleg met Ralph Haswell, besloten om de afwijkingen in de F- en t-waarden te accepteren. De methode is hiermee geschikt om, binnen Shell, gebruikt te worden bij kwantificatie van smalt.

3.3 Degradatie Smalt

Na analyse van de K-schil monsters in de NSS software werden de verkregen resultaten in Excel verwerkt. Omdat de methode alle elementen als massapercentage berekend, was de totale concentratie bij aanvang van de verwerking zowel in de kern als in de rand honderd procent. Om een duidelijk overzicht te krijgen van de verscheidene concentraties is er met silica gecorrigeerd, hiervan werd vermoed dat er geen toe of afname van optrad. Om het verschil tussen kern en rand zichtbaar te maken werden de concentraties van de elementen in de rand gecorrigeerd met vergelijking 6.

$$M(\%)_{gecorrigeerd} = \frac{M(\%)_{Si\,R}}{M(\%)_{Si\,K}} * M(\%)_{Element\,R} \qquad \text{(Vergelijking 6)}$$

In deze formule was $M(\%)_{Si\,R}$ de concentratie silicium (M%) in de polygonale meting van de rand van een monster, $M(\%)_{Si\,K}$ de concentratie silicium (M%) in de polygonale meting van de kern van een monster en $M(\%)_{Element\,R}$ de concentratie van een element (M%) in de polygonale meting van de rand van een monster. Hieronder wordt een voorbeeld gegeven van een berekening van het gecorrigeerde massapercentage van K_2O in monster MH1111x05, smalt deeltje 01.

$$M(\%)_{gecorrigeerd} = \frac{66{,}65\%}{66{,}45\%} * 6{,}95\%$$

$$M(\%)_{gecorrigeerd} = 6{,}93\%$$

Vervolgens werd de concentratie van de verschillende elementen in de rand van de concentratie in de kern afgetrokken zodat het absolute verschil zichtbaar werd. Het voorbeeld met een selectie van de gemeten elementen is weergegeven in tabel 15.

Tabel 15. De gecorrigeerde waarden van monster MH1111x05, smalt deeltje 01. De gebruikte waarden zijn met een grijze markering weergegeven.

Concentratie (M%)	Na_2O	Al_2O3	SiO_2	K_2O	CaO	FeO	CoO
MH1111x05 K-schil Kern [01]	0,50	0,30	66,45	17,25	1,00	2,45	3,35
MH1111x05 K-schil Rand [01]	0,65	0,15	66,65	6,95	1,15	2,20	3,25
MH1111x05 K-schil Rand (gecorrigeerd) [01]	0,65	0,15	66,45	6,93	1,15	2,19	3,24
MH1111x05 K-schil Kern-Rand (gecor.) [01]	0,15	-0,15	0,00	-10,32	0,15	-0,26	-0,11

Na berekening van het absolute verschil tussen de waarden in de kern en de gecorrigeerde waarde in de rand werd voor elk element de som, de mediaan en het gemiddelde van de toe of afname berekend (bijlage 6). In tabel 16 zijn deze som, mediaan en gemiddelde toe of afname weergegeven. Aan de onderzijde van de tabel zijn de toe en afnames in een gedegradeerd monster weergegeven. De som in bijlage 6 en tabel 16 is de totale toe of afname van de elementen in de dataset. De mediaan is naast het gemiddelde toegevoegd om eventuele afwijkende waarden in de dataset aan te tonen.

Tabel 16. Een overzicht van de som, mediaan en gemiddelde van een selectie elementen uit de monsters. Aan de onderzijde van de tabel is een gedegradeerd controle monster weergegeven.

Monsters (M%) (n=23)	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	FeO	CoO	NiO	As_2O_3	Bi_2O_3
Som	-4,2	4,8	0,0	-221,2	19,9	1,8	-4,4	0,0	11,1	1,9
Mediaan	-0,2	0,2	0,0	-10,2	-0,1	0,0	-0,2	0,0	0,2	-0,2
Gemiddelde	-0,2	0,2	0,0	-9,6	0,9	0,1	-0,2	0,0	0,5	0,1
MH1111x05 [02] (gedegradeerd)	0,2	-0,1	0,0	0,3	0,3	0,1	-0,3	-0,2	1,2	0,8

Uit de negatieve waarde voor kalium in de som, mediaan en het gemiddelde in tabel 16 wordt nogmaals duidelijk dat de concentratie kalium in de gedegradeerde rand scherp is afgenomen. Tevens valt op dat de concentratie arseen gemiddeld licht toeneemt. Als naar de dataset in bijlage 6 gekeken wordt, valt op dat de concentratie in veel gevallen niet duidelijk toe of afneemt. De verhoogde concentratie CaO in tabel 16 treedt op doordat er enkele monsters met een verhoogde concentratie in de dataset aanwezig zijn. Er is geen duidelijke verklaring waarom deze toename van CaO in enkele monsters optreedt.

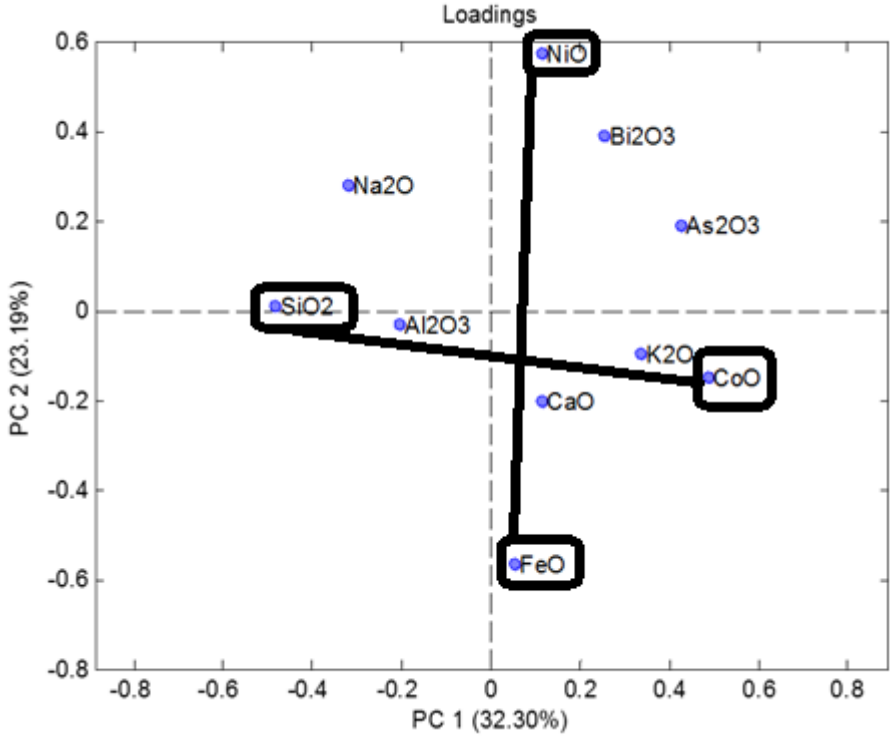
3.4 Principal Component Analysis

Om te controleren of er correlatie was tussen de verscheidene elementen, werd er een lijst met medianen van de smalt deeltjes en bijbehorende labels voor elk monster opgesteld. De labels en medianen zijn per monster in bijlage 3 weergegeven. De PCA verwerking werd vervolgens uitgevoerd door Onno de Noord. In dit verslag worden de resultaten van deze verwerking aan de hand van de verkregen figuren geïnterpreteerd.

