

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΦΥΣΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ & ΤΗ ΤΕΧΝΗ

Ανάλυση Υλικών



- αναγνώριση υλικών κατασκευής
- τεχνολογία
- πρόλευση και χρονολόγηση
- δομική διάγνωση
- κατάσταση διατήρησης
- συντήρηση
- αυθεντικότητα

Τεχνικές



- μη-καταστρεπτικές τεχνικές
- καταστρεπτικές τεχνικές
- εφαρμογές in situ
- ποιοτική/ποσοτική ανάλυση
- ευαίσθητες/γρήγορες
- φιλικές προς τον χρήστη



ΦΥΣΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ & ΤΗ ΤΕΧΝΗ

- Μελέτη της κατάστασης διατήρησης των έργων
- Διάγνωση της παθολογίας των έργων
- Μελέτη των παραγόντων φθοράς των έργων τέχνης
- Μελέτη των υλικών και τεχνικών κατασκευής



ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΑ

- Τι είναι;

Πρόκειται για τη χρησιμοποίηση μεθόδων και τεχνικών από τις θετικές και φυσικές επιστήμες και την εφαρμογή τους στην αρχαιολογία από την Παλαιολιθική Εποχή.

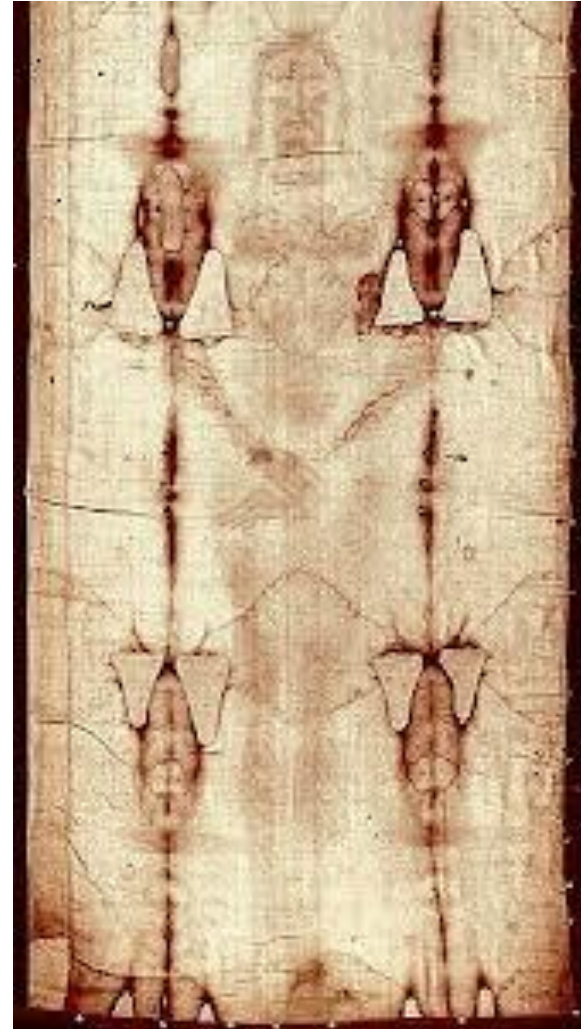
- Εφαρμόζεται σε υλικά αρχαιολογικής προέλευσης με σκοπό την επίλυση ερωτηματικών που αφορούν:

- τη χρονολογία
- τη σύσταση των υλικών
- την προέλευσή τους
- τη διαπίστωση των ομοιοτήτων και διαφορών τους
- τον εντοπισμό τους χωρίς ανασκαφή
- την ερμηνεία του προσανατολισμού μνημείων
- την ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος και του οικοσυστήματος του πρώιμου ανθρώπου



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

- Με τη μέθοδο της χρονολόγησης με ραδιοάνθρακα ή άνθρακα -14 χρονολογήθηκε το σάβανο του Τορίνου που αποδείχθηκε ότι ήταν Μεσαιωνικής περιόδου (1220-1336 μ.Χ.) και όχι της εποχής του Χριστού



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

- Με τη μέθοδο των δενδροδακτυλίων χρονολογήθηκε το στρογγυλό τραπέζι του βασιλιά Αρθούρου γύρω στο 1228-1336 μ.Χ.
- Η χρονολόγηση με ραδιοάνθρακα συμπίπτει 1270-1390 μ.Χ.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

