



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΣΤΕΡΕΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΓΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ
ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΗ**

**“ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ FTIR ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ
ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”**

Καθιώςτου Γεωργία

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Επιβλέπων Καθηγητής
Δρ. Γκανέτσος Θεόδωρος

Λαμία, 2009



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΣΤΕΡΕΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΜΕ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΗ
Αρ. Ερωτ.: 4952
Ημερ/Μην: 20/5/10

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΣΤΕΡΕΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΗ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ FTIR ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”

Σπουδάστρια: Καθιώτου Γεωργία

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γκανέτσος Θεόδωρος

ΛΑΜΙΑ, Οκτώβριος 2009



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	7
1.1.1. Ιστορική αναφορά.....	8
1.1.2. Καινοτομία αντικειμένου.....	12
1.2 ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ.....	15
1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	16
1.3.1. Αλληλεπίδραση μεταξύ της μοριακής δόνησης και του φωτός.....	16
1.3.2. Ταλαντώσεις διατομικών μορίων.....	17
1.4 Η ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ.....	18
1.5 ΙΔΙΟΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΤΡΙΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ.....	19
1.5.1. Γραμμικά μόρια(CO ₂).....	19
1.5.2. Μη γραμμικά μόρια (H ₂ O).....	20
1.5.3. Αριθμός κανονικών συχνοτήτων.....	21
1.6 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΝΗΣΗ ΤΩΝ ΤΡΙΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ.....	22
1.7 ΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟΡΟΦΗΣΗΣ.....	23
1.7.1. Ένα παράδειγμα της ανάθεσης.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ FTIR.....	26
2.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΧΡΙ ΤΗ ΛΗΨΗ ΕΝΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ.....	27
2.2 ΔΟΜΗ ΤΗΣ FTIR.....	28
2.3 ΠΗΓΕΣ ΦΩΤΟΣ IR.....	29
2.4 ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ FOURIER.....	30
2.4.1. Δομή ενός αναλυτή(interferometer).....	30
2.4.2. Φαινόμενα σύνθεσης και παρέμβασης δύο ακτίνων του φωτός από έναν θραύστη ακτίνων.....	31
2.4.3 Παραγωγή σημάτων από τον αναλυτή (interferometer).....	32
2.4.4. Δειγματοληψία ενός πραγματικού διαγράμματος συχνοτήτων (interferogram).....	33
2.5 ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑ ΦΟΥΡΙΕ.....	34
2.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ FOURIER- FTIR.....	36
3.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ FTIR.....	37
3.1.1. Επεξήγηση βασικών εντολών λογισμικού.....	37
3.1.2. Διόρθωση βασικής γραμμής.....	38
3.1.3 Διαφόριση- Παραγωγήση Δεδομένων ενός φάσματος(Difference Spectra).....	40

3.2 ΤΥΠΟΙ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	41
3.2.1 Η τεχνική δίσκου βρωμιούχου καλίου(KBr)	42
3.2.2 Τεχνική λεπτών υμενίων.....	43
3.2.3 Τεχνική υγρών υμενίων.....	44
3.2.4 Η τεχνική ανάλυσης υγρών δειγμάτων.....	45
3.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΕΝΟΣ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ.....	46
3.4 ΤΥΠΟΙ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΝΤΑΝΑΚΛΑΣΗΣ.....	48
3.4.1 Τεχνική ATR(Μειωμένης συνολικής αντανάκλασης) τεχνική.....	49
3.4.1.1. Αρχές της Τεχνικής ATR.....	49
3.4.1.2 Βάθος της διείσδυσης του φωτός στο δείγμα.....	50
3.4.1.3 Τύποι των πρισμάτων ATR.....	51
3.4.1.4. Σχέση μεταξύ του μήκους κύματος και της συναφούς γωνίας στη διείσδυση του φωτός από τον τύπο πρισμάτων.....	52
3.4.1.5 Διόρθωση ATR.....	53
3.4.1.6. Χαρακτηριστικά Τεχνικής ATR.....	54
3.4.2 Τεχνική διάχυσης(DR).....	55
3.4.2.1 Αρχές της Τεχνικής διάχυσης.....	55
3.4.2.2 Η εξίσωση Kubelka-Munk.....	56
3.5 RAS(ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΝΤΑΝΑΚΛΑΣΗΣ) ΤΕΧΝΙΚΗ (ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΝΤΑΝΑΚΛΑΣΗΣ ΥΨΗΛΗΣ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ).....	57
3.5.1. Αρχές λειτουργίας της τεχνικής.....	57
3.5.2 Χαρακτηριστικά της τεχνικής.....	58
3.6 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ.....	60
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΟΛΛΑΓΟΝΟΥ-ΚΕΡΑΤΙΝΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ FTIR.....	61
 4.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ FTIR.....	62
4.1.1. Μέτρηση δείγματος Pnumber=23.747,00.....	62
4.1.2. Μέτρηση δείγματος Pnumber=22.719,00.....	65
4.1.3. Μέτρηση δείγματος Pnumber=22.718,00.....	68
4.1.4. Μέτρηση δείγματος Pnumber=22.888,00.....	71
4.1.5. Μέτρηση δείγματος Pnumber=19.588,18.....	73
 4.1.6. Μέτρηση δείγματος Pnumber=19.588,13.....	75
4.1.7. Μέτρηση δείγματος Pnumber=18.802,15.....	77
4.1.8. Μέτρηση δείγματος Pnumber=21,554.00.....	79
4.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	83
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	87
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	94

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αρχαιολογικό κολλαγόνο, η οργανική συνεκτική ύλη των ανθρώπινων και ζωικών καταλοίπων, θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα κατάλοιπα του παρελθόντος με ευρεία χρήση στη σύγχρονη αρχαιομετρική έρευνα. Με χρήση της Τεχνικής Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας, μελετήσαμε δείγματα βιολογικού υλικού και ειδικότερα δείγματα αρχαιολογικού κολλαγόνου και κερατίνης.

Χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μαθηματικό μετασχηματισμό Fourier (FTIR) η οποία έχει τη δυνατότητα διαφοροποίησης των μοριακών/ οργανικών ενώσεων ενδημικών ή όχι του κολλαγόνου και η οποία επιτρέπει τον χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των παρευρισκομένων χημικών φάσεων.

Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε εξειδικευμένο λογισμικό της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και αμέσως μετά τη μέτρηση τα πειραματικά δεδομένα αυτόματα καταγράφηκαν στο υπολογιστικό σύστημα. Κάνοντας χρήση του λογισμικού, επεξεργαστήκαμε τα αποτελέσματα των φασμάτων με αποτέλεσμα την άμεση συσχέτιση τους με την ηλικία των δειγμάτων. Πρόσθετη επεξεργασία οδήγησε σε σημαντικά αποτελέσματα για τη συντήρηση των δειγμάτων.

ABSTRACT

The archaeological collagen, the organic cohesive matter of human and animal residues, is considered one of the most important residues of past with wide use in the modern archaeometrical research. With use of Technical Infrared Spectroscopy,(FTIR), we studied samples of biological material and more special samples of archaeological collagen and keratin.

We used the method of infrared spectroscopy with mathematic transformation Fourier (FTIR) which it has the possibility of differentiation of molecular/ organic unions, endemic or no of collagen and which allows characterization and identification of assisting chemical phases.

For the study of samples was used specialised software of infrared spectroscopy and immediately afterwards the measurement , the experimental data were automatic recorded in the calculating system. Making use of software, we processed the results of spectra with result their direct cross-correlation with the age of samples. Additional treatment led to important results for the maintainance of samples.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Το αρχαιολογικό κολλαγόνο, η οργανική συνεκτική ύλη των ανθρώπινων και ζωικών καταλοίπων, θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα κατάλοιπα του παρελθόντος με ευρεία χρήση στη σύγχρονη αρχαιομετρική έρευνα.

Το κολλαγόνο είναι πλούσιο σε σταθερά ισότοπα άνθρακα (C) και αζώτου (N) τα οποία περιέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις διατροφικές συνήθειες των αρχαίων αλλά και για την ακριβή ηλικία των οστών. Είναι ένα ανθεκτικότατο υλικό που –προστατευμένο από τον απατίτη- επιβιώνει για χιλιετηρίδες σε εξαιρετικά δύσκολες συνθήκες. Για αυτούς η πρωτεΐνη αυτή χρησιμοποιείται κατά κόρον στις παλαιοδιατροφικές έρευνες αλλά κυρίως στη ραδιοχρονολόγηση.

Δύο είναι τα κύρια προβλήματα που συνδέονται με την εγκυρότητα και την αξιοπιστία του αρχαιολογικού κολλαγόνου ως αρχαιομετρικό δείγμα: (i) η υποβάθμιση του υλικού αυτού κατά την περίοδο ταφής, η οποία συνήθως αναφέρεται ως διαγένεση, (ii) η προσρόφηση εξωγενών στοιχείων, κυρίως υλικών μουσειακής προέλευσης, που καλύπτουν το αυθεντικό σήμα και ουσιαστικά μολύνουν το αρχαιολογικό κολλαγόνο.

Η συγκεκριμένη πρόταση αφορά την διερεύνηση του δευτέρου παράγοντα, ο οποίος έχει αγνοηθεί από την αρχαιομετρική κοινότητα που έχει κυρίως ασχοληθεί με τη διάβρωση και διαγένεση του κολλαγόνου κατά την παραμονή του οστού στο ταφικό περιβάλλον.

Ουσιαστικά, προτείνουμε να ερευνήσουμε τις επιπτώσεις που η μουσειακή συντήρηση αρχαιολογικών οστέινων καταλοίπων έχει στη μεταγενέστερη –συνήθως- αρχαιομετρική έρευνα.

Η αρχαιολογική συντήρηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με την αποκάλυψη και τη μελέτη των αρχαιολογικών ευρημάτων μιας ανασκαφής και συνίσταται στην εξέταση, διατήρηση, ενίσχυση, και προστασία των ευρημάτων. Οι ιστοτοπικές αναλύσεις κολλαγόνου, από την άλλη πλευρά, έχουν σκοπό την αποκάλυψη της αυθεντικής ποσότητας ισωτόπων όπως C και N σε -θεωρητικά μη αλλοιωμένα- οστά.

Κατά τη διάρκεια των εργασιών καθαρισμού, συγκόλλησης και αποκατάστασης ο συντηρητής χρησιμοποιεί υλικά που εμπεριέχουν C και N. Καθώς αυτά τα νέα υλικά ενσωματώνονται στη δομή του οστού, στρεβλώνουν τις αρχικές αυθεντικές αναλογίες των δυο στοιχείων προς εξέταση με αποτέλεσμα να επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα των αρχαιομετρικών μετρήσεων. Έτσι η ραδιοχρονολόγηση ενός οστού 40 000 ετών που περιέχει μόνο 1% εξωγενή άνθρακα σύγχρονης προέλευσης (για παράδειγμα κόλλα οργανικής προέλευσης, π.χ ψαρόκολλα) θα δώσει λανθασμένο αποτέλεσμα κατά 8000 χρόνια!

Μια σειρά πρωτοκόλλων (εργαστηριακών χημικών βημάτων) για τον καθαρισμό του αρχαιολογικού κολλαγόνου έχουν σχεδιαστεί και εφαρμόζονται από τα αρχαιομετρικά εργαστήρια ανά τον κόσμο. Η αποτελεσματικότητά τους ωστόσο με οστά που έχουν υποστεί συντηρησιακές παρεμβάσεις δεν έχει ποτέ ερευνηθεί σε βάθος. Είναι πολύ πιθανό, πως τα πρωτοκολλά αυτά δεν αφαιρούν όλα τα υλικά συντήρησης ειδικά όταν αυτά έχουν γεράσει και υποστεί χημικές αλλοιώσεις. Είναι γνωστό πως τα σύγχρονα συνθετικά υλικά καθώς και αυτά οργανικής προέλευσης έχουν συγκεκριμένη διάρκεια ζωής

που συνήθως δεν υπερβαίνει τα 5-10 έτη. Πέραν αυτής της περιόδου τα υλικά θεωρούνται γερασμένα και ακατάλληλα. Με τον όρο γήρανση συνθετικών πολυμερών εννοούμε το σύνολο των παραγόντων (κλιματικές, χημικές και φυσικοχημικές επιδράσεις), οι οποίοι οδηγούν στη διάβρωση τους. Η γήρανση αποτελείται από τη διάσπαση και τη μετατροπή των πρωτευόντων δεσμών των μακρομορίων, όπως και τη μεταβολή του βαθμού κρυσταλλικότητας. Τα γερασμένα υλικά αναμένονται να έχουν οξειδωθεί, πολυμεριστεί και διασπαστεί, αλλά κυρίως να έχουν δημιουργήσει ισχυρούς διασταυρωμένους δεσμούς (cross links) οι οποίοι καθιστούν την απομάκρυνση του υλικού από τη μάζα του οστού σχεδόν αδύνατη.

Για αυτό το λόγο προτείνουμε την περαιτέρω διερεύνηση του προβλήματος. Προτείνουμε να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μαθηματικό μετασχηματισμό Fourier (FTIR) η οποία έχει τη δυνατότητα διαφοροποίησης των μοριακών/ οργανικών ενώσεων ενδημικών ή όχι του κολλαγόνου και η οποία επιτρέπει τον χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των παρειρισκομένων χημικών φάσεων. Προτείνουμε να δημιουργήσουμε μια τράπεζα δεδομένων αποτελούμενη από φάσματα αρχαιολογικού κολλαγόνου η οποία θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί από ερευνητές ως μέτρο καθορισμού της αγνότητας και αυθεντικότητας των αρχαιολογικών κολλαγόνων και ως μέσο σύγκρισης "αγνώστων" δειγμάτων με δείγματα κολλαγόνου που έχουν υποστεί διαγένεση ή περιέχουν γνωστά υλικά συντήρησης.

1.1.1. Ιστορική αναφορά

Η Αρχαιολογική έρευνα των τελευταίων δεκαετιών επικεντρώνεται σε τεχνολογικά εξελιγμένες μεθόδους, τόσο για την ανεύρεση, όσο και για την ερμηνεία, ανάλυση και χρονολόγηση των υλικών καταλοίπων του παρελθόντος.

Τα ζωικά και ανθρώπινα οστά θεωρούνται ένα από τα πολυτιμότερα ευρήματα από την Παλαιολιθική έως και τη σύγχρονη εποχή. Είναι οι κύριοι συνεκτικοί ιστοί των σπονδυλωτών και οι κύριες λειτουργίες τους περιλαμβάνουν τη στήριξη του σώματος, την προστασία των μαλακών οργάνων, την αποθήκευση ασβεστίου, την ισορρόπηση του αιμοποιητικού και ανοσοποιητικού συστήματος μέσω του μυελού. Αποτελούνται από 70% υδροξυαπατίτη ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 20-30% κολλαγόνο τύπου I και 5-10% H_2O (Vaughan 1981).[2] Το κολλαγόνο τύπου I, η πρωτεΐνη των οστών, είναι ένα μακρομόριο τριπλής έλικας που αποτελείται από 2 πανομοιότυπες αλυσίδες $\alpha_1(I)$ και $\alpha_2(I)$, και έχει μεγάλη περιεκτικότητα στα αμινοξέα γλυκίνη (33%), προλίνη και υδροξυπρολίνη (20 % μαζί) (Weiner & Wagner 1998).[3]

Τόσο το οργανικό όσο και το "ανόργανο" μέρος των οστών περιέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη δημογραφία του παρελθόντος, το χαρακτήρα του περιβάλλοντος και της χλωρίδας και πανίδας, την ακριβή περίοδο κατά την οποία έζησαν οι οργανισμοί των οποίων τα οστά μελετούμε όσο και τα χαρακτηριστικά της διατροφής και της παθολογίας τους. Αυτές οι πληροφορίες βρίσκονται υπό τη μορφή ισοτόπων χημικών στοιχείων μέσα στο οστό, τα οποία προέρχονται από τη διατροφή του οργανισμού και άλλες μεταβολικές και φυσιολογικές λειτουργίες όπως η αναπνοή κ.α.

Από τη στιγμή που ο σπονδυλωτός οργανισμός (άνθρωπος ή ζώο) πεθάνει τα σταθερά χημικά ισότοπα των οστών παραμένουν αναλλοίωτα στο χρόνο που σημαίνει, πως η μέτρηση των αναλογιών τους θα καταδείξει τις παρελθοντικές διατροφικές συνήθειες του οργανισμού, όπως για παράδειγμα, την κατανάλωση ή όχι θαλάσσιων διατροφικών προϊόντων. Τα ασταθή ή αλλιώς ραδιενεργά ισότοπα, όπως το άτομα του Άνθρακα 14 (^{14}C), διασπώνται μετά θάνατον και η συγκέντρωσή τους στα οστά υποδιπλασιάζεται κάθε 5730 χρόνια, οπότε μετρώντας την υπολειπόμενη συγκέντρωση ^{14}C σε έναν οργανισμό μπορούμε να υπολογίσουμε την ακριβή χρονολογία θανάτου.

Καθώς το ανόργανο μέρος του οστού είναι πορώδες και ασταθές σε συνθήκες ενταφιασμού (burial conditions) η εξαγωγή του οργανικού μέρους είναι ο συνηθέστερος και πιο αξιόπιστος τρόπος για την διεξαγωγή αναλύσεων αρχαιολογικών οστών. Τα οστά προετοιμάζονται με μια σειρά χημικών εργασιών ή εργαστηριακών "πρωτοκόλλων" που στόχο έχουν την εξασφάλιση και τον καθαρισμό του κολλαγόνου προτού αυτό υποβληθεί σε αναλύσεις φασματοσκοπίας μάζας για τον καθορισμό της αναλογίας των ισωτόπων. Τα ισότοπα του άνθρακα και του αζώτου είναι τα σημαντικότερα στοιχεία που ο αρχαιομέτρης μελετά, και στα οποία η συγκεκριμένη μελέτη επικεντρώνεται.

Όπως είναι φυσικό η διατήρηση της συγκέντρωσης των χημικών στοιχείων σε αρχικές (αυθεντικές) αναλογίες είναι ο βασικός παράγοντας που καθορίζει την αξιοπιστία των αρχαιομετρικών αποτελεσμάτων. Όταν ένα οστό παραμένει στο έδαφος για εκατοντάδες ή χιλιάδες χρόνια κάποια από τα χημικά στοιχεία αναμένεται να διαφύγουν της μάζας τους λόγω κινητικών, μικροβιολογικών και άλλων παραγόντων. Η επιβίωση του κολλαγόνου είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις εντόπιες θερμοκρασίες και τις τιμές υγρασίας και pH. Έτσι, για παράδειγμα, "υψηλής ποιότητας" κολλαγόνο αναμένεται σε περιοχές όπου επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες ή/και χαμηλά επίπεδα ειδικής υγρασίας.

Η αλλοίωση, ή αλλιώς "διαγένεση", του συνόλου του οστού έχει μελετηθεί σε βάθος κατά την τελευταία δεκαετία μέσω ορισμένων παραμέτρων όπως η ιστολογία (Hedges et al. 1995, Millard 2001, Smith et al. 2007), το πορώδες (Hedges et al. 1995) και η κρυσταλλική δομή (Nielshen- Marsh 1997)[5], [11], [9], [5],[10].

Όσον αφορά το κολλαγόνο, ορισμένες παράμετροι θεωρούνται δείκτες της ποιότητάς του και αποτελούν απαραίτητες προϋποθέσεις για την εξασφάλιση αξιόπιστων αναλυτικών δεδομένων. Αυτές είναι:

- i. η συγκέντρωση κολλαγόνου σε σχέση με το αρχικό βάρος του οστέινου δείγματος μετά τη χημική διεργασία (η συγκέντρωση σε φρέσκα οστά είναι ~20%, σε αρχαιολογικά οι αποδεκτές τιμές είναι 1-20% (1% είναι η μικρότερη αποδεκτή τιμή),
- ii. η ανάλυση των αμινοξέων (το κολλαγόνο είναι πλούσιο σε γλυκίνη, αλανίνη και προλίνη),
- iii. το ποσοστό άνθρακα στο κολλαγόνο που παρήχθη από τη χημική διεργασία και μετρήθηκε μετά την εξώθερμη καύση του κολλαγόνου χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία μάζας (MS: Mass Spectrometry Techniques) (χαρακτηριστικές τιμές είναι 30-40 wt% C),
- iv. η αναλογία C/N (3.2 για σύγχρονα οστά, 2.9-3.5 για αρχαιολογικά) και, τέλος,

- v. η φασματοσκοπική ανάλυση του κολλαγόνου, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) που επιτρέπει την αναγνώριση και χαρακτηρισμό του αγνού κολλαγόνου και αριθμού εξωγενών φάσεων, με ακρίβεια 5-10%.

μεγάλου Όταν οι παραπάνω δείκτες παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις από τις αναμενόμενες τιμές τα οστά θεωρούνται μη ασφαλή προς ανάλυση.

Πέραν της διαγένεσης κατά την περίοδο ταφής, τα πρακτικά στάδια που συνδέονται με την αρχαιολογική έρευνα, δηλαδή η αποκάλυψη, μεταφορά, καταγραφή και κυρίως συντήρηση των αρχαιολογικών οστών προσφέρουν πληθώρα ευκαιριών για την υποβάθμιση της βιομοριακής και χημικής τους ακεραιότητας. Όλες οι παραπάνω διαδικασίες μπορούν να αλλοιώσουν το ιστοτοπικό σήμα του κολλαγόνου είτε έμμεσα είτε άμεσα. Η μεταφορά και αποθήκευση οστών με υγρασία σε κλειστά δοχεία/ σακούλες θα δημιουργήσει κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη άλγης, μυκήτων και βακτηρίων, καθώς και σε πιθανή έκθεση σε πλαστικοποιητές. Οι τεχνικές καταγραφής πολύ συχνά περιλαμβάνουν τη χρήση μελανιού, μολυβιών, ετικετών και αυτοκόλλητων που μεταφέρουν εξωγενείς ύλες στη μάζα του οστού.

Κατά τη διάρκεια των σταδίων καθαρισμού ο συντηρητής χρησιμοποιεί οργανικούς διαλύτες (όπως η αιθανόλη και η ακετόνη) και σάπωνες οι οποίοι παρόλο το υψηλό ιξώδες ή τη διάλυση με νερό μπορεί να αφήσουν ίχνη στη μάζα του οστού.

Προφανώς, η συγκόλληση και ενίσχυση των οστών, με στόχο την ακεραιότητα της μάζας τους είναι η πιο παρεμβατική συντηρησιακή μέθοδος. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο αιώνων πλήθος συγκολλητικών και τεχνικών (π.χ. βούρτσισμα, ψεκασμός, εμβάπτιση σε κενό αέρος) έχει χρησιμοποιηθεί με αυτόν τον στόχο (Berducou 1990).[18] Η πλειοψηφία των παλαιότερων τεχνικών και υλικών συντήρησης μας είναι κατά βάση άγνωστες.

Μια ανασκόπηση της διαθέσιμης βιβλιογραφίας σχετικά με τη συγκόλληση και ενίσχυση των οστών και τις εφαρμοσμένες πρακτικές συντήρησης και προστασίας αποκαλύπτει μια απίστευτη σειρά ουσιών συμπεριλαμβανομένων των εξής: οργανικές ζωικές κόλλες (απο χόνδρους και δέρμα αλόγων, ψαριών, βοειδών), καζεΐνη, κόμμεα λάκκας, κεριά, παραφίνη, αραβικό κόμμι, κόμμι τραγακάνθινο, δάμαρη, μαστίχα, λινέλαιο, ζελατίνη, στεατίνη, δεξτρίνες, παράγοντες μυκητοκτόνου, νιτροκυτταρίνη, καθώς και ρητίνες πολυβινυλικής αλκοόλης και βουτυρόλης, πολυβινυλικά γαλακτώματα, ακρυλικά γαλακτώματα και ακρυλικές ρητίνες, εποξειδικές ρητίνες. (Koob 1984, Howie 1984, Horie 1990, Johnson 1994, Cooper, 1994, Robertson 1997, Nicholson 2002).[7],[12],[8],[14],[16],[15]

Η αντιστρεψιμότητα των υλικών είναι απαραίτητη αρχή της συντήρησης- αλλά δυστυχώς μόνο σε θεωρητικό επίπεδο. Σύμφωνα με αυτή τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε κάθε στάδιο πρέπει να μπορούν να αφαιρεθούν όταν αυτό θεωρηθεί θεμιτό. Ωστόσο, η υποβάθμιση των συνθετικών συγκολλητικών και στερετικών υλικών με την πάροδο του χρόνου, η οξειδωση τους και η δημιουργία διασταυρούμενων ενώσεων με το κολλαγόνο δεν επιτρέπει την ολική απομάκρυνση τους από τη μάζα του οστού.

Η υποβάθμιση των συνθετικών πολυμερών έχει μελετηθεί σε βάθος από

προηγούμενους ερευνητές όπως Horie, (1987) και Stevens (1999).[8],[24] Οι σημαντικότερες αλλοιώσεις αφορούν:

- Χημική υποβάθμιση, με αυτοκαταλυτική αντίδραση από την απορρόφηση του οξυγόνου. Η αντίδραση επιταχύνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και έκθεση στο φως.
- Θερμική υποβάθμιση, η οποία μπορεί να ταξινομηθεί σε:
 - Μη απόσχιση αλυσίδας, αντίδραση που δεν καταστρέφει τη βάση του πολυμερούς.
 - Τυχαία απόσχιση αλυσίδας
 - Derogation, αφορά τις ομολυτικές αντιδράσεις σχίσσεως των αδύναμων σημείων της αλυσίδας του πολυμερούς.
- Υποβάθμιση λόγω ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα την πολλαπλή σύνδεση

Γενικά, η γήρανση των πολυμερών οδηγεί σε τροποποιήσεις των φασμάτων FTIR. Μεταξύ άλλων, τη μετατόπιση και αλλαγές εντάσεως των χαρακτηριστικών κορυφών είναι δύο από τις πιο κοινές παρατηρήσεις στα φάσματα ήδη γνωστών πολυμερών. Μελέτες που αφορούν την τεχνητή γήρανση πολυμερών όπως η φωτοξείδωση και η θερμική οξειδωση (Golub et al, 1978)[23], έχουν δείξει την ανάπτυξη των νέων ζωνών στα φάσματα των συγκεκριμένων ουσιών (Kostaki 2005).[26]

Πολλά από αυτά τα υλικά που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι οργανικά προϊόντα, ενώ άλλα είναι τελικά παράγωγα του πετρελαίου (Moore 1989[20]) ή περιέχουν N (π.χ. σε μορφή NH_3). Τα παράγωγα του πετρελαίου είναι πηγές ορυκτού άνθρακα ενώ οι οργανικές κόλλες είναι πηγές μόλυνσης με σύγχρονο άνθρακα. Η αδυναμία αφαίρεσης των υλικών αυτών θα επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα του κολλαγόνου: η οξειδωση και διάσπαση ρητινών νιτροκυταρίνης θα αλλοιώσουν την αυθεντική ιστοτοπική C/N αναλογία του οστού λόγω της απελευθέρωση NO_2 αλλά και λόγω υψηλής και καλής ποιότητας εξωγενούς άνθρακα.

Είναι σύνηθες κατά τη ραδιοχρονολόγηση η βιομοριακή ανάλυση των οστών να μη γνωρίζουμε αν αυτά έχουν συντηρηθεί κατά το παρελθόν. Αν αυτό έχει συμβεί, είναι πολύ πιθανό ότι η ρητίνη συμβάλλει με ξένο άνθρακα (σύγχρονης ή ορυκτής προέλευσης) και αλλοιώνει την ιστοτοπική αναλογία του άνθρακα στο κολλαγόνου του οστού, ώστε αυτό δίνει λάθος χρονολογήσεις και βιομοριακά σήματα.

1.1.2. Καινοτομία αντικειμένου

Οι επιπτώσεις της συντήρησης στην αρχαιομετρική μελέτη οστών έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα, αλλά δυστυχώς μόνο επιφανειακά. Μια σειρά ερευνών, είτε με τη μορφή μεταπτυχιακών εργασιών ή σύντομων άρθρων σε επιστημονικά περιοδικά, έχουν δημοσιευθεί τα τελευταία 20 χρόνια.

Το 1989, οι **Moore et al.[20]** δημοσίευσαν ένα πείραμα με στόχο την κατανόηση των επιπτώσεων που το Alvar 770, μια ρητίνη πολυβινυλικής ακετάλης κοινώς χρησιμοποιούμενη από το 1930 έως τη δεκαετία του 1980 για τη συγκόλληση των αρχαιολογικών οστών, έχει στα αποτελέσματα ισοτοπικών αναλύσεων C και N. Τα αποτελέσματα C και N που παρήχθησαν από το φασματοφωτόμετρο μάζας (mass spectrometer) κυμαίνονταν όλα στις ίδιες τιμές και οδήγησαν τους Moore et al.[20] στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του Alvar δεν αποτελεί εμπόδιο στις αναλύσεις σταθερών ισotόπων, καθώς είναι δυνατή η αφαίρεση του είτε μέσω οργανικού διαλύτη (ακετόνη) ή κατά τη διάρκεια του φιλτραρίσματος του κολλαγόνου (ultrafiltration). Και μόνο όταν η συντήρηση συμπίπτει με διαγενετικές αλλοιώσεις του κολλαγόνου μπορεί να καταστήσει το δείγμα ακατάλληλο για αναλύσεις.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναγνωρίσουμε ότι κατά τη συγκεκριμένη εργασία οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν σκόνες οστού και ρητίνης απλώς αναμειγμένων μεταξύ τους, γεγονός που σίγουρα δεν μιμείται τις πραγματικές συνθήκες. Τέλος, το Alvar αφαιρέθηκε μόλις μερικά 24-ώρα μετά την εφαρμογή του και βέβαια δεν υποβλήθηκε σε τεχνητή γήρανση ή οξειδωση.

Μερικά χρόνια αργότερα, οι **Tuross και Fogel (1994)[17]** περιέγραψαν τις προσπάθειες τους να αποσπάσουν αυθεντικό DNA από οστά συντηρημένα με PVA και άλλα όχι. Οι συγγραφείς δεν κατάφεραν να αποσπάσουν αρχαίο DNA τα οστά εμποτισμένα με το συνθετικό γαλάκτωμα, ενώ είχαν σαφή επιτυχία με τα μη εμποτισμένα. Αποδίδουν αυτή τη συμπεριφορά του αρχαιολογικού κολλαγόνου είτε στην καταστροφή του DNA από το πολυβινυλικό γαλάκτωμα και τους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την εφαρμογή του στο οστό, ή στην αναχαίτιση της εξαγωγής της πρωτεΐνης λόγω της παρουσίας των συνθετικών μακρομορίων γύρω από τον απατίτη που προστατεύει το αρχαίο DNA.

Επίσης, στην ίδια έρευνα, ασχολούνται με τις επιπτώσεις του οξικού πολυβινυλικού και ακρυλικού γαλακτώματος στο αρχαιολογικό κολλαγόνο. Ανέλυσαν οστά τα οποία είχαν υποστεί επεξεργασία με οξικό άλας πολυβινυλίου και Rhoplex AC-33, έναν ακρυλικό γαλάκτωμα που είναι σήμερα σε κοινή χρήση (Primal AC-33, στην Ευρώπη). Κατέληξαν στο συμπέρασμα πως ενώ το πολυβινυλικό υλικό μπορούσε να αφαιρεθεί σε ικανοποιητικά επίπεδα, contrary, το Rhoplex AC-33 δεν ήταν δυνατόν να αφαιρεθεί παρά την χημική επεξεργασία με HCl, EDTA, NaOH και αιθανόλη.

Επίσης το 1994, μια μεταπτυχιακή εργασία στο πανεπιστήμιο Queen's του Καναδά παρουσιάστηκε από την **Unruh (1994)[21]** η οποία εξέτασε την επίπτωση της AYAF, μιας πολυβινυλική ρητίνης (PVAc), του Lepage Bondfast, ενός πολυβινυλικού γαλακτώματος, του Paraloid B-72, μιας ακρυλικής ρητίνης, του Acrysol WS-24, ενός ακρυλικού κολλοειδούς διαλύματος, και του Ducos Cement, μιας νιτροκυτταρίνης στις ισοτοπικές αναλύσεις του κολλαγόνου (Unruh 1994)[21]]. Κάθε ρητίνη εφαρμόστηκε σε σύγχρονα ανθρώπινα οστά και σε κέρα ελάφου, και η συγγραφέας έκανε προσπάθειες να αντιστρέψει τη διαδικασία και να αφαιρέσει τη ρητίνη με εφαρμογή ακετόνης. Βασισμένη σε ακριβείς μετρήσεις βάρους πριν και μετά την επεξεργασία των δειγμάτων, υπολόγισε την ποσότητα του συγκολλητικού στη μάζα του δείγματος και τις επιπτώσεις της παρουσίας του στις ισοτοπικές

αναλύσεις. Τα αποτελέσματα της εργασίας οδήγησαν την Ungu[21] στο συμπέρασμα πως με εξαίρεση το Paraloid B-72, όλες οι άλλες ουσίες είχαν αφαιρεθεί από τη μάζα του οστού. Ωστόσο, η συγκεκριμένη εργασία δεν περιέχει ουσιαστικά πειραματικά δεδομένα και βασίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς και μετρήσεις βάρους που δεν μπορούν να θεωρηθούν ασφαλή αποτελέσματα.

Την ίδια χρονιά, ο **Orstavik (1994)[22]** επικεντρώθηκε στο Paraloid B-72 (ακρυλική ρητίνη, ένα συμπολυμερές αιθυλομεθακρυλίου και μεθυλακρυλονιτριλίου, 70:30), που χρησιμοποιείται ευρέως στη συντήρηση οστών από το 1970 και μετά. Όπως η Ungu,[21] ο Orstavik[22] εφάρμοσε τη ρητίνη και στη συνέχεια προσπάθησε να την αφαιρέσει με ακετόνη, λαμβάνοντας ακριβείς μετρήσεις βάρους σε κάθε στάδιο. Έπειτα υπολόγισε την ποσότητα Paraloid B-72 που παραμένει στο δείγμα και κατέληξε πως το κατάλοιπο είναι αρκετό ώστε να αλλάξει τις αυθεντικές αναλογίες των σταθερών ισοτόπων του οστού. Στη συνέχεια ακολούθησε πρωτόκολλο εξαγωγής κολλαγόνου από τα συντηρημένα δείγματα και από δείγματα που κρατήθηκαν αναλλοίωτα, και χρησιμοποίησε φασματοσκοπία μάζας για την ακριβή μέτρηση των ισοτόπων. Ο συγγραφέας κατέληξε στο συμπέρασμα πως ενώ η εφαρμογή ακετόνης δεν είναι ικανό να αφαιρέσει τα επιμολυντικά στοιχεία, το χημικό πρωτόκολλο για την εξαγωγή κολλαγόνου από τα οστά ήταν ικανό να αφαιρέσει όλη την ποσότητα ρητίνης (Orstavik 1994).[22]

Πίσω στον Καναδά, η **Robertson [16]** περιέγραψε το 1997 ένα πείραμα που αφορούσε την ισοτοπική ανάλυση 18 δειγμάτων βίσωνα μετά από εφαρμογή βερνικιού shellac. Οκτώ από τα δείγματα βυθίστηκαν σε διάλυμα shellac και αιθανόλης 13% κ.ο. και στη συνέχεια εκπλύθηκαν με διάφορους διαλύτες, αιθανόλης, μεθανόλης, αλκοόλης. Τα υπόλοιπα 8 δείγματα παρέμειναν ανεπεξέργαστα αλλά υπέστησαν την ίδια διαδικασία εκπύλωσης, με την ελπίδα ότι θα αποκάλυπταν την επίδραση των διαλυτών στο περιεχόμενο σταθερών ισοτόπων των οστών ανεξάρτητα από οποιαδήποτε μόλυνση συνδεδεμένη με ρητίνες και βερνίκια.