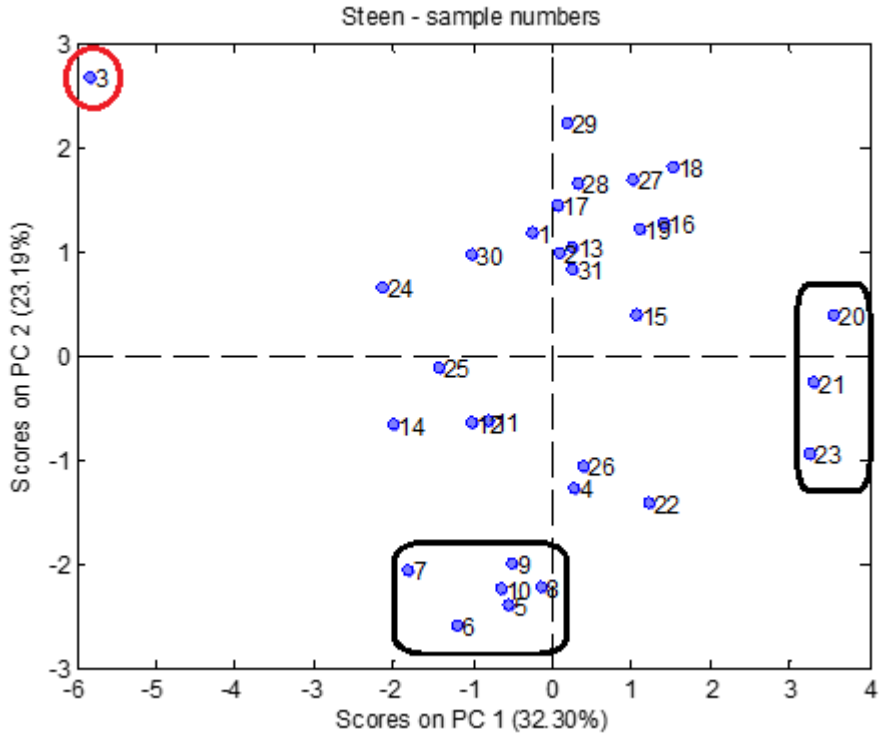
3.4.1 Afwijkende waarde in PC1 en PC2

De loadings voor de verschillende elementen staan weergegeven in figuur 31. In PC1 (figuur 31) is een hoge loading van kobalt te zien waar silicium een lage loading heeft. Als de scores in figuur 32 vervolgens vergeleken worden met de loading in figuur 31 wordt duidelijk dat monsters 20,21 en 23 de hoogste score hebben voor kobalt en hiermee een lage score hebben voor silicium. Dit wordt nogmaals bevestigd als er naar de medianen in bijlage 3 gekeken wordt, waar de monsters daadwerkelijk verhoogde concentraties kobalt en lagere concentraties silicium bevatten. Monsters vijf tot en met tien hebben op PC2 de laagste scores (figuur 32). Dit correspondeert in figuur 31 met een hoge ijzer en lage nikkel concentratie.

Een van de grote voordelen van PCA wordt zichtbaar als er naar monster drie in figuur 32 gekeken wordt. Afwijkende monsters in de data hebben vaak sterk afwijkende scores in PCA en zullen herkenbaar zijn. Na controle van de meting bleek dat het gemeten smalt deeltje te klein was om te kwantificeren. De PCA metingen zijn vervolgens herhaald zonder monster 3.

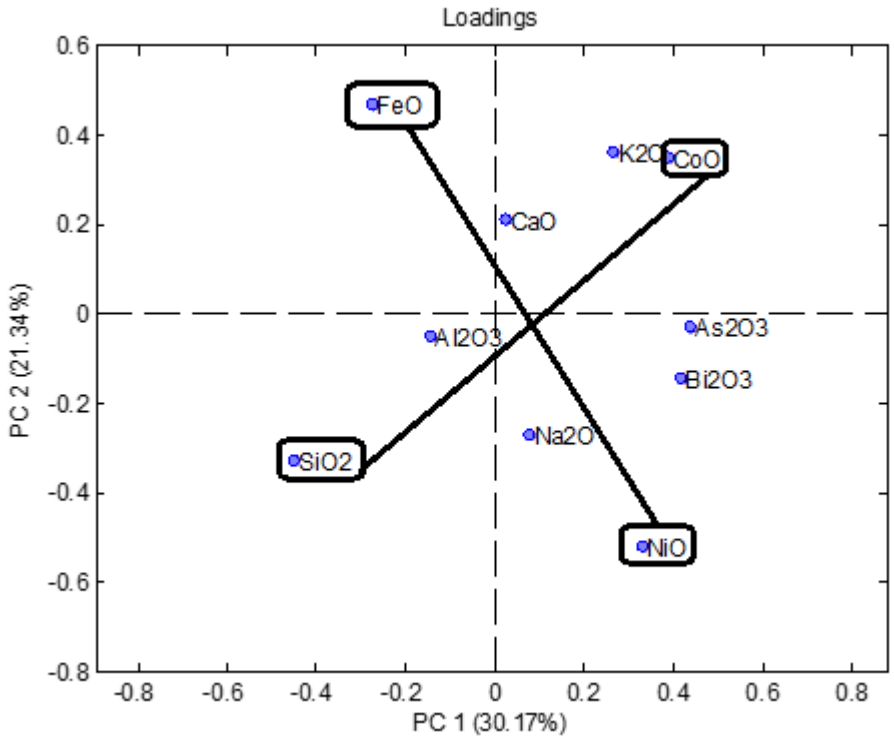


Figuur 31. De loadings van PC1 (32,30%) en PC2 (23,19%) voor de verschillende elementen in smalt.

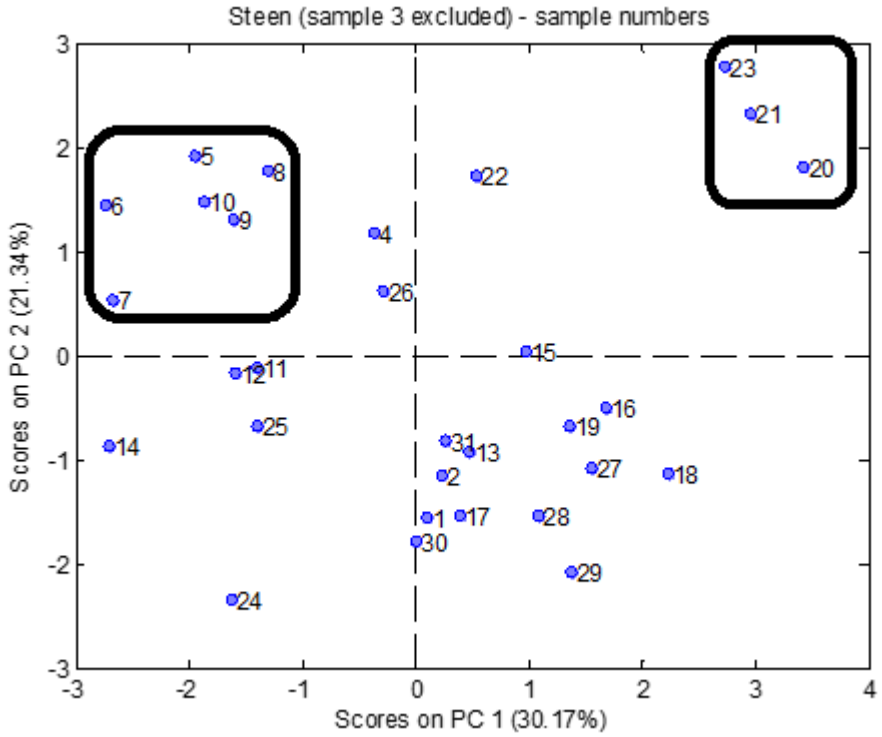


Figuur 32. De scores van PC1 (32,30%) en PC2 (23,19%) voor de verschillende monsters.

Bij uitsluiting van monster drie valt meteen op dat de loadings van de elementen anders liggen (figuur 33). In figuur 34 valt vrijwel meteen weer op dat monsters 20,21 en 23 wederom de hoogste scores hebben voor kobalt en lage scores hebben voor silicium. De elementen zijn verplaatst maar de resultaten zijn hetzelfde.