- Με τη μέθοδο ραδιοχρονολόγησης ουρανίου-θορίου η ηλικία του παλαιολιθικού ανθρώπου από το σπήλαιο Πετραλώνων Χαλκιδικής χρονολογήθηκε σε τουλάχιστιν 270.000 χρόνια



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

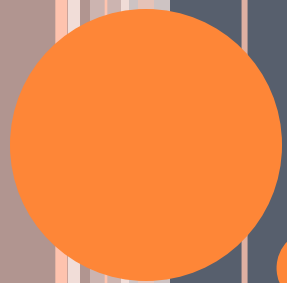
- Ο προσδιορισμός χημικών ιχνοστοιχείων με νετρονική ενεργοποίηση σε ελληνικό μαρμάρινο άγαλμα (της Ακρόπολης) που βρίσκεται στο μουσείο του Κληβελάντ, έδειξε ότι δεν είναι αυθεντικό και δεν κοσμούσε την Ακρόπολη τον 5^ο αιώνα π.Χ.



ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

- ↪ ερώτημα
- ↪ σχεδιασμός
- ↪ δειγματοληψία
- ↪ ανάλυση
- ↪ ερμηνεία αποτελεσμάτων
- ↪ έκθεση αναφοράς





ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

- Δύο μαθηματικά αξιώματα διατυπώνονται για τις μετρήσεις και τα σφάλματα:
 - *Αξίωμα 1^ο* : Καμιά μέτρηση δεν παράγει ένα αποτέλεσμα αν δεν συνοδεύεται από ένα σφάλμα
 - *Αξίωμα 2^ο* : Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης είναι άχρηστο εκτός αν αναφέρεται το συνοδευόμενο σφάλμα
- Παράδειγμα για τη χρονολόγηση 2000 ± 200 χρόνια (95 %) σημαίνει:
με πιθανότητα 95 στα 100 η σωστή ηλικία είναι μεταξύ 1800 και 2200 χρόνια



ΧΡΗΣΙΜΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

- Ακρίβεια: μέτρο βεβαιότητας για την ακρίβεια του αποτελέσματος
- Εκτίμηση σφάλματος: πόσο κοντά είναι το αποτέλεσμα της μετρούμενης τιμής στην πραγματική.



Precision και Accuracy: Ένα ιστορικό πρόβλημα ορολογίας και μετάφρασης

Be more precise : Γίνε περισσότερο ακριβής. Δώσε μου περισσότερες λεπτομέρειες.

Is that accurate? : Αυτό (που μου λες) είναι σωστό;

Precision: Ακρίβεια, λεπτομερής περιγραφή (όχι όμως κατ'ανάγκη σωστή)

Accuracy: Ορθότητα περιγραφής (όχι όμως κατ'ανάγκη ακριβής)