Η ισοτοπική ανάλυση έδειξε ότι το shellac, καθώς και τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αντιστροφή του, επηρέασαν τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{15}\text{N}$ που παρήχθησαν από το φασματοφωτόμετρο μάζας. Η Robertson [16] κατέληξε πως ενώ η παρουσία shellac θα επηρεάσει τις τιμές σταθερών ισοτόπων, το μέγεθος των διακυμάνσεων που τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{15}\text{N}$ δεν θα αλλάξει την ερμηνεία των δεδομένων, εκτός αν το ποσοστό του βερνικιού υπερβαίνει το 5% του αρχικού βάρους των οστών.

Αναφερόμενοι στη ραδιοχρονολόγηση οστών, οι **Takahashi et al. (2002) [19]** δημοσίευσαν τα αποτελέσματα ενδιαφέρουσας έρευνας που αφορούσε στις επιπτώσεις της εφαρμογής ζωικής κόλλας δορών (hide glue) στις ισοτοπικές και ραδιομετρικές αναλύσεις οστών. Μετά από σειρά πειραμάτων κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η αφαίρεση της κόλλας ήταν ικανοποιητική για ισοτοπικές αναλύσεις αλλά όχι για ραδιοχρονολόγηση οστών παλαιότερων από 10 000 χρόνια.

Το 2007 οι **D'Elia et al.,[25]** δημοσίευσαν τα αποτελέσματα της εφαρμογής υπερύθρων με σκοπό την ανίχνευση της παρουσίας "προσμίξεων" όπως υλικά συντήρησης, χουμικά οξέα, τα ανθρακικά του εδάφους, πριν από την εφαρμογή ραδιοχρονολόγησης με ^{14}C . Τα υλικά αυτά εάν δεν αφαιρεθούν

από το δείγμα μέσω της χημικής επεξεργασίας, θα αποτελέσουν εξωγενείς πηγές άνθρακα και θα επηρεάσουν την ακρίβεια των προσδιορισμών ^{14}C .

Δείγματα αρχαιολογικού οστού που μολύνθηκαν εσκεμμένα, υποβλήθηκαν στην συνήθη μέθοδο εξαγωγής και καθαρισμού του κολλαγόνου (AG) και, στη συνέχεια, χαρακτηρίστηκαν με ATR-FTIR. Η μελέτη δείχνει ότι η τεχνική ATR-FTIR είναι μια εξαιρετικά ισχυρή μέθοδος για τον προσδιορισμό του κολλαγόνου και των εξωγενών προσμείξεων, που παρέχει σημαντικές πληροφορίες κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας δειγμάτων που υποβάλλονται σε χρονολόγηση με ^{14}C . Ωστόσο, τα θετικά αποτελέσματα που περιγράφονται παραπάνω, όσον αφορά τη βιομοριακή αρχαιολογία και τη μέτρηση των σταθερών ισωτόπων C και N, αντικατοπτρίζουν μια μάλλον ελλιπή κατανόηση των ιδιοτήτων των συνθετικών υλικών και των χρονικών αλλοιώσεων στις οποίες αυτά υποβάλλονται.

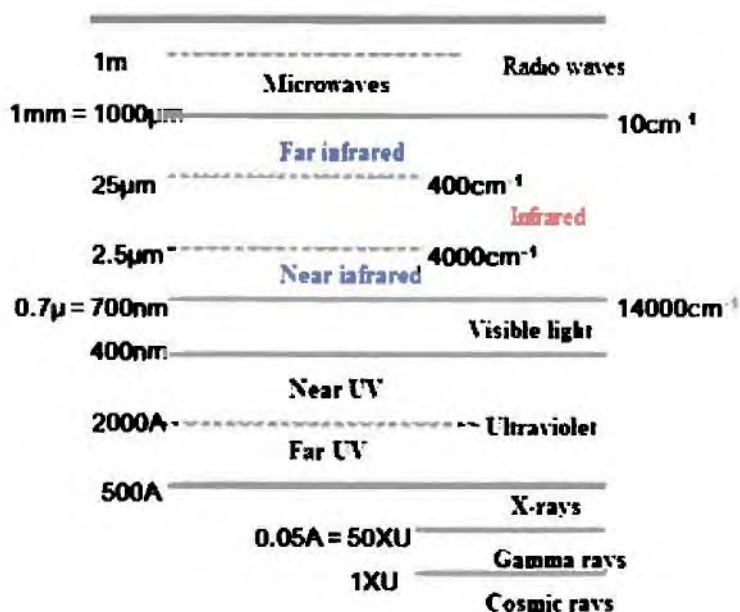
Όλες οι παραπάνω εργασίες (με εξαίρεση την τελευταία), δεν λαμβάνουν υπόψη τους τη γήρανση των ρητινών μετά την πάροδο της προσδόκιμης διάρκειας "ζωής", όταν οι χημικές και φυσικές τους ιδιότητες όχι μόνο αλλοιώνονται αλλά, πολύ χειρότερα, τα υποπροϊόντα της αλλοίωσης δημιουργούν άρρηκτους δεσμούς με το αυθεντικό υλικό.

Επίσης είναι σημαντικό να αναφέρουμε, πως η ευαισθησία των ραδιομετρικών μετρήσεων είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την ευαισθησία των μετρήσεων των σταθερών ισωτόπων. Αν και η αναλογία $\delta^{13}\text{C}$ χρησιμοποιείται στη διόρθωση των τιμών ^{14}C , η παρουσία προσμίξεων έχει μικρότερη επίπτωση στα σταθερά ισότοπα από ότι στη ραδιοχρονολόγηση.

Για παράδειγμα, όταν ένα δείγμα οστού έχει προσμιχθεί με υλικά πλούσια σε C και N, π.χ. σύγχρονη συγκολλητική ουσία οργανικής προέλευσης, τότε όλα τα άτομα C και N του δείγματος θα συμβάλλουν στις τελικές ισοτοπικές τιμές. Αν θεωρήσουμε ότι το οστό περιέχει 1% συγκολλητικού ($\delta^{13}\text{C}=23.9\%$), το κολλαγόνο, μετά την απομάκρυνση του απατίτη, θα περιέχει 5 %κ.β. συγκολλητικής ουσίας που θα αλλάξει τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ του κολλαγόνου κατά 0.5 %. Ο βαθμός αλλοίωσης είναι μεγαλύτερος από τα όρια ακρίβειας των μετρήσεων, άρα το αποτέλεσμα αναμένεται να μην αντικατοπτρίζει τις σωστές τιμές. Στην περίπτωση που το ίδιο δείγμα υποβληθεί σε χρονολόγηση με ^{14}C , τότε η απόκλιση από τις πραγματικές τιμές θα είναι πολύ πιο εμφανής. Αν για παράδειγμα η πραγματική ηλικία του οστού είναι 40 000, 10 000 ή 2000 χρόνια, τότε "μόλυνση" του κολλαγόνου με 5% σύγχρονου συγκολλητικού (όπως στην προηγούμενη περίπτωση) θα κάνει το αποτέλεσμα να είναι νεότερο κατά 17 000, 1 300 ή 500 χρόνια!

1.2 ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η υπέρυθρη (Infrared) είναι ένας τύπος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το σχήμα 1.1 παρουσιάζει όλους τους τύπους των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών που υπάρχουν. Δεδομένου ότι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει κυματοειδείς ιδιότητες, μπορεί να ταξινομηθεί σε σχέση με το μήκος κύματος. Μία από τις σημαντικότερες μορφές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι το ορατό φως. Το ορατό φως αποτελείται από ποικιλία χρωμάτων, που κυμαίνονται από το μωβ ως το κόκκινο, όπως είναι προφανές όταν βλέπετε ένα ουράνιο τόξο. Στα πλαίσια του μήκους κύματος, το ιώδες έχει το μικρότερο μήκος κύματος (400nm) της ορατούς ακτινοβολίας και το κόκκινο έχει το μεγαλύτερο μήκος κύματος (700 nm). Τύποι ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μικρότερα από το ιώδες φως περιλαμβάνουν την υπεριώδη ακτινοβολία, τις ακτίνες Χ, τις ακτίνες γ και την κοσμική ακτινοβολία. Οι τύποι ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το κόκκινο φως περιλαμβάνουν τις υπέρυθρες ακτίνες, τα μικροκύματα και τα ραδιοκύματα. Η αναλυτική χημεία ταξινομεί τις υπέρυθρες ακτίνες σε τρεις τύπους: κοντά στις υπέρυθρες ακτίνες, $\lambda < 2.5\mu\text{m}$ – Near Infrared, τις υπέρυθρες ακτίνες - Infrared, και μακριά από τις υπέρυθρες, $\lambda > 25\mu\text{m}$ – Far Infrared. Εάν εξετάσουμε την ενέργεια που κατέχεται από διάφορους τύπους ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών, διαπιστώνουμε ότι οι υπεριώδεις ακτίνες είναι περίπου στα 5eV ($\lambda = 2000\text{\AA}$) ενώ οι υπέρυθρες ακτίνες είναι περίπου 0.1eV ($\lambda = 10\mu\text{m}$). Όπως μπορείτε να δείτε, η υπεριώδης ακτίνα μικρότερου μήκους κύματος έχει την υψηλότερη ενέργεια, ενώ η μεγαλύτερη μήκους κύματος υπέρυθρη ακτίνα έχει τη χαμηλότερη ενέργεια, ή όσο μεγαλύτερο το μήκος κύματος, τόσο χαμηλότερη η ενέργεια.

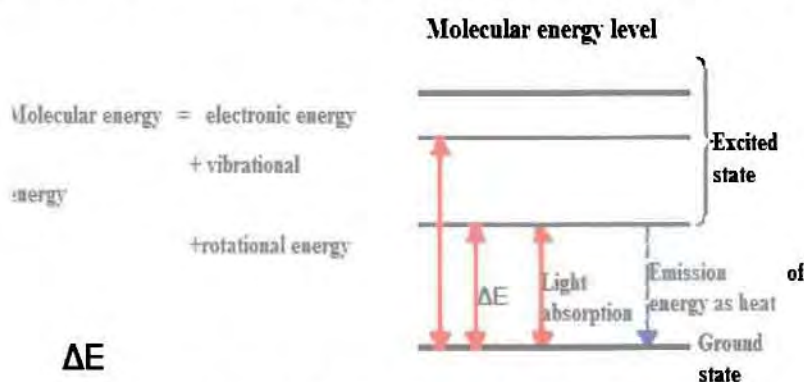


Σχήμα 1.1 Τύποι ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [1]

1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

1.3.1. Αλληλεπίδραση μεταξύ της μοριακής δόνησης και του φωτός

Τώρα ας εξετάσουμε την ενέργεια που διακατέχεται από τα μόρια. Αυτή η ενέργεια αποτελείται από την ηλεκτρική, ταλάντωσης, και περιστροφική ενέργεια. Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, (που χρησιμοποιεί την ενέργεια ταλάντωσης για παράδειγμα) τέτοια ενέργεια δεν είναι συνεχής, δηλαδή δεν μπορεί να πάρει διαδοχικές τιμές, αλλά υπάρχει σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο καλείται θεμελιώδης κατάσταση, και τα περισσότερα άτομα βρίσκονται σε αυτό το επίπεδο. Τα επίπεδα του σχήματος 1.2 είναι γνωστά ως διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις, τα οποία δημιουργούνται όταν λαμβάνει ένα άτομο την ενέργεια ισοδύναμη με τη διαφορά μεταξύ των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων και θεμελιωδών καταστάσεων. Μια σύγκριση της ενέργειας που απαιτείται για να φθάσει μια διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση, ή από την θεμελιώδη κατάσταση στην ενέργεια που κατέχεται από φως, συνεπάγεται ότι η ενέργεια που απαιτείται για να φθάσει η ηλεκτρική ενέργεια σε μια συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση είναι ισοδύναμη με την ενέργεια που κατέχεται από τις ακτίνες ορατού φωτός και υπεριώδους ακτίνας, η ενέργεια ταλάντωσης είναι ισοδύναμη με την υπέρυθη ενέργεια, και η περιστροφική ενέργεια είναι ισοδύναμη με την πέρα από την υπέρυθη και ενέργεια μικροκυμάτων. Εξετάζοντας το αυτό με διαφορετικό τρόπο, με εφαρμογή των διάφορων μηκών κύματος στην υπέρυθη σειρά στα μόρια, μόνο υπέρυθρο φως απορροφάται με την ενέργεια που ταιριάζει με τη διαφορά του μοριακού επιπέδου ενέργειας ταλάντωσης, και επομένως, με τη μέτρηση του υπέρυθρου φάσματος απορρόφησης, μπορούμε να λάβουμε τις πληροφορίες για τη μοριακή μετάβαση.



Electronic energy = Visible light and ultraviolet energy

Vibrational energy = Infrared energy

Rotational energy = Near-infrared energy

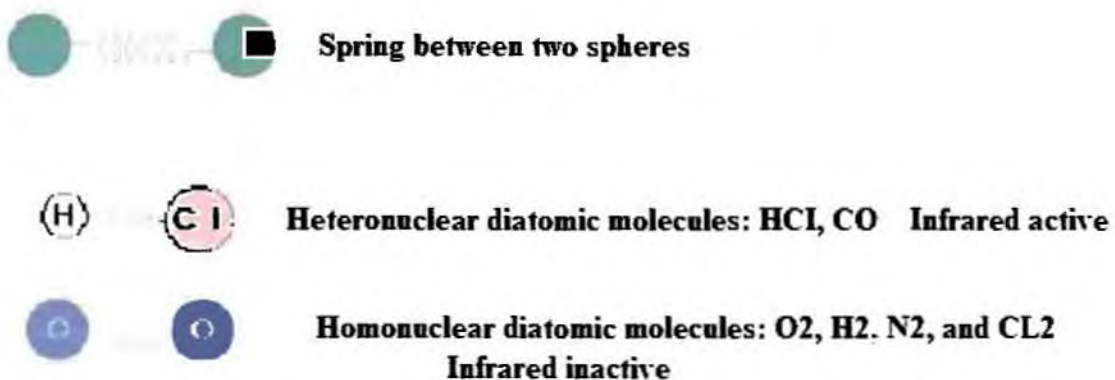
Σχήμα 1.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου[1]

1.3.2. Ταλαντώσεις διατομικών μορίων

Ας εξετάσουμε τις μεταβάσεις – ταλαντώσεις των μορίων. Το απλούστερο, είναι ένα μόριο αποτελούμενο από δύο άτομα. Ένα τέτοιο μόριο μπορεί να απεικονιστεί ως δύο σφαίρες που συνδέονται με ένα ελατήριο. Εάν υποθέσουμε ότι αυτό το ολόκληρο σύστημα δεν θα κινηθεί από τη θέση του, οι δύο σφαίρες κινούνται δεξιά και αριστερά στον ίδιο κύκλο αλλά στις αντίθετες φάσεις, αυτό σημαίνει ότι η μόνη ταλάντωση είναι η επιμήκυνση και η συμπίεση του ελατηρίου. Τέτοια ταλάντωση καλείται εξαναγκασμένη ταλάντωση λόγω της επιμήκυνσης και της συμπίεσης. Η ενέργεια είναι ισοδύναμη με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της θεμελιώδης κατάστασης και της ενεργειακής κατάστασης του ενεργειακού επιπέδου αυτής της εξαναγκασμένης ταλάντωσης που απορροφά το υπέρυθρο φως. Εντούτοις, όπως θα εξηγηθεί αργότερα, το υπέρυθρο φως απορροφάται μόνο όταν αλλάζει η στιγμιαία ροπή δίπολων λόγω της ταλάντωσης. Τα ομογενή διατομικά μόρια, που έχουν δύο από τα ίδια άτομα, έχουν διπολική ροπή μηδέν, και δεδομένου ότι αυτό δεν αλλάζει ακόμα κι αν δονούνται, δεν απορροφάται κανένα υπέρυθρο φως. Γι' αυτό το οξυγόνο και το άζωτο στην ατμόσφαιρα δεν εμφανίζονται στο φάσμα κατά τη μέτρηση της υπέρυθρης απορρόφησης.

Για τα μόρια που αποτελούνται από διαφορετικά άτομα, η διπολική στιγμή αλλάζει λόγω της ταλάντωσης, και το υπέρυθρο φως απορροφάται. Στην περίπτωση των διπολικών μορίων, υπάρχει μια ενιαία εξαναγκασμένη ταλάντωση και μια ενιαία ζώνη απορρόφησης. Εντούτοις, σε μια αεριώδες κατάσταση, το επίπεδο περιστροφής αφορά κάθε επίπεδο ταλάντωσης.

Infrared light and a molecule only interact when the dipole moment of the molecule changes due to vibration



Σχήμα 1.3 Ταλαντώσεις διατομικών μορίων [1]

1.4 Η ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

Υποθέτοντας ότι τα διατομικά μόρια είναι αρμονικοί ταλαντωτές, η εξίσωση του σχήματος 1.4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθορίσει τη συχνότητα της δόνησης. Στην εξίσωση, το ν είναι η συχνότητα της δόνησης, το c είναι η ταχύτητα του φωτός, και το f είναι η σταθερά δύναμης (η δύναμη του ελατηρίου ή με άλλα λόγια, μέτρο της δύναμης των δεσμών). Το m και m' είναι οι μαζικοί αριθμοί των ατόμων.

Αυτή η εξίσωση αποκαλύπτει ότι η συχνότητα ταλάντωσης των ισχυρών δεσμών για τους οποίους το f είναι υψηλό, όπως στους διπλούς και τριπλούς δεσμούς, έχει υψηλότερη συχνότητα (ν) από τη δόνηση των απλών δεσμών, και οι ισχυροί δεσμοί απορροφούν το υπέρυθρο φως στο υψηλού-μήκους κύματος τέλος του φάσματος. Επιπλέον, οι μαζικοί όροι δείχνουν ότι τα ελαφρύτερα άτομα έχουν την υψηλότερη συχνότητα της δόνησης. Με άλλα λόγια, η συχνότητα της ταλάντωσης αυξάνεται όταν στη μια πλευρά είναι το υδρογόνο. Το υδροχλώριο στο σχήμα 1.4 απορροφά το υπέρυθρο φως κοντά 3.330 cm^{-1} ενώ το μονοξειδίο του άνθρακα το απορροφά κοντά 2.170 cm^{-1} . Και οι δύο απορροφούν το υπέρυθρο φως στο υψηλού-μήκους κύματος τέλος του φάσματος.

The Vibrational Frequency of a diatomic molecule for which the absorption position, bond strength = spring strength, can be expressed by the following equation

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m+m')}{mm'}}$$

ν is determined by m and m'

f : strength constant (bond constant and bond order)

m and m' : mass number of atom

c : Speed of light

Σχήμα 1.4 Η συχνότητα ταλάντωσης των διατομικών μορίων
[1]

1.5 ΙΔΙΟΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΤΡΙΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

1.5.1 Γραμμικά μόρια (CO_2)

Το επόμενο απλούστερο πολυατομικό μόριο μετά από ένα διατομικό μόριο, είναι ένα τριατομικό μόριο. Αν και η ταλάντωση γίνεται πιο σύνθετη, μπορούμε να την προσεγγίσουμε με την σύνθεση διάφορων ταλαντώσεων που χρησιμεύουν ως αναφορές. Τέτοιες αναφορές ταλαντώσεων είναι γνωστές ως ιδιοσυχνότητες. Εντούτοις τέτοιες ιδιοσυχνότητες διαφέρουν ανάλογα με εάν τα μόρια είναι γραμμικά ή μη γραμμικά. Όπως μπορούμε να δούμε στο παρακάτω σχήμα 1.5, το γραμμικό μόριο διοξειδίου του άνθρακα έχει τέσσερις ταλαντώσεις.

Ο αριθμός ταλάντωσης (1), είναι μια συμμετρική εξαναγκασμένη ταλάντωση στην οποία ο δεσμός CO ταλαντώνεται με αντίθετη φάση. Εντούτοις, αυτή η ταλάντωση δεν απορροφά τις υπέρυθρες ακτίνες επειδή η διπολική ροπή δεν αλλάζει.

Ο αριθμός (2) είναι μια ασύμμετρη εξαναγκασμένη ταλάντωση. Αυτή η ταλάντωση απορροφά το υπέρυθρο φως 2.350 cm^{-1} από τη στιγμή που αλλάζει η διπολική στιγμή.

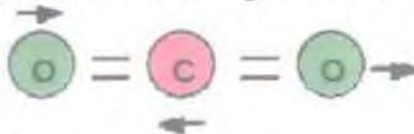
Ο αριθμός (3) έχει μια ταλάντωση εκεί όπου οι γωνίες δεσμών υφίστανται. Όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα 1.5 υπάρχουν δύο ταλαντώσεις: μια όπου η γωνία παραμορφώνει στην κάθετη κατεύθυνση και η άλλη όπου παραμορφώνει στη διαγώνια κατεύθυνση. Όταν αυτές οι δύο δονήσεις περιστρέφονται 90 βαθμούς, είναι ταλάντωση μέγιστης θέσης. Αυτό καλείται εκφυλισμός, και σε αυτήν την περίπτωση η απορρόφηση συμβαίνει στα 667 cm^{-1} . Όπως έχουμε παρουσιάσει, το διοξείδιο του άνθρακα έχει τέσσερις κανονικές ιδιοσυχνότητες.

(1) Symmetric stretching vibration



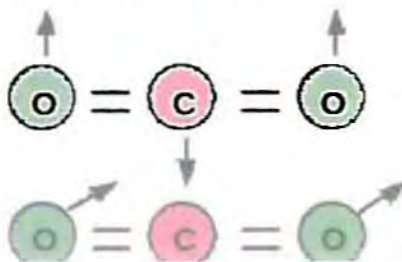
Infrared inactive

(2) Asymmetric stretching vibration



2349 cm^{-1}

(3) Deformation vibration



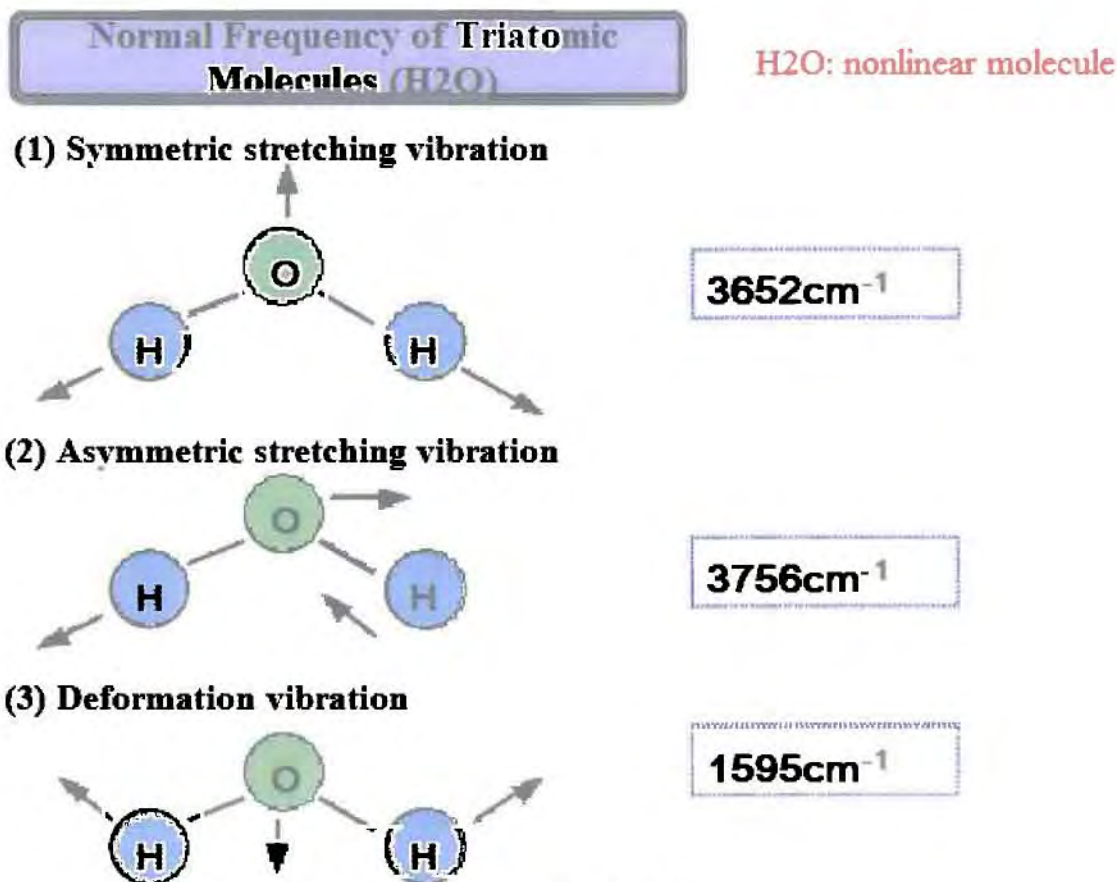
667 cm^{-1} Degeneracy

Σχήμα 1.5 Γραμμικά μόρια [1]

1.5.2. Μη γραμμικά μόρια (H₂O)

Ας εξετάσουμε το νερό σαν παράδειγμα ενός μη γραμμικού μορίου. Υπάρχει μια συμμετρική εξαναγκασμένη ταλάντωση στην οποία οι δύο δεσμοί OH τεντώνουν ταυτόχρονα και δονούνται, μια ασύμμετρη εξαναγκασμένη ταλάντωση στην οποία ένας δεσμός τεντώνει ενώ ο άλλος δονείται, και μια δόνηση παραμόρφωσης στην οποία η γωνία παραμορφώνει.

Στην περίπτωση του νερού, η διπολική στιγμή αλλάζει σε όλες αυτές τις δονήσεις, και επομένως, το νερό απορροφά το υπέρυθρο φως. Η συμμετρική εξαναγκασμένη ταλάντωση, η ασύμμετρη δόνηση, και η δόνηση παραμόρφωσης απορροφούν το υπέρυθρο φως στα 3.652 cm^{-1} , 3.756 cm^{-1} , και 1.595 cm^{-1} , αντίστοιχα.

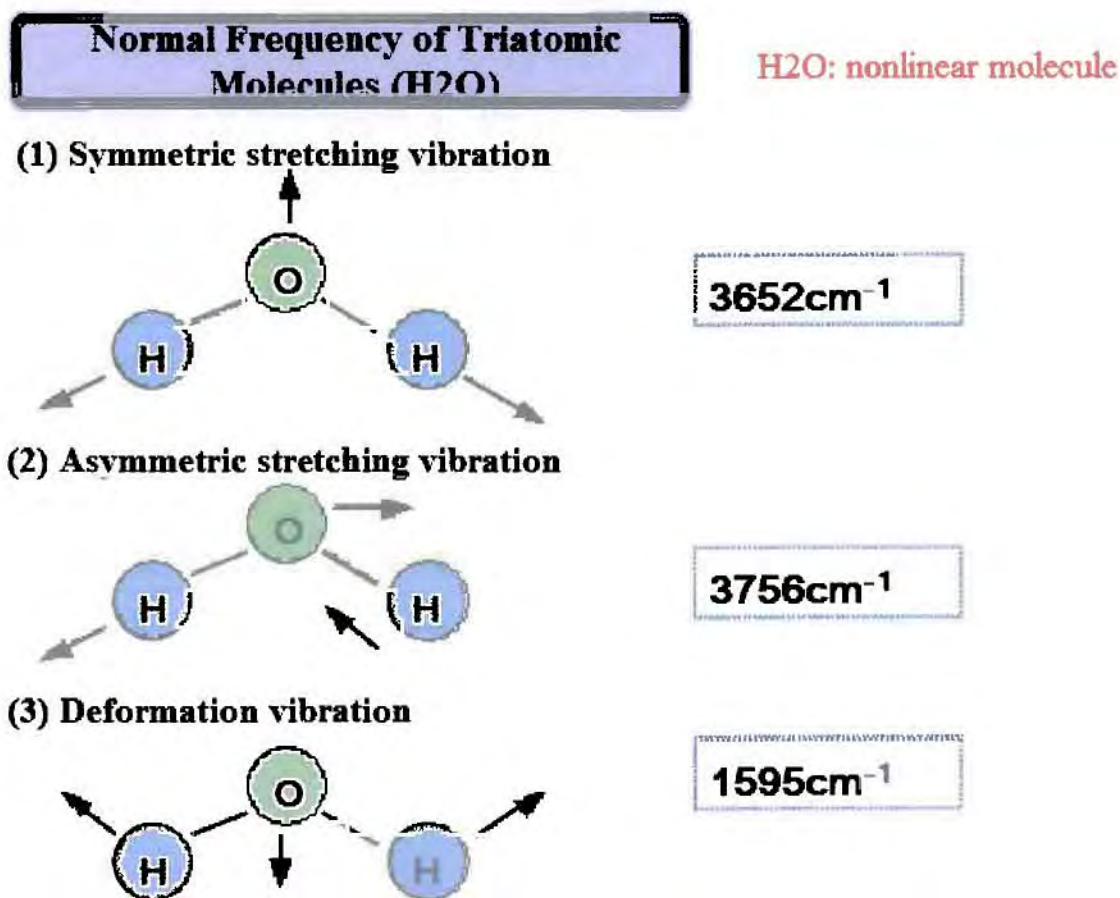


Σχήμα 1.6 Μη γραμμικά μόρια[1]

1.5.3. Αριθμός κανονικών συχνοτήτων

Γενικά, ο αριθμός κανονικών συχνοτήτων ενός μορίου που αποτελείται από n άτομα μπορεί να καθοριστεί από τους ανωτέρω υπολογισμούς ($3n - 5$ για τα γραμμικά μόρια και $3n - 6$ για τα μη γραμμικά μόρια). Εάν έχουμε τρία μόρια διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία είναι γραμμικά, ο υπολογισμός είναι $3 * 3 - 5$, παράγοντας 4 κανονικές συχνότητες, ενώ ο υπολογισμός για τρία μόρια νερού, που είναι μη γραμμικά, θα ήταν $3 * 3 - 6$, παράγοντας 3 κανονικές συχνότητες.

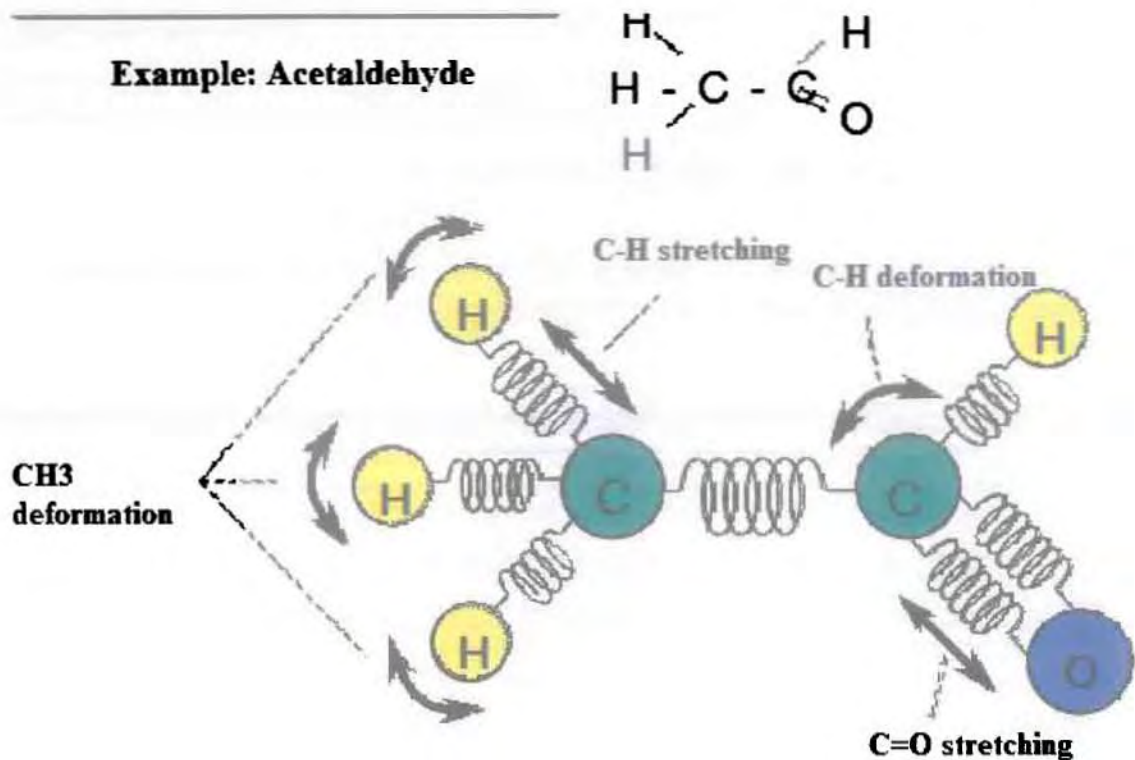
Όταν υπάρχουν μόνο μερικά άτομα όπως στο σχήμα, μπορούμε επίσης να καθορίσουμε τις κανονικές συχνότητες με την εξέταση της γενικής δόνησης του μορίου. Εντούτοις, όταν υπάρχουν πολλά περισσότερα άτομα, ο αριθμός κανονικών συχνοτήτων αυξάνει, περιπλέκοντας τη δόνηση, και καθιστώντας το αδύνατο να εξετάσουν τη γενική δόνηση του μορίου. Σε τέτοιες περιπτώσεις, εστιάζουμε μόνο σε μερικούς από τους δεσμούς και θεωρούμε τους άλλους ως φραγμό, απλοποιώντας με αυτόν τον τρόπο το σύστημα των διατομικών και τριατομικών μορίων και καθιστώντας τη δόνηση να μελετηθεί ευκολότερα.