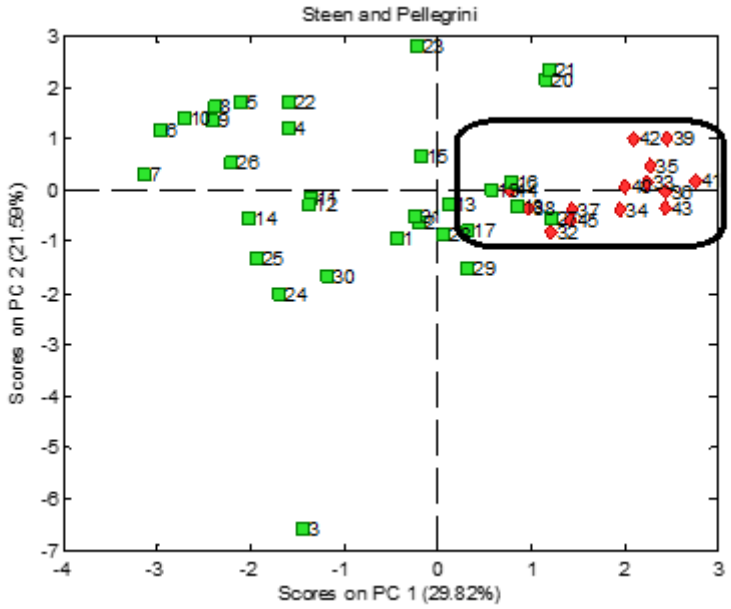
Figuur 33. De loadings van PC1 (30,17%) en PC2 (21,34%) van de verschillende elementen bij uitsluiting van monster 3.



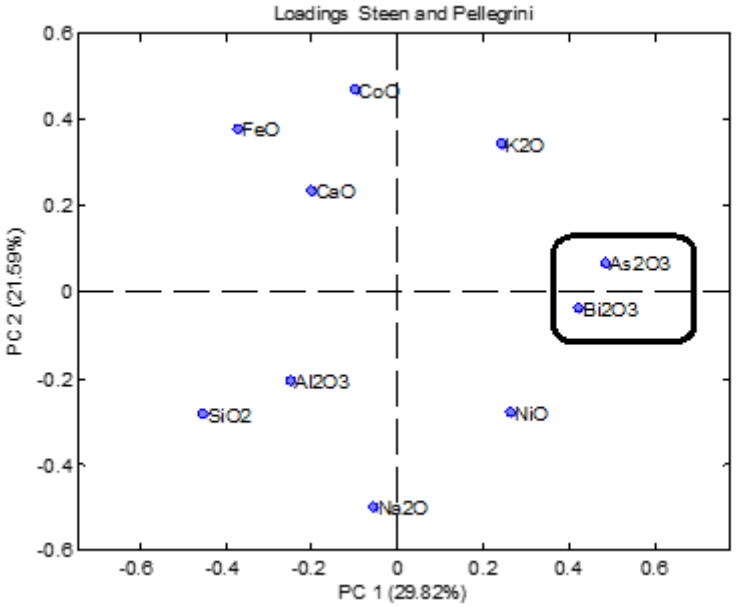
Figuur 34. De scores van PC1 (30,17%) en PC2 (21,34%) van de verschillende monsters bij uitsluiting van monster 3.

3.4.2 Vergelijking Jan Steen en Pellegrini

In figuur 35 zijn de resultaten uit metingen van drie schilderijen van Pellegrini aan de dataset toegevoegd. Het valt op dat de spreiding in de monsters van Pellegrini vrij laag is, dit komt zeer waarschijnlijk doordat in de drie schilderijen hetzelfde smalt gebruikt is. De monsters van Pellegrini hebben hoge scores op PC1, wat gerelateerd is aan hoge concentraties arseen en bismut (figuur 36). Als de scores van de monsters van Jan Steen vergeleken worden met de scores van Pellegrini valt op dat monsters 16 tot en met 19 positieve scores hebben voor PC1. Dit betekent dat deze monsters eveneens een hogere concentratie arseen en bismut bevatten. De verhoogde concentraties arseen en bismut komen vermoedelijk uit kobalterts. Dit zou erop kunnen duiden dat het in Den Haag gebruikte smalt, kobalt uit dezelfde bron bevat.



Figuur 35. De scores van PC1 (29,82%) en PC2 (21,59%) van de verschillende monsters.

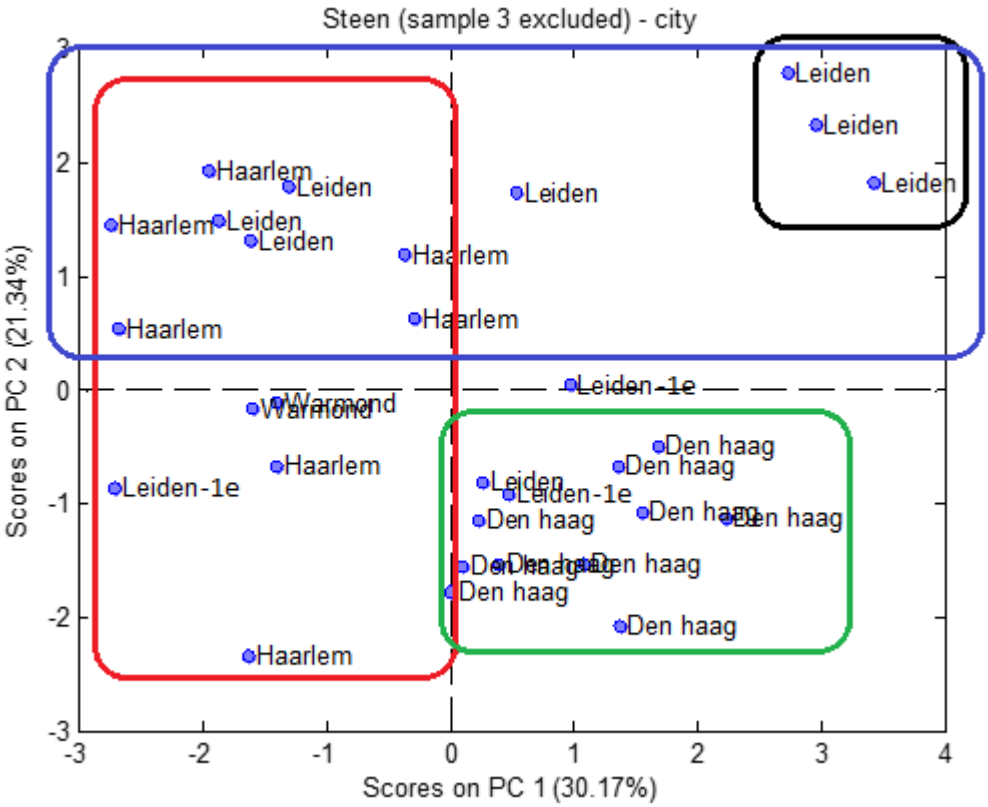


Figuur 36. De loadings van PC1 (29,82%) en PC2 (21,59%) van de verschillende elementen.

3.4.3 Locatie

Zoals eerder vermeld is het mogelijk om verschillende labels aan de data te verbinden. Het is mogelijk om in plaats van het monsternummer de schilderlocatie te gebruiken (figuur 37). Meteen valt op dat de eerder genoemde monsters 20, 21, en 23 alle drie uit leiden komen. Er is duidelijk correlatie tussen monsters. Voorbeelden hiervan zijn dat alle monsters uit Haarlem een negatieve score hebben op PC1, een groot gedeelte van de monsters uit Leiden een positieve score hebben op PC2 en monsters uit Den haag sterk een groep vormen.

Uitzonderingen op deze correlatie zijn de monsters uit de eerste periode dat Jan Steen in Leiden woonde, deze zijn aangegeven met Leiden-1e. Het vermoeden is dat Jan Steen in die periode inhomogeen smalt van lagere kwaliteit gebruikte.



Figuur 37. De scores van PC1 (30,17%) en PC2 (21,34%) van de verschillende steden bij uitsluiting van monster 3. Hierin zijn de monsters 20, 21 en 23 weergegeven met een zwarte rand, de monsters uit Haarlem met een rode rand, de monsters uit Den Haag met een groene rand en de monsters uit Leiden met een paarse rand.

Hoewel er duidelijk correlatie optreedt in de resultaten van Jan Steen, is de spreiding in de resultaten dusdanig groot dat PCA met de huidige resultaten niet als methode gebruikt kan worden om eventuele ongedateerde monsters te dateren. Waar de degradatie van smalt bij aanvang van dit onderzoek als goed punt van identificatie gezien werd, is het mogelijk de reden van de spreiding in de PCA resultaten. Om een duidelijke locatie of datum te kunnen bepalen zullen er mogelijk andere monsters of andere componenten van de verf gemeten moeten worden.