Ανακριβής και λανθασμένη περιγραφή της Πελοποννήσου
Low precision - Low accuracy



Ακριβής αλλά λανθασμένη περιγραφή της Πελοποννήσου
High precision - Low accuracy



Ανακριβής αλλά ορθή περιγραφή της Πελοποννήσου
Low precision - High accuracy



Ακριβής και ορθή περιγραφή της Πελοποννήσου
High precision - High accuracy

120

Ανακριβής και λανθασμένη περιγραφή του

120,72429

Ακριβής αλλά λανθασμένη περιγραφή του

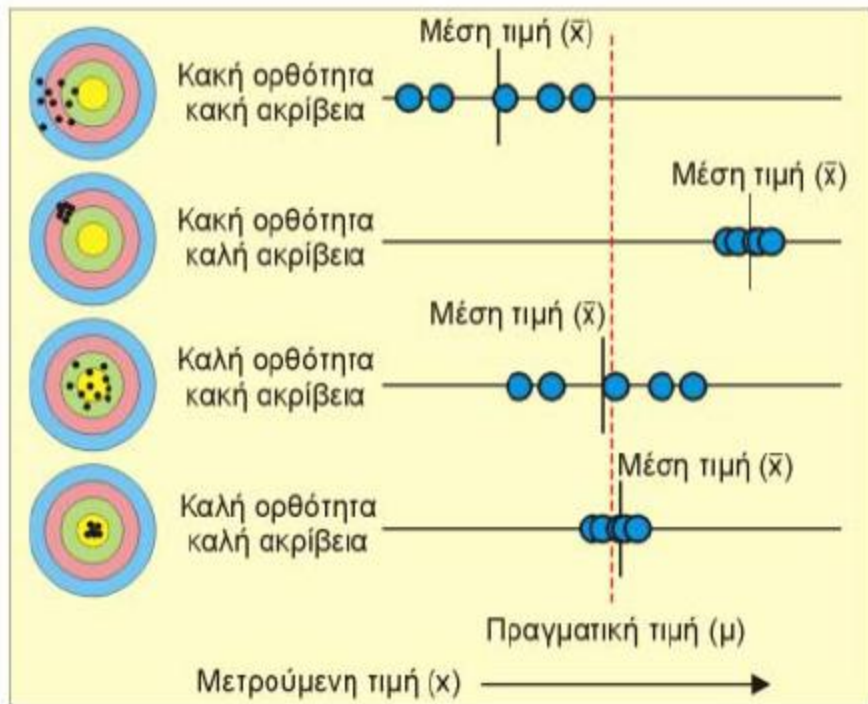
127

Ανακριβής αλλά ορθή περιγραφή του

126,90447

Ακριβής και ορθή περιγραφή του

Precision και Accuracy: Ένα ιστορικό πρόβλημα ορολογίας και μετάφρασης



Απόδοση των όρων στα Ελληνικά		
	Accuracy	Precision
-1990 (στη Χημική Ανάλυση)	Ακρίβεια	Επαναληψιμότητα
1990-σήμερα (στη Στατιστική)	Ορθότητα	Ακρίβεια
2002-σήμερα (Διαπίστευση-Ποιότητα)	Ακρίβεια	Πιστότητα

Ορθότητα (accuracy). Μέτρο της εγγύτητας της μετρούμενης τιμής προς την πραγματική.

Εκφράζεται αποκλειστικά από το σφάλμα ή τη μέση τιμή των απόλυτων τιμών του σφάλματος (ή του σχετικού σφάλματος) σε περίπτωση γενικής αξιολόγησης πολλών μετρήσεων σε πολλά δείγματα.

Ακρίβεια (precision). Μέτρο της διασποράς μιας σειράς μετρήσεων από μέτρηση σε μέτρηση και μέσα στην ίδια σειρά μετρήσεων (within-run precision).

Εκφράζεται με ένα από τα στατιστικά μέτρα διασποράς (κυρίως με την τυπική απόκλιση).

- Μέση τιμή: η τιμή που υπολογίζεται όταν το άθροισμα όλων των μετρήσεων διαρείται ισότιμα

1. Μέση τιμή (mean):
$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n = \sum_{i=1}^n x_i/n$$

$$\bar{x} \rightarrow \mu, \quad \text{εάν} \quad n \rightarrow \infty$$

- Διάμεση τιμή: για να μετρηθεί το μέσο μιας κατανομής τιμών πρέπει τα μισά δεδομένα να βρίσκονται πάνω και τα άλλα μισά κάτω από αυτή την τιμή.

2. Διάμεση τιμή (median):
$$\text{median}(x_i) = x_{(n+1)/2} \quad (n: \text{περιττός})$$

$$\text{median}(x_i) = \frac{x_{n/2} + x_{n/2+1}}{2} \quad (n: \text{άρτιος})$$



- Μέση απόκλιση: πόσο απέχει κάθε τιμή από την κεντρική τιμή
- Σταθερή ή τυπική απόκλιση: λαμβάνεται πάντα από τη μέση τιμή. Είναι το μέτρο της διασποράς των δεδομένων από τη μέση τιμή.



ΤΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΤΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

1. Απαλοιφή δεκαδικών ψηφίων ώστε να χρησιμοποιούμε έναν ποιο ακέραιο αριθμό
2. Υπολογιστικά λάθη
3. Εσφαλμένη επιλογή μαθηματικού τύπου
4. Μερικοί αριθμοί που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς περιέχουν εσωτερικό σφάλμα ή είναι γνωστοί κατά προσέγγιση (π.χ. επιτάχυνση της βαρύτητας)



ΕΙΔΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

- Τυχαία Σφάλματα
- Συστηματικά Σφάλματα



ΤΥΧΑΙΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ

- Τα τυχαία σφάλματα παρουσιάζονται κατά τη μέτρηση, από καθαρά τυχαίους παράγοντες:
 - Περιβαλλοντικές συνθήκες, φως, πεύμα αέρα, κλπ
 - Κατά τη μέτρηση με ευαίσθητα ηλεκτρονικά όργανα συμβαίνει τυχαία ανεπαίσθητη μεταβολή της τάσης του ηλεκτρικού ρεύματος
 - Κατά την επεξεργασία των δειγμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθούν τεχνικές που επηρεάζουν τη παρουσία κάποιων ενώσεων
 - Μικρή εμπειρία ή απροσεξία αυτού που κάνει τη μέτρηση