Σχήμα 1.7 Αριθμός κανονικών συχνοτήτων [1]

1.6 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΝΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

Το παρακάτω σχήμα (σχήμα 1.8) είναι ένα πρότυπο της ακεταλδεΐδης. Παρά τη γενική μοριακή δόνηση, εστιάζουμε σε ορισμένα μέρη, συμπεριλαμβανομένης της εξαναγκασμένης ταλάντωσης των δεσμών CH, της δόνησης παραμόρφωσης των δεσμών CH, και της εξαναγκασμένης ταλάντωσης των δεσμών κοβαλτίου. Τα άλλα μέρη θεωρούμε ότι είναι ένας ενιαίος μεγάλος φραγμός

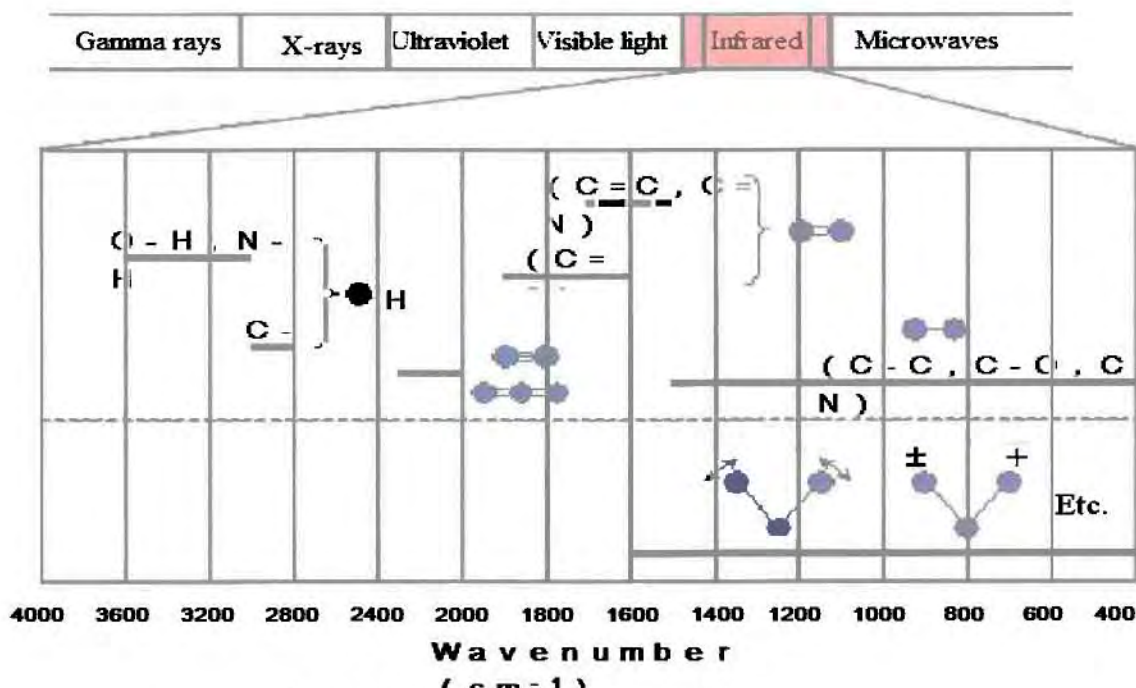


Σχήμα 1.8 μοριακή δόνηση των πολυατομικών μορίων[1]

1.7 ΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Απλοποιώντας το σύστημα και βρίσκοντας τη συχνότητα της δόνησης για τους διάφορους δεσμούς, είμαστε σε θέση να ταξινομήσουμε ευρέως τις περιοχές απορρόφησης κατά τύπους δεσμών, όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα 1.9. Η ανώτερη μερίδα παρουσιάζει την εξαναγκασμένη ταλάντωση και τη δόνηση παραμόρφωσης κατώτατης μερίδας. Όπως βλέπουμε στη συχνότητα της εξίσωσης δόνησης για τα διπύρρηνα μόρια, η εξαναγκασμένη ταλάντωση των δεσμών για τους οποίους μια πλευρά είναι ένα ελαφρύ μόριο όπως το υδρογόνο, είναι από την υψηλή πλευρά μήκους κύματος του φάσματος. Η εξαναγκασμένη ταλάντωση των τριπλών δεσμών είναι επόμενη, ακολουθούμενη από τους διπλούς δεσμούς. Στη δεξιά πλευρά, η απορρόφηση εμφανίζεται από την ενιαία εξαναγκασμένη ταλάντωση δεσμών και τη δόνηση παραμόρφωσης.

Όπως βλέπετε στο σχήμα 1.9, η εξαναγκασμένη ταλάντωση των δεσμών υδρογόνου και η εξαναγκασμένη ταλάντωση των διπλών και τριπλών δεσμών έχουν μια περιορισμένη συχνότητα της περιοχής δόνησης για την οποία απορροφάται το υπέρυθρο φως. Δεδομένου ότι αυτό επιτρέπει σε μας να κάνουμε εύκολα μια διάκριση από άλλες δονήσεις και να υπολογίσουμε από το μέγιστο μήκος κύματος ποιο είδος των λειτουργικών ομάδων υπάρχει, καλούμε την περιοχή μεταξύ 4.000 και 1.500 cm^{-1} , την χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης. Αυτή η ζώνη διαδραματίζει έναν κρίσιμο ρόλο στις αναλύσεις. Αντιθέτως, το τέντωμα και οι δονήσεις παραμόρφωσης των ενιαίων δεσμών προσκρούουν εύκολα από τα περιφερειακά αποτελέσματα εκείνων των δεσμών, με συνέπεια τα μήκη κύματος απορρόφησης να ποικίλλουν μέσα σε ένα ευρύ φάσμα. Συνεπώς, καθορίζοντας ποιο είδος της δόνησης παρήγαγε μια κορυφή είναι δυσκολότερο να συγκριθεί έναντι των κορυφών από την υψηλή πλευρά μήκους κύματος του φάσματος. Αυτό δείχνει το που δραστηριοποιούνται οι διαφορές στη μοριακή δομή. Αυτή η περιοχή έχει ένα σχέδιο που διαφέρει ανάλογα με το μόριο. Επομένως, δεδομένου ότι το σχέδιο είναι ακριβώς όπως ένα δακτυλικό αποτύπωμα, καλούμε την μικρού μήκους κύματος περιοχή, από περίπου 1.500 cm^{-1} ως περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων, και αυτό χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση με τη σύγκριση των σχεδίων.



Σχήμα 1.9 Θέσεις απορρόφησης[1]

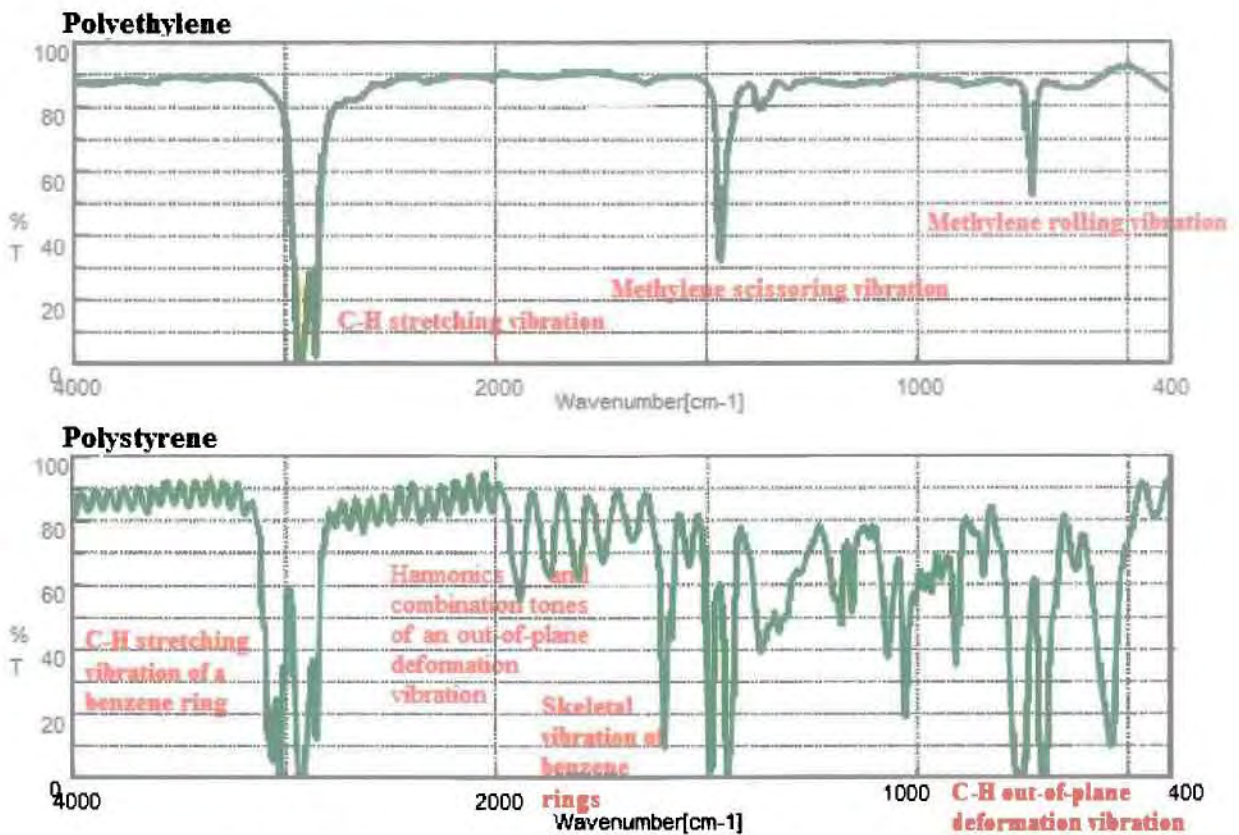
1.7.1. Ένα παράδειγμα της ανάθεσης

Το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρόλιο και τα δύο, αποτελούνται από τον άνθρακα και το υδρογόνο, αλλά όπως βλέπουμε στο σχήμα 1.10, τα υπέρυθρα φάσματα απορρόφησης τους διαφέρουν σημαντικά.

Η ανώτερη μερίδα του διαγράμματος δείχνει ότι στο φάσμα πολυαιθυλενίου, υπάρχει απορρόφηση στην εξαναγκασμένη ταλάντωση C-H της βάσης μεθυλενίου κοντά στο 2.925 cm^{-1} , και κοντά στο 1.460 cm^{-1} , υπάρχει μια κορυφή λόγω της σχετικής δόνησης της βάσης μεθυλενίου. Μια σχετική δόνηση είναι μια μορφή δόνησης παραμόρφωσης στην οποία η γωνία των δύο δεσμών C-H παραμορφώνεται καθώς δονούνται. Επιπλέον, η απορρόφηση από μια δόνηση κυλίσματος της βάσης μεθυλενίου εμφανίζεται αδύναμα κοντά στο 1.380 cm^{-1} .

Το πολυστυρόλιο έχει ένα σύνθετο σχέδιο λόγω της παρουσίας δαχτυλιδιών βενζολίου. Κοντά στο 3.025 cm^{-1} , εμφανίζεται η C-H εξαναγκασμένη ταλάντωση ενός δαχτυλιδίου βενζολίου. Δεδομένου ότι η εξαναγκασμένη ταλάντωση μεταξύ της σύνδεσης υδρογόνου με τον ακόρεστο άνθρακα εμφανίζεται στην πλευρά μεγάλου μήκους κύματος, από 3.000 cm^{-1} προς τα πάνω, είναι δυνατό να καθοριστεί εάν υπάρχει ακόρεστο C=C. Κοντά στο 1.600 και 1.500 cm^{-1} , εμφανίζεται μια σκελετική δόνηση (stretching vibration) των δαχτυλιδιών βενζολίου. Επάνω από ότι υπάρχει ανάθεση των χαρακτηριστικών ζωνών απορρόφησης, αλλά χαρακτηριστικές κορυφές εμφανίζονται από την πλευρά μικρού μήκους κύματος επίσης. Κοντά στο 750 και 700 cm^{-1} , υπάρχει μια αιχμή λόγω της δόνησης παραμόρφωσης του υδρογόνου που συνδέεται με τα δαχτυλίδια βενζολίου. Δεδομένου ότι τα

δαχτυλίδια βενζολίου παίρνουν μια επίπεδη δομή και το υδρογόνο είναι δομένο κάθετο σε αυτό το πλάνο, την καλούμε out-of-plane δόνηση παραμόρφωσης. Επειδή το σχέδιο που παράγεται από την out-of-plane δόνηση παραμόρφωσης διαφέρει ανάλογα με τον αριθμό και τη θέση των δαχτυλιδιών βενζολίου, γίνεται μια κρίσιμη κορυφή για την ανάλυση. Επιπλέον, από 2.000 έως 1.700 cm^{-1} , οι αιχμές με την αδύνατη ένταση εμφανίζονται λόγω των αρμονικών και οι τόνοι συνδυασμού αυτής της out-of-plane δόνησης παραμόρφωσης, αυτό διαδραματίζει έναν ρόλο στην υποστήριξη της εκτίμησης θέσης των δαχτυλιδιών βενζολίου λόγω των κορυφών από την χαμηλότερη πλευρά μήκους κύματος.



Σχήμα 1.10 Ένα παράδειγμα της ανάθεσης[1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

2.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΧΡΙ ΤΗ ΛΗΨΗ ΕΝΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

Το FT-IR φάσμα λαμβάνεται γενικά όταν μια ακτίνα φωτός (λείζερ) εκπέμπεται, και μετά την ανάκλαση και διάθλαση στο δείγμα προσδιορίζεται από ένα ανιχνευτή. Γι αυτό το φάσμα IR ενός δείγματος λαμβάνεται με τη μέτρηση δύο καταστάσεων: μια για ένα δείγμα στην περιοχή δειγμάτων (μέτρηση δειγμάτων) και άλλη χωρίς κανένα δείγμα (μέτρηση υποβάθρου).

1) Μέτρηση δειγμάτων

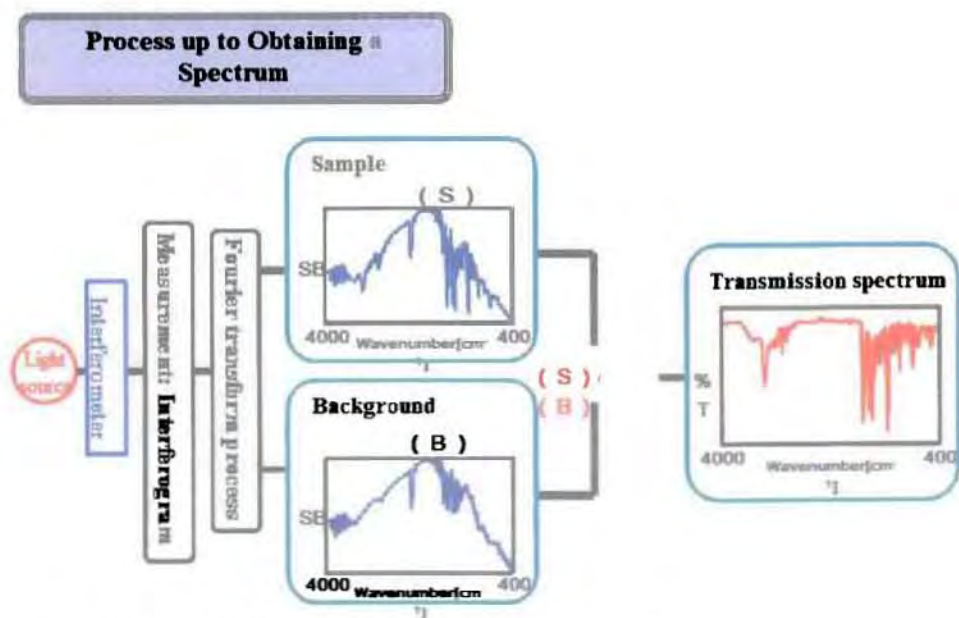
Το δείγμα τοποθετείται στην περιοχή δειγμάτων, η ανάλυσή του μετριέται, και έπειτα το απλής δέσμης (single-beam) φάσμα του (Sb) λαμβάνεται από το μετασχηματισμό κατά Φουριέ. Σε αυτό το ενιαίο φάσμα ακτίνων, οι ενεργειακές ιδιότητες των στοιχείων όπως ο θραύστης πηγής φωτός και ακτίνες, καθώς επίσης και η απορρόφηση H₂O και του CO₂ μέσα στην οπτική πορεία επικαλύπτονται με την απορρόφηση δειγμάτων.

2) Μέτρηση υποβάθρου

Η ανάλυση στην περίπτωση αυτή γίνεται χωρίς το δείγμα στην αίθουσα δειγμάτων, και έπειτα μετά από τη χρήση Fourier για την μεταφορά – ανάλυση του φάσματος, παρατηρείται το απλής δέσμης (single-beam) φάσμα (Sb) του υποβάθρου.

3) Διαδικασία χωρισμού

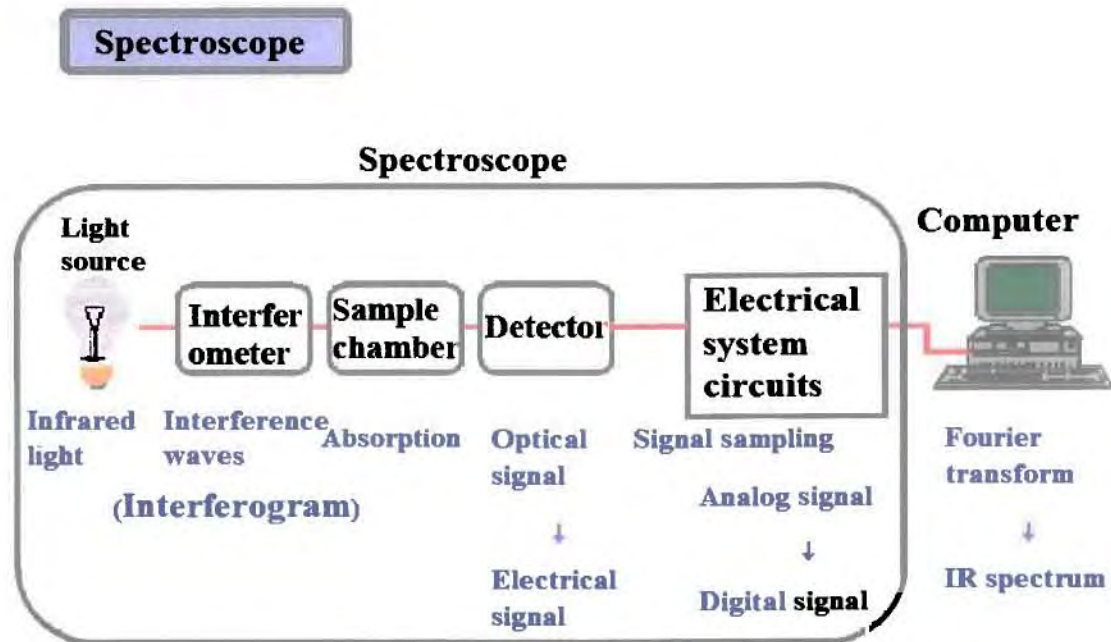
Στην διαδικασία αυτή διαχωρίζεται το φάσμα του δείγματος αφού αφαιρεθεί το φάσμα του υποβάθρου με απευθείας αφαίρεση από το λογισμικό του προγράμματος.



Σχήμα 2.1 Διαδικασία λήψης ενός φάσματος [1]

2.2 ΔΟΜΗ ΤΗΣ FT-IR

Το FT-IR αποτελείται από ένα αναλυτή φάσματος που αποτελείται από μια πηγή φωτός – λέιζερ, μια περιοχή τοποθέτησης των δειγμάτων, έναν ανιχνευτή, και ηλεκτρικά κυκλώματα (συμπεριλαμβανομένων κι εκείνων για τον έλεγχο οργάνων και τη δειγματοληψία σημάτων) και έναν υπολογιστή για την αυτόματη καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης



Σχήμα 2.2 Μέρη που αποτελείται ένα Φασματοφωτόμετρο [1]

Αναλυτικότερα και σύμφωνα με το σχήμα της διάταξης περιλαμβάνονται:

- 1) Πηγή φωτός – λέιζερ στην περιοχή υπέρυθρης ακτινοβολίας (Light source)
- 2) Μονοχρωμάτορας
- 3) Ανιχνευτής
- 4) Ηλεκτρικό Κύκλωμα
- 5) Υπολογιστικό σύστημα

2.3 ΠΗΓΕΣ ΦΩΤΟΣ IR

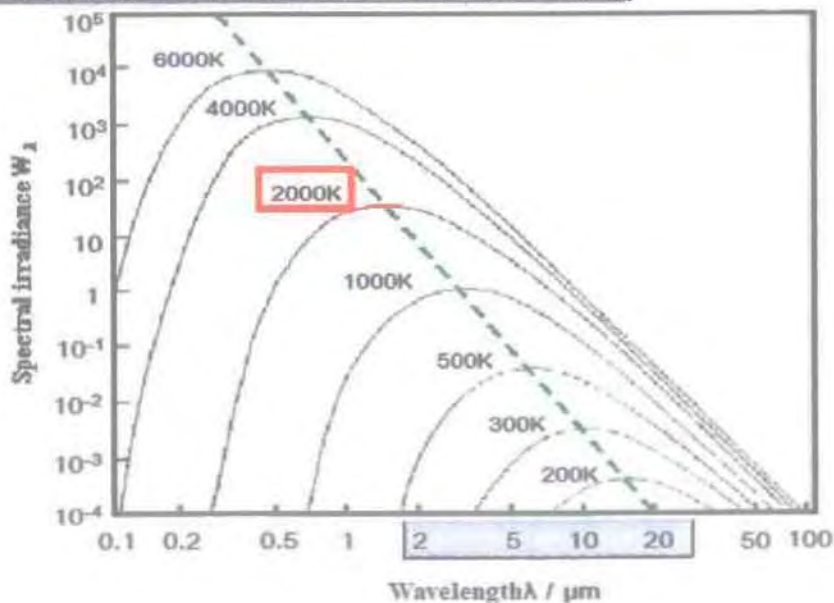
Υπέρυθρο φως => ακτινοβολία θερμότητας (όλα τα αντικείμενα εκπέμπουν το φως που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τους)

Ο ήλιος θεωρείται μαύρο σώμα με μια θερμοκρασία 6.000 K. Μαύρα σώματα είναι αντικείμενα που απορροφούν όλο το φως. Το σώμα που απορροφά το φως είναι εντελώς γνωστό ως τέλειο μαύρο σώμα, το οποίο έχει ένα ποσοστό ελαφριάς απορρόφησης 1. Το σώμα με ένα ποσοστό ελαφριάς απορρόφησης λιγότερο από 1, καλείται γκριζό σώμα, και περιλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του σώματος γύρω από μας.

Το σώμα που απορροφά το φωταγωγό είναι επίσης ένα καλό θερμαντικό σώμα του φωτός, σύμφωνα με τους νόμους Kirchhoff. Το φως που εκπέμπεται από ένα μαύρο σώμα έχει μια ορισμένη διανομή έντασης σύμφωνα με το μήκος κύματος. Αυτή η διανομή έντασης ποικίλλει σύμφωνα με τη θερμοκρασία όπως μπορούμε να δούμε στο παρακάτω σχήμα. (σχήμα 2.3)

Μια πραγματική πηγή φωτός IR έχει την ίδια διανομή έντασης με αυτήν την μαύρη ενέργεια ακτινοβολίας σωμάτων.

Intensity Distribution and Temperature Dependency versus Wavelength of Black Body Radiation Energy



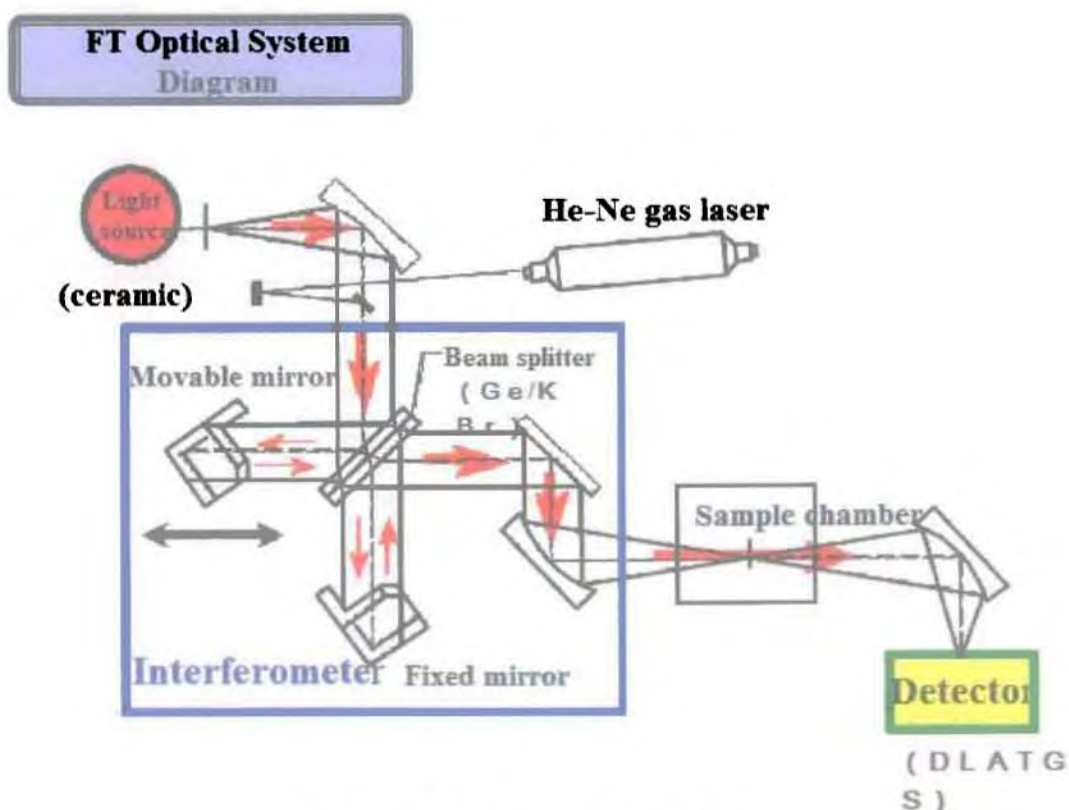
Σχήμα 2.3 Πηγές φωτός IR[1]

2.4 ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ FOURIER

2.4.1. Δομή ενός Αναλυτή

Η φασματοσκοπία Fourier που χρησιμοποιείται στο FT-IR, είναι ο γενικός όρος για τη χρήση ενός αναλυτή δύο-ακτίνων (πρώτοι αναλυτές Michelson) στη φασματοσκοπία. Ένας αναλυτής Michelson αποτελείται από ένα είδος φακών (θραύστης ακτίνων) και δύο φακούς απεικόνισης. Ένας από τους φακούς απεικόνισης καθορίζεται σε ισχύ (σταθερός φακός) και άλλος έχει έναν μηχανισμό για την κίνηση παράλληλη στον οπτικό άξονα (κινητός φακός).

Η δέσμη από την πηγή φωτός είναι παράλληλη και κατευθυνόμενη στον αναλυτή, που χτυπά το θραύστη ακτίνων (πρώτος φακός) διαγωνίως, με αυτόν τον τρόπο διαχωρίζοντας το φως στο λαμβανόμενο ελαφρύ και απεικονισμένο φως. Αυτές οι δύο ακτίνες του φωτός κάθε μια απεικονίζονται από το σταθερό φακό και τον κινητό φακό, και επιστρέφονται (ανακλώνται) έπειτα στο θραύστη ακτίνων, όπου επανασυνδέονται σε μια ενιαία ακτίνα.



Σχήμα 2.4 Δομή ενός Αναλυτή [1]

2.4.2. Φαινόμενα σύνθεσης και παρέμβασης δύο ακτίνων του φωτός από έναν θραύστη ακτίνων

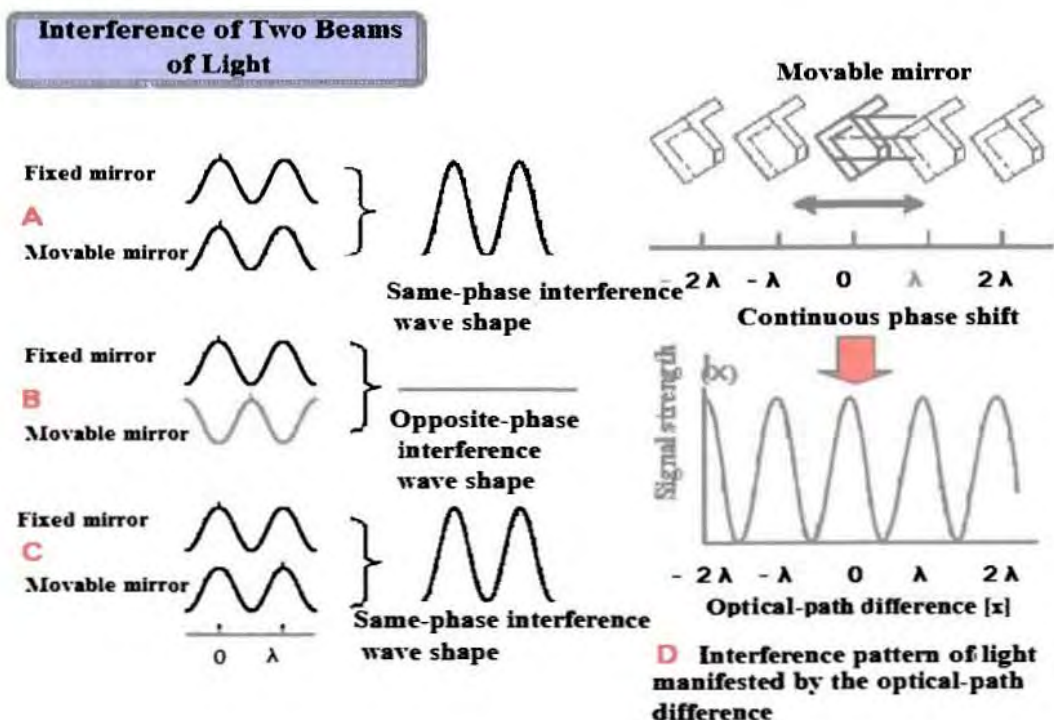
Ας εξετάσουμε μια περίπτωση χρησιμοποιώντας μια μονοχρωματική πηγή φωτός.

A: Εάν η απόσταση από το θραύστη ακτίνων στο σταθερό φακό και από το θραύστη ακτίνων στον κινητό φακό είναι η ίδια (οπτική διαφορά X πορειών των δύο ακτίνων = 0), οι δύο ακτίνες όταν επανασυνδέονται θα είναι εκτός φάσης, και επομένως θα παρέμβουν δημιουργικά

B: Εάν κινούμε τον κινητό φακό προς μια θέση όπου η οπτική διαφορά X πορειών = $\lambda / 2$ (λ : είναι το μήκος κύματος του φωτός από τη μονοχρωματική πηγή φωτός), οι δύο ακτίνες όταν επανασυνδέονται θα είναι εκτός φάσης, και επομένως θα παρέμβουν καταστροφικά.

Γ: Εάν κινούμε τον κινητό φακό προς μια θέση όπου η οπτική διαφορά X πορειών = λ , οι δύο ακτίνες όταν επανασυνδέονται άλλη μια φορά θα είναι σε φάση, και επομένως θα παρέμβουν δημιουργικά

Δ: Εάν κινούμε συνεχώς τον κινητό φακό, με αυτόν τον τρόπο συνεχώς μεταβαλλόμενος την οπτική διαφορά X πορειών, και διαβάσουμε έπειτα την οπτική διαφορά X πορειών στον X -άξονα και το εύρος των δύο ακτίνων του φωτός όταν επανασυνδέεται στον άξονα Y , θα παρατηρήσουμε ένα σχέδιο παρέμβασης (φαινόμενο παρέμβασης) στο οποίο η εποικοδομητική παρέμβαση (φως) και η καταστρεπτική παρέμβαση (σκοτεινή) εμφανίζονται διαδοχικά όπως μπορούμε να δούμε στο διάγραμμα για το Δ. (σχήμα 2.5)



Σχήμα 2.5 Φαινόμενα σύνθεσης και παρέμβασης δύο ακτίνων του φωτός[1]

2.4.3. Παραγωγή σημάτων από τον αναλυτή (interferometer)

Αυτό αναφέρεται στην παραγωγή σημάτων από τον αναλυτή όταν κινείται ο κινητός φακός με μια σταθερή ταχύτητα (v).

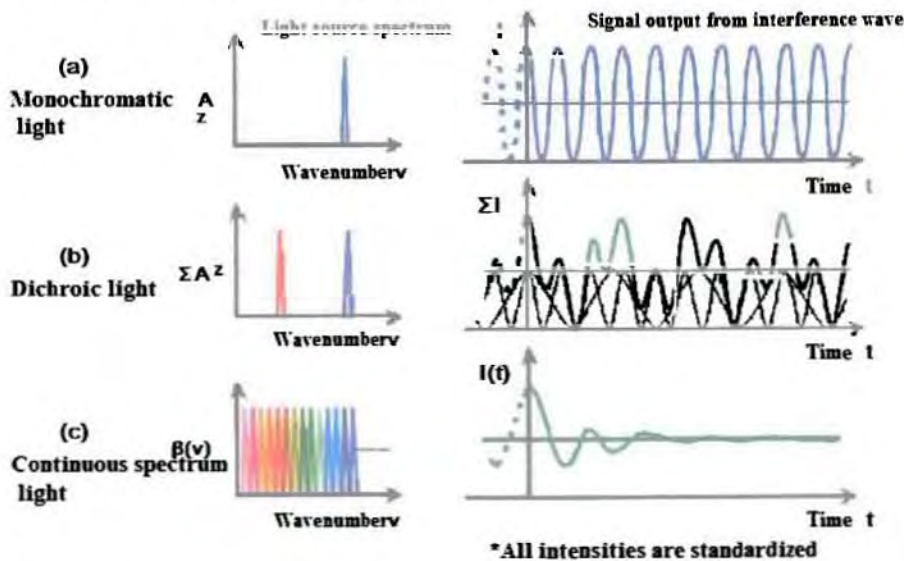
(α): Για μια μονοχρωματική πηγή φωτός, η παραγωγή σημάτων από τον αναλυτή σήματος είναι διαμορφωμένη σε μια συχνότητα που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος της.

(β): Για μια σύνθετη πηγή φωτός, κάθε χρώμα του φωτός είναι διαμορφωμένο σε μια συχνότητα που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος του, και η παραγωγή σημάτων από τον αναλυτή είναι το ποσό των δύο διαμορφωμένων σημάτων.