4. Conclusie

4.1 Conclusie

Er waren voor dit onderzoek twee hoofddoelen geformuleerd. Het selecteren en controleren van de methode voor kwantificatie van verschillende elementen met de NSS SEM-EDX en met een statistische methode controleren of er een correlatie was tussen de aanwezige elementen en de locatie of jaartal waarop het schilderij gemaakt was. Hierbij werd als sub doel onderzocht of er een duidelijke verandering in de concentratie van elementen optrad bij degradatie.

4.1.1 Verwerking mapping metingen

Uit vergelijkingen van de standaarddeviaties van de punt, vierkant en polygonale metingen met een F-toets bleek dat de polygonale methode van verwerking van de mappings een significant hogere precisie had dan de andere verwerkingsmethoden. Er is vervolgens besloten om alle mapping metingen met de polygonale methode te verwerken.

4.1.2 Controle SEM-EDX

Na controles van de resultaten van de NSS SEM-EDX, de Oxford SEM-EDX en referentie waarden met F- en t-toetsen bleek dat de gemiddelden en standaardafwijkingen in bijna alle gevallen significant verschilden. Bij nadere bestudering van de data bleek dat het absolute verschil tussen de gemiddelden onder een procent viel. Er is besloten om de NSS SEM-EDX goed te keuren voor kwantificatie van de monsters.

4.1.3 Degradatie smalt

Na verwerking van de data bleek dat de concentratie kalium afnam. Naast afname van kalium was er een lichte afname van kobalt en natrium. Er was geen duidelijke verklaring voor de afname van kobalt en natrium maar de afname van kalium werd in dit onderzoek bevestigd.

4.1.4 Principal Component Analysis

Hoewel uit de PCA resultaten bleek dat er enige mate van correlatie tussen de monsters van Jan Steen zat, was de spreiding tussen de resultaten vrij hoog. Deze spreiding kwam mogelijk door gebruik van inhomogeen smalt. Bij vergelijking van de PCA resultaten van Jan Steen en Pellegrini bleek dat er een sterke correlatie in de resultaten van Pellegrini zat. Dit kwam zeer waarschijnlijk doordat er in alle schilderijen hetzelfde smalt gebruikt werd. Bij nadere bestudering van de resultaten van beide schilders, viel op dat de concentraties arseen en bismut in de monsters uit Den Haag voor zowel Jan Steen als Pellegrini hoog lagen. Dit duidde erop dat de bron van het in het smalt gebruikte kobalt mogelijk hetzelfde was.

4.1.5 Globale conclusie

Het was met de metingen op de NSS SEM-EDX en verwerking van de mappings met de polygonale methode goed mogelijk om de elementen in smalt te kwantificeren. Bij het onderzoek naar degradatie trad er een duidelijk verlies van kalium op maar was er weinig af of toename te zien in andere elementen. Hoewel de PCA resultaten gebruikt kunnen worden om de schilderlocatie van een monster te schatten, kunnen ze door spreiding in de metingen niet als dateringsmethode gebruikt worden. Mogelijk zullen hiervoor andere monsters of componenten in de verf gemeten moeten worden.

4.2 Aanbevelingen

De spreiding in resultaten van de huidige PCA verwerking is dusdanig hoog dat deze niet gebruikt kan worden voor datering van monsters waar geen datum van bekend is. Voor een vervolgonderzoek zou het interessant zijn om andere, niet degraderende, stoffen in de verf te bekijken. Het voordeel bij het meten van een niet gedegradeerde stof is dat er buiten inhomogeniteit in het monster geen verschil in concentraties door degradatie optreedt. Met de huidige data is het interessant om nogmaals naar de niet gedegradeerde kernen van de k-schil deeltjes te kijken. Dit zou een manier kunnen zijn om de onzekerheid en spreiding die bij degradatie ontstaat te vermeiden. Een vereiste voor dit onderzoek is dat er niet gedegradeerde deeltjes in alle monsters aanwezig moeten zijn. Tevens is het mogelijk om een aantal elementen binnen de huidige gemeten dataset van smalt te selecteren op stabiliteit binnen het monster en de PCA meting opnieuw uit te voeren zonder de afgenomen elementen. Voorbeelden van stoffen die stabiel lijken zijn silicium, kobalt en bismut.

5. Literatuurlijst

Spring, M., Higgit, C., & Saunders, D. (2005) Investigation of Pigment-Medium Interaction Processes in Oil Paint containing Degraded Smalt. *National Gallery Technical Bulletin*, 26, 56-70. Retrieved from http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/spring_higgitt_saunders2005

Spring, M. (N.A.) Insight into the chemistry of deteriorated smalt pigment through analysis of samples from paintings in the National Gallery London. Extended Abstract. Retrieved from http://www.eu-artech.org/files/Ext_ab/Spring.pdf

Spring, M., Penny, N., White, R., & Wyld, M. (2001) Colour change in 'The Conversion of the Magdalen' attributed to Pedro Campaña. *National Gallery Technical Bulletin*, 22, 54-63. Retrieved from http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/spring_penny_white_wyld2001

Robinet, L., Spring, M., & Pagès-Camagna, S. (2011a) *Investigation of the loss of colour in smalt on degradation in paintings using multiple spectroscopic analytical techniques*, In Proc. 16th ICOM-CC triennial conference, 19-23. Retrieved from http://bh1.fpc.pt/winlib/winlibimg.aspx?skey=3CD3A551F3F84DCD9E7A249D200E3E50&doc=13780&img=3615&save=true.

Cianchetta, I., Colantoni, I., Talarico, F., d'Acapito, F., Trapananti, A., Maurizio, C., . . . Davoli, I. (2012) Discoloration of the smalt pigment: experimental studies and ab initio calculations. *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, 1941-1948. DOI: 10.1039/C2JA30132F

Boon, J.J., Keune, K., van der Weerd, J., Geldof, M., van Asperen de Boer, J.R.J. (2001) Imaging Microspectroscopic, Secondary Ion Mass Spectrometric and Electron Microscopic Studies on Discoloured and Partially Discoloured Smalt in Cross-sections of 16th Century Paintings. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 55, 952-960. Retrieved from http://www.ingentaconnect.com/content/scs/chimia/2001/00000055/00000011/art00008?crawler=true&mimetype=application/pdf

Bro, R., & Smilde A.K. (2014) Principal component analysis. *Anal. Methods*, 6, 2812-2831. DOI: 10.1039/C3AY41907J

Shlens, J. (2003) A tutorial on principal component analysis. Retrieved from https://www.cs.princeton.edu/picasso/mats/PCA-Tutorial-Intuition_jp.pdf

Robinet, L., Spring, M., Pagès-Camagna, S., Vantelon, D., & Trcera, N. (2011b) Investigation of the Discoloration of Smalt Pigment in Historic Paintings by Micro-X-ray Absorption Spectroscopy at the Co K-Edge. *Anal. Chem.*, 83, 5145–5152. DOI: 10.1021/ac200184f

Spring, M., Kugler, V., & Bean, S. (2012) Quantitative energy dispersive X-ray analysis of the blue pigment smalt in the variable pressure scanning electron microscope. In N. Meeks (Ed.) *Historical technology materials and conservation* (pp. 114-122). London, England: Archtype

Hafner, B. (N.A.) Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. Retrieved from www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf

Fei Company (2010) An introduction to electron microscopy. Retrieved from http://www.fei.com/documents/introduction-to-microscopy-document/

Goodhew, P.J. & Humphreys, F.J. (1988) *Electron Microscopy and Analysis (2nd Ed.)*. Trowbridge, England: Redwood Burn Limited.

Vicenzi, E.P., Eggins, S., Logan, A., & Wysoczanski, R. (2002) Microbeam Characterization of Corning Archeological Reference Glasses: New Additions to the Smithsonian Microbeam Standard Collection. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 107, 719–727. DOI: 10.6028/jres.107.058

Patnaik, P. (2003) *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York, NY: McGraw-Hill.

Cambridge in colour (N.D.)Lens Diffraction & Photography Geraadpleegd op http://www.cambridgeincolour.com/tutorials/diffraction-photography.htm

JEOL. (2009) Scanning Electron Microscope A To Z. Geraadpleegd op http://www.jeolusa.com/RESOURCES/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/Default.aspx?EntryId=598&Command=Core_Download

Seal Laboratories (N.D.) How SEM Works. Geraadpleegd op http://www.seallabs.com/how-sem-works.html

Robards, A.W. & Wilson, A.J. (1993) Procedures in electron microscopy. West Sussex, England: John Wiley & Sons.