ΑΠΟΦΥΓΗ ΤΥΧΑΙΩΝ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

- Προσοχή κατά τη διάρκεια της μέτρησης
- Φροντίζουμε να έχουμε όσο το δυνατό συνθήκες που δεν επηρεάζουν τα δείγματά μας.
- Επαναληπτικές μετρήσεις



ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ

Τα συστηματικά σφάλματα μπορεί να είναι σημαντικά, είναι πάντα προς την ίδια κατεύθυνση και διακρίνονται:

○ Οργανολογικά

- Οργανολογικά προβλήματα μόνιμα ή παροδικά
- Διαρροές συστημάτων κενού
- Στη μικρή ακρίβεια που έχουν διάφορα όργανα ή συσκευές
- Επιδράσεις θερμοκρασίας στους ανιχνευτές, κλπ.

○ Προσωπικά

- Προσωπικές εκτιμήσεις πειραματιστού για το πείραμα (πχ χρώμα διαλύματος στο τέλος τιτλοδότησης)

○ Μεθοδολογικά

- Ακαθαρσίες ή στην αστάθεια αντιδραστηρίων
- Ατέλειες της τεχνικής που χρησιμοποιείται



ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ & ΤΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

- Αξιοπιστία με βαθμονόμηση. Σύγκριση, προσομοίωση
- Ακρίβεια με ελαχιστοποίηση του στατιστικού σφάλματος

Στατιστικό Σφάλμα = Τυχαίο + Συστηματικό σφάλμα

- Ακρίβεια, χρόνος εκτέλεσης, οικονομία

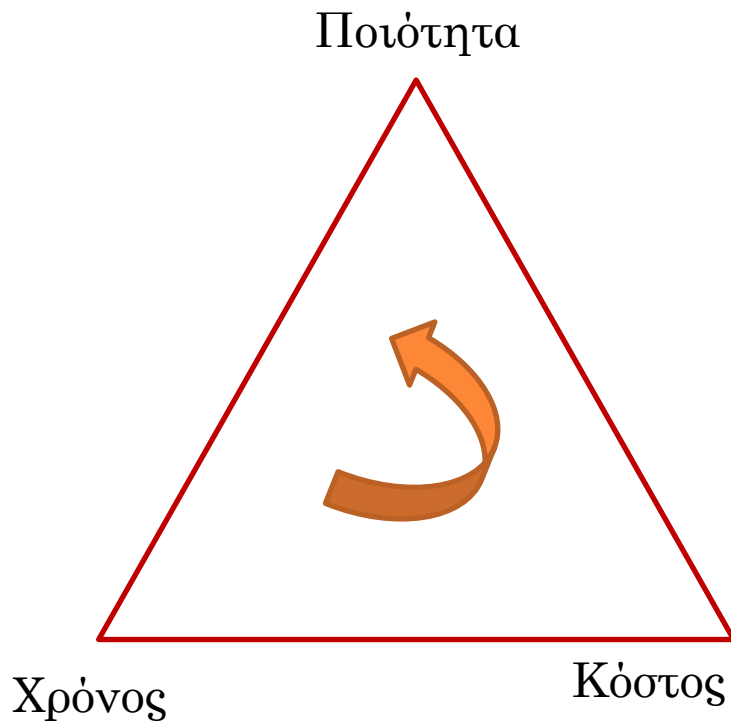


ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΑ

- Περιορισμός των σφαλμάτων
- Τελειοποίηση της μεθοδολογίας, βαθμονόμηση, επαναληπτικές μετρήσεις, σύγκριση
- Μη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις
- Ερμηνεία των φαινομένων



ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΜΙΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (ΦΜΑ)



Οι παράμετροι αυτοί πρέπει να τηρούνται με τη διεύρυνση των απαιτήσεων:

- Σύσταση της ύλης
- Ταυτοποίηση των στοιχείων
- Ερμηνεία της δομής μορίων
- Χαρακτηρισμός ιδιοτήτων
- Έλεγχος και κατεύθυνση ποιότητας
- Διαμόρφωση νόμων και κανόνων (οδηγιών) στους διάφορους τομείς: γεωλογία, αρχαιολογία, ιατρική, κλπ
- Διαχείριση δεδομένων και πληροφοριών



ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΥ ΜΕΤΡΟΥΝΤΑΙ ΜΕ ΦΜΑ

- A. Ιδιότητες που αναφέρονται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ακτινοβολία
- B. Ηλεκτρικές ιδιότητες
- C. Θερμικές ιδιότητες
- D. Πυρηνικές ιδιότητες
- E. Χρωματογραφικές μέθοδοι ανάλυσης



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΥ ΑΝΑΦΕΡΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Εφαρμογή: οπτικές κυρίως φασματομετρικές μέθοδοι

1. Απορρόφηση ακτινοβολίας
2. Εκπομπή ακτινοβολίας
3. Φωταύγεια (φθορισμός και φωσφορισμός)
4. Φαινόμενα περίθλασης
5. Δείκτης διάθλασης
6. Στροφή του επιπέδου πολωμένου φωτός
7. Πυρηνικός και ηλεκτρονιακός μαγνητικός συντονισμός



ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

- Εφαρμογή: ηλεκτρομετρικές μέθοδοι
 1. Δυναμικά ημιστοιχείων
 2. Ρεύμα διάχυσης (χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης- ρεύματος)
 3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα
 4. Διηλεκτρική σταθερά



ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

- Εφαρμογή: θερμικές μέθοδοι ανάλυσης
 1. Θερμοκρασίες μεταβατικών καταστάσεων και αλλαγή κρυσταλλικής δομής
 2. Θερμότητες αντίδρασης
 3. Θερμική αγωγιμότητα (ενός αερίου)



ΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

- Εφαρμογή: ραδιοχημεία
 1. Ραδιενέργεια
 2. Μάζα ισοτόπου



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

- Διαχωρίζουν μίγματα στα συστατικά τους μέσω διαφορετικής μετατόπισής τους, που προκύπτει από την διαφορετική ικανότητα κατανομής ή ρόφησης των συστατικών μεταξύ δύο φάσεων (κινητή και στατική):
 1. Αέρια χρωματογραφία
 2. Υγρή χρωματογραφία



ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΠΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Μέθοδος	Μετρούμενο Μέγεθος
I. Μέθοδοι απορρόφησης ακτινοβολίας	
1. Μοριακή απορρόφηση	
• Φασματομετρία υπεριώδους ορατού (UV-Vis)	Απορροφούμενη ακτινοβολία
• Φασματομετρία υπερύθρου (IR)	Απορροφούμενη ακτινοβολία
• Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	Απορροφούμενη ακτινοβολία
2. Ατομική απορρόφηση	
• Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)	Απορροφούμενη ακτινοβολία
II. Μέθοδοι εκπομπής ακτινοβολίας	
• Φλογοφωτομετρία	Εκπεμπόμενη ακτινοβολία
• Φασματομετρία εκπομπής με διέγερση	Εκπεμπόμενη ακτινοβολία
• Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (XRF)	Εκπεμπόμενη ακτινοβολία
• Φωταύγεια (φθορισμός, φωσφορισμός)	Εκπεμπόμενη ακτινοβολία
• Φασματομετρία ακτίνων γ	Εκπεμπόμενη ακτινοβολία



ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΦΜΑ

- Ισχύς της μεθόδου (validity)
- Αξιοπιστία της μεθόδου (reliability)
- Όριο ανίχνευσης (detection limit)
- Ευαισθησία της μεθόδου (sensitivity)
- Χρήσιμη αναλυτική περιοχή συγκεντρώσεων (dynamic range)
- Εκλεκτικότητα (selectivity)



ΙΣΧΥΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

- Η δυνατότητα εφαρμογής μιας μεθόδου για τον προσδιορισμό ενός συστατικού σε ένα συγκεκριμένο δείγμα



ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

- Συνδέεται με την *επαναληψιμότητα* και την *ακρίβεια*
- Για να θεωρηθεί μια μέθοδος αξιόπιστη πρέπει τα αποτελέσματα να είναι επαναλήψιμα και ακριβή.



ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

- Η ελάχιστη συγκέντρωση του μετρούμενου συστατικού που μπορεί να προσδιοριστεί με αξιοπιστία



ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

- Ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής του μετρούμενου σήματος προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης:

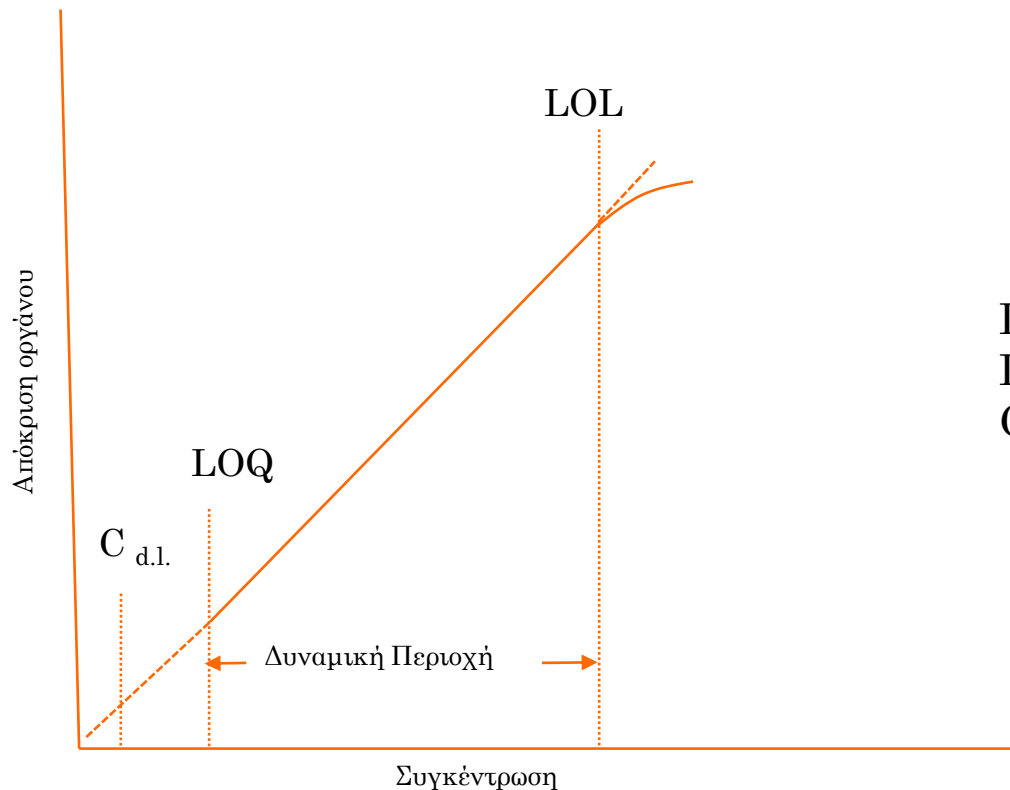
$$S = dx / dC$$

- Η μέγιστη ευαισθησία συνδέεται με το όριο ανίχνευσης



ΧΡΗΣΙΜΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

- Είναι η περιοχή συγκεντρώσεων της ουσίας στην οποία η καμπύλη αναφοράς παραμένει ευθεία.



LOQ: όριο ποσοτικοποίησης
LOL: όριο γραμμικότητας
 $C_{d.l.}$: όριο ανίχνευσης



ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

- Η εκλεκτικότητα μιας μεθόδου για τον προσδιορισμό ενός στοιχείου ή μιας ένωσης αναφέρεται στο βαθμό στον οποίο η μέθοδος είναι απαλλαγμένη από παρεμβολές (παρεμπόδισεις) άλλων ουσιών που βρίσκονται στο δείγμα και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση ή τη μείωση του μετρούμενου σήματος.
- Οι συντελεστές εκλεκτικότητας κυμαίνονται:
 - 0 (καμμία παρεμπόδιση)
 - > 1 (θετική παρεμπόδιση \rightarrow αύξηση σήματος)
 - < 1 (αρνητική παρεμπόδιση \rightarrow μείωση του σήματος)



ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

- Χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υπό μελέτη ενώσεων
- Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς απαιτούνται μια σειρά πρότυπων δειγμάτων στην αναμενόμενη περιοχή συγκεντρώσεων του αναλύτη.
- Χρησιμοποιούνται κυρίως 4 μέθοδοι:
 1. Άμεση μέθοδος
 2. Μέθοδος αραιώσης
 3. Μέθοδος προσθήκης
 4. Μέθοδος εσωτερικού προτύπου