(γ): Για το συνεχές φως, το ελαφρύ φάσμα είναι διαμορφωμένο στις συχνότητες που αντιστοιχούν στα μήκη κύματος που περιλαμβάνονται μέσα στο ελαφρύ φάσμα, και το σήμα παραγωγής από τον αναλυτή είναι το ποσό των διαμορφωμένων συχνοτήτων. Δεδομένου ότι οι συχνότητες παρεμβαίνουν μόνο δημιουργικά στη φάση, όταν η οπτική διαφορά ΔX πορειών των δύο ελαφριών ακτίνων είναι μηδέν, η ένταση σημάτων είναι μέγιστη (κέντρο που έχουμε μέγιστο). Δεδομένου ότι η οπτική διαφορά πορειών αυξάνεται από αυτήν την θέση, οι διαμορφωμένες συχνότητες παρεμβαίνουν καταστροφικά όλο και περισσότερο, έτσι ώστε η ένταση σημάτων μειώνει βαθμιαία έως ότου φθάνει σε μηδέν. Αυτό το σήμα παραγωγής είναι γνωστό ως διάγραμμα συχνοτήτων (interferogram). Δεδομένου ότι η οπτική διαφορά ΔX πορειών μπορεί να εκφραστεί ως εξής, το διάγραμμα συχνοτήτων (interferogram) είναι το φάσμα στο χρονικό άξονα: $X = 2vt$ (t : χρόνος)

Interference Is a Superposition of Waves

Relationship between light source spectrum and the signal output from interferometer



Σχήμα 2.6 Παραγωγή σημάτων από τον αναλυτή (interferometer) [1]

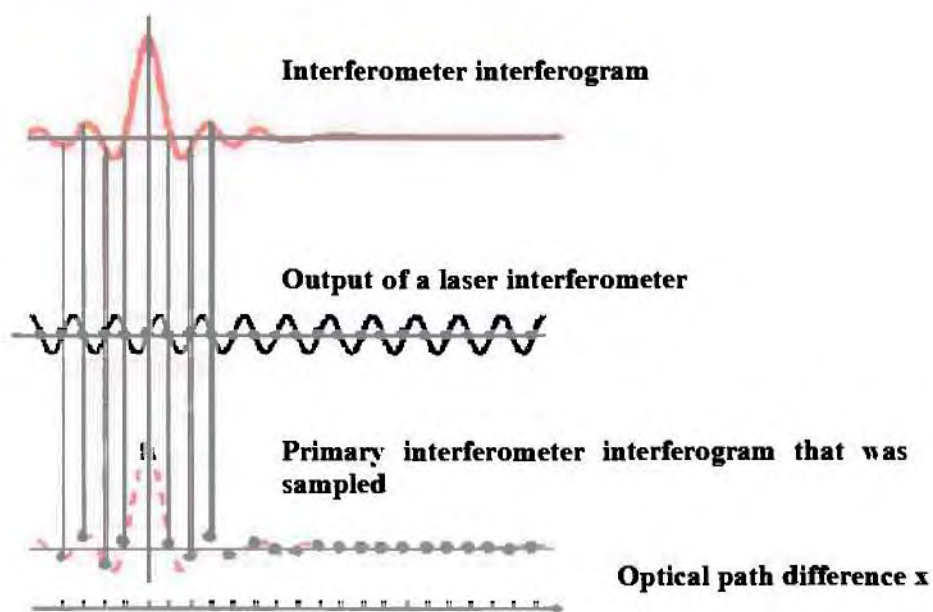
2.4.4. Δειγματοληψία ενός πραγματικού διαγράμματος συχνοτήτων (interferogram)

Τα διαγράμματα συχνοτήτων (interferograms) που λαμβάνονται από έναν ανιχνευτή είναι αναλογικά σήματα. Εντούτοις, προκειμένου να εφαρμοστεί ένας μετασχηματισμός κατά Fourier, που είναι μια μορφή μαθηματικής συνάρτησης – διαδικασίας, απαιτείται ψηφιακή δειγματοληψία.

Το FT-IR εισάγει το μονοχρωματικό φως (632.8 nm) από ένα λέιζερ He-Ne στον αναλυτή και χρησιμοποιεί έπειτα σε μια οδηγία δειγμάτων την παραγωγή σημάτων από τα φάσματα που έχουν αναλυθεί ομόφωνα με τη μετακίνηση του κινητού φακού.

Δεδομένου ότι το λέιζερ He-Ne 632.8 nm παράγει το εξαιρετικά σταθερό μονοχρωματικό φως, είναι δυνατό να επιλεχθούν ακριβώς τα διαγράμματα συχνοτήτων (interferograms) σε ίσα διαστήματα, με αυτόν τον τρόπο λαμβάνοντας ένα φάσμα με τα πολύ ακριβή μήκη κύματος.

Sampling of an Actual Interferogram



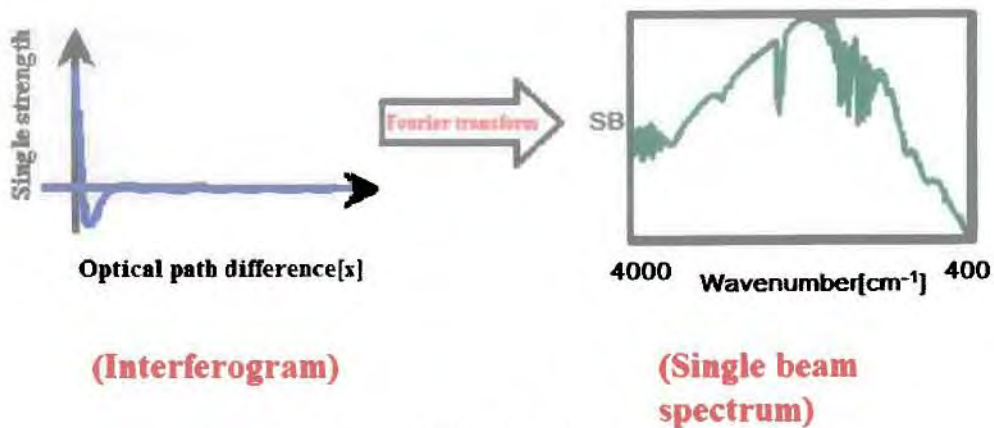
Σχήμα 2.7 Δειγματοληψία ενός πραγματικού διαγράμματος συχνοτήτων (interferogram) [1]

2.5 ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑ ΦΟΥΡΙΕ

Ένα διάγραμμα συχνότητας (interferogram) είναι το ποσό των σημάτων που παράγονται με τη διαμόρφωση του φωτός των διάφορων μηκών κύματος που εκπέμπονται από μια πηγή φωτός στις συχνότητες ανάλογες προς τα μήκη κύματος.

Χρησιμοποιώντας μια μαθηματική τεχνική, γνωστή ως μετασχηματισμός κατά Fourier, μπορούμε να λάβουμε από αυτά τα διαγράμματα συχνότητας (interferograms) τη δύναμη σημάτων κάθε τμήματος συχνότητας που περιλαμβάνεται στα διαμορφωμένα σήματα, με αυτόν τον τρόπο καθιστώντας το πιθανό να βρούμε την ένταση του φωτός σε κάθε μήκος κύματος. Η χάραξη της έντασης κάθε μήκους κύματος στον Y-άξονα και το ίδιο μήκος κύματος στον X-άξονα παράγει ένα απλής δέσμης (single-beam) φάσμα. Κατά αυτόν τον τρόπο, το FT-IR μετρά τα διαγράμματα συχνότητας (interferograms) (φάσμα χρονικού άξονα), παράγοντας ένα απλής δέσμης (single-beam) φάσμα (μήκος κύματος φάσμα άξονα) μέσω της επεξεργασίας μετασχηματισμού κατά Fourier. (Σχήμα 2.8)

Fourier transform



* Time axis by FFT => Wavenumber

Σχήμα 2.8 Μετασχηματισμός κατά Φουριέ[1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΠΕΡΥΟΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ FOURIER - FTIR

3.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ FTIR

3.1.1. Επεξήγηση βασικών εντολών λογισμικού

Επεξήγηση βασικών εντολών του λογισμικού SPECTRA MANAGER – ANALYSIS - JASCO:

- Διόρθωση Βασικής γραμμής: Διορθώνει κυρτές βασικές γραμμές
- Ξένη αποβολή κορυφής: Περικόπτει βασικές κορυφές αποτυπώσεων για το ατμοσφαιρικό αέριο διοξειδίου του άνθρακα (CO₂)
- Λείανση: ελαχιστοποιεί το θόρυβο με τη βοήθεια της επεξεργασίας υπολογιστών
- Difference spectra: Διαφόριση των γραμμών των φασμάτων που περιέχουν τα δεδομένα κ.λπ.

- **Επεξεργασία κορυφής**: Υπολογισμός της μέγιστης θέσης, του ύψους, της περιοχής, και της μισής τιμής του μέγιστου πλάτους(half-value)
- **Μετατροπή άξονα συντεταγμένων**: % T □ % ABS κ.λπ.
- **ΚΜ μετατροπή**: Στη διάχυτη μέθοδο συντελεστή ανάκλασης, μετατροπή της μεταβιβασιμότητας στον άξονα Y ανάλογο προς τη θερμοκρασία
- **ΚΚ μετατροπή**: Μετατροπή ενός ανώμαλου φάσματος που επηρεάζεται από τη διαθλαστικότητα του δείγματος σε ένα φάσμα απορρόφησης
- **ATR διόρθωση**: Χρήση του ATR για να διορθώσει τις διαστρεβλώσεις φάσματος
- **Μαθηματικές διαδικασίες**: για δύο φάσματα ή ένα σταθερού φάσματος
- **Διαφόριση (παραγωγή)**:των φασμάτων

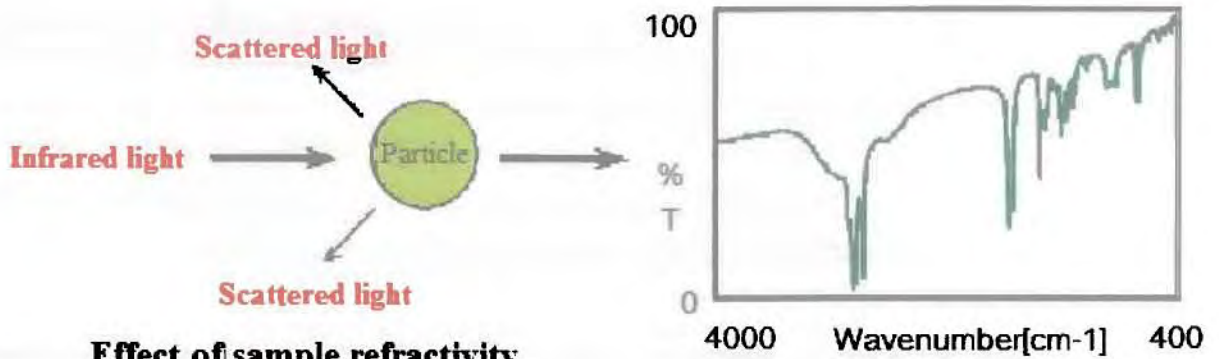
Άλλες λειτουργίες

- αποσυνέλιξη: Εξαγωγή των μέγιστων κορυφών σε κάθε σημείο του φάσματος
- FFT φιλτράρισμα: Αποβάλλει από τα φάσματα μόνο το θόρυβο χρησιμοποιώντας τη σειρά fourier κάνοντας ανάλυση των δεδομένων σε ένα συγκεκριμένο κύκλο:
- Κοπή Δεδομένων: αποκόπτει τα μετρημένα φάσματα σε οποιαδήποτε περιοχή του μήκους κύματος
- Ταίριασμα καμπυλών: ταυτόχρονη παρουσίαση δεδομένων διαφορετικών φασμάτων
- επικύρωση: Έλεγχος απόδοσης οργάνων

3.1.2. Διόρθωση βασικής Γραμμής

Σχέση μεγέθους

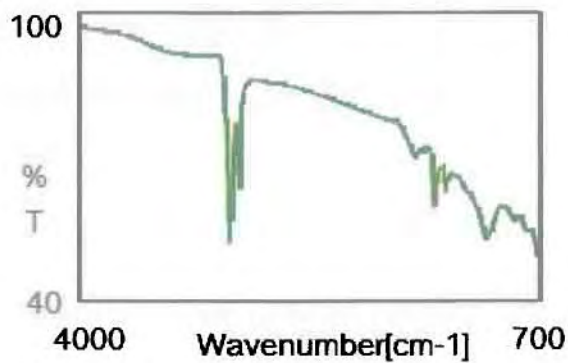
Ιδιότητα του φωτός: το φως διαθλάται καθώς προσπίπτει σε ένα μόριο ενός υλικού μέσου.



Effect of sample refractivity

A sample containing carbon has high refractivity

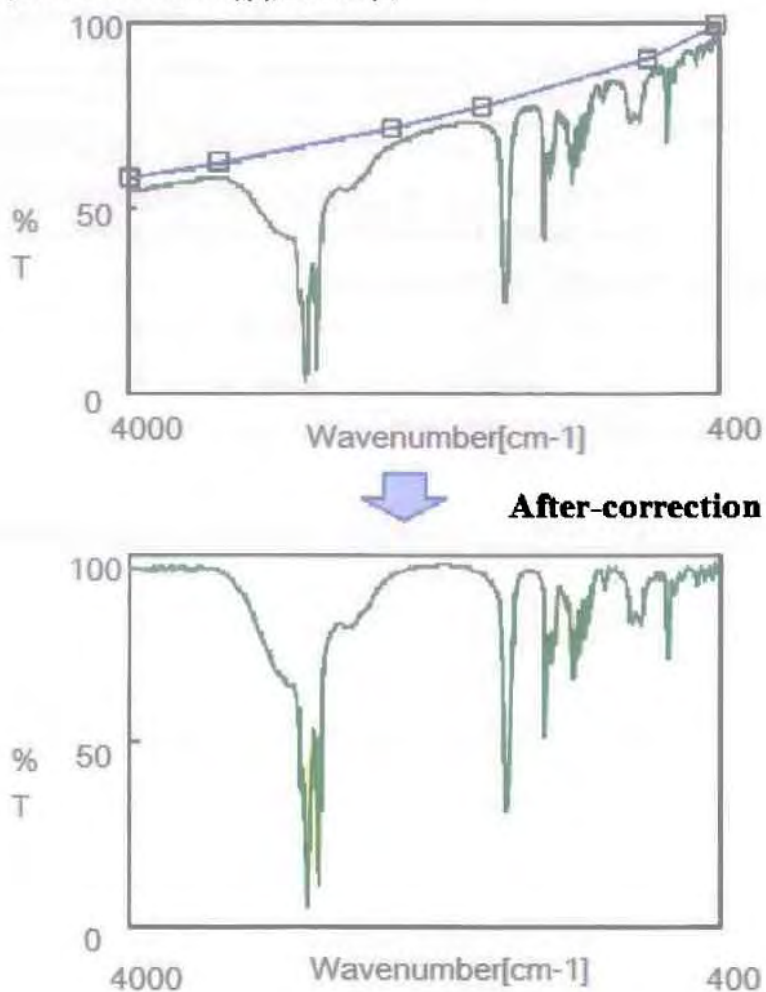
➔ **Among the effects of this refractivity is a lower base to the right**



Σχήμα 3.1 Διόρθωση βασικής γραμμής [1]

Παράδειγμα διόρθωσης

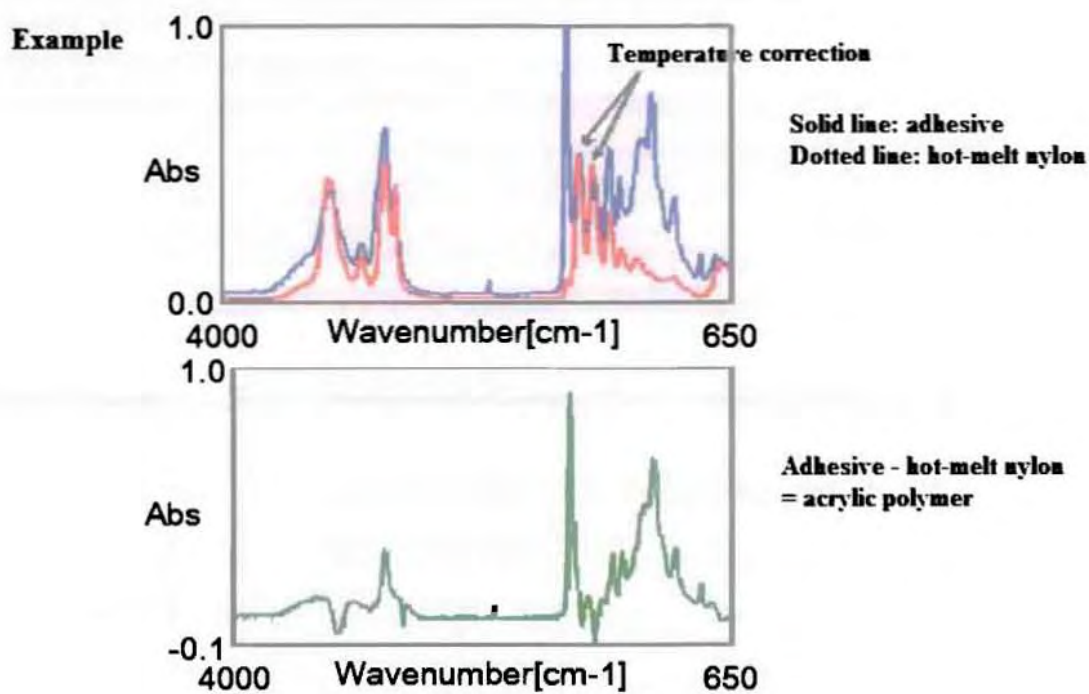
Με χρήση του λογισμικού, επιλέγουμε τα δεδομένα του φάσματος και 6 κορυφές (τετράγωνα του σχήματος 3.2) και στη συνέχεια αυτόματα το πρόγραμμα προχωρά στην τροποποίηση-διόρθωση του φάσματος, όπως εμφανίζεται αυτό στο σχήμα 3.2 β)



Σχήμα 3.2 Παράδειγμα διόρθωσης βασικής γραμμής
α)Επιλογή Δεδομένων του φάσματος με χρήση του λογισμικού
β)Τροποποίηση του φάσματος[1]

3.1.3. Διαφόριση-Παραγωγή δεδομένων ενός φάσματος(Difference Spectra)

Στο σχήμα 3.3 α εμφανίζονται δύο σειρές φασμάτων και το αποτέλεσμα της διαφορίσης-τροποποίησης των δεδομένων του παραδείγματος εμφανίζεται στο σχήμα 3.3β



Σχήμα 3.3 Διαφόριση φάσματος α)Εμφάνιση 2 σειρών φασμάτων
β) Αποτέλεσμα διαφορίσης-τροποποίησης των δεδομένων [1]

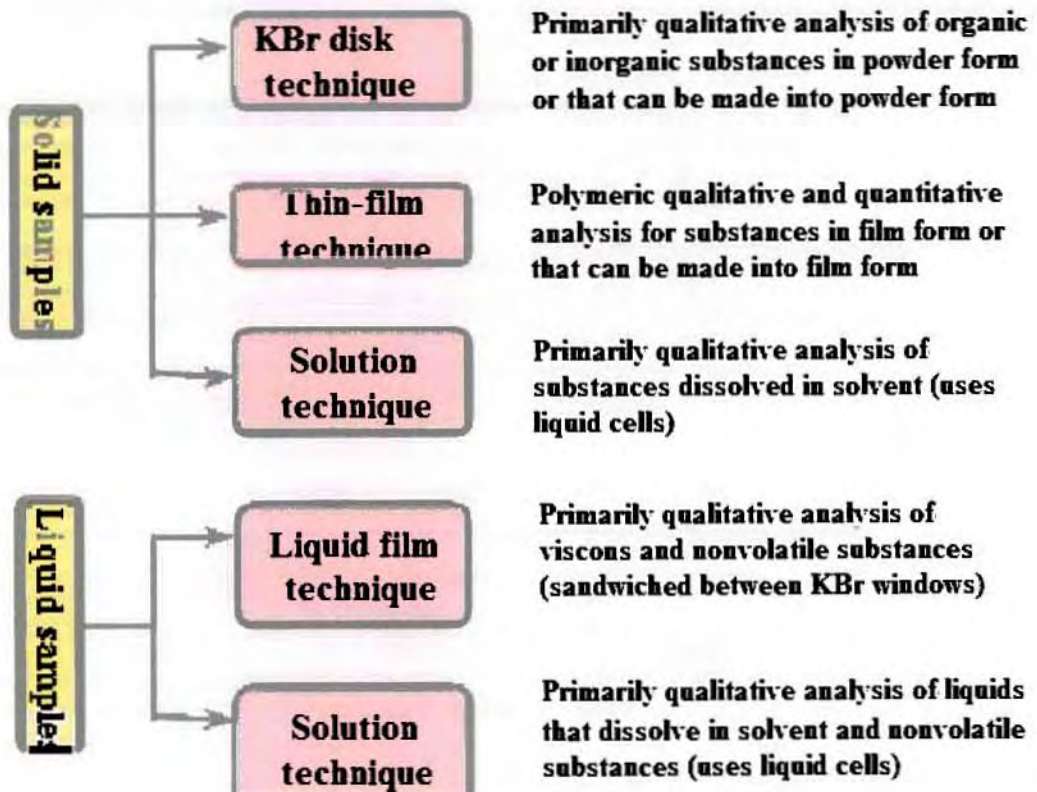
3.2 ΤΥΠΟΙ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ανάλογα με το είδος του δείγματος η τεχνική FT-IR απαιτεί εξειδικευμένη επεξεργασία των δειγμάτων. Έτσι έχουμε:

δείγματα

- A) Στερεά δείγματα
- Τεχνική δίσκου Βρωμιούχου Καλίου (KBr)
 - Τεχνική λεπτών υμενίων
 - Τεχνική Ανάλυσης δειγμάτων

- B) Υγρά δείγματα
- Τεχνική υγρών υμενίων
 - Τεχνική ανάλυσης υγρών δειγμάτων



Σχήμα 3.4 Τεχνικές Επεξεργασίας δειγμάτων [1]

3.2.1. Τεχνική δίσκου βρωμιούχου καλίου(KBr)

Στον ακόλουθο πίνακα (Σχήμα 3.5), παρουσιάζουμε τις επιθυμητές διαστάσεις του δίσκου και του δείγματος για την μέτρηση φάσματος μέσω της τεχνικής FT-IR. Στο σχήμα 3.6 εμφανίζουμε τον τρόπο επεξεργασίας του δείγματος σύμφωνα με αυτή την τεχνική.

KBr Disk Technique

Disk diameter	Disk mass:		Microdisk press	
	10 mm ϕ	5 mm	3 mm	2 mm
Sample amount:	500 μg	100 μg	Several 10's of μg	Several μg
KBr amount:	150 mg	20 mg	10 - 7 mg	5 - 3 mg
Pressure	7 t	1 t	Hand press	Hand press

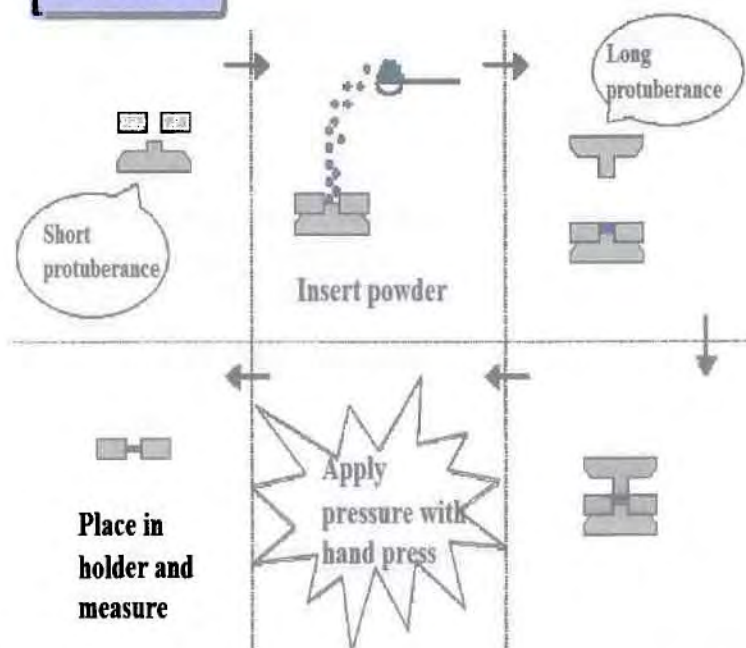
What You Need

- KBr crystals (for IR)
- Microdisk press
- Hand press
- Disk holder



Σχήμα 3.5 Επιθυμητές διαστάσεις του δίσκου και του δείγματος για τη μέτρηση του φάσματος μέσω της τεχνικής FTIR [1]

How to Make Disks

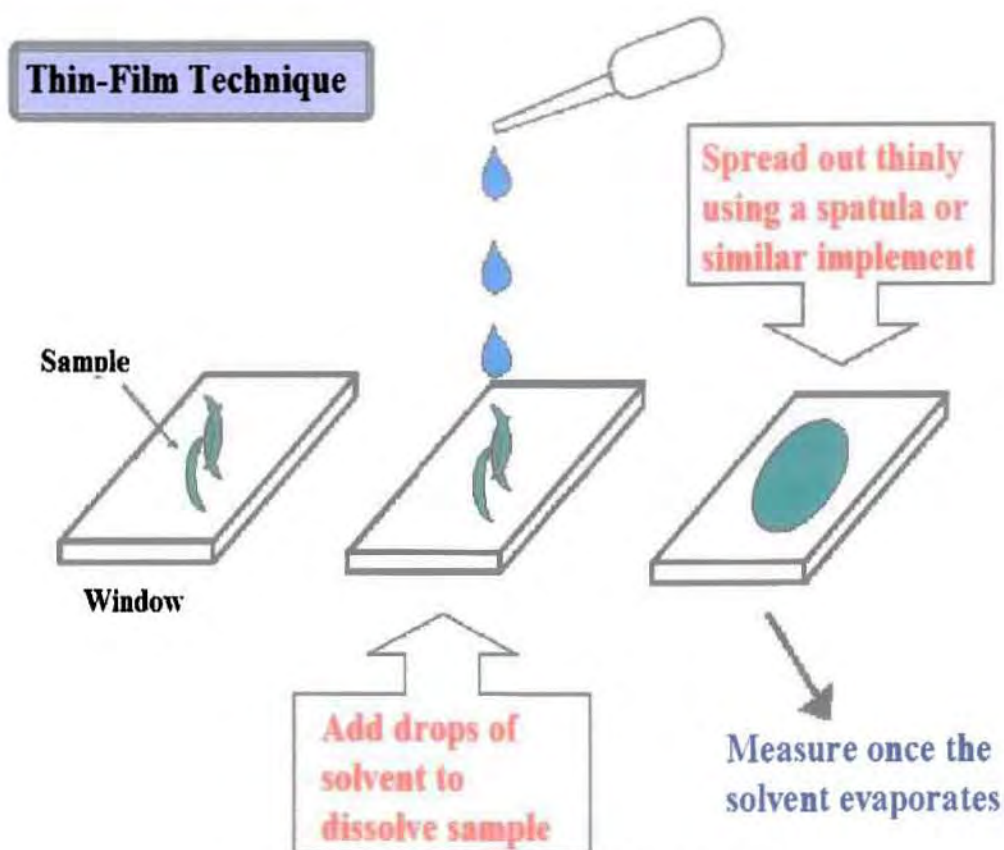


Σχήμα 3.6 Τρόπος Επεξεργασίας του δείγματος σύμφωνα με την τεχνική KBr [1]

3.2.2. Τεχνική Λεπτών υμενίων

Εάν η ταινία είναι ήδη ικανοποιητικού πάχους για τη μέτρηση του υπέρυθρου φάσματος απορρόφησης, μπορεί να μετρηθεί το δείγμα όπως είναι. Εάν είναι πάρα πολύ παχύ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια σημαντική βαθμίδα πίεσης για να συμπιεστεί το δείγμα. Εντούτοις, στο παράδειγμα, σχήματος 3.7 το δείγμα, διαλύθηκε σε έναν διαλύτη, διαδόθηκε αραιά, και μετρήθηκε στη συνέχεια.

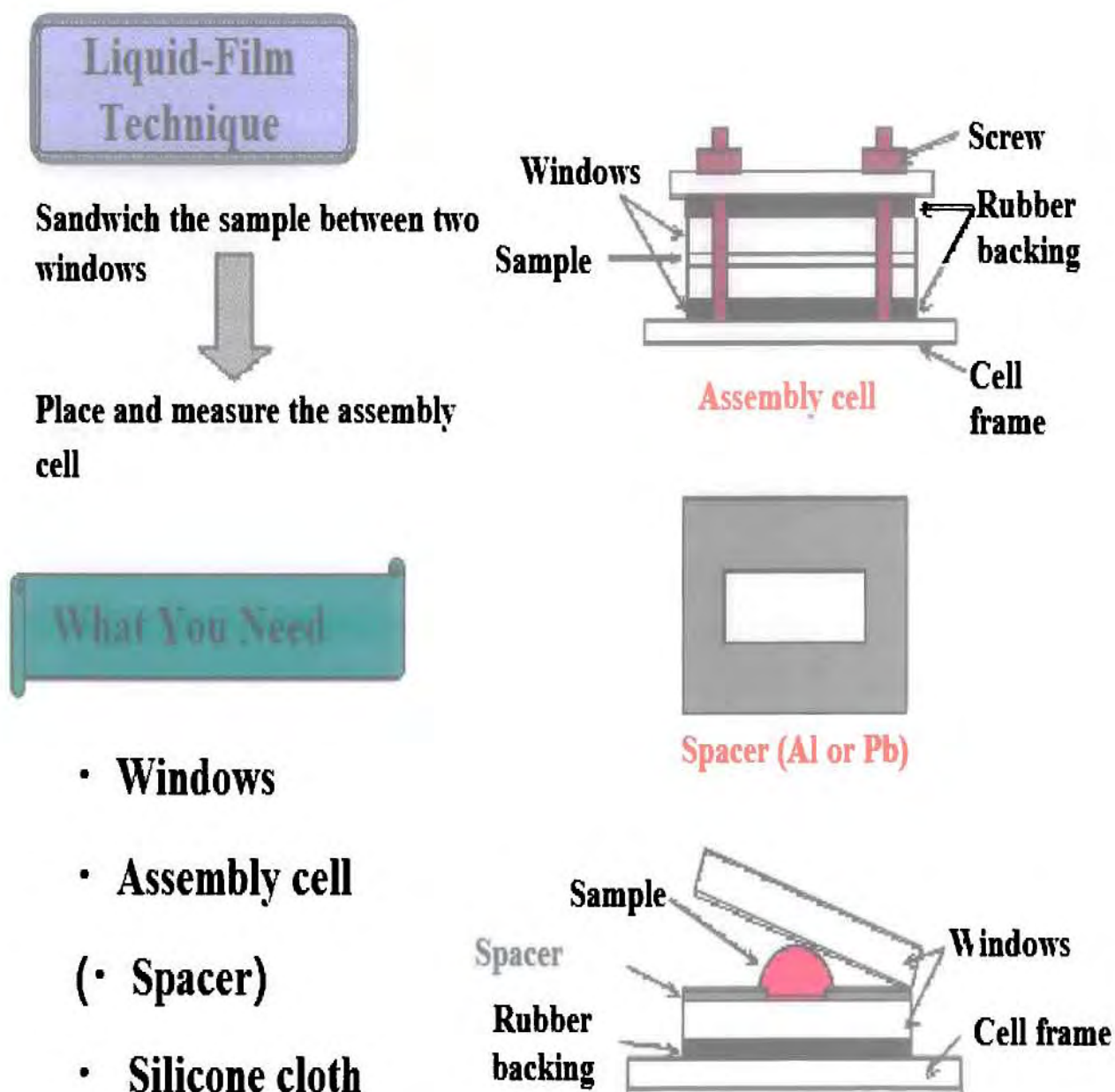
Πρέπει να τοποθετηθεί το δείγμα σε μια γυάλινη φιάλη, να προστεθεί ο διαλύτης, και να ανακατωθεί καλά. Μόλις διαλύσει αρκετά το δείγμα, τοποθετούμε KBr ή παρόμοιο υλικό και περιμένουμε το διαλύτη να εξατμιστεί πριν ξεκινήσει η μέτρηση. Για τα δείγματα που θα διαλυθούν εύκολα στο διαλύτη, χρησιμοποιούμε την απλή μέθοδο που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.7 Τεχνική Λεπτών Υμενίων [1]

3.2.3. Η Τεχνική υγρών υμενίων

Το υγρό δείγμα τοποθετείται μεταξύ δύο παραθύρων δημιουργώντας έτσι μία ετεροδομή (Sandwich sample) η οποία στη συνέχεια θα μετρηθεί με χρήση της τεχνικής όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8 Τεχνική υγρών Υμενίων [1]

3.2.4. Η Τεχνική ανάλυσης υγρών δειγμάτων

Η τοποθέτηση των δειγμάτων σύμφωνα με την τεχνική ανάλυσης υγρών δειγμάτων γίνεται όπως στο σχήμα 3.9 και στη συνέχεια μετρούνται τα δείγματα μέσω της τεχνικής FT-IR.


Solution Technique

Dissolve the sample in an appropriate infrared solvent, place it in a fixed liquid cell , and then measure

What You Need

- **Fixed cell for liquid**

Chloroform
Carbon tetrachloride
Carbon dioxide

Solvent used  **(How about considering environmental destruction?)**

Σχήμα 3.9 Τεχνική αντανάκλασης Υγρών Δειγμάτων [1]

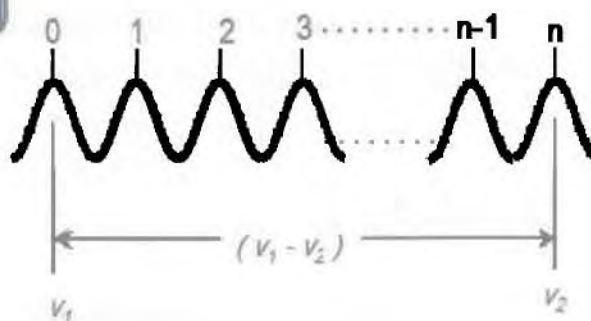
3.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΕΝΟΣ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

Για τον υπολογισμό του πάχους ενός υλικού με βάση το φάσμα απορρόφησης του δείγματος γίνεται με τη χρήση της αντίστοιχης εξίσωσης, (σχήμα 3.10), όπου d : πάχος του υλικού

n : αριθμός κορυφών μεταξύ δύο επιλεγόμενων μηκών κύματος
 ν_1, ν_2 : τα επιλεγόμενα μήκη κύματος.