Smith, L.I. (2002) A tutorial on Principal Components Analysis. Geraadpleegd op http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf

6. Bijlagen

Bijlage 1. Referentiewaarden National gallery

Tabel 17. EDX waarden van smaltmonsters uit schilderijen van de National Gallery.

Painting and sample area		Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	FeO	CoO	NiO	As_2O_3	Bi_2O_3
Attributed to Pedro Campaña, *The Conversion of the Magdalen* (NG 1241), *c.*1562, oil on wood. Yellow of Christ's cloak (originally blue). Smalt and a little lead white.	Well preserved (bluish grey)		0.5	67	13.7-14.3		3.7–4.2	6.6-6.7	0.9	5.9–6.3	1.0–1.2
	Degraded (colourless)		0.5	68-72	0.7-2.1	0.4	5.0–5.1	7-9	1.5	7–10	1.0–1.2
Thomas Gainsborough, *John Plampin* (NG 5984), *c.*1752, oil on canvas. Dull grey of trees in the background landscape; smalt and a little Naples yellow, lead white, vermilion and black.	Well preserved (rather greyish blue)		0.9-1.0	63-66	12-15	0.9-1.3	3.7–4.3	3.5-5	0.4–1.1	8.1–11.7	0.7–0.8
	Degraded (pale greyish blue)		0.9-1.0	69.5-75.2	3.4-7.6	0.6-1.3	3.0–4.5	3.5-5	0.6–1.2	7.7–10.4	0.2–0.9
Gerolamo Romanino, *The Nativity* (NG 297.1), 1524–6, oil on wood. Dark brown shadow of the Virgin's drapery. Smalt mixed with a little lead white over an azurite layer.	Well preserved (greyish blue)	7.4-11.5	0.6-1.0	66.7-72.7	4.1-5.0	3.1-3.9	1.4–2.2	2.6-3.8	0.5–0.9	2.6–3.9	1.3–2.7
	Degraded	1.1-5.1	1.0-1.2	72.3-75.6	2.8-4.2	3.5-5.0	1.7–1.8	2.9-3.7	0.6–0.8	2.6–3.5	1.0–2.1
Parmigianino, *Portrait of a Man* (NG 6441), probably before 1524, oil on wood. Grey brown sky; smalt layer over azurite layer.	Degraded (colourless)		0.6-0.7	78-80	0.8-1.7	2.0-2.3	2.3–2.8	4.6-5.1	1.0–1.3	3.6–4.3	2.2–2.8
Pieter Bruegel the Elder, *The Adoration of the Kings* (NG 3556), 1564, oil on wood.	Blue of Virgin's robe: well preserved smalt mixed with a little lead white.	0.3-0.5		60-65	10-16	3.2-4.5	5.2–7.5	6.4-8.3	0.6–0.7	3.2–4.4	0.5–1.1
	Blue of sky: smalt, completely colourless, and a little lead white.		0.5-0.7	72.5-76.2	0.7-0.9	0.6-1.9	5.2–5.8	7.9-9.1	0.8–1.8	4.8–6.2	0.4–1.7
Paolo Fiammingo, *The Sons of Boreas pursuing the Harpies* (NG 5467), 1592–6, oil on canvas. Greyish-blue paint of the sky.	Upper layer: well preserved smalt mixed with lead white.			62-68	13-14		3.6–5.1	6.5-7.5	0.9–1.3	5.4–8.6	1.1–1.7
	Underlayer: smalt with only a little lead white, completely colourless			76-78	1.6-2.2		5.1–5.7	4.2-5.5	0.3–0.4	8.6–9.1	0.1–0.4
Joachim Beuckelaer, *The Four Elements:Water* (NG 6586), 1569, oil on canvas. Pinkishgrey paint of the apron of the serving girl in the background.	Well preserved (greyish blue)			57-59	12.6-14.7	1.4-1.8	2.9–4.5	8.0-9.5	3.2–3.8	5.7–6.7	2.6–4.8
	Degraded (colourless)			73-77	1.1-1.7	1.3-0.4	3.6–4.8	6.8-7.8	1.1–1.2	8.2–9.6	1.5
Joachim Beuckelaer, *The Four Elements: Air* (NG 6587), 1570, oil on canvas. Pinkish-grey waistband of the woman on the left.	Well preserved (greyish blue)			62-63	14.2-14.7	0.8-1.0	3.6–4.1	6.4-7.2	1.0–1.5	8.6–9.0	1.7–1.9
	Degraded (colourless)			73-74	2.1-3.3	0.9-1.3	3.2–3.4	6.1-6.6	1.0–1.4	10.0–10.9	1.5–1.9

Bijlage 2. Index en monsternummers.

Tabel 18. Index en monsternummers van de smalt bevattende monsters.

Schilderij	Schilder	Jaartal	Monster
Het Spaans Bruidje	Jan Steen	1653	B056x01
			B056x01a
			B056x03
Soo gewonne, soo verteert	Jan Steen	1661	B143x03
De Alchemist	Jan Steen	1668	B249Ax04
			B249Ax05
Vechtende kaartspelers	Jan Steen	1671	B345x01
			B345x01c
			B345x02
Hoenderhof	Jan Steen	1660	MH166x04
Dansende boeren bij een herberg	Jan Steen	1646-48	MH0553x06
			MH0553x10
			MH0553x11
Dorpskermis	Jan Steen	1650-51	MH0664x01
			MH0664x01b
			MH0664x02a
Wie een varken is, moet in het kot	Jan Steen	1674-78	MH0736x01
			MH0736x03
			MH0736x04
			MH0736x07
Soo voer gesongen, soo na gepepen	Jan Steen	1668-70	MH0742x09
			MH0742x12
Sisterspelende vrouw	Jan Steen	1662	MH0779x03
De Waarzegster	Jan Steen	1650-54	MH1111x05
			MH1111x06
			MH1111x06a
Mozes en de kroon van de farao	Jan Steen	1670	MH1167x05
Apollo	Pellegrini	1718	MH1135x11
Aurora	Pellegrini	1718	MH1136x01
			MH1136x05
			MH1136x15
De nacht wordt verjaagd	Pellegrini	1718	MH1137x01
			MH1137x04
			MH1137x08
			MH1137x09
			MH1137x10
			MH1137x11
			MH1137x18
			MH1137x20

Bijlage 3. Een weergave van de PCA monsters en medianen.

Tabel 19. De monster gegevens nodig voor PCA.