How to Determine Cell Thickness

Measure the empty cell to find the interference curve



$$d = \frac{n}{2(\nu_1 - \nu_2)}$$

d : Cell thickness (cm)

ν_1, ν_2 : Any wavenumber

n : Number of peaks between ν_1 and ν_2

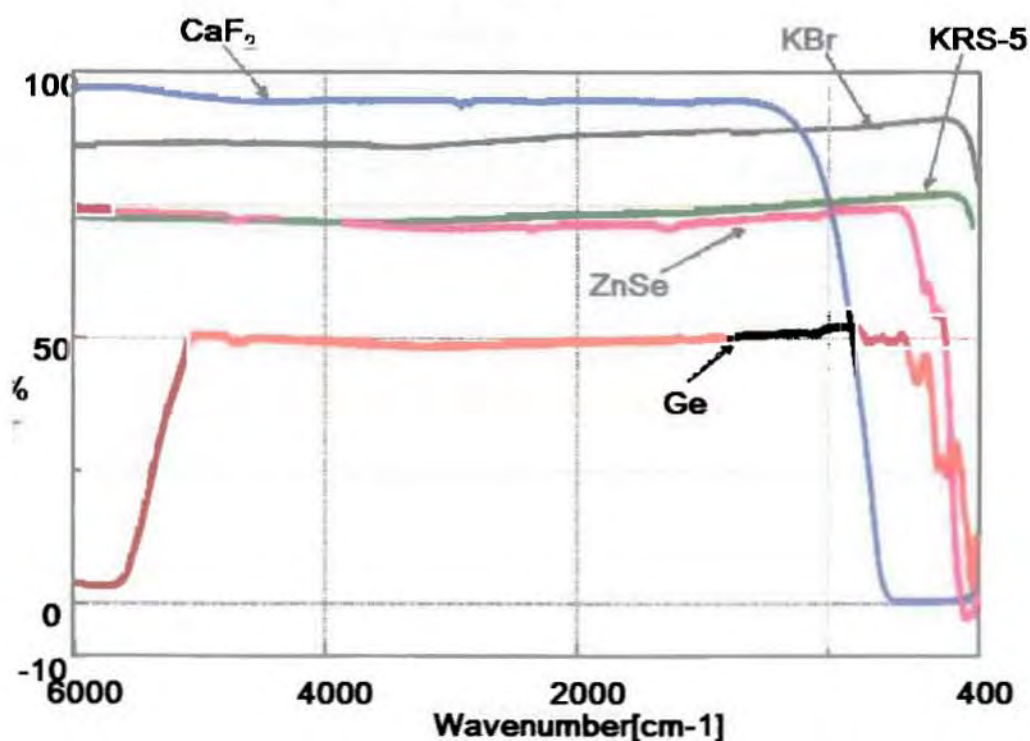
Σχήμα 3.10 Εξίσωση για τον υπολογισμό του πάχους ενός υλικού [1]

Στον επόμενο πίνακα (σχήμα 3.11) εμφανίζονται φυσικές σταθερές-ιδιότητες μερικών δειγμάτων κατά τη διάρκεια της τεχνικής υπέρυθρης φασματοσκοπίας
 Στο σχήμα 3.12 εμφανίζουμε τα φάσματα απορρόφησης μερικών δειγμάτων με χρήση της τεχνικής FT-IR.

Materials That Transmit Infrared

Material	Refractivity (Approx.)	Melting Point (°C)	Applicable Range (cm ⁻¹)	Water-Solubility (g/100g [*])	Notes
KBr	1.5	730	43500 ~ 400	53.5	No mechanical strength Easily broken
CaF ₂	1.4	1360	77000 ~ 1100	0.0017	Dissolved in an ammonia salt solution
KRS-5	2.4	414	20000 ~ 250	0.05	Affected by acidic solutions Soft and easily damaged
ZnSe	2.4	1100	10000 ~ 500 * For ATR: up to about 650	Insoluble	Dissolves in HNO ₃ Easily broken
Ge	4.0	936	5500 ~ 500 * For ATR: up to about 700	Insoluble	Dissolves in warm sulfuric acid Easily broken

Σχήμα 3.11 Φυσικές σταθερές-ιδιότητες μερικών δειγμάτων κατά τη διάρκεια της τεχνικής υπέρυθρης φασματοσκοπίας [1]



Σχήμα 3.12 εμφάνιση φασμάτων απορρόφησης μερικών δειγμάτων με χρήση της τεχνικής FTIR[1]

3.4 ΤΥΠΟΙ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΝΤΑΝΑΚΛΑΣΗΣ

Ανάλογα με το είδος του δείγματος η τεχνική FT-IR απαιτεί εξειδικευμένη αντανάκλαση των δειγμάτων. Έτσι έχουμε:

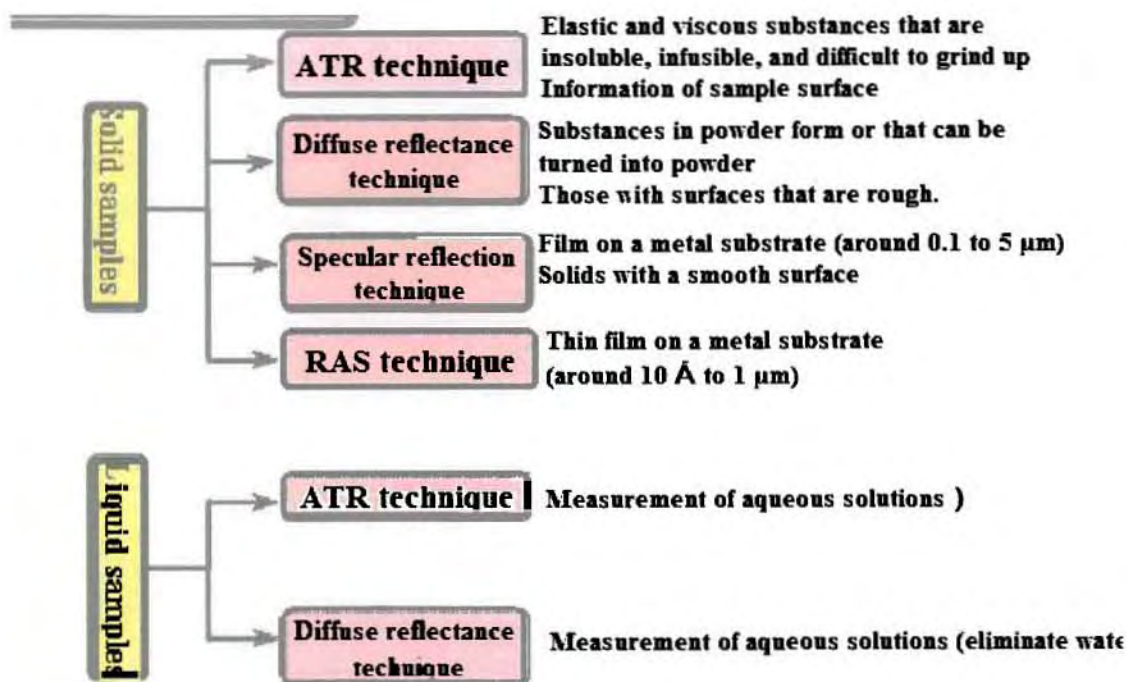
δείγματα

A) Στερεά δείγματα

- Τεχνική ATR
- Τεχνική διάχυσης
- Τεχνική διάθλασης
- Τεχνική RAS

B) Υγρά δείγματα

- Τεχνική ATR
- Τεχνική διάχυσης



Σχήμα 3.13 Τύποι τεχνικών αντανάκλασης [1]

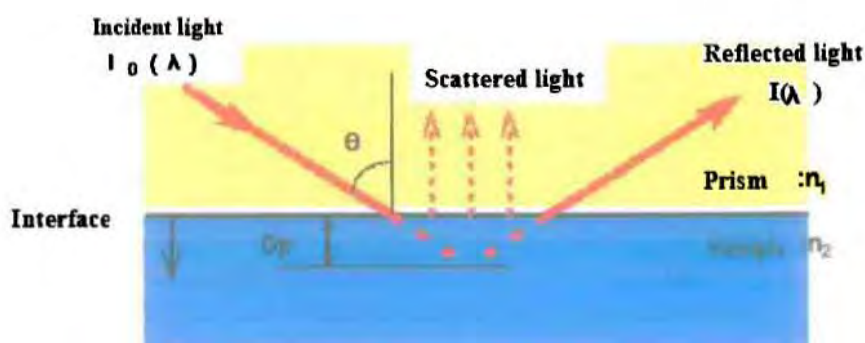
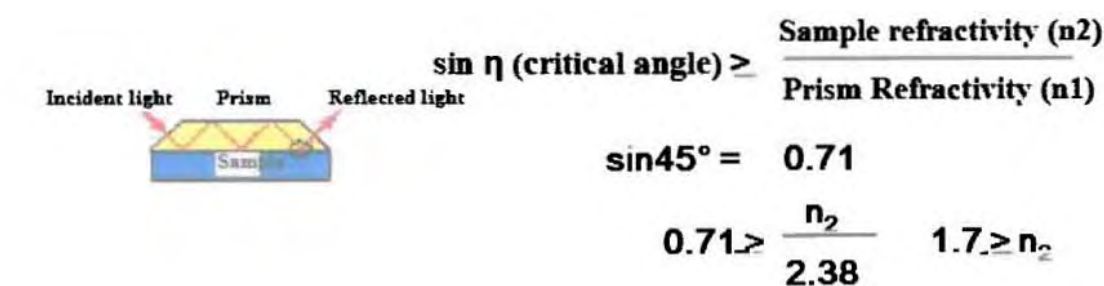
3.4.1 Τεχνική ATR(Μειωμένης συνολικής αντανάκλασης) τεχνική

3.4.1.1. Αρχές της Τεχνικής ATR

Η συνολική αντανάκλαση παρατηρείται όταν το φως μετακινείται από ένα αντικείμενο με υψηλή διαθλαστικότητα (πρίσμα) σε ένα άλλο με χαμηλή διαθλαστικότητα (δείγμα) και η συναφής γωνία είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία.

Όταν ένα δείγμα συνδέεται στην επιφάνεια ενός πρίσματος, το φως διαπερνά την επιφάνεια του δείγματος και απορροφάται ελαφρώς πριν απεικονιστεί. Συνεπώς, η μέτρηση του συνολικά απεικονισμένου φωτός παράγει το φάσμα απορρόφησης του στρώματος επιφάνειας του δείγματος.

Επαναλαμβανόμενη αντανάκλαση (το ποσοστό απορρόφησης αυξάνεται μόνο από τον αριθμό αντανάκλασεων), που χρησιμοποιεί ένα τραπεζοειδές πρίσμα έτσι ώστε να εκτελέσει διάφορες συνολικές αντανάκλασεις για να αυξήσει την απορρόφηση, χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό μεγεθών του δείγματος.



Σχήμα 3.14 Τεχνική ATR [1]

3.4.1.2. Βάθος της διείσδυσης του φωτός στο δείγμα

Το βάθος της διείσδυσης (dp) καθορίζεται από:

1. Μήκος κύματος (λ)
2. Συναφής γωνία διάθλασης (θ)
3. Συντελεστής Διάθλασης του πρίσματος (n_1) και του δείγματος (n_2)

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1} [\sin^2\theta - (n_2 / n_1)^2]^{-1/2}$$

Proportional to wavelength (pointing to λ)
Inversely proportional to prism refractivity (pointing to n_1)

* dp = depth of penetration

Σχήμα 3.15 Εξίσωση για τον υπολογισμό του βάθους της διείσδυσης του φωτός στο δείγμα [1]

3.4.1.3. Τύποι των πρισμάτων ATR

	Measurable Wavelength Range	n ₁	n ₂		Measurement Target
			$\theta = 45^\circ$	$\theta = 60^\circ$	
KRS-5	up to 250	2.4	1.7	2.1	General organic materials
ZnSe	up to 625	2.4	1.7	2.1	General organic materials and aqueous solutions
Ge	up to 700	4.0	2.8	3.5	Rubber containing carbon and extremely thin surfaces

Σχήμα 3.16 Τύποι των πρισμάτων ATR [1]

θ : συναφής γωνία διάθλασης

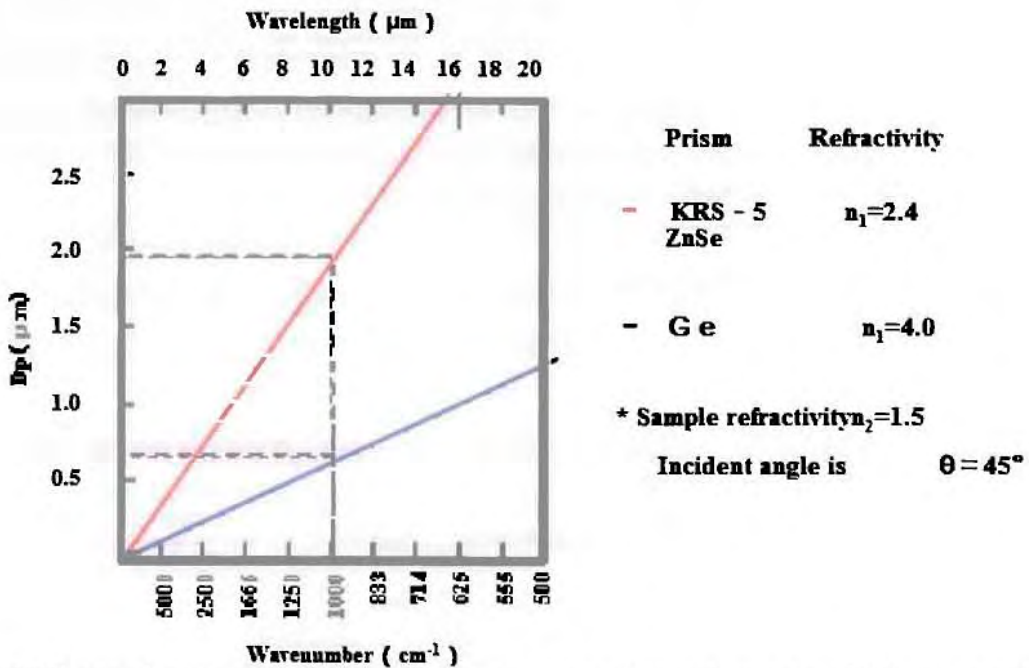
$$\sin \theta \geq \frac{n_2}{n_1}$$

n_1 : Συντελεστής διάθλασης των πρισμάτων

n_2 : Συντελεστής διάθλασης των δειγμάτων (ανώτερο όριο της διαθλαστικότητας δειγμάτων για την παραγωγή της συνολικής αντανάκλασης)

3.4.1.4. Σχέση μεταξύ του μήκους κύματος και της συναφούς γωνίας στη διείσδυση του φωτός από τον τύπο πρισμάτων

Στο επόμενο σχήμα εμφανίζεται η συσχέτιση του βάθους διείσδυσης με το μήκος κύματος για 2 διαφορετικά δείγματα



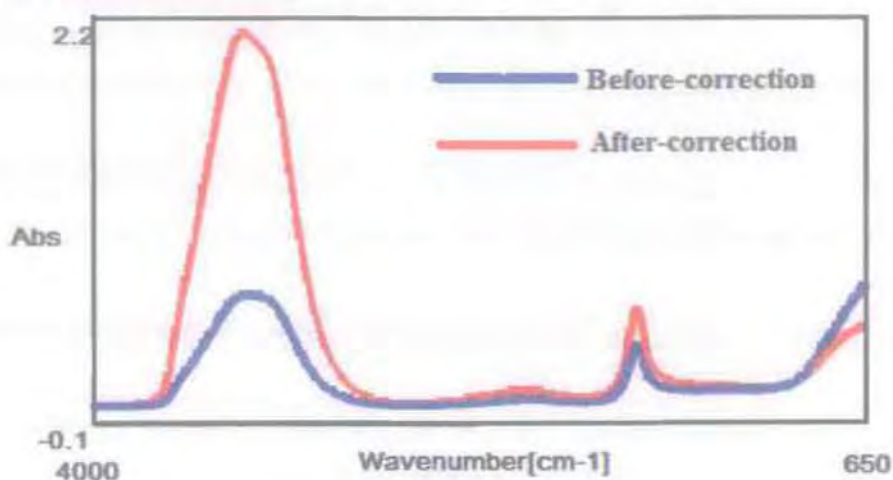
Σχήμα 3.17 συσχέτιση του βάθους διείσδυσης με το μήκος κύματος για 2 διαφορετικά δείγματα [1]

3.4.1.5. Διόρθωση ATR

Η διόρθωση ATR είναι μόνο αποτελεσματική για τα φάσματα που μετριοούνται από την τεχνική ATR.

Δεδομένου ότι το βάθος της ελαφριάς διείσδυσης διαφέρει μεταξύ της σειράς υψηλής συχνότητας και της σειράς χαμηλής συχνότητας κατά τη χρησιμοποίηση της τεχνικής ATR, η σχέση έντασης απορρόφησης του φάσματος πρέπει να διορθωθεί, προκειμένου να ληφθεί ένα φάσμα που να αντιστοιχεί στην τεχνική μετάδοσης.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του δείγματος πριν την διόρθωση (μπλέ χρώμα) και μετά τη διόρθωση (κόκκινο χρώμα)



Attachment: ATR-500/M

Integrations: 30

Resolution: 4 cm⁻¹

Σχήμα 3.18 Διόρθωση ATR [1]

3.4.1.6. Χαρακτηριστικά Τεχνικής ATR

Με βάση την τεχνική ATR επισημαίνουμε τα παρακάτω στοιχεία:

- (1) οι πληροφορίες στρώματος επιφάνειας μπορούν να μετρηθούν κατά τρόπο μη καταστρεπτικό
- (2) καμία ανάγκη για την προετοιμασία δειγμάτων, και η στατική ανάλυση είναι πιθανή
- (3) με την επιλογή του σωστού πρίσματος, είναι δυνατό να ρυθμιστεί το βάθος της διείσδυσης του φωτός στο δείγμα
- (4) χρησιμοποιώντας έναν κάτοχο για το υγρό επιτρέπει τη μέτρηση των υδάτινων δειγμάτων.

Προσοχές της χρήσης

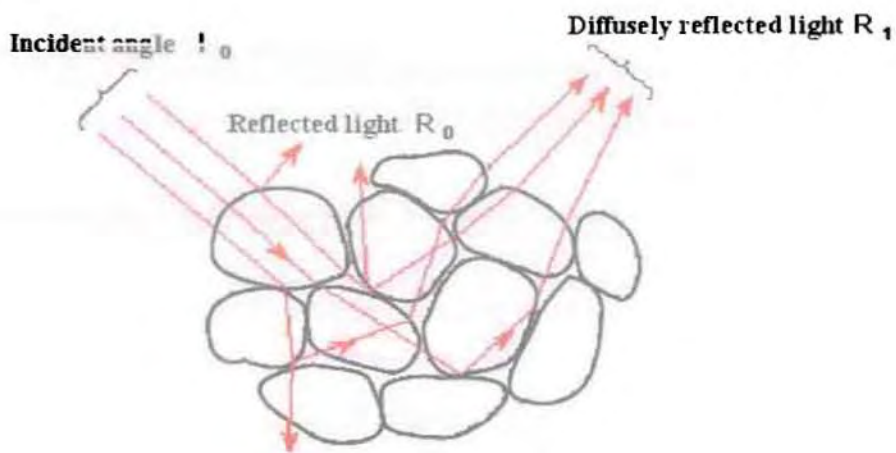
Η χρήση της τεχνικής ATR απαιτεί προσοχή στα παρακάτω στοιχεία:

- (1) στις περισσότερες περιπτώσεις, ο λόγος αποτυχίας για την παρατήρηση ενός καλού φάσματος είναι ένας φτωχός δεσμός **μεταξύ του δείγματος και του πρίσματος**. Η προσοχή πρέπει να ληφθεί με τα δείγματα που δεν έχουν μια ομαλή επιφάνεια και εκείνα που είναι σκληρά επειδή ένα στρώμα του αέρα μπορεί εύκολα να διαμορφωθεί μεταξύ του δείγματος και του πρίσματος κατά τη διάρκεια της σύνδεσης.
- (2) δεδομένου ότι τα κρύσταλλα **ZnSe και Ge είναι εύθραυστα**, πρέπει να είμαστε προσεκτικοί για να μην εφαρμοστεί πάρα πολλή πίεση ή να μην χτυπηθούν ή πέσουν τα δείγματα.
- (3) δεδομένου ότι τα **ZnSe και Ge έχουν την απορρόφηση στη χαμηλή περιοχή**, ελέγχουμε τη μετρήσιμη σειρά.
- (4) εάν καταρχήν το πρίσμα ZnSe αποτύχει να παραγάγει ένα καλό φάσμα κατά μέτρηση ενός **υλικού που περιέχει τον άνθρακα**, χρησιμοποιούμε ένα πρίσμα Ge αντί αυτού.
- (5) πώς να καθαρίσει ένα πρίσμα:
Krs-5: Ξεπλένουμε το πρίσμα με το χλωροφόρμιο ή το παρόμοιο ρευστό, προσεκτικά να μη το αγγίζουμε.
ZnSe και Ge: Υγραίνουμε ένα συνθετικό υλικό και σκουπίζουμε το προϊόν με το διαλύτη και ελαφριά το πρίσμα.
- (6) τα krs-5 πρέπει να αποθηκευτούν

3.4.2. Τεχνική διάχυσης (DR)

3.4.2.1. Αρχές της Τεχνικής διάχυσης

Όταν το φως αλληλεπιδρά με ένα δείγμα που έχει μορφή σκόνης, απεικονίζονται μερικά από τα μήκη κύματος του φωτός και η παραμονή τους διαπερνά ελαφριά το εσωτερικό του δείγματος, είτε διαβιβασμένη, είτε απεικονισμένη από τα μόρια και από την επιφάνεια της σκόνης. Η τεχνική διάχυσης και προσδιορισμού του συντελεστή ανάκλασης είναι μια μέθοδος που υπολογίζει το διαχεόμενο απεικονισμένο φως.



Σχήμα 3.19 Τεχνική Διάχυσης [1]

3.4.2.2. Η εξίσωση Kubelka-Munk

Σύμφωνα με την αντίστοιχη εξίσωση (σχήμα 3.20α) γίνεται ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης με βάση την τεχνική DR και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο αντίστοιχο φάσμα (σχήμα 3.20β)

$$f(\gamma^m) \frac{(1 - \gamma^m)^2}{2\gamma^m} = \frac{K}{S}$$

γ : Ratio of reflected light intensity to incoming light intensity (relative reflectivity)

$\gamma(\text{std})$: DR spectrum of KBr powder

$\gamma(\text{Sample})$: DR spectrum of sample diluted by KBr

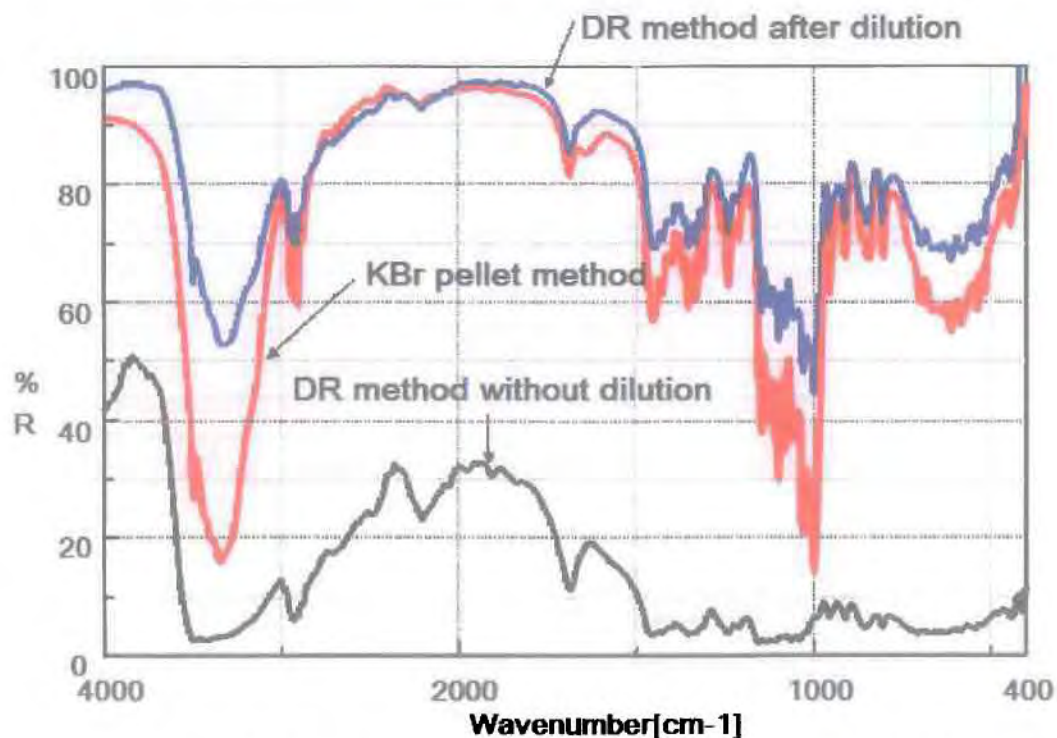
γ^m : $\gamma(\text{Sample}) / \gamma(\text{std})$

K : Extinction coefficient of powder layer
(proportional to the product of extinction coefficient and sample concentration)

S : Scattering coefficient of powder layer (powder particle size and refractivity)

(γ) : Kubelka-Munk coefficient (proportional to sample concentration;
Kubelka-Munk equation is equivalent to the Lambert-Beer equation
in the transmission technique)

Σχήμα 3.20. (α) Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης με βάση την τεχνική DR[1]

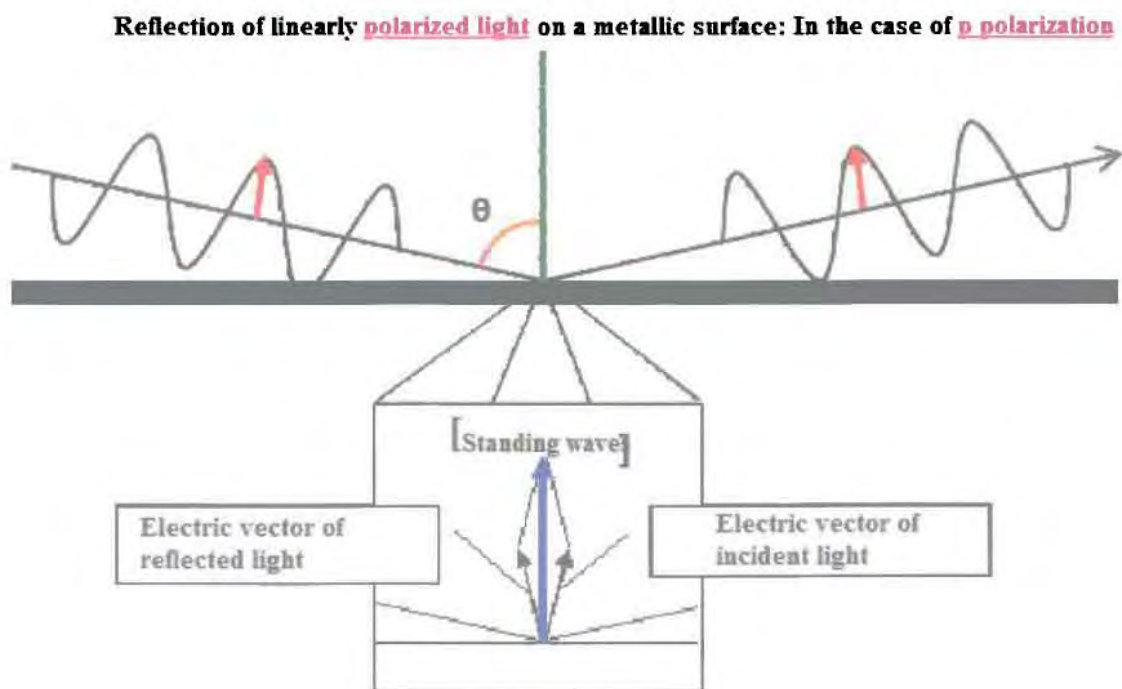


Σχήμα 3.20 (β) Απεικόνιση του αποτελέσματος στο φάσμα [1]

3.5 RAS (Φασματοσκοπία απορρόφησης αντανάκλασης) Τεχνική (Τεχνική αντανάκλασης υψηλής ευαισθησίας)

3.5.1. Αρχές λειτουργίας της τεχνικής

Όταν το γραμμικά πολωμένο φως αλληλεπιδρά με μια μεταλλική επιφάνεια, και τα φωτεινά κύματα είναι τέτοια που ταλαντεύονται στο επίπεδο της πρόσπτωσης (η παράλληλη διάδοση του φωτός: η πόλωση π), το ηλεκτρικό διάνυσμα του φωτός και το απεικονισμένο φως ενισχύουν το ένα το άλλο στο σημείο της αντανάκλασης στη μεταλλική επιφάνεια. Αυτό δημιουργεί έναν κάθετο μόνιμο ταλαντευμένο διάνυσμα στη μεταλλική επιφάνεια. Όσο υψηλότερη είναι η γωνία διάθλασης, τόσο μεγαλύτερα γίνονται τα μόνιμα κύματα. Τα μόνιμα κύματα είναι μέγιστα σε μια γωνία διάθλασης κοντά σε 90° . Όταν το παράλληλο πολωμένο φως προσπίπτει σε μια μεταλλική επιφάνεια που έχει μια λεπτή προσροφημένη ταινία, τα κύματα ενεργούν στο τμήμα λεπτών ταινιών, προκαλώντας την ελαφριά απορρόφηση. Αυτό οδηγεί σε μια αύξηση στην ευαισθησία που είναι περίπου ένας έως δύο αριθμοί υψηλότεροι από αυτή της τεχνικής μετάδοσης.



Σχήμα 3.21 Τεχνική Ras [1]

3.5.2. Χαρακτηριστικά της τεχνικής

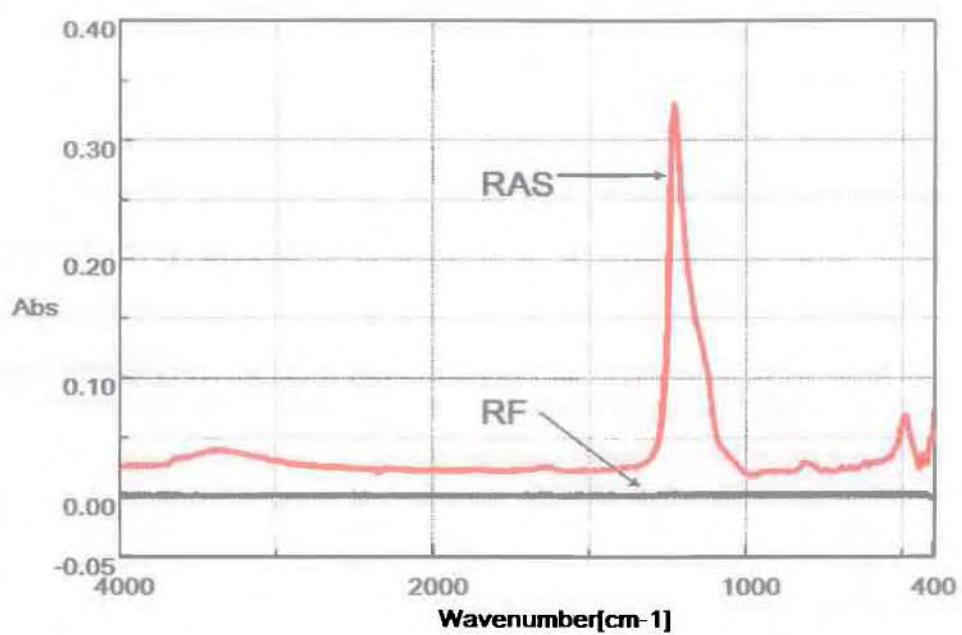
- (1) επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της λεπτής ταινίας περίπου διάφορες δεκάδες Å σε διάφορα μήκη που έχουν υποβληθεί σε επεξεργασία στην επιφάνεια ενός υποστρώματος μετάλλων.
- (2) αυξήσεις απορρόφησης ως προσεγγίσεις 90° στιγμιαίων διπόλων.
- (3) ποιά ευαίσθητη μέθοδος για τη μέτρηση λεπτών-ταινιών στην επιφάνεια των υποστρωμάτων μετάλλων

Προσοχές στη χρήση

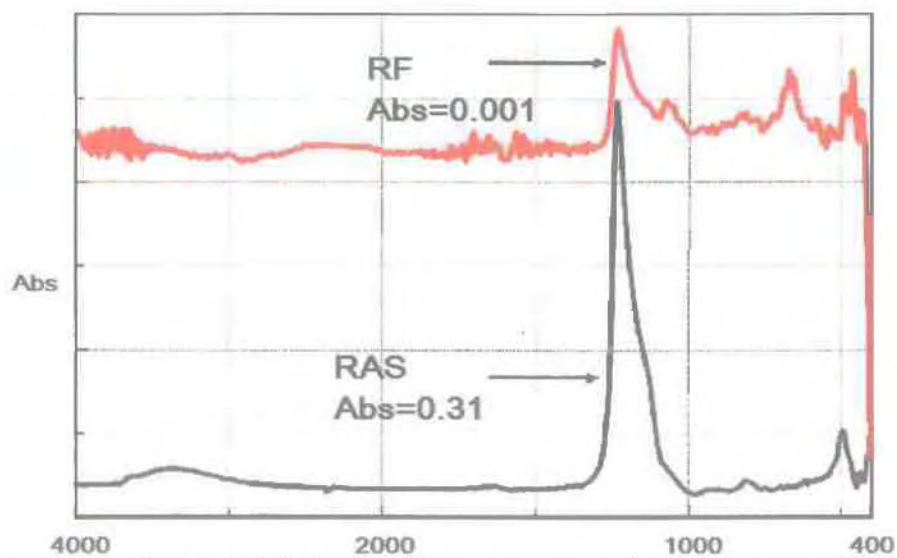
- (1) τα φάσματα μετάδοσης και τα σχέδια των φασμάτων RAS διαφέρουν ανάλογα με την αναλογία επιλογής επιφάνειας.
- (2) αυτή η τεχνική πρέπει να εφαρμοστεί σε λεπτές ταινίες στην επιφάνεια των ομαλών υποστρωμάτων μετάλλων.
- (3) σημειώσεις για την παράδοση των δειγμάτων: Δείγματα λαβών με τα τσιμπιδάκια (αποφεύγουμε τα δακτυλικά αποτυπώματα στα δείγματα). Μην εκθέτετε τα δείγματα στον υπαίθριο εκτός από κατά μέτρηση (αποφύγετε τη μόλυνση από τα αερομεταφερόμενα συντρίμια)
- (4) Σιγουρευόμαστε ότι καμία απορρόφηση δεν υπάρχει που θα παρεμποδίσει την αναφορά (μη επεξεργασμένο υπόστρωμα μετάλλων).

Εφαρμογές

- (1) Η ανάλυση της επεξεργασίας επιφάνειας και η προσρόφηση του υπολείμματος υποστρωμάτων μετάλλων και υποστρωμάτων ημιαγωγών
- (2) ελέγχουν μετά από τ πλύση μετάλλων των υποστρωμάτων και υποστρωμάτων ημιαγωγών
- (3) της ποιοτικής ανάλυσης ταινιών LB
- (4) του λαδώνοντας πετρελαίου επιφάνειας CD



Σχήμα 3.22 (α) Παράδειγμα εφαρμογής της τεχνικής RAS [1]

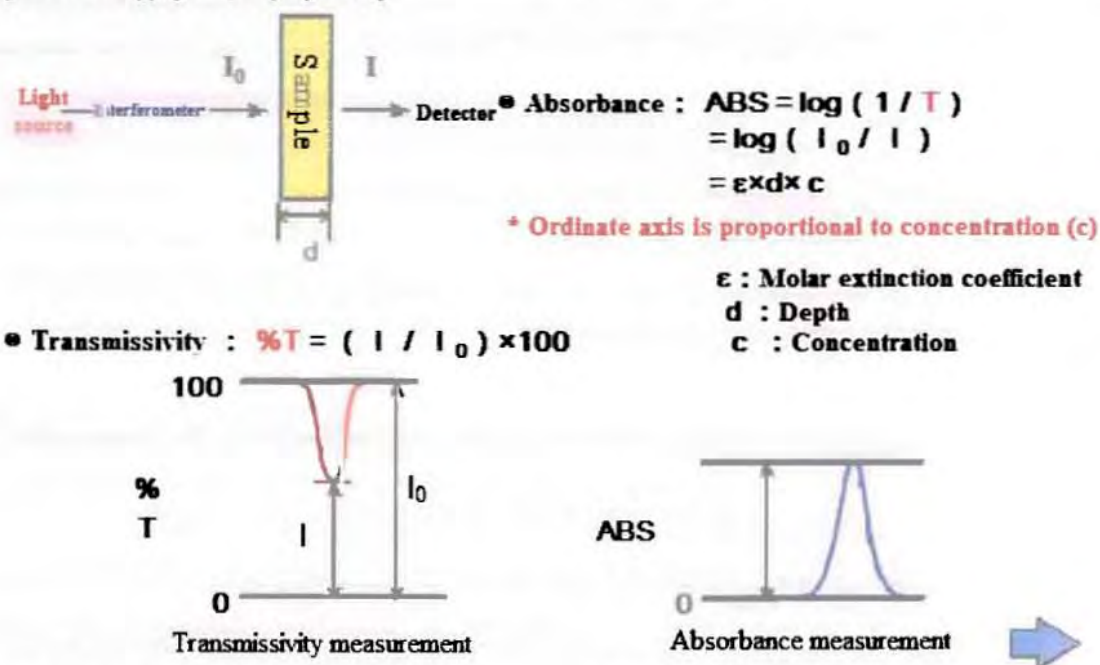


Σχήμα 3.22 (β) Παράδειγμα εφαρμογής της τεχνικής RAS[1]

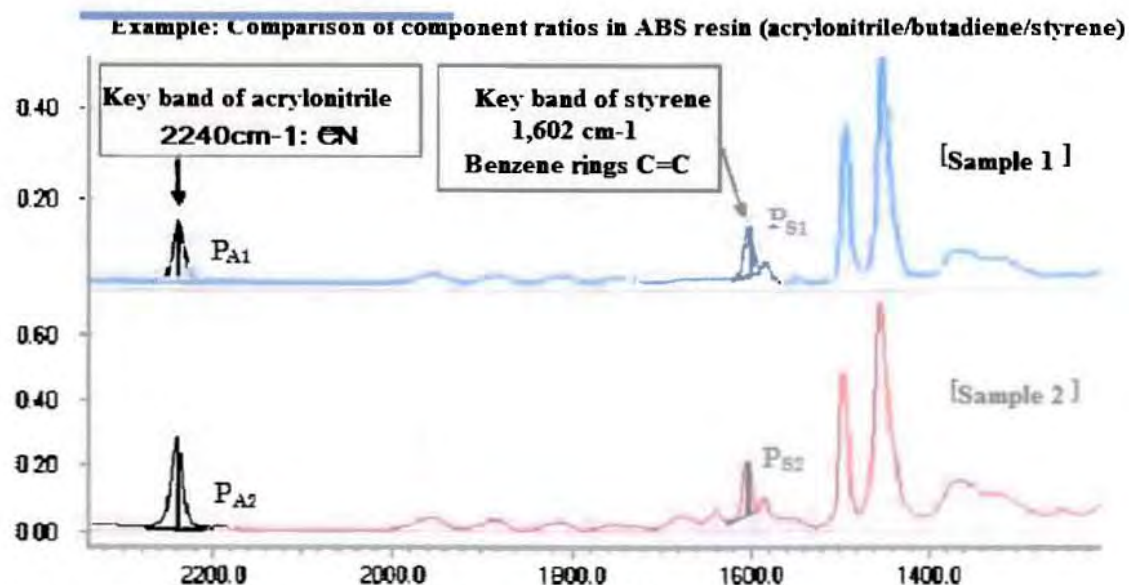
3.6 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

Παρουσιάζουμε δύο είδη φασμάτων(absorbance-transmissivity) καθώς και τον τρόπο υπολογισμού των μετρήσιμων μεγεθών με βάση την ένταση ακτινοβολίας των δειγμάτων.

Σαν εφαρμογή της ποσοτικής ανάλυσης παρουσιάζουμε τα φάσματα (σχήμα 3.24) ακρυλονιτρίλιο, βουταδιένιο, και στυρένιο σε 2 διαφορετικά δείγματα και τις αντίστοιχες κορυφές τους



Σχήμα 3.23 Παρουσίαση 2 ειδών φασμάτων καθώς και ο τρόπος υπολογισμού των μετρήσιμων μεγεθών σύμφωνα με την ένταση ακτινοβολίας των δειγμάτων [1]



Σχήμα 3.24 Εφαρμογή της ποσοτικής ανάλυσης[1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΟΛΛΑΓΟΝΟΥ-ΚΕΡΑΤΙΝΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ FT-IR

4.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ FT-IR

Στην συνέχεια παρουσιάζουμε τα δείγματα αρχαιολογικού κολλαγόνου-κερατίνης που μετρήθηκαν στο εργαστήριο ανάλυσης υλικών με χρήση της τεχνικής υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Τα δείγματα μας δόθηκαν από το Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, University of Oxford, U.K.

Για την παρουσίαση των δειγμάτων χρησιμοποιήσαμε την παρακάτω σειρά:

A) Κωδικοποίηση και βασικά στοιχεία του κάθε δείγματος αναφοράς, π.χ επεξεργασία δειγμάτων, όπως αυτά μας δόθηκαν από το Ερευνητικό Εργαστήριο Αρχαιολογίας και Ιστορίας της Τέχνης του πανεπιστημίου της Οξφόρδης.

B) Παρουσίαση του φάσματος αναφοράς-υποβάθρου για κάθε δείγμα.

Γ) Παρουσίαση του φάσματος του κάθε δείγματος σε όλο το φάσμα συχνοτήτων.

Δ) Λεπτομερής παρουσίαση του φάσματος του κάθε δείγματος σε συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων.

4.1.1 Μέτρηση δείγματος Pnumber=23.747.00

Ξεκινάμε με το 1ο δείγμα που έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

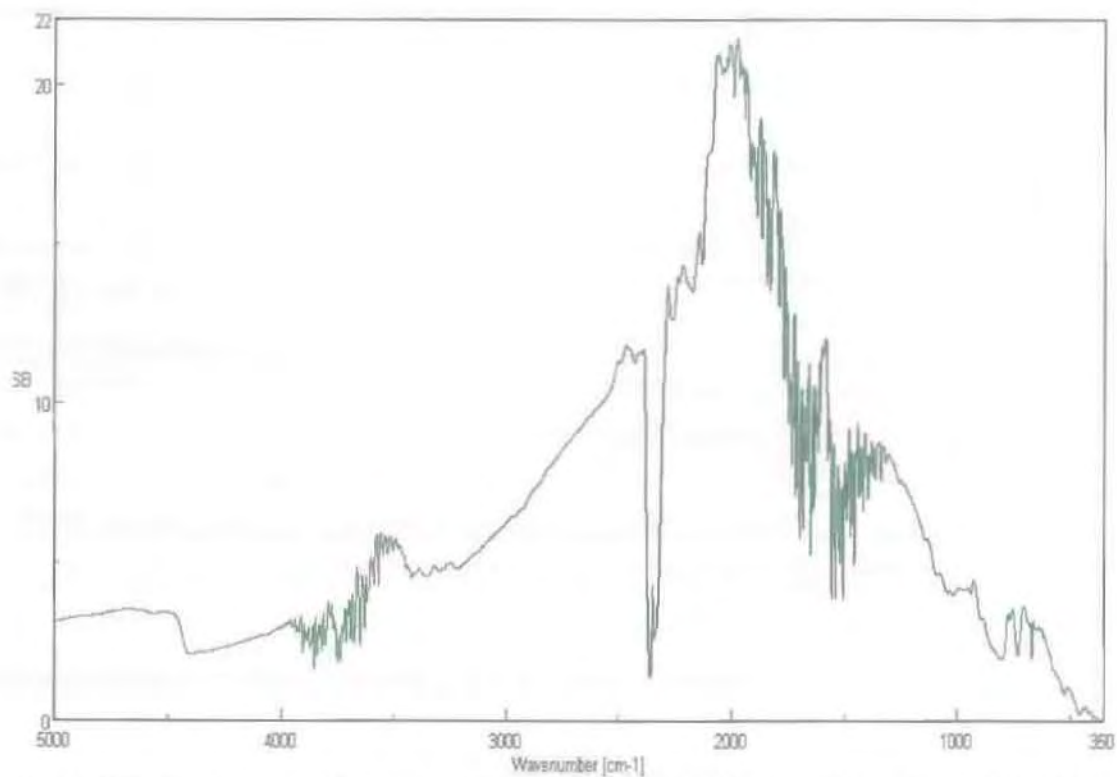
<u>P number</u>	<u>Characteristics</u>
<u>Weight (mg)</u>	2,5
<u>Material</u>	collagen
<u>Species</u>	Horse
<u>Location</u>	Lommersum, Germany
<u>Pretreatment</u>	AF*
<u>Notes on Sample</u>	Conserved with glue, around 35000 years BC
<u>Conservation notes</u>	Yes

* (solvent extraction)

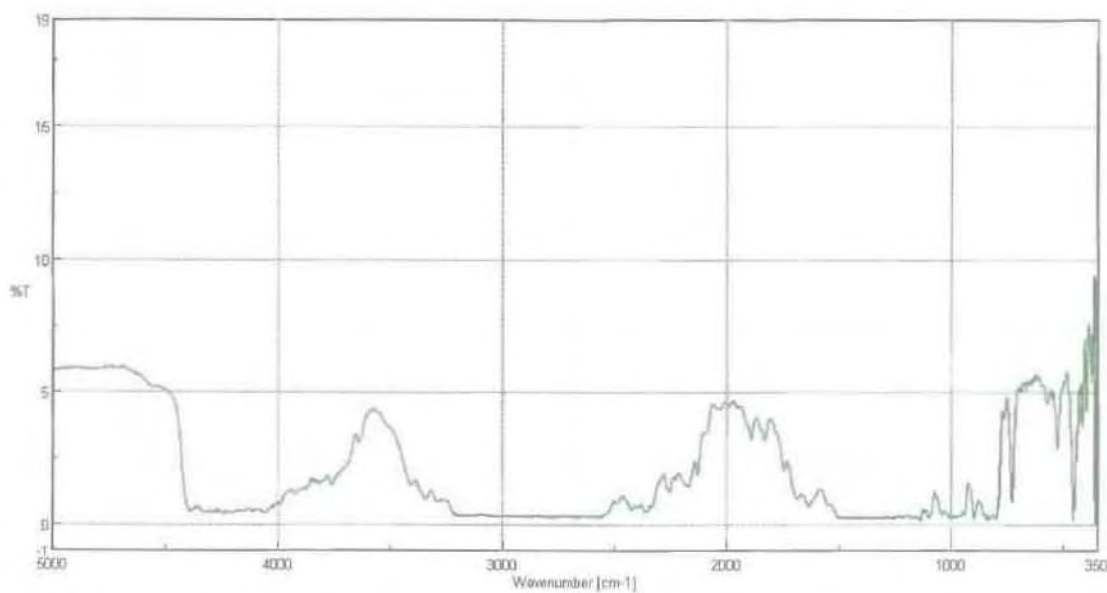
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

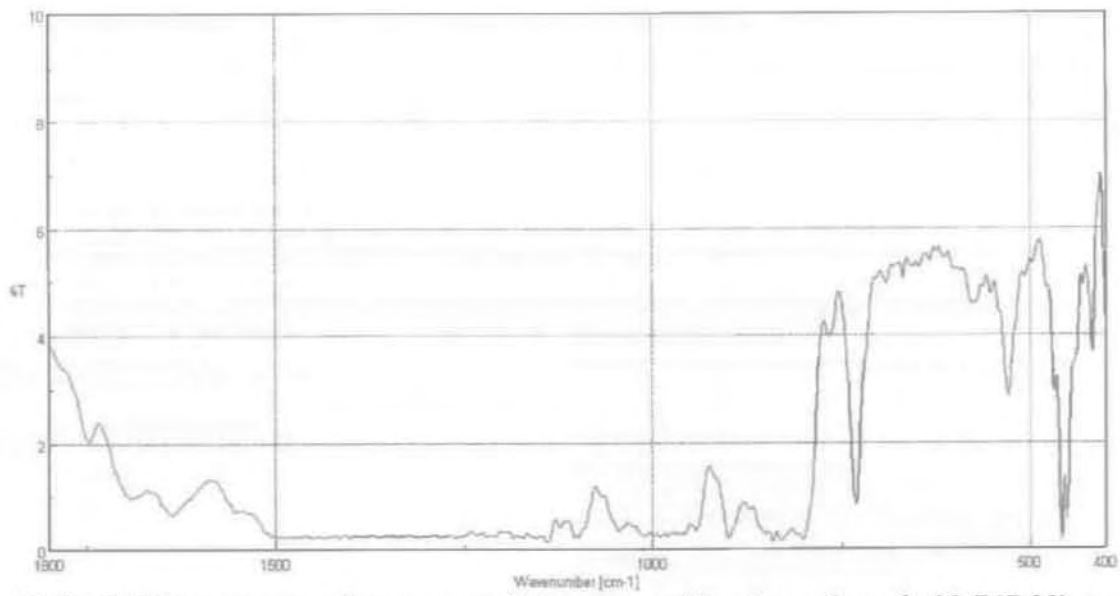
[27]



Σχ4.1 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κολλαγόνου (Sample 23.747,00)



Σχ4.2 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 23.747,00) transmission FTIR spectrum



Σχ4.3 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 23.747,00) σε περιοχή φάσματος $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ Transmission FTIR spectrum (details)

4.1.2 Μέτρηση δεινυατος Pnumber=22.719.00

Το 2^ο δείγμα έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

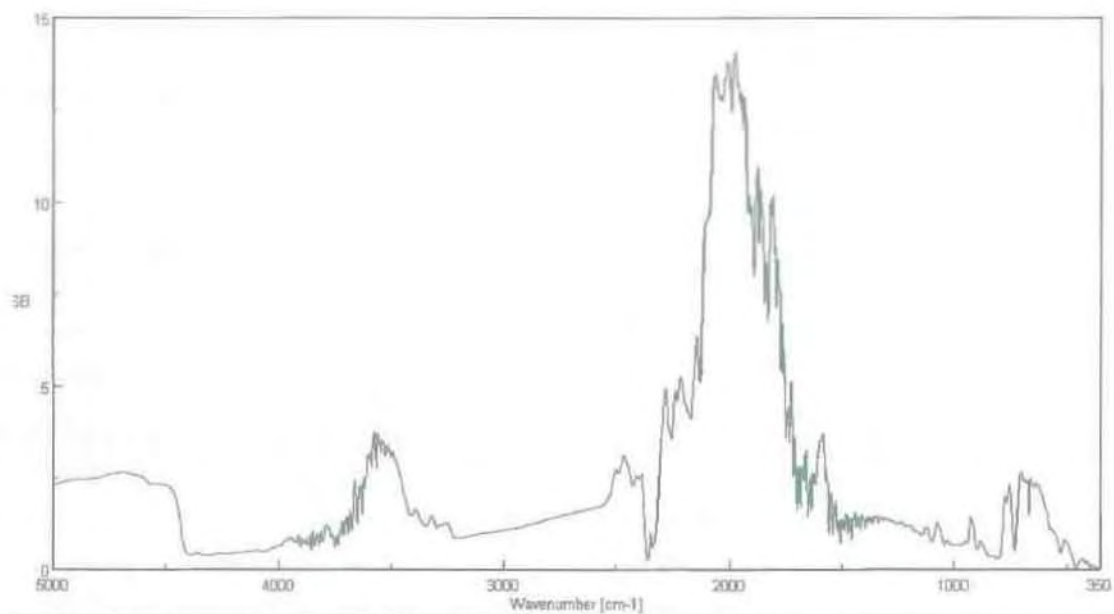
<u><i>P number</i></u>	22.719,00
<u><i>Weight (mg)</i></u>	14
<u><i>Material</i></u>	Collagen
<u><i>Species</i></u>	Homo sapiens neanderthalensis
<u><i>Location</i></u>	LaFer, France
<u><i>Pretreatment</i></u>	AF*
<u><i>Notes on Sample</i></u>	Bone had treated surfaces, which we tried to avoid in
<u><i>Conservation notes</i></u>	Yes(we don't know with what)

* (solvent extraction)

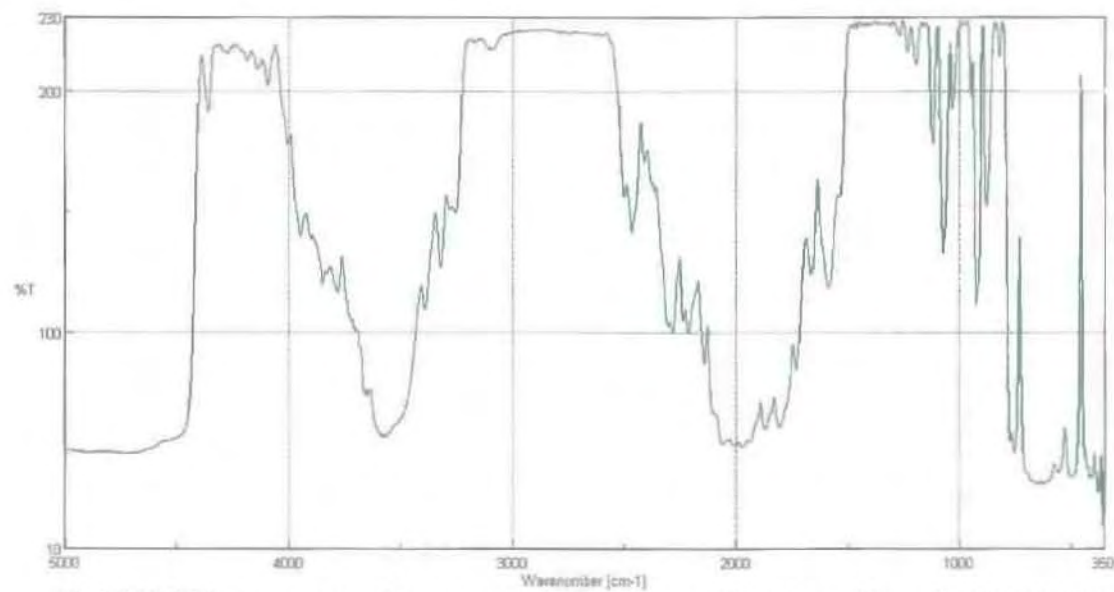
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

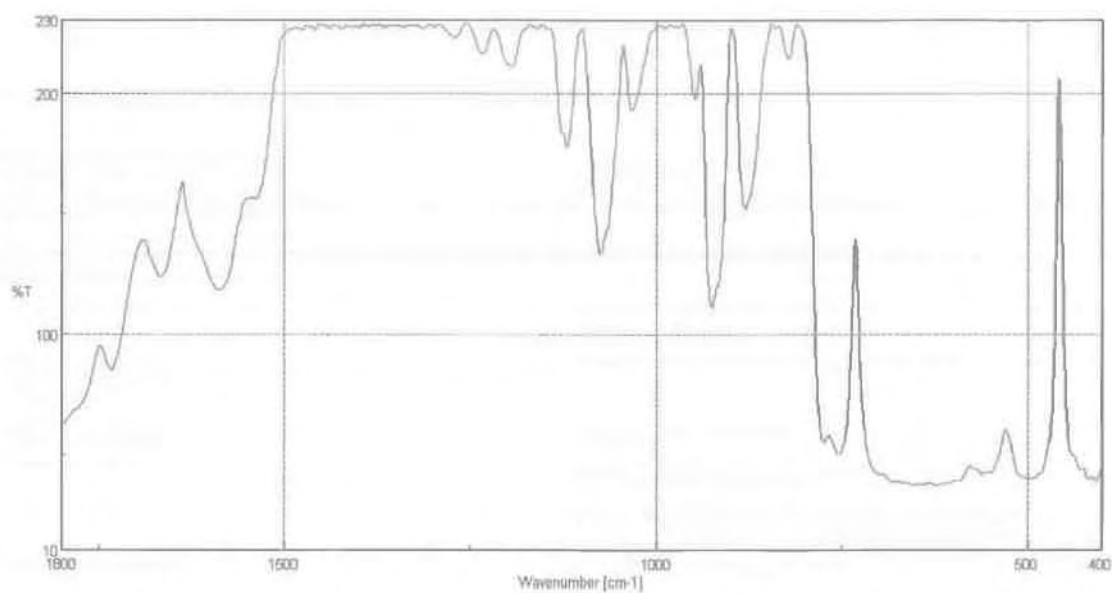
[27]



Σχ4.4 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.719,00)



Σχ4.5 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.719,00)
Transmission FTIR spectrum



Σχ4.6 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.719) περιοχή φάσματος 1800 cm^{-1} - 400 cm^{-1} Transmission FTIR spectrum (details)

4.1.3 Μέτρηση δείγματος Pnumber=22.718.00

Το 3ο δείγμα έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

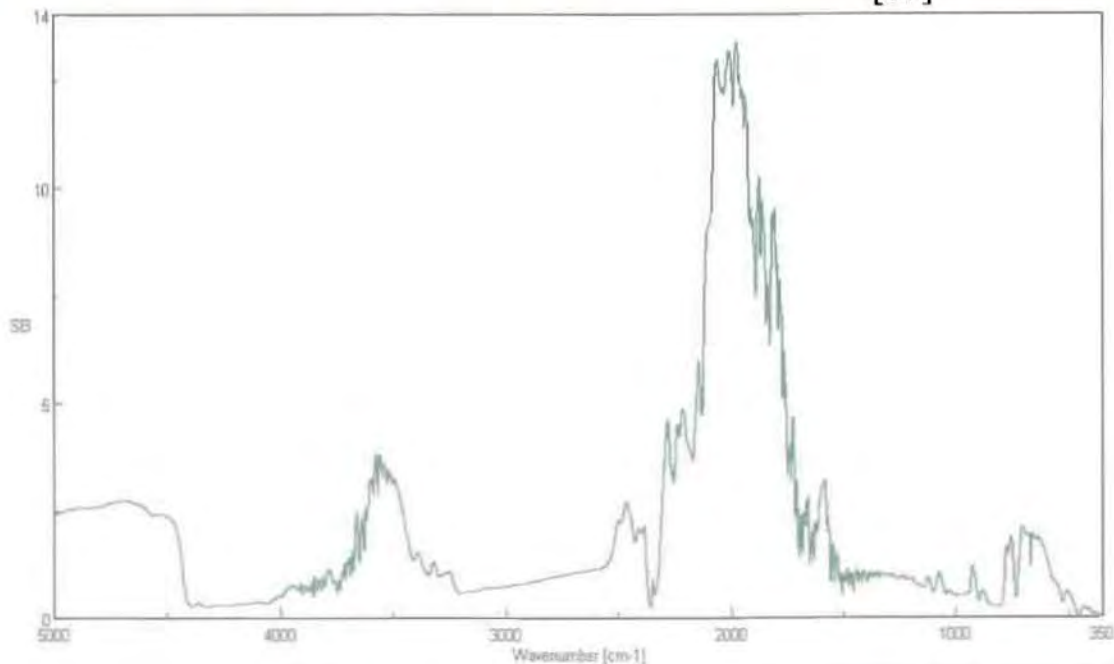
<u>P number</u>	22.718,00
<u>Weight (mg)</u>	6
<u>Material</u>	Collagen
<u>Species</u>	Homo sapiens neanderthalensis
<u>Location</u>	ChS, France
<u>Pretreatment</u>	AF*
<u>Notes on Sample</u>	We note the change in colour
<u>Conservation notes</u>	Yes(we don't know with what)

* (solvent extraction)

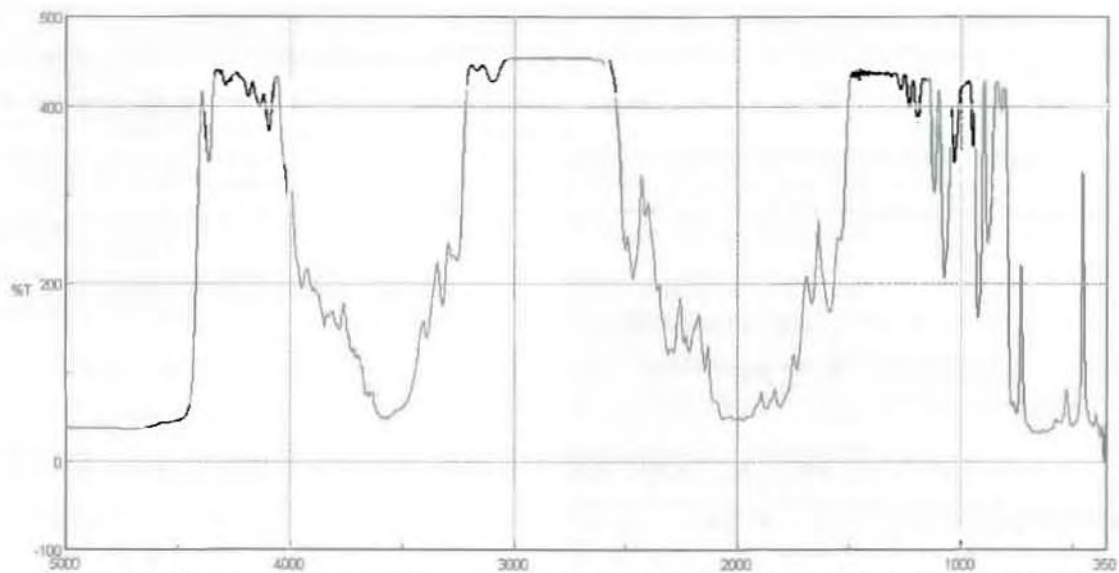
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

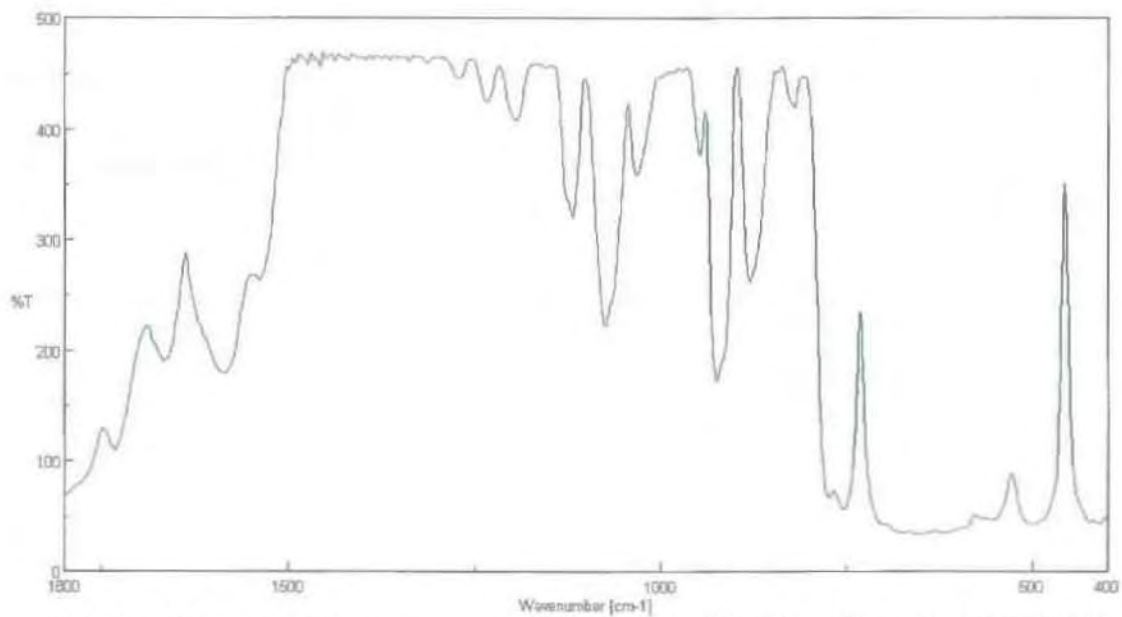
[27]



Σχ4.7 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.718,00)



Σχ4.8 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.718,00)
Transmission FTIR spectrum



Σχ4.9 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.718,00)
σε
περιοχή φάσματος $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ Transmission FTIR spectrum (details)

4.1.4 Μέτρηση δείγματος Pnumber=22.888.00

Το 4ο δείγμα έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

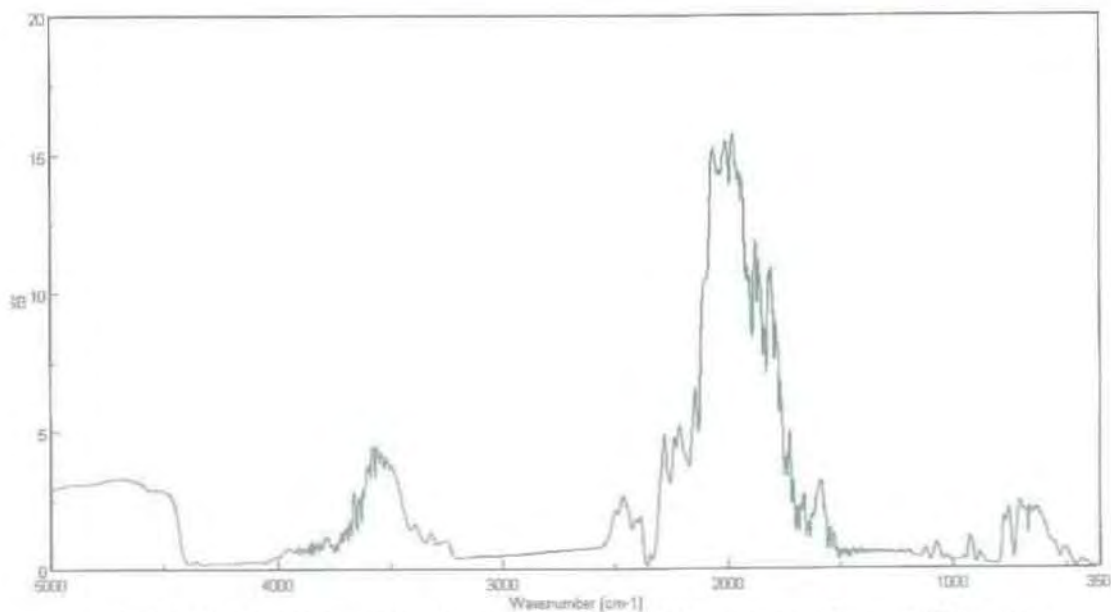
<u>P number</u>	22.888,00
<u>Weight (mg)</u>	4,7
<u>Material</u>	Collagen
<u>Species</u>	Homo sapiens sapiens
<u>Location</u>	Sun Hole Cave, Cheddar, UK
<u>Pretreatment</u>	AF*
<u>Notes on Sample</u>	prob Treated with PVA glue, two similar dates: 95%. 13200-12660 BC
<u>Conservation notes</u>	Yes(PVA)

* (solvent extraction)

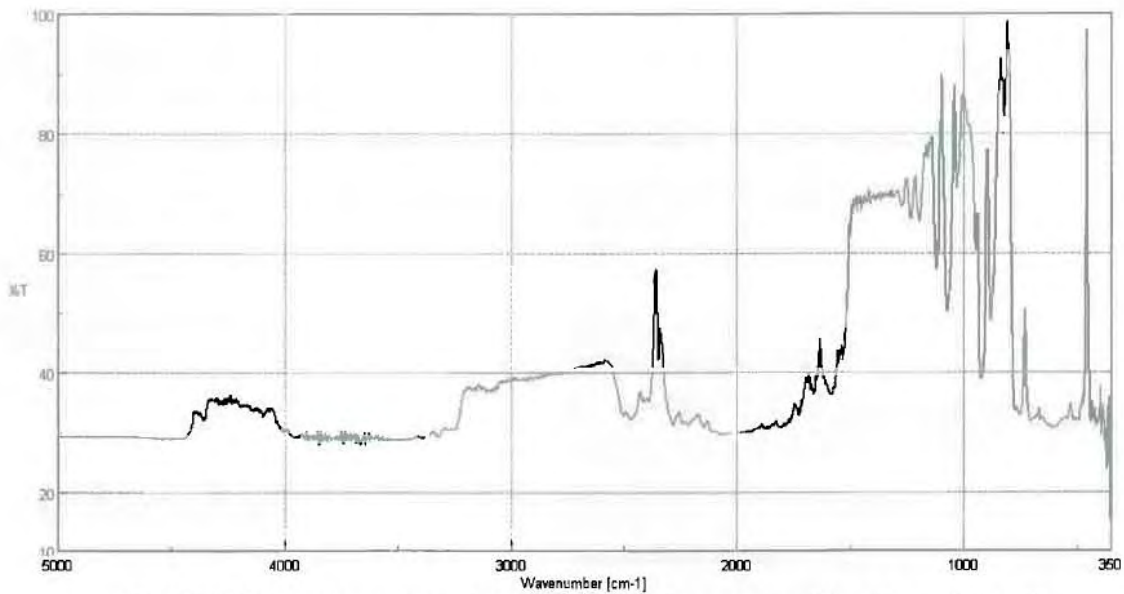
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