Nr.	Jaar	Stad	Schilderij	ID	Kleuren monsterplek
1	1653	Den haag	Het Spaans Bruidje	B056x01-magx1000(3)	Pink and blue sky
2	1653	Den haag	Het Spaans Bruidje	B056x01a-magx500(3)	Pink and blue sky
3	1653	Den haag	Het Spaans Bruidje	B056x03-magx1000(3)	Blue sock
4	1661	Haarlem	Soo gewonne, soo verteert	B143x03-magx1000(3)	Blue coat
5	1668	Haarlem	De Alchemist	B249Ax04-magx500(3)	Green skirt
6	1668	Haarlem	De Alchemist	B249Ax05-magx1000(5)	Green dress
7	1668	Haarlem	De Alchemist	B249Ax05-magx1000(6)	Green dress
8	1671	Leiden	Vechtende kaartspelers	B345x01-magx1000(3)	Green leafs over blue sky
9	1671	Leiden	Vechtende kaartspelers	B345x01c-magx1000(4)	Green leafs over blue sky
10	1671	Leiden	Vechtende kaartspelers	B345x02-magx1000(3)	Yellow/green leafs
11	1660	Warmond	Hoenderhof	MH166x04-magx1000(6)	Green leafs over blue sky
12	1660	Warmond	Hoenderhof	MH166x04-magx1000(7)	Green leafs over blue sky
13	1646.48	Leiden	Dansende boeren bij een herberg	MH0553x06-magx500(3)	Brown/green leafs
14	1646.48	Leiden	Dansende boeren bij een herberg	MH0553x10-magx1000(3)	Yellow on brown earth
15	1646.48	Leiden	Dansende boeren bij een herberg	MH0553x11-magx1000(3)	Brown earth
16	1650.51	Den haag	Dorpskermis	MH0664x01-magx1000(4)	Blue sky
17	1650.51	Den haag	Dorpskermis	MH0664x01-magx1000(5)	Blue sky
18	1650.51	Den haag	Dorpskermis	MH0664x01-magx1000(6)	Blue sky
19	1650.51	Den haag	Dorpskermis	MH0664x02a-magx1000(6)	Green leafs
20	1674.78	Leiden	Wie een varken is, moet in het kot	MH0736x01-magx1000(3)	Green coat
21	1674.78	Leiden	Wie een varken is, moet in het kot	MH0736x03-magx1000(4)	Blue sky
22	1674.78	Leiden	Wie een varken is, moet in het kot	MH0736x04-magx1000(3)	Green leafs
23	1674.78	Leiden	Wie een varken is, moet in het kot	MH0736x07-magx1000(3)	Green leafs
24	1668.7	Haarlem	Soo voer gesongen, soo na gepepen	MH0742x09-magx1000(2)	Green coat
25	1668.7	Haarlem	Soo voer gesongen, soo na gepepen	MH0742x12-magx1000(4)	Blue/grey sleeve
26	1662	Haarlem	Sisterspelende vrouw	MH0779x03-magx1000(4)	Pink skirt
27	1650.54	Den haag	De Waarzegster	MH1111x05-magx1000(3)	Blue sky
28	1650.54	Den haag	De Waarzegster	MH1111x05-magx1000-si(1)	Green leafs brown sublayer
29	1650.54	Den haag	De Waarzegster	MH1111x06-magx1000-si(2)	Green leafs brown sublayer
30	1650.54	Den haag	De Waarzegster	MH1111x06a-magx1000(6)	Green leafs brown sublayer
31	1670	Leiden	Mozes en de kroon van de farao	MH1167x05-magx1000(3)	Purple mantle
32	1718	Den haag	Apollo	MH1135x11-magx2500(2)	Pink Skin
33	1718	Den haag	Aurora	MH1136x01-magx1000(3)	White Clouds
34	1718	Den haag	Aurora	MH1136x05-magx500(3)	Blue Sky
35	1718	Den haag	Aurora	MH1136x15-magx1000(4)	Blue Sky
36	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x01-magx1000(6)	White Clouds
37	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x01-magx1000(8)	White Clouds
38	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x01-magx2500(3)	White Clouds
39	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x04-magx1000(4)	White Clouds
40	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x08-magx2500(3)	Grey sky
41	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x09-magx2500(3)	Grey sky
42	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x10-magx1000(4)	Blue Sky
43	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x11-magx1000(4)	Blue Sky
44	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x18-magx2500(2)	N/A
45	1718	Den haag	De nacht wordt verjaagd	MH1137x20-magx1000(4)	Grey Sky

Tabel 20. Een weergave van de medianen van de geselecteerde monsters en elementen.

Medianen (M%)										
Nr.	ID	Na2O	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	FeO	CoO	NiO	As2O3	Bi2O3
1	B056x01-magx1000(3)	0.2	0.7	71.0	0.7	0.7	3.2	3.7	1.2	5.3	1.3
2	B056x01a-magx500(3)	0.1	0.7	63.4	0.8	0.9	2.9	3.1	1.0	5.2	1.4
3	B056x03-magx1000(3)	1.5	1.5	80.5	1.4	0.4	1.8	1.3	0.8	0.8	1.0
4	B143x03-magx1000(3)	0.1	0.7	64.9	3.0	0.4	3.2	3.6	0.4	4.0	0.5
5	B249Ax04-magx500(3)	0.1	0.7	72.0	5.8	1.2	5.0	3.7	0.4	1.7	0.5
6	B249Ax05-magx1000(5)	0.1	1.1	68.7	3.0	1.1	5.9	3.0	0.4	2.2	0.7
7	B249Ax05-magx1000(6)		1.3	76.6	3.5	0.8	5.2	3.7	0.4	2.8	0.2
8	B345x01-magx1000(3)	0.1	1.0	72.6	3.1	4.0	4.0	3.9	0.3	3.5	0.4
9	B345x01c-magx1000(4)	0.1	0.7	76.4	2.8	3.1	4.0	3.9	0.4	3.3	0.5
10	B345x02-magx1000(3)	0.1	0.9	74.9	1.9	3.5	4.4	4.1	0.3	3.1	0.6
11	MH166x04-magx1000(6)	0.1	1.0	72.2	2.8	0.8	3.8	3.1	0.5	4.6	0.8
12	MH166x04-magx1000(7)	0.1	1.2	72.3	3.2	0.8	3.6	2.9	0.5	4.4	0.8
13	MH0553x06-magx500(3)	0.1	0.4	69.2	1.9	1.0	2.9	3.9	1.2	4.0	1.7
14	MH0553x10-magx1000(3)	0.1	0.5	76.8	1.0	1.5	3.8	3.0	0.8	3.0	0.6
15	MH0553x11-magx1000(3)	0.1	0.7	74.3	0.7	1.4	3.7	3.4	0.9	3.1	0.5
16	MH0664x01-magx1000(4)	0.1	0.3	63.5	3.7	0.7	2.3	3.7	1.2	5.2	1.1
17	MH0664x01-magx1000(5)	0.1	0.3	65.9	3.0	0.6	2.2	3.1	1.1	5.4	1.3
18	MH0664x01-magx1000(6)	0.1	0.1	68.0	3.5	0.7	2.4	3.6	1.2	5.4	1.0
19	MH0664x02a-magx1000(6)	0.1	0.3	70.9	2.9	5.2	2.7	3.9	1.4	3.9	1.2
20	MH0736x01-magx1000(3)	0.3	0.9	65.6	4.6	1.1	4.2	5.0	0.9	6.8	2.6
21	MH0736x03-magx1000(4)	0.3	0.7	63.7	7.9	0.4	3.4	4.5	0.5	6.7	1.5
22	MH0736x04-magx1000(3)	0.6	3.5	64.3	2.3	4.0	4.7	4.3	0.6	5.1	1.3
23	MH0736x07-magx1000(3)	0.3	1.3	62.4	4.5	4.6	4.1	5.0	0.7	5.6	1.7
24	MH0742x09-magx1000(2)	0.3	1.0	62.6	0.7	1.7	1.4	2.9	0.9	3.7	0.3
25	MH0742x12-magx1000(4)	0.2	3.9	68.7	2.4	1.3	3.1	3.0	0.7	3.1	1.1
26	MH0779x03-magx1000(4)	0.2	1.3	58.0	1.2	1.7	3.5	3.1	0.8	5.4	0.3
27	MH1111x05-magx1000(3)	0.1	0.2	67.6	4.7	1.2	2.4	3.4	1.3	4.8	1.2
28	MH1111x05-magx1000-si(1)	0.4	0.5	61.1	4.7	1.1	1.8	3.0	1.2	4.9	1.0
29	MH1111x06-magx1000-si(2)	0.2	1.6	66.3	1.5	2.1	2.5	3.4	1.2	4.1	2.3
30	MH1111x06a-magx1000(6)	0.4	1.4	61.2	1.4	2.0	3.0	3.2	1.1	3.0	1.2
31	MH1167x05-magx1000(3)	0.3	1.4	62.0	1.3	1.2	3.4	3.1	1.0	5.1	1.7
32	MH1135x11-magx2500(2)	4.8	0.4	65.6	1.5	0.5	3.3	3.2	0.9	12.4	1.2
33	MH1136x01-magx1000(3)	0.2	0.6	57.7	2.5	0.6	2.6	2.9	0.7	12.4	1.6
34	MH1136x05-magx500(3)	0.2	0.6	59.2	1.9	0.5	2.2	2.8	0.8	10.8	1.4
35	MH1136x15-magx1000(4)	0.2	0.7	61.0	4.4	0.6	2.6	3.0	0.8	11.7	1.3
36	MH1137x01-magx1000(6)	0.2	0.7	59.7	2.0	0.7	2.6	2.8	0.8	12.1	1.8
37	MH1137x01-magx1000(8)	0.2	0.7	61.1	1.5	0.7	2.6	2.9	0.8	11.2	1.1
38	MH1137x01-magx2500(3)	0.2	0.6	62.9	1.2	0.7	2.8	3.1	0.7	12.2	1.3
39	MH1137x04-magx1000(4)	0.3	0.6	58.5	6.9	0.7	2.7	2.9	0.8	11.0	1.4
40	MH1137x08-magx2500(3)	0.1	0.8	53.0	2.5	0.6	2.4	2.4	0.5	11.1	1.2
41	MH1137x09-magx2500(3)	0.4	0.8	62.2	4.6	0.8	2.5	2.8	0.8	12.3	1.7
42	MH1137x10-magx1000(4)	0.3	0.8	58.2	4.2	0.6	2.7	3.1	0.9	12.5	1.4
43	MH1137x11-magx1000(4)	0.4	0.9	58.3	3.6	0.7	2.5	2.5	0.8	12.7	1.8
44	MH1137x18-magx2500(2)	0.2	1.1	65.2	1.9	0.7	3.8	3.1	0.9	12.6	1.2
45	MH1137x20-magx1000(4)	0.3	0.9	62.8	1.9	0.7	2.4	2.6	0.7	11.0	1.3

Bijlage 4. Vergelijking Punt, Vierkant en polygonale meting

Tabel 21. metingen voor de samengevoegde standaarddeviaties van de punt, vierkant en polygonale metingen. In deze tabel zijn de resultaten voor de Na2O aanwezig.