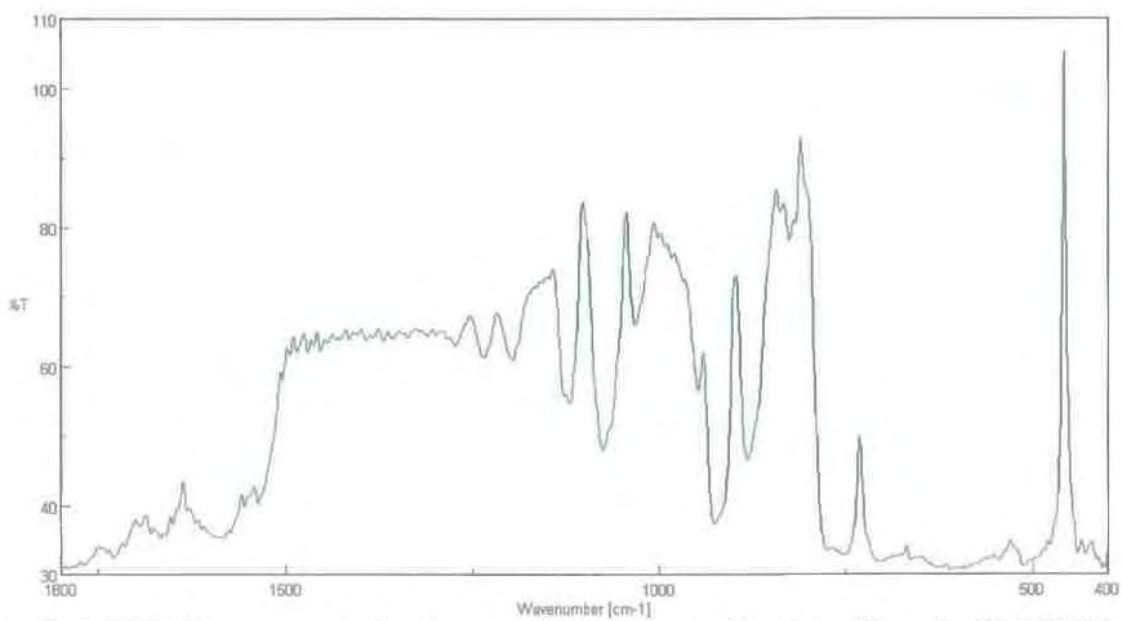
[27]



Σχ4.10 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.888,00)



Σχ4.11 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.888,00)
Transmission FTIR spectrum



Σχ4.12 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 22.888,00)
σε
περιοχή φάσματος $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ Transmission FTIR spectrum (details)

4.1.5 Μέτρηση δείγματος Pnumber=19.588,18

Το 5ο δείγμα έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

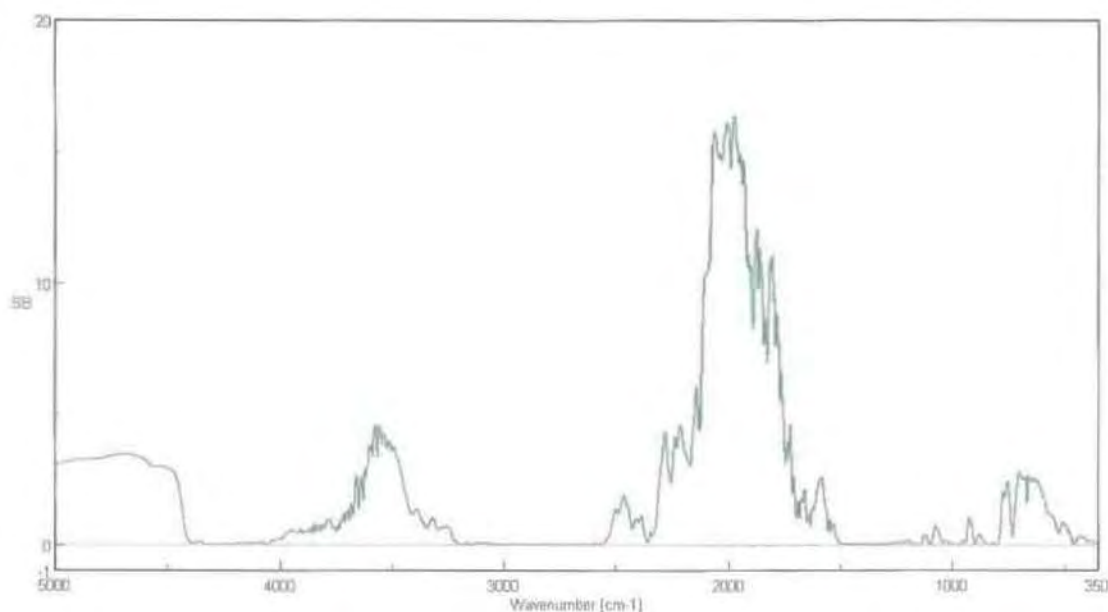
<u>P number</u>	19.588,18
<u>Weight (mg)</u>	35
<u>Material</u>	Collagen
<u>Species</u>	Pig
<u>Location</u>	Mary Rose Wreck Site, UK
<u>Pretreatment</u>	AF
<u>Notes on Sample</u>	Standard, not defatted, 1545 AD
<u>Conservation notes</u>	No

* (solvent extraction)

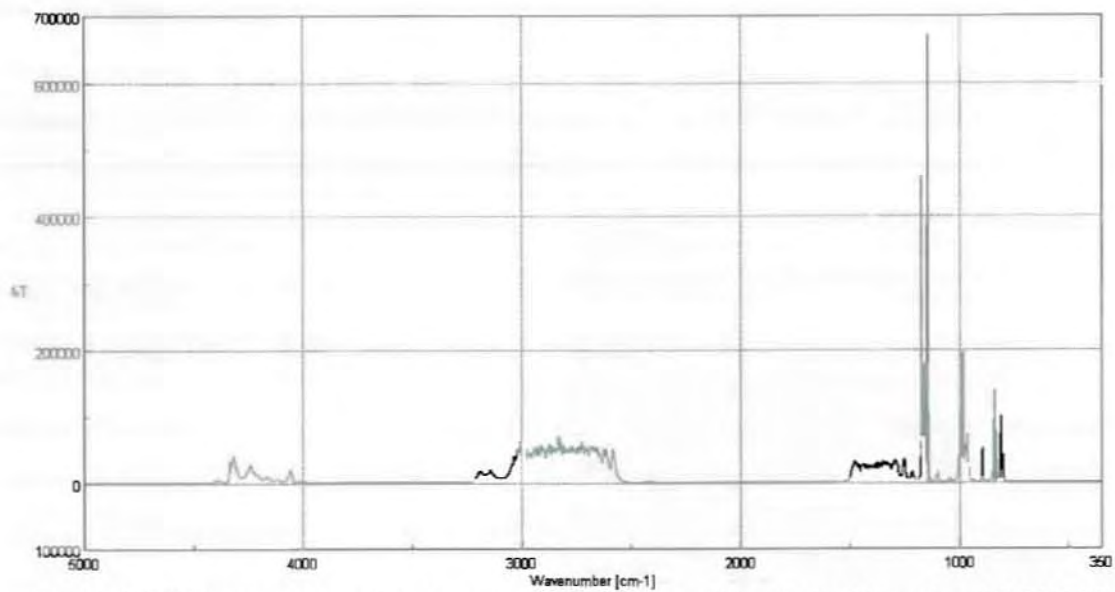
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

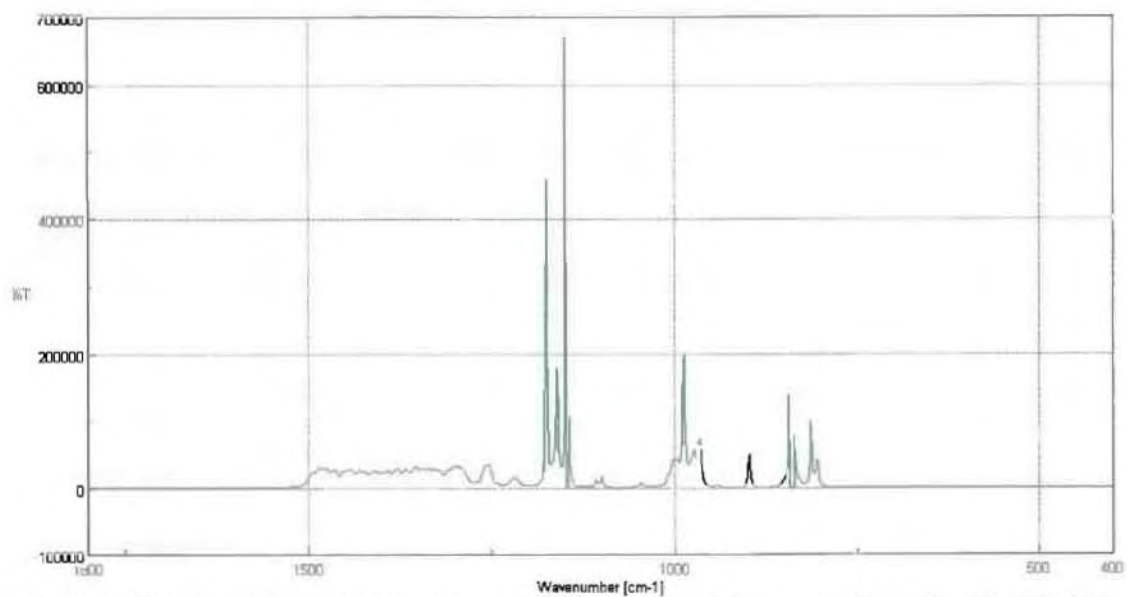
[27]



Σχ4.13 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κολλαγόνου (Sample 19,588.18)



Σχ4.14 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 19.588,18)
Transmission FTIR spectrum



Σχ4.15 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 19,588.18)
σε
περιοχή φάσματος $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ Transmission FTIR spectrum (details)

4.1.6 Μέτρηση δείγματος Pnumber=19.588,13

Το 6ο δείγμα έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

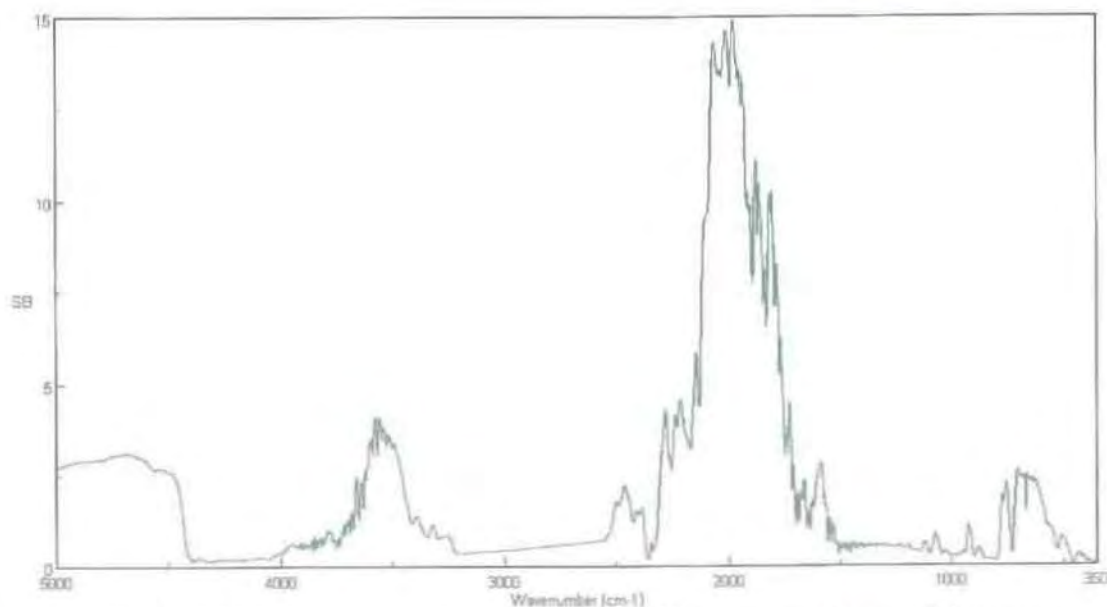
<u><i>P number</i></u>	19.588,13
<u><i>Weight (mg)</i></u>	83
<u><i>Material</i></u>	Collagen
<u><i>Species</i></u>	Pig
<u><i>Location</i></u>	Mary Rose Wreck Site, UK
<u><i>Pretreatment</i></u>	AF*
<u><i>Notes on Sample</i></u>	Standard, Defatted, 1545 AD
<u><i>Conservation notes</i></u>	No

* (solvent extraction)

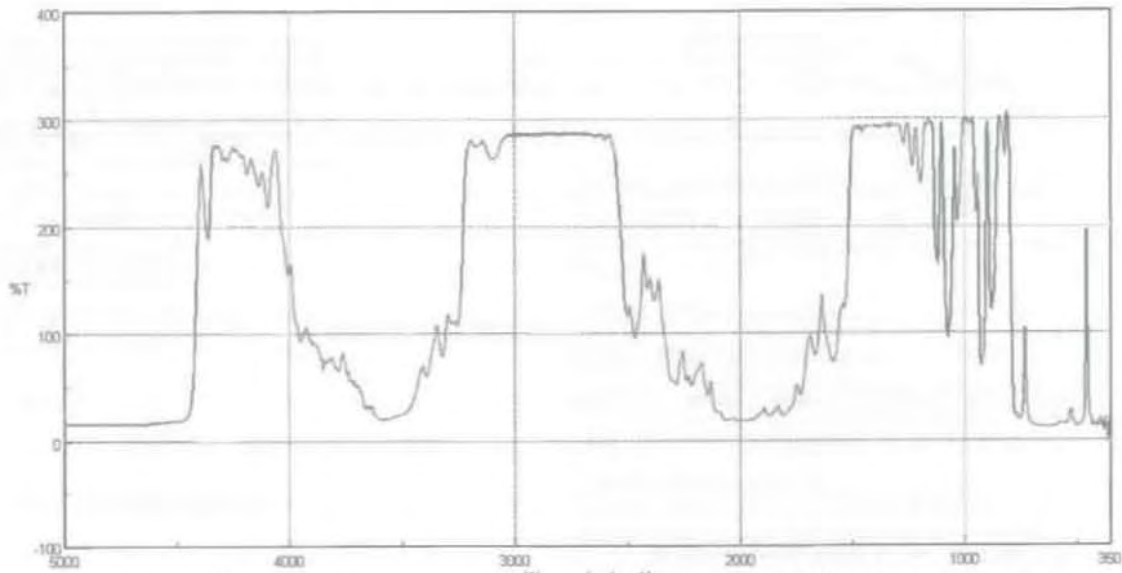
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

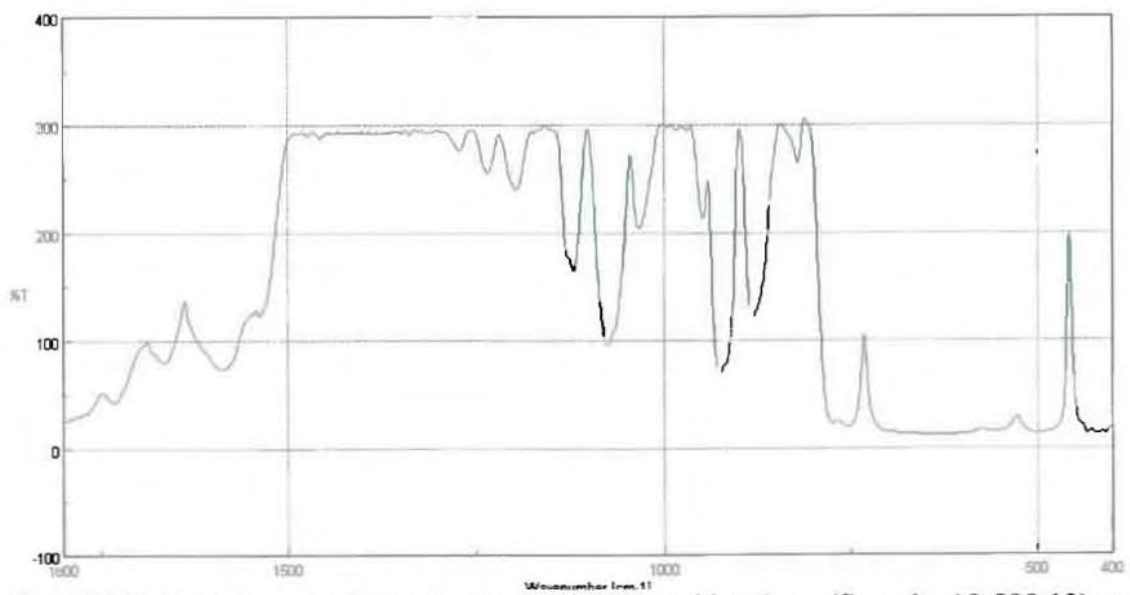
[27]



Σχ4.16 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κολλαγόνου (Sample 19,588.13)



Σχ4.17 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 19.588,13)
Transmission FTIR spectrum



Σχ4.18 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 19,588.13) σε περιοχή φάσματος 1800 cm^{-1} - 400 cm^{-1} Transmission FTIR spectrum (details)

4.1.7 Μέτρηση δείγματος Pnumber=18.802,15

Το 7ο δείγμα έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

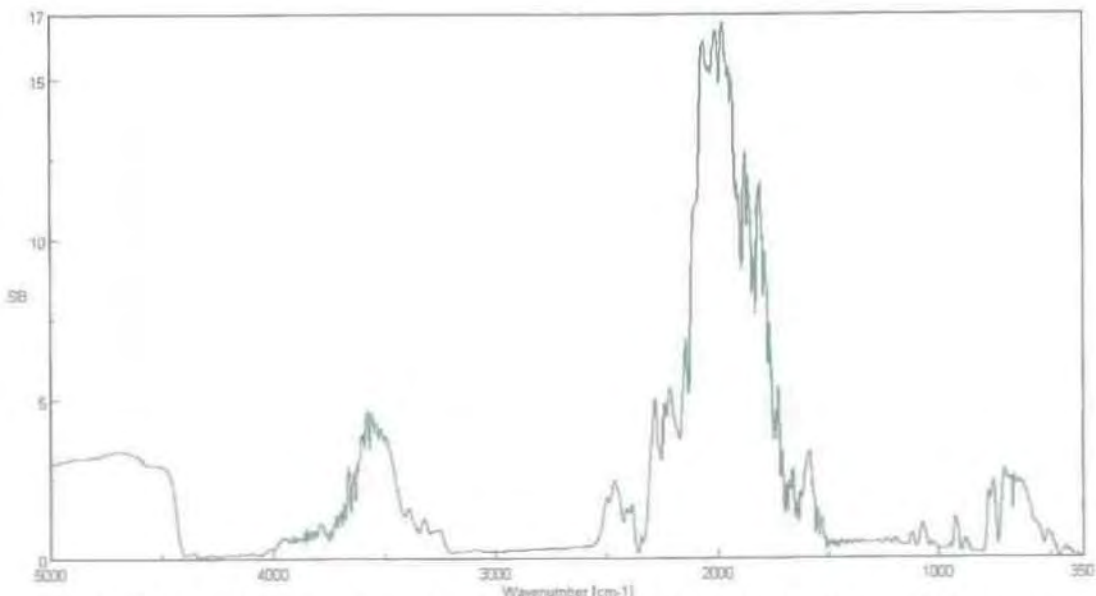
<u><i>P number</i></u>	18.802,15
<u><i>Weight (mg)</i></u>	60
<u><i>Material</i></u>	Collagen
<u><i>Species</i></u>	Bison
<u><i>Location</i></u>	Lemon Mine, Fairbanks, Alaska *
<u><i>Pretreatment</i></u>	AF
<u><i>Notes on Sample</i></u>	Standard, >63000years
<u><i>Conservation notes</i></u>	No

* (solvent extraction)

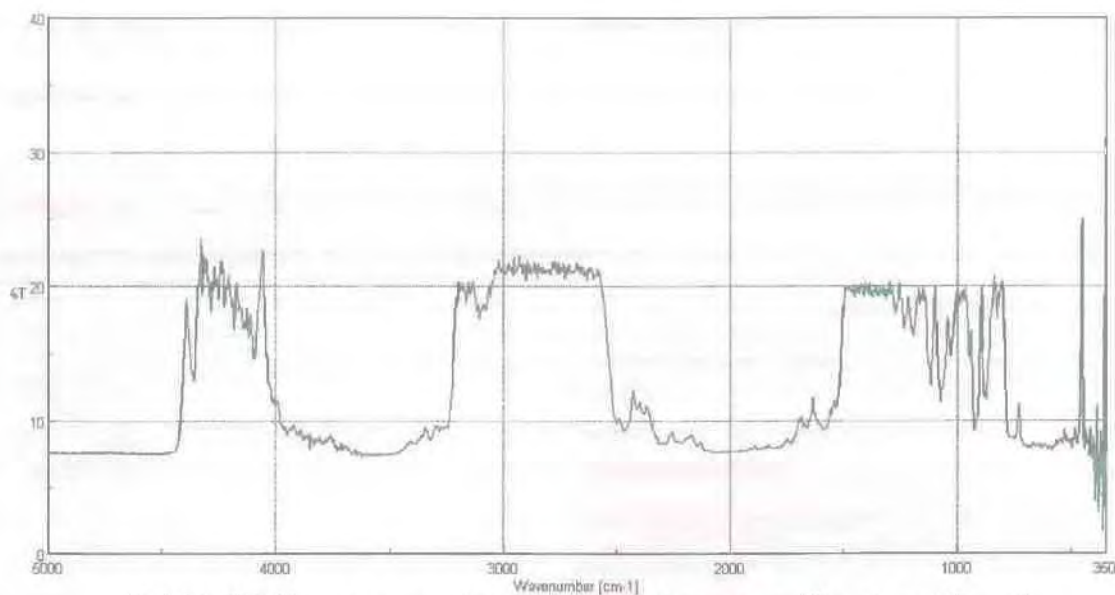
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

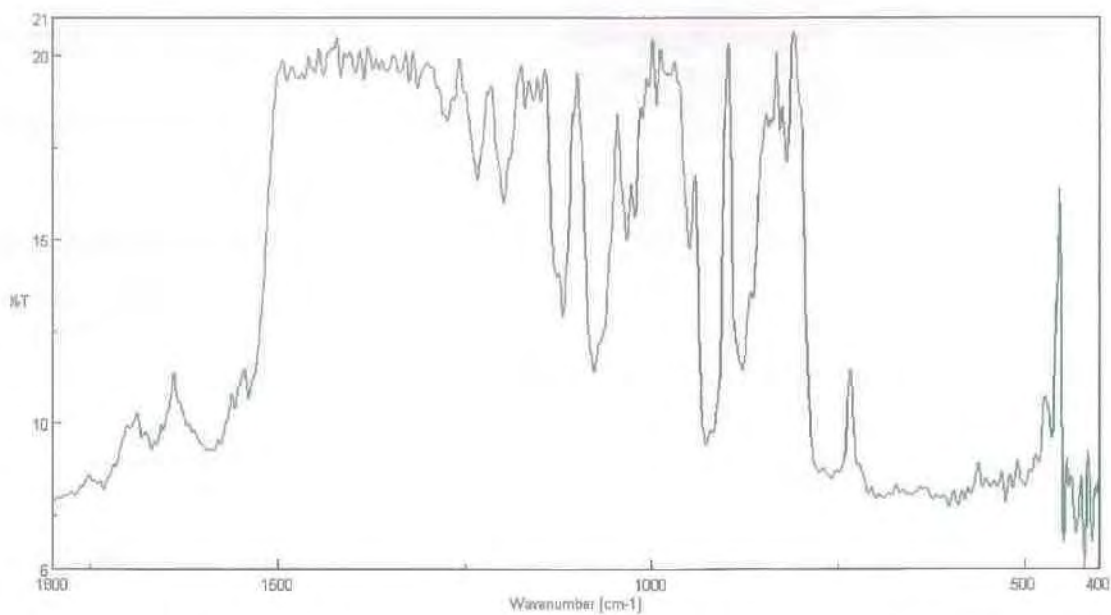
[27]



Σχ4.19 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κολλαγόνου (Sample 18,802.15.00)



Σχ4.20 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 18.802,15)
Transmission FTIR spectrum



Σχ4.21 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 18,802.15)
σε
περιοχή φάσματος $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ Transmission FTIR spectrum (details)

4.1.8. Μέτρηση δείνυατος Pnumber=21.554.00

Το 8ο δείγμα έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

<u><i>P number</i></u>	21,554.00
<u><i>Weight (mg)</i></u>	16,4
<u><i>Material</i></u>	Keratin
<u><i>Species</i></u>	Ram horn
<u><i>Location</i></u>	Thames River, London, Vauxall, UK
<u><i>Pretreatment</i></u>	NN*
<u><i>Notes on Sample</i></u>	Solvent wash with chloroform, 18th-19th century

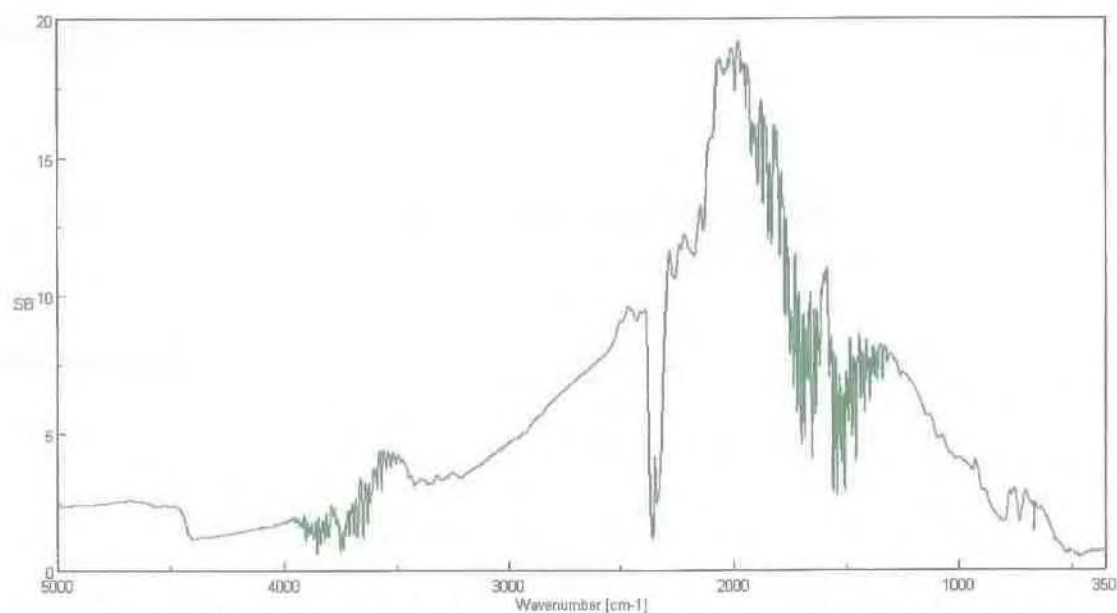
We don't know

* (solvent extraction)

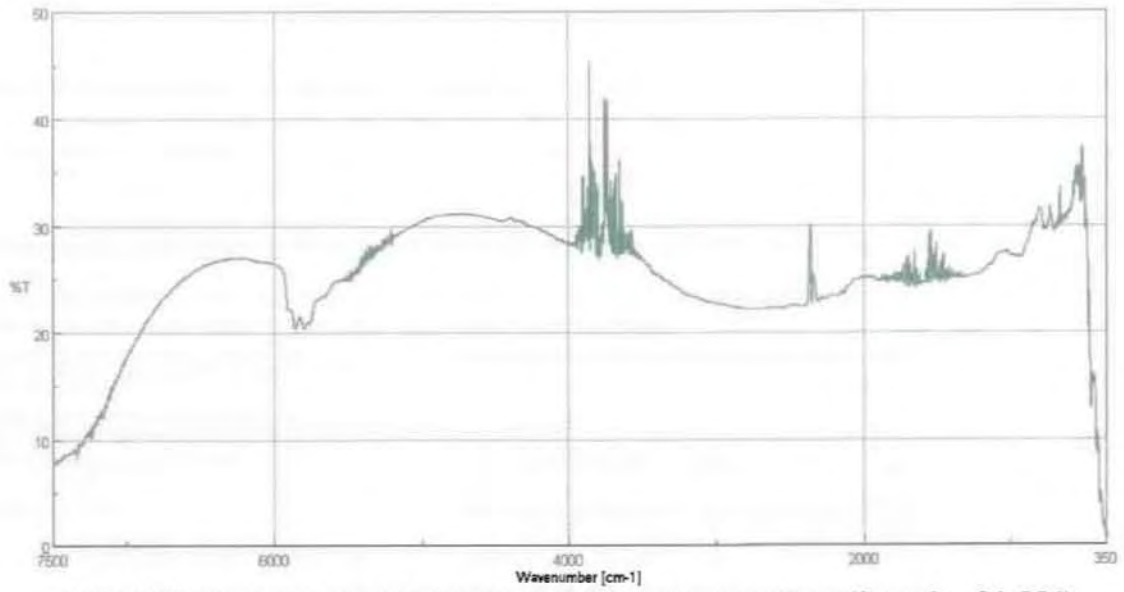
AF: acid/alkali/acid, gelatinisation, ultra-filtration

NN*: solvent extraction, acid/alkali/acid

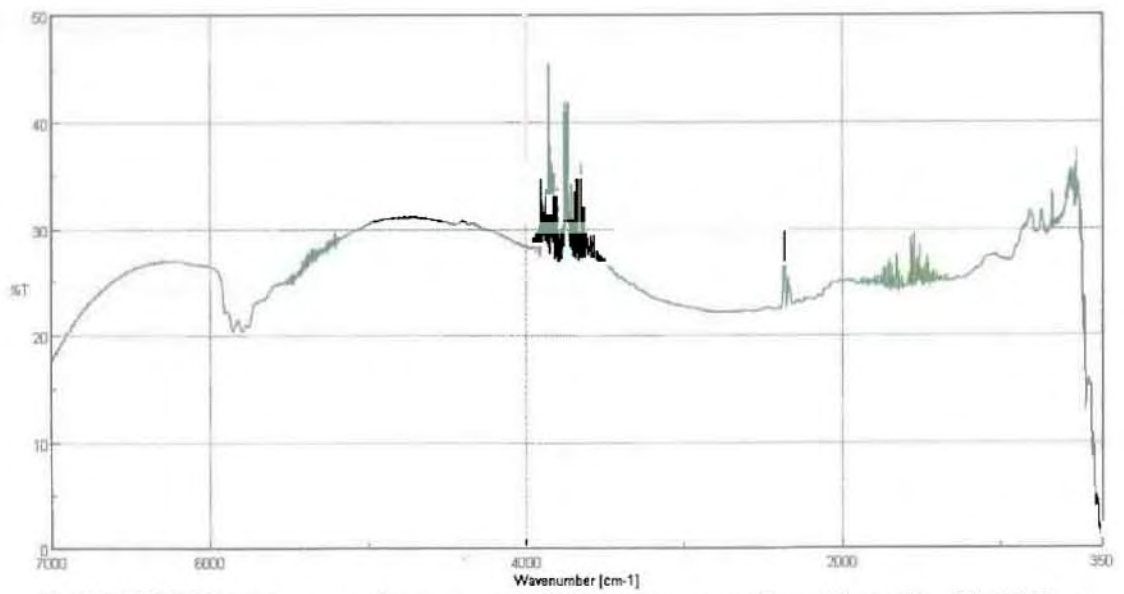
[27]



Σχ4.22 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος κερατίνης (Sample 21,554.00)



Σχ4.23 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κερατίνης (Sample 21,554)
Transmission FTIR spectrum

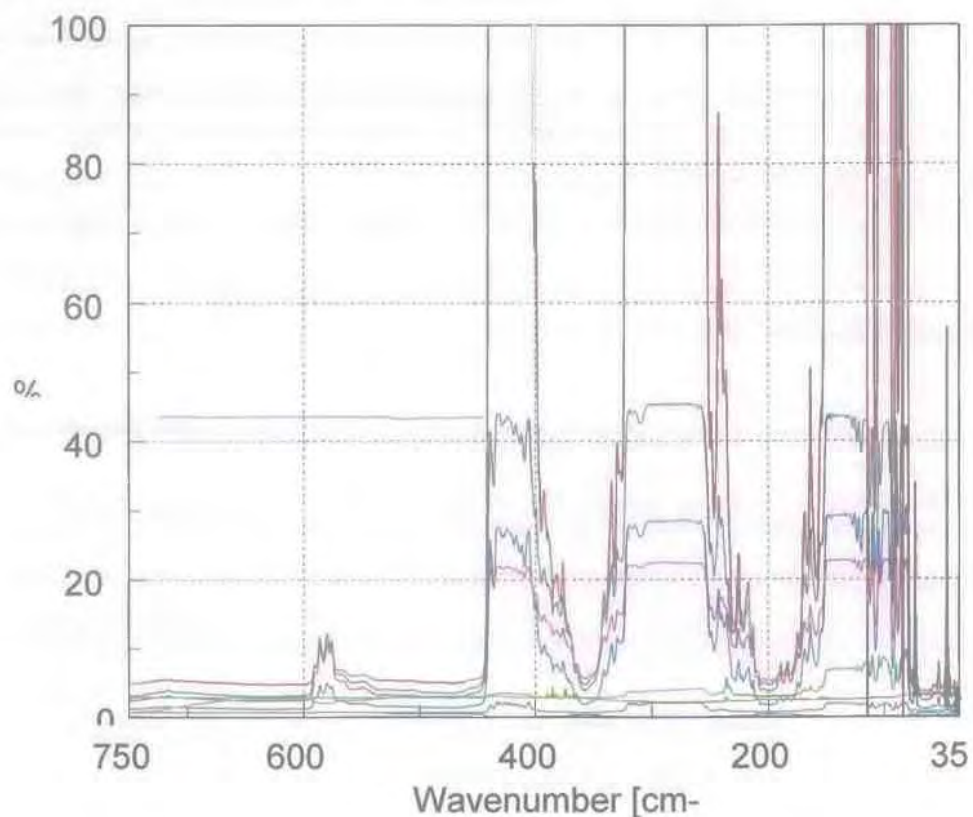


Σχ4.24 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κερατίνης (Sample 21,554) σε
περιοχή φάσματος $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ Transmission FTIR spectrum (details)

4.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

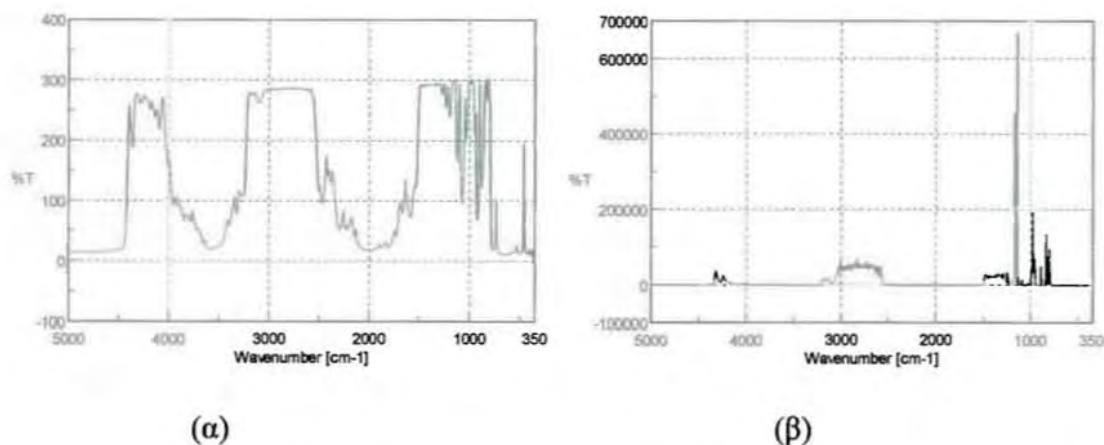
Για την επεξεργασία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα SPECTRA ANALYSIS της τεχνικής F.T.I.R.

Έχουμε στη διάθεση μας 8 δείγματα, εκ των οποίων τα 7 είναι κολλαγόνου, και 1 δείγμα κερατίνης.



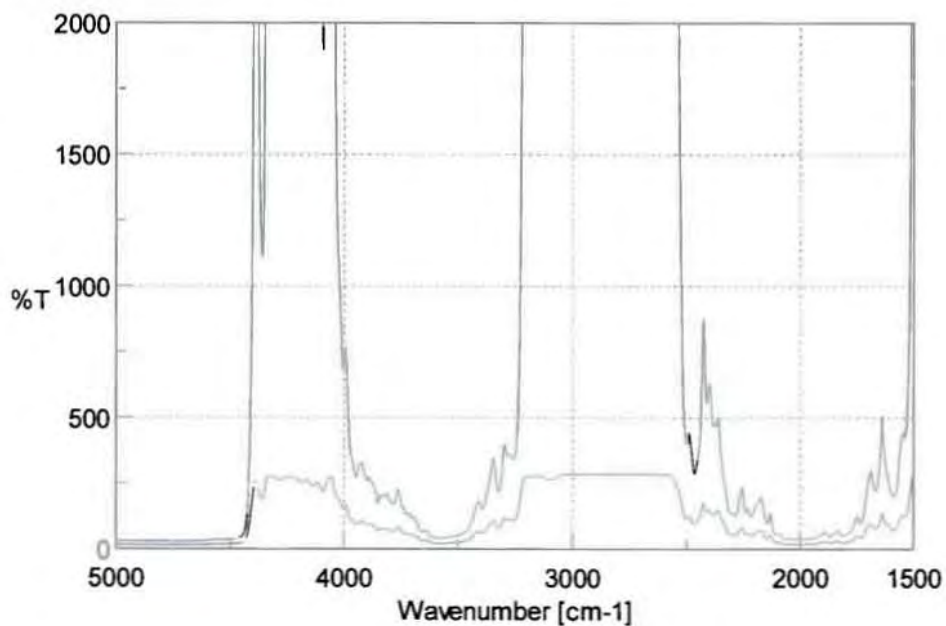
Σχ. 4.25 Στο σχήμα αυτό παρουσιάζουμε όλα τα φάσματα των δειγμάτων. Εμφανής είναι η διαφορά του μοναδικού φάσματος κερατίνης – πράσινο ανοιχτό χρώμα.

Τα δείγματα 19.588,13 και 19.588,18 μελετήθηκαν μαζί, γιατί είναι κομμάτια του ίδιου υλικού (collagen-Pig-Mary Rose Wreck Site, UK), με διαφορετικό βάρος και έχουν υποστεί την ίδια διεργασία. Ειδικότερα,



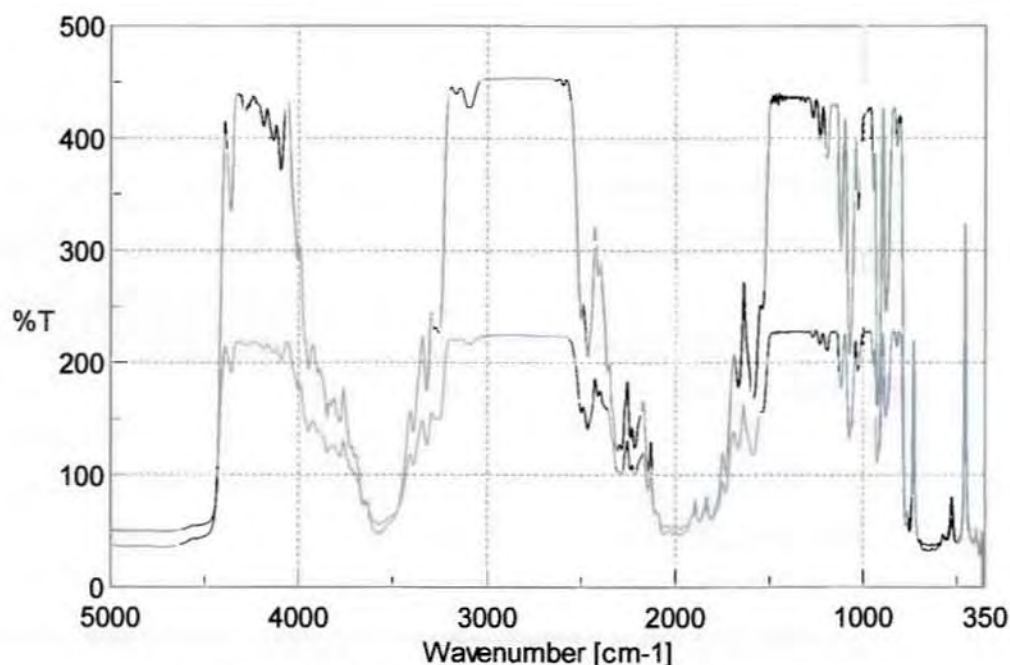
Σχ. 4.26 Μελέτη των δειγμάτων 19.588,13 το σχήμα (α) και 19.588,18 το σχήμα (β)

Παρουσιάζεται μία σημαντική διαφοροποίηση των δύο φασμάτων στην περιοχή 1100cm^{-1} ενώ στις υπόλοιπες περιοχές υπάρχει πολύ καλή ταύτιση. Το πιο βαρύ σώμα εμφανίζει μεγαλύτερη απορρόφηση στο διάγραμμα. (σχήμα 4.27)



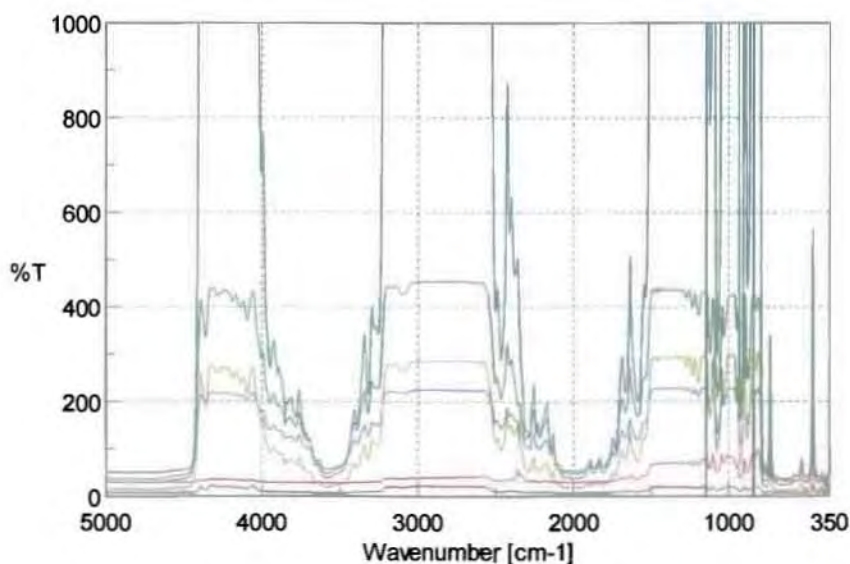
Σχήμα 4.27 Παρουσίαση φασμάτων του ίδιου υλικού

Επίσης τα 22.718 και 22.719 είναι από το ίδιο υλικό, έχουν το ίδιο βάρος, δεν έχουν υποστεί όμως την ίδια ακριβώς επεξεργασία



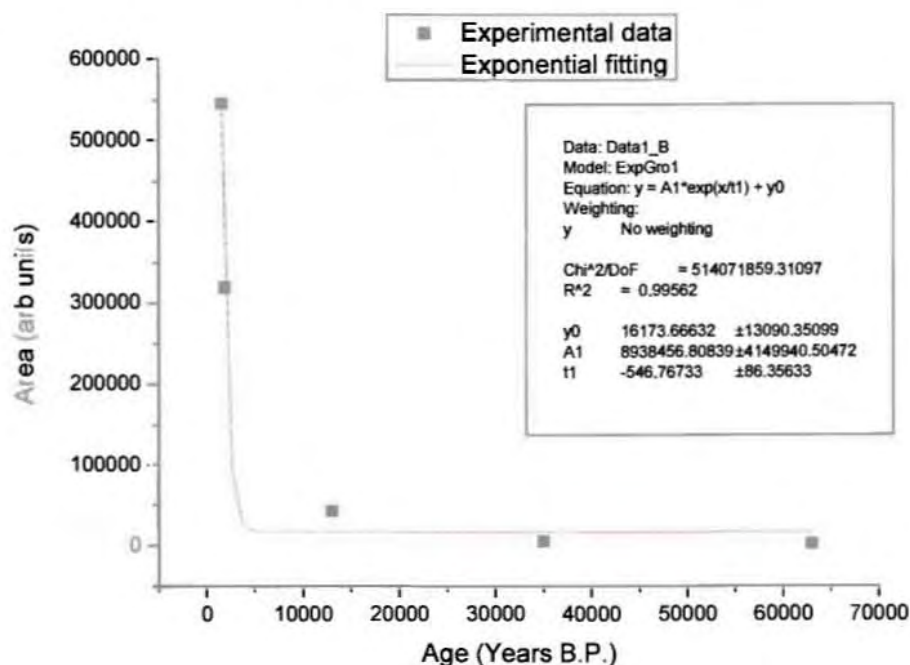
Σχ.4.28 Μελέτη των δειγμάτων 22.718 και 22.719

Παρατηρούμε την πολύ καλή ομοιομορφία στα δύο φάσματα του ίδιου υλικού με μικρές διαφοροποιήσεις στην ένταση απορρόφησης λόγω της διαφορετικής επεξεργασίας του υλικού. Στη συνέχεια θα κάνουμε ένα διάγραμμα που θα περιέχει όλα τα φάσματα από τα δείγματα κολλαγόνου. Οι ηλικίες αλλά και ο τρόπος καθαρισμού – συντήρησης των υλικών διαφέρει και εμφανίζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στο διάγραμμα Σχήμα 4.29.



Σχ. 4.29 Εμφάνιση όλων των επτά δειγμάτων κολλαγόνου.

Στην συνέχεια δημιουργούμε διάγραμμα συσχέτισης φασμάτων και ηλικίας των δειγμάτων με βάση μεθόδους χρονολόγησης.



Σχήμα 4.30 Συσχέτιση φασμάτων IR με την ηλικία των δειγμάτων.

Το διάγραμμα συσχετίζει το εμβαδόν που υπολογίζει το πρόγραμμα και περικλείεται μεταξύ της γραμμής του φάσματος και του υποβάθρου και της χρονολογίας του δείγματος. Αναλυτικά στο Παράρτημα αναφέρονται τα αποτελέσματα των δεδομένων για υπολογισμούς των εμβαδών των επιφανειών. (μέθοδος peak Area)

Παρατηρούμε ότι η εκθετική προσέγγιση πρώτης τάξης (exponential fit) αποτελεί μία πολύ καλή πρώτη προσέγγιση στην συσχέτιση των δύο δεδομένων. Το αποτέλεσμα ενδέχεται να χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση και θα οδηγήσει σε πιο σημαντικά αποτελέσματα αν μελετηθεί σημαντικός αριθμός δειγμάτων.

Στην κατεύθυνση αυτή έχει ήδη υποβληθεί ερευνητικό πρόγραμμα μεταξύ του εισηγητή της πτυχιακής εργασίας και του Πανεπιστημίου Οξφόρδης – Εργαστήριο Αρχαιομετρίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το αρχαιολογικό κολλαγόνο, η οργανική συνεκτική ύλη των ανθρώπινων και ζωικών καταλοίπων, θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα κατάλοιπα του παρελθόντος με ευρεία χρήση στη σύγχρονη αρχαιομετρική έρευνα

Δύο είναι τα κύρια προβλήματα που συνδέονται με την εγκυρότητα και την αξιοπιστία του αρχαιολογικού κολλαγόνου ως αρχαιομετρικό δείγμα:

- (i) η υποβάθμιση του υλικού αυτού κατά την περίοδο ταφής, η οποία συνήθως αναφέρεται ως διαγένεση,
- (ii) η προσρόφηση εξωγενών στοιχείων, κυρίως υλικών μουσειακής προέλευσης, που καλύπτουν το αυθεντικό σήμα και ουσιαστικά μολύνουν το αρχαιολογικό κολλαγόνο.

Με χρήση της Τεχνικής Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας, μελετήσαμε δείγματα βιολογικού υλικού και ειδικότερα δείγματα αρχαιολογικού κολλαγόνου και κερατινης.

Χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μαθηματικό μετασχηματισμό Fourier (FTIR) η οποία έχει τη δυνατότητα διαφοροποίησης των μοριακών/ οργανικών ενώσεων ενδημικών ή όχι του κολλαγόνου και η οποία επιτρέπει των χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των παρευρισκομένων χημικών φάσεων.

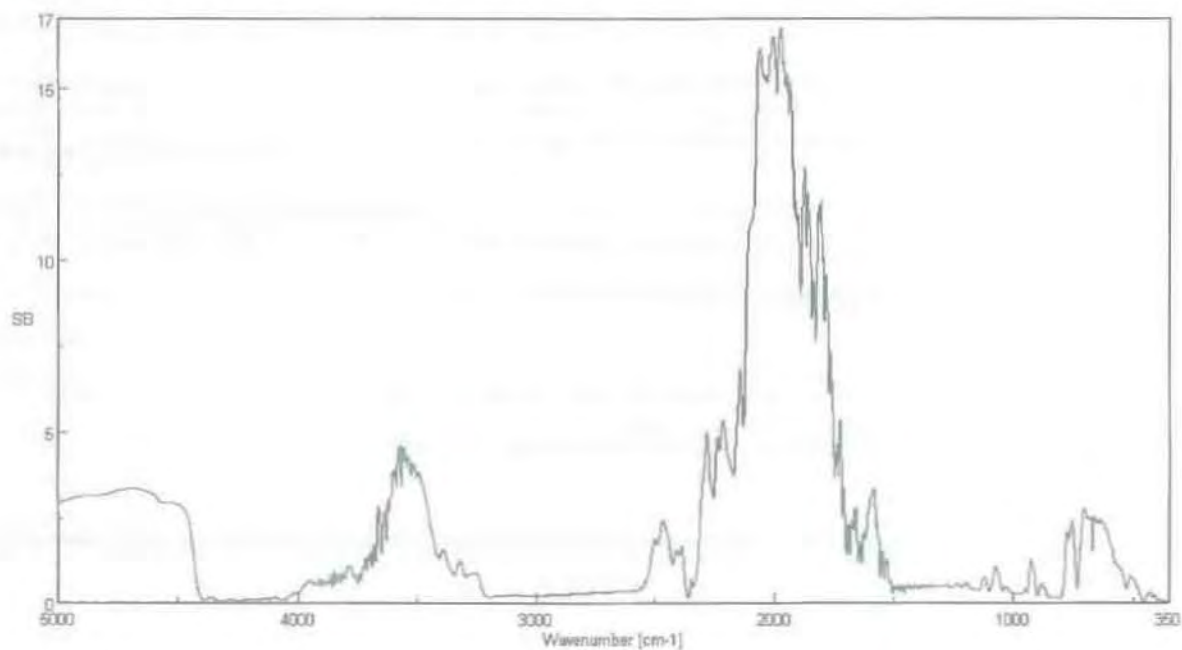
Τα δείγματα μας δόθηκαν από το Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, University of Oxford, U.K.

Τα δείγματα αυτά τα παρουσιάσαμε με τον εξής τρόπο:

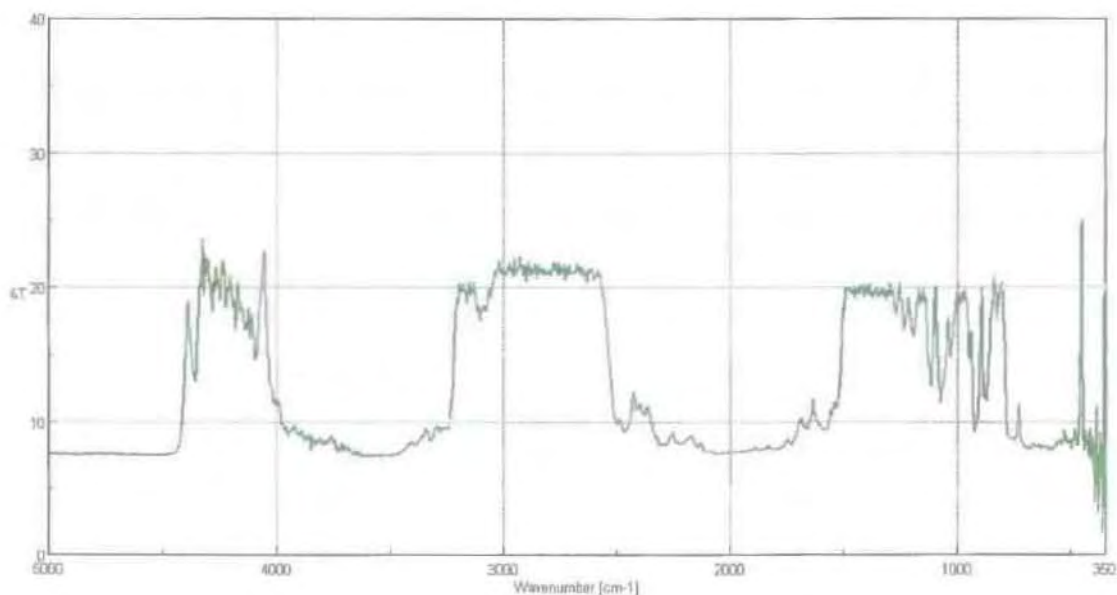
- α) Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείγματος
- β) Μέτρηση του φάσματος του δείγματος
- γ) Μέτρηση του φάσματος του δείγματος σε συγκεκριμένη περιοχή φάσματος (details)

Ενδεικτικά, παρουσιάζουμε εδώ, ένα από τα 8 δείγματα που μετρήθηκαν:

Μέτρηση δείματος Pnumber=18.802.15

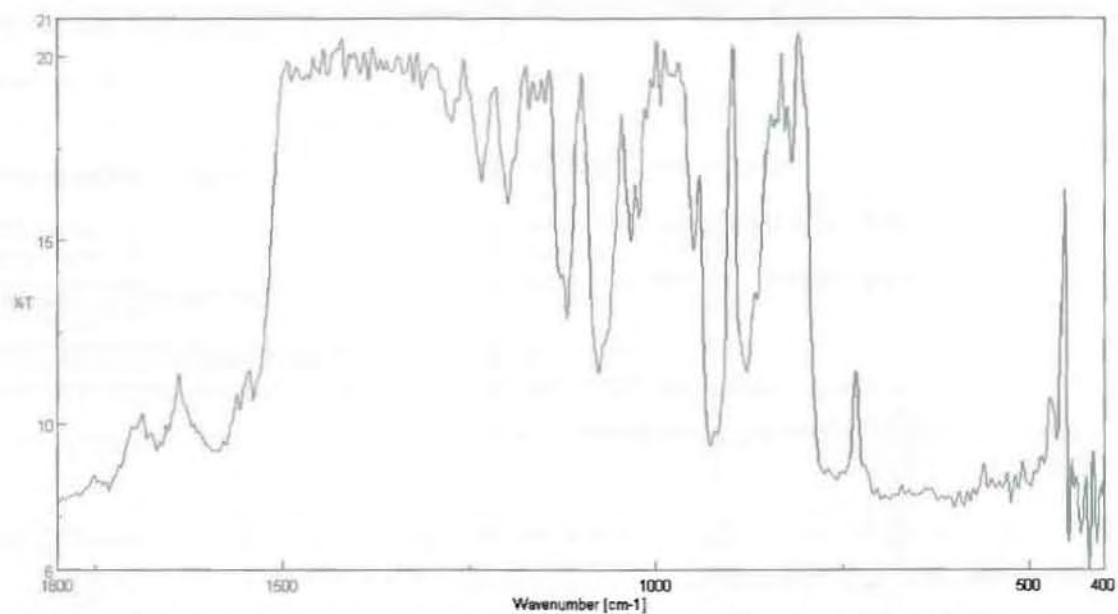


Σχήμα 5.1 Η Μέτρηση του φάσματος του θορύβου αναφοράς του δείματος κολλαγόνου (Sample 18,802.15.00)



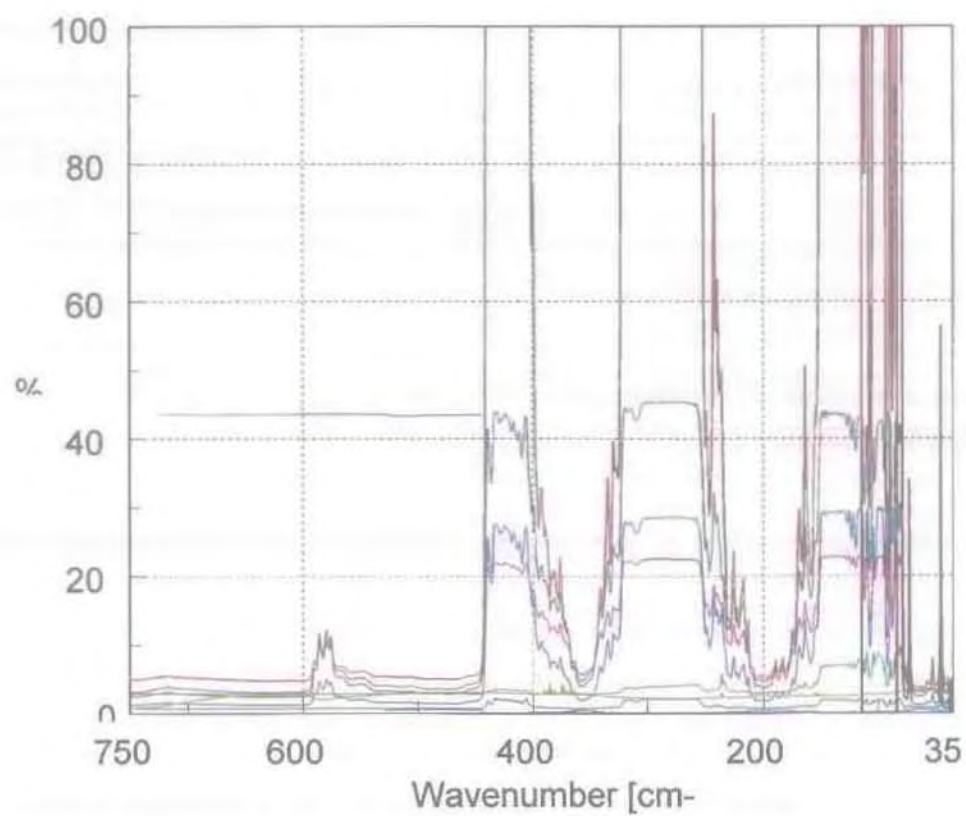
Σχήμα 5.2 Η Μέτρηση του φάσματος του δείματος κολλαγόνου (Sample 18.802,15)

Transmission FTIR spectrum



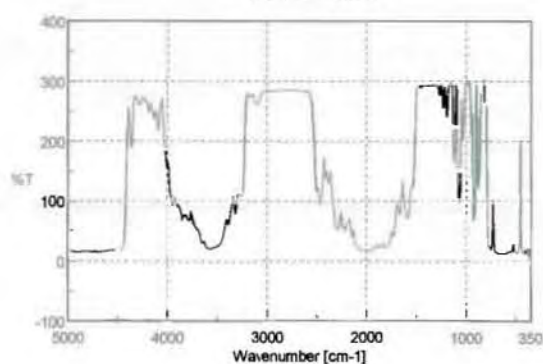
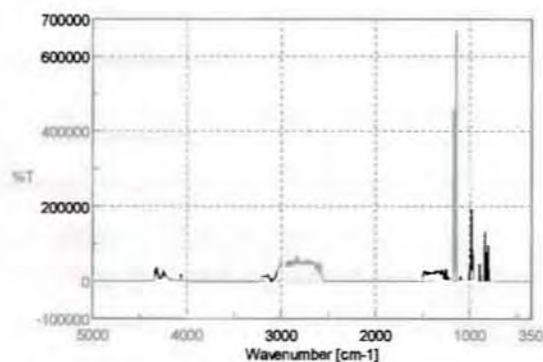
Σχήμα 5.3 Η Μέτρηση του φάσματος του δείγματος κολλαγόνου (Sample 18,802.15) σε περιοχή φάσματος $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ Transmission FTIR spectrum (details)

Στη συνέχεια, παρουσιάσαμε όλα τα φάσματα των δειγμάτων σε ένα διάγραμμα. Εμφανής ήταν η διαφορά του μοναδικού φάσματος κερατινης – (πράσινο ανοιχτό χρώμα.)



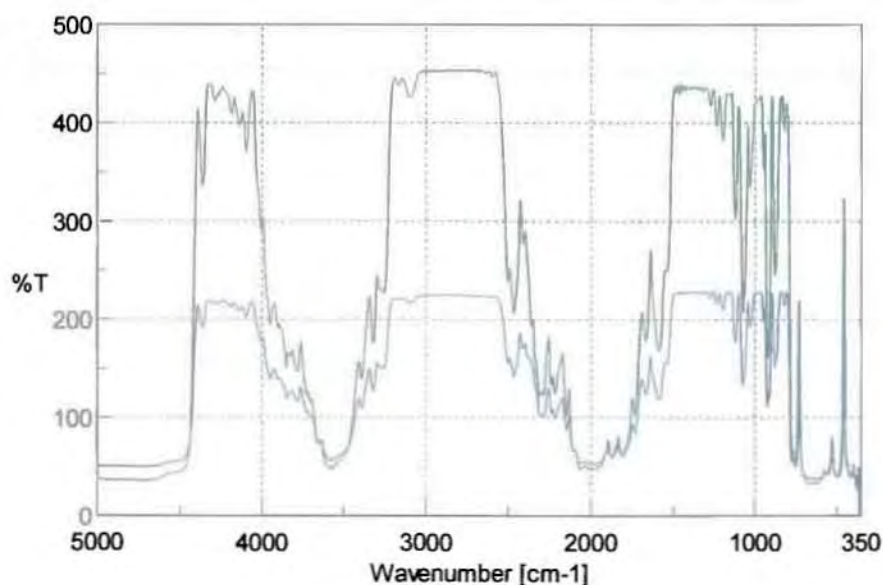
Σχήμα 5.4 Παρουσίαση όλων των φασμάτων των δειγμάτων

Στη συνέχεια, μελετήσαμε μαζί τα δείγματα 19.588,13 και 19.588,18 μελετήθηκαν μαζί, γιατί είναι κομμάτια του ίδιου υλικού (collagen-Pig-Mary Rose Wreck Site, UK), με διαφορετικό βάρος και έχουν υποστεί την ίδια διεργασία.



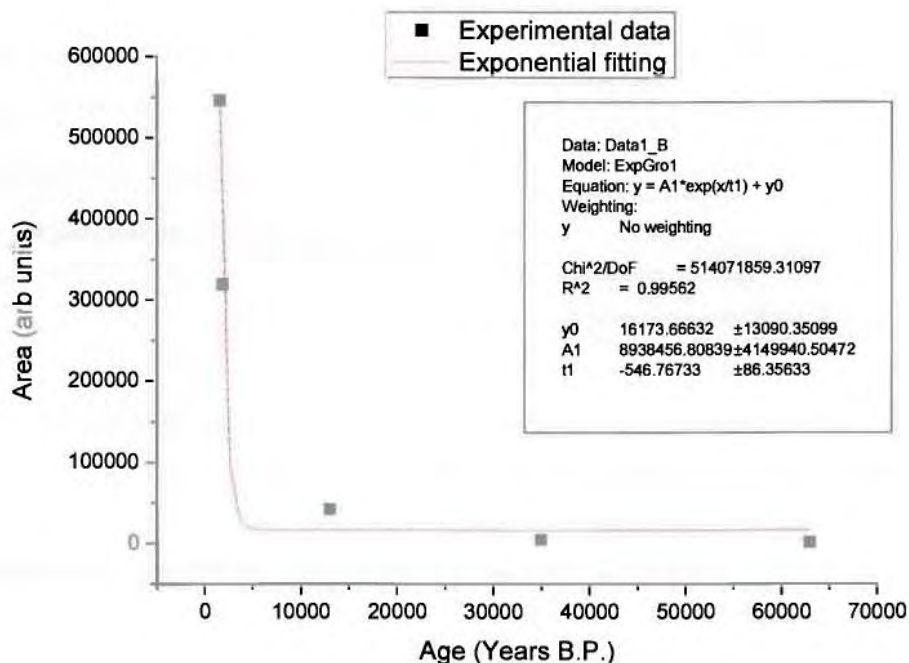
Σχήμα 5.5 Μελέτη των δειγμάτων 19.588,13 το σχήμα (α) και 19.588,18 το σχήμα (β)

Ομοίως μελετήσαμε μαζί τα δείγματα 22.718 και 22.719, όπου είναι από το ίδιο υλικό, έχουν το ίδιο βάρος, δεν έχουν υποστεί όμως την ίδια ακριβώς επεξεργασία.



Σχήμα 5.6 Μελέτη των δειγμάτων 22.718 και 22.719

Ολοκληρώνοντας την πτυχιακή εργασία, συσχετίσαμε το φάσμα του κάθε δείγματος με το χρόνο και δημιουργήσαμε ένα διάγραμμα συσχέτισης φασμάτων και ηλικίας των δειγμάτων με βάση μεθόδους χρονολόγησης.



Σχήμα 5.7 Συσχέτιση φασμάτων IR με την ηλικία των δειγμάτων.

Για μελλοντική συνέχιση της εργασίας θα έπρεπε να δημιουργηθεί μια βάση δεδομένων φασμάτων από μεγάλο αριθμό δειγμάτων με αποτέλεσμα να ανάγεται η μέτρηση και τα αποτελέσματα του φάσματος σε χρονολόγηση του δείγματος. Η παραπάνω πρόταση αποτελεί αντικείμενο συνεργασίας του Δρ.Γκανέτσου με το πανεπιστήμιο της Οξφόρδης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] Know It All Informatics System
Jasco IR edition

[2] Vaughan, J. (1981) *The physiology of bone*, 3d edition, Oxford Science Publications.

[3] S. Weiner, H.D. Wagner, "The material bone: structure-mechanical function relations", *Annual Review of Materials Science*, 28 (1998), 271-298

[4] Collins, M.J., et al., *The Survival of Organic Matter in Bone: A Review. Archaeometry*, 2002. 44(3): p. 383-394.

[5] Hedges, R.E.M., Millard, A.R. and Pike, A.W.G. (1995) Measurements and relationships of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites, *Journal of Archaeological Science* 22: 201–209

[6] Hedges, R.E.M. (2002) Bone Diagenesis: An Overview of Processes. *Archaeometry*, 44(3): p. 319-328

[7] Koob S.P. (1986) The use of Paraloid B-72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials, *Studies in Conservation* 31(1)

[8] Horie C.V. (1987) *Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings*. London: Butterworths.

[9] Smith, C.I., Nielsen-Marsh, C.M., Jans, M.M.E. & Collins, M.J. 2007, "Bone diagenesis in the European Holocene I: patterns and mechanisms", *Journal of Archaeological Science*, vol. 34, no. 9, pp. 1485-1493.

[10] Nielshen- Marsh, C.M (1997) *Studies in Archaeological Bone Diagenesis*, DPhil thesis, University of Oxford.

[11] Millard, A.R. (2001) Deterioration of bone. In: D. Brothwell and M. Pollard, Editors, *Handbook of Archaeological Sciences*, Wiley, pp. 633–643

[12] Howie FMP. (1984) Materials used for conserving fossil specimens since 1930: a review. In: Brommelle NS, Pye EM, Smith P, Thompson G, (eds) *Adhesives and consolidants: preprints of the contributions to the Paris Congress, 2–8 September 1984*. London: International Institute for Conservation of Historic and artistic Works.

[13] Johnson J.S. (1994) Consolidation of Archaeological Bone: A Conservation perspective, *Journal of Field Archaeology* 21 (2): 221-233

- [14] Cooper A. 1994. DNA from museum specimen. In: Herrmann B, Hummel S,(eds.) *Ancient DNA*. New York: Springer Verlag. p 149–165.
- [15] Nicholson GJ, Tomiuk J, Czarnetzki A, Bachmann L, Pusch CM. 2002. Detection of bone glue treatment as a major source of contamination in ancient DNA analyses. *Am J Phys Anthropol* 117–121.
- [16] Robertson, E. 1997 The Effect of Shellac on Stable Isotope Analysis of Archaeological Bone, Unpublished MA report, Department of Art, Queen's University, Kingston, Ontario
- [17] Tuross, Noreen, and Marilyn L. Fogel 1994 Exceptional Molecular Preservation in the Fossil Record: The Archaeological, Conservation and Scientific Challenge. In *Archaeometry of Pre-Columbian Sites: Proceedings of a Symposium Organized by the UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, March 23-27, 1992*, edited by David A. Scott and Pieter Myers, pp. 367-380. UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- [18] Berduccou. M.C. (Ed.), *La conservation en archéologie, Méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico, 1990, p. 163.
- [19] Takahashi, C.M., D.E. Nelson, Southon J. 2002. Radiocarbon and stable isotope analyses of archaeological bone consolidated with hide glue. *Radiocarbon* 44(1): 59–62
- [20] Moore, K. M., Murray, M.L, Schoeninger, M.J. 1989. Dietary reconstruction from Bones treated with preservatives, *Journal of Archaeological Science* 16: 437-446.
- [21] Unruh, Julie
1994 The Removability and Potential for Isotopic Contamination of Five Consolidants Commonly Used on Archaeological Bone. Master of Art Conservation project, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.
- [22] Orstavik, Ingun
1994 A Study of the Removal of Paraloid B-72 from Bone and its Effect on Stable Isotope Analysis of Collagen. B.Sc. thesis, Archaeological Conservation Program, University College London/Institute of Archaeology, London, UK.
- [23] Golub M. A., Rosenberg M. L. and Gemmer R. V., *NMR and Infrared Study of Photosynthesized Oxidation of Polymers*, in: *Applications of Polymer Spectroscopy*, Brame E. D. Jr. (ed.), Academic Press (pub.), pp. 87-99.

[24] Stevens M. P., 1999, *Polymer Chemistry, An introduction*, Third edition, Oxford University Press.

[25] D'Elia, M., Gianfrate, G., Quarta, G., Giotta, L., Giancane, G., Calcagnile, L. (2007)

Evaluation of Possible Contamination Sources in the ¹⁴C Analysis of Bone Samples by FTIR Spectroscopy, *Radiocarbon*, 49, No. 2. pp. 201-210.

[26] Kostaki, A. (2005) *Fourier Transform Infrared analysis in conservation: Use and Libraru spectra*. Unpublished BSc thesis, School of History & Archaeology, Cardiff University.

[27] Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, University of Oxford, U.K.