Meting K2O	Puntmeting					Vierkant					Polygonaal				
	Monster 1	Monster 2	Monster 3	Monster 4	Monster 5	Monster 1	Monster 2	Monster 3	Monster 4	Monster 5	Monster 1	Monster 2	Monster 3	Monster 4	Monster 5
1	13.5	14.7	15	0	15.6	15.1	15.2	17.1	2.8	14.4	13	12.9	15.5	2.8	12
2	13.9	14.2	14.8	0	16.2	15	15	17.3	2.8	15.8	12.9	13.5	15.6	2.8	12.4
3	12.7	14.4	14.7	0.2	14.6	15.4	15.1	17.1	3	13	13.2	13.1	15.9	2.8	11.9
4	14.3	13.4	14.5	2.3	17.3	15.2	15.1	17.1	2.8	13.9	13.2	13.5	16.1	2.8	12.3
5	16.8	12.4	14.7	2	15.6	15	15.1	17	2.7	16	13.2	13.3	16.1	2.8	12.3
6	14.9	16	15	0.3	15.9	15.3	15.4	16.8	3	16.1	13.1	13.4	16.1	2.8	12.4
7	13.5	15.4	18.6	0.6	13.1	15.3	14.6	16.9	2.7	14.1	12.8	13.5	16	2.8	12.4
8	12.3	12.2	15	0.2	16.3	15.3	15	17.2	2.8	15.8	13.1	13.6	16.2	2.8	12.3
9	16.3	13.7	13.7	0	12	15.3	15.1	17	2.9	13.9	12.9	13.5	16.1	2.9	12.5
10	17.2	14.6	17.5	1.3	15.3	15	15.1	17	2.8	15.2	13.3	13.4	16.1	2.8	12.5
11	10.7	16.4	19.4	0.4	12	14.8	15.2	17.1	2.8	15.6	13.5	13.2	16.2	2.8	12.5
12	13.2	14.7	15.1	0.6	17.2	15.2	15.6	17	3	14.7	13.2	13.1	16.1	2.8	12.7
13	11.3	16.4	14.1	0.9	13.7	15.2	15.4	16.9	2.8	13.4	13	13.5	16.3	2.8	12.4
14	17.5	12.2	16.3	2.9	16.6	15.1	15.2	17	2.8	16.3	13	13.9	16	2.8	11.9
15	14.6	16.7	11.4	2	15.5	15.2	15.3	17	2.9	16	13	14.4	16.1	2.8	12
16	13.3	14	17.5	1	13.5	15.2	15.3	17.2	2.9	13.3	12.9	14	16.1	2.8	12.9
17	13.8	13.7	13.1	0.3	16.3	15.4	15	17	2.8	15.7	13	14.2	16.1	2.8	12.8
18	12.4	16.6	17	0.6	16.5	15.3	15.9	16.8	2.8	15.5	13	13.8	16.2	2.8	12.5
19	16.2	14.9	14.2	0.2	15.5	15.2	15.2	17.3	2.8	16.3	12.9	13.8	16.1	2.8	12.9
20	13	15.7	16.7	2.3	14.9	15.1	15.3	17.1	2.8	13.4	13.1	13.5	16	2.8	12.6
Gemiddelde	14.1	14.6	15.4	0.9	15.2	15.2	15.2	17.0	2.8	14.9	13.1	13.6	16.0	2.8	12.4
Standaarddeviatie	1.9	1.4	1.9	0.9	1.6	0.2	0.3	0.1	0.1	1.1	0.2	0.4	0.2	0.0	0.3
	S-Samengevoegd		1.59			S-Samengevoegd		0.53			S-Samengevoegd		0.24		

Bijlage 5. Vergelijking NSS en Oxford SEM-EDX

Tabel 22. Metingen op Oxford referentiestandaard B en D voor de vergelijking van de resultaten van de NSS en Oxford SEM-EDX met elkaar en de referentiewaarden. Hierin staan de resultaten van alle elementen samengevat.

Corning glass B		Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CoO	NiO	CuO	ZnO	SnO2	Sb2O3	BaO	PbO
ref values	Known compound wt%	17.00	1.03	4.36	61.55	0.82	0.50	1.00	8.56	0.09	0.25	0.34	0.05	0.10	2.66	0.19	0.04	0.46	0.12	0.61
NSS	Gemiddelde	15.24	0.91	4.21	63.14	0.89	0.16	1.00	8.80	0.09	0.30	0.36	0.07	0.10	2.82	0.21	0.01	0.69	0.12	0.46
	Relatief verschil (%)	10.36	11.65	3.53	2.59	8.54	68.80	0.40	2.86	5.62	20.00	5.59	43.48	2.00	6.17	8.42	65.00	48.91	0.83	24.26
	Absoluut verschil (%)	1.76	0.12	0.15	1.59	0.07	0.34	0.00	0.24	0.00	0.05	0.02	0.02	0.00	0.16	0.02	0.03	0.23	0.00	0.15
	Standaarddeviatie	0.17	0.04	0.04	0.33	0.06	0.23	0.03	0.09	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.08	0.05	0.03	0.15	0.06	0.18
	t-waarde referentie	104.27	30.98	41.70	47.92	11.83	15.13	1.28	27.26	0.95	13.36	3.58	4.22	0.39	21.49	3.44	7.49	15.50	0.17	8.18
Oxford	Gemiddelde	16.17	0.92	3.86	62.43	0.83	0.60	1.08	8.48	0.13	0.26	0.31	0.06	0.10	2.74	0.19	0.31	0.74	0.10	0.49
	Relatief verschil (%)	4.87	10.33	11.50	1.43	0.99	19.96	8.36	0.99	43.82	2.36	9.74	34.13	4.40	2.98	1.21	678.50	61.07	17.75	19.43
	Absoluut verschil (%)	0.83	0.11	0.50	0.88	0.01	0.10	0.08	0.08	0.04	0.01	0.03	0.02	0.00	0.08	0.00	0.27	0.28	0.02	0.12
	Standaarddeviatie	0.35	0.07	0.10	0.56	0.10	0.08	0.07	0.21	0.08	0.07	0.07	0.06	0.07	0.16	0.11	0.15	0.16	0.09	0.12
	t-waarde referentie	23.62	16.05	52.58	15.83	0.82	11.77	11.60	4.11	5.13	0.79	5.02	2.64	0.62	4.88	0.20	17.67	17.25	2.25	9.87
NSS/Oxford (Corning B)		Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CoO	NiO	CuO	ZnO	SnO2	Sb2O3	BaO	PbO
f-berekend		4.31	2.93	6.67	2.80	2.82	7.18	5.28	5.26	2.09	3.97	1.54	1.58	1.91	4.55	5.89	19.59	1.26	2.53	2.27
t-berekend		23.98	1.77	33.98	11.00	5.35	18.29	11.14	14.66	3.68	5.29	6.15	0.57	0.74	4.71	1.12	18.89	2.56	1.82	1.36
t-vrijheidsgraden		143.5	160.7	128.6	163.0	162.6	126.6	135.9	136.0	177.5	146.8	191.2	190.3	182.0	141.4	132.3	109.3	197.4	168.0	173.5

Corning glass D		Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CoO	NiO	CuO	ZnO	SnO2	Sb2O3	BaO	PbO
ref values	Known compound wt%	1.20	3.94	5.30	55.24	3.93	0.30	11.30	14.80	0.38	0.55	0.25	0.02	0.05	0.38	0.10	0.10	0.97	0.51	0.48
NSS	Gemiddelde	1.04	4.00	5.20	55.96	3.79	0.03	10.85	14.77	0.52	0.61	0.51	0.03	0.01	0.43	0.10	0.15	1.41	0.18	0.29
	Relatief verschil (%)	13.75	1.50	1.92	1.30	3.69	89.33	3.98	0.19	36.84	10.00	103.20	26.09	72.00	12.37	2.00	46.00	45.05	64.31	40.42
	Absoluut verschil (%)	0.17	0.06	0.10	0.72	0.15	0.27	0.45	0.03	0.14	0.06	0.26	0.01	0.04	0.05	0.00	0.05	0.44	0.33	0.19
	Standaarddeviatie	0.06	0.05	0.06	0.37	0.07	0.07	0.08	0.14	0.08	0.07	0.07	0.05	0.03	0.05	0.05	0.16	0.39	0.11	0.15
	t-waarde referentie	28.83	12.88	17.50	19.48	20.35	35.89	56.69	1.95	18.38	8.22	35.32	1.32	10.38	9.65	0.39	2.92	11.22	31.17	12.57
Oxford	Gemiddelde	1.23	3.72	4.77	55.48	4.18	0.26	11.44	14.03	0.42	0.53	0.43	0.04	0.07	0.37	0.10	1.08	1.08	0.31	0.24
	Relatief verschil (%)	2.18	5.53	9.96	0.43	6.44	12.97	1.23	5.23	9.21	3.04	70.96	76.52	46.00	1.34	4.80	980.10	11.51	39.08	51.02
	Absoluut verschil (%)	0.03	0.22	0.53	0.24	0.25	0.04	0.14	0.77	0.04	0.02	0.18	0.02	0.02	0.01	0.00	0.98	0.11	0.20	0.24
	Standaarddeviatie	0.09	0.16	0.13	0.58	0.17	0.09	0.28	0.34	0.10	0.07	0.08	0.05	0.07	0.11	0.09	0.25	0.21	0.14	0.11
	t-waarde referentie	3.03	13.74	41.43	4.03	14.85	4.10	5.01	22.91	3.66	2.44	21.17	3.24	3.41	0.46	0.54	39.70	5.34	14.24	22.50
NSS/Oxford (Corning D)		Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CoO	NiO	CuO	ZnO	SnO2	Sb2O3	BaO	PbO
f-berekend		2.26	11.98	4.78	2.51	5.72	1.61	12.30	5.53	1.58	1.05	1.32	1.43	3.77	5.08	2.99	2.45	3.48	1.77	2.01
t-berekend		18.50	16.77	30.39	7.00	21.55	18.98	20.36	20.33	8.58	7.49	7.25	1.64	7.78	4.34	0.27	31.88	7.36	7.35	2.70
t-vrijheidsgraden		173.8	115.7	139.5	168.5	133.3	189.5	115.3	134.4	190.3	199.9	196.3	193.8	149.0	137.3	159.7	169.7	152.7	185.6	179.6

f-grens (α=0,05; 99;99)	1.48	Rood	= Grensoverschrijdende t of f-waarde
t-grens (α=0,05; 120>; 2-zijdig)	1.98		

Bijlage 6. Degradatie smalt

Tabel 23. Het verschil tussen de metingen aan gedegradeerd smalt in de rand en niet gedegradeerd smalt in de kern van k-schil deeltjes. Waarbij het gemiddelde de mediaan en de som van de gemiddelde toe of afname per element is berekend.

Elementen (M%)	Na2O	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	FeO	CoO	NiO	As2O3	Bi2O3
B249Ax04-magx500(3) K-egg [02]	-0.1	0.1	0.0	-11.4	-0.4	0.9	-0.2	-0.1	0.3	-0.4
B249Ax04-magx500(3) K-egg [05]	-0.2	-0.2	0.0	-11.1	-0.6	-0.9	0.0	0.2	-0.5	-1.1
B249Ax04-magx500(3) K-egg [06]	0.0	0.2	0.0	-6.5	-0.8	-0.5	-0.3	0.0	1.3	-0.1
B249Ax04-magx500(3) K-egg [07]	0.0	-0.1	0.0	-4.2	0.6	2.5	-0.6	-0.1	-0.2	-0.7
B249Ax05-magx1000(5) K-egg [04]	-0.1	0.2	0.0	-10.7	-0.2	1.0	0.2	0.2	-0.8	-0.2
B345x01c-magx1000(4) K-egg [01]	0.0	0.3	0.0	-11.8	-0.1	-0.2	-0.2	0.1	0.1	1.0
MH166x04-magx1000(7) K-egg [13]	0.1	0.1	0.0	-11.1	-0.3	-0.1	-0.4	0.1	-0.2	-0.8
MH0553x10-magx1000(3) K-egg [07]	0.0	0.2	0.0	-8.3	1.6	0.1	0.2	0.1	3.1	-0.2
MH0553x10-magx1000(3) K-egg [12]	-0.2	0.6	0.0	-9.7	1.2	0.8	-0.2	0.0	0.7	1.7
MH0664x01-magx1000(4) K-egg [01]	-0.3	0.0	0.0	-8.8	-0.1	-0.6	0.0	0.1	1.5	-1.2
MH0664x02a-magx1000(6) K-egg [09]	-0.2	0.0	0.0	-9.9	-0.1	-0.4	-0.2	-0.1	0.0	-0.2
MH0664x02a-magx1000(6) K-egg [15]	-0.2	0.0	0.0	-11.3	0.1	-0.3	-0.3	-0.2	0.7	0.6
MH0736x03-magx1000(4) K-egg [01]	-0.6	0.1	0.0	-8.4	-0.3	0.1	-0.3	-0.3	-0.2	-1.2
MH0736x03-magx1000(4) K-egg [03]	-0.2	0.6	0.0	-7.5	0.0	0.1	0.7	-0.2	0.0	1.2
MH0736x03-magx1000(4) K-egg [04]	-0.1	0.0	0.0	-10.6	0.1	0.1	0.1	0.1	-0.3	-0.9
MH0736x03-magx1000(4) K-egg [09]	-0.8	0.2	0.0	-10.3	0.0	0.0	-0.2	0.1	0.4	0.4
MH0736x03-magx1000(4) K-egg [18]	0.2	0.3	0.0	-8.8	-0.1	-0.3	-0.5	0.0	2.6	-0.1
MH0736x07-magx1000(3) K-egg [04]	-0.2	0.6	0.0	-10.7	9.7	-0.4	-0.5	-0.2	0.3	2.5
MH0736x07-magx1000(3) K-egg [07]	-0.2	0.7	0.0	-10.2	7.4	0.1	-0.1	0.3	2.1	-0.2
MH0736x07-magx1000(3) K-egg [10]	-0.3	0.3	0.0	-11.3	2.3	0.1	-1.0	0.1	0.2	-0.6
MH1111x05-magx1000 K-egg [01]	0.1	-0.2	0.0	-10.3	0.1	-0.3	-0.1	0.0	-1.2	0.5
MH1111x05-magx1000 K-egg [03]	-0.7	0.2	0.0	-9.4	-0.2	-0.3	0.2	0.1	0.9	1.7
MH1111x05-magx1000 K-egg [06]	-0.3	0.3	0.0	-8.9	-0.1	0.1	-0.6	-0.2	0.2	-0.1
Som	-4.2	4.8	0.0	-221.2	19.9	1.8	-4.4	0.0	11.1	1.9
Mediaan	-0.2	0.2	0.0	-10.2	-0.1	0.0	-0.2	0.0	0.2	-0.2
Gemiddelde	-0.2	0.2	0.0	-9.6	0.9	0.1	-0.2	0.0	0.5	0.1
MH1111x05-magx1000 K-egg [02] (Gedegradeerd)	0.2	-0.1	0.0	0.3	0.3	0.1	-0.3	-0.2	1.2	0.8