

MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI



Teză de doctorat

**SISTEM INTEGRAT PENTRU STABILIREA
IDENTITĂȚII PROBELOR CERAMICE**

REZUMAT

Conducător științific: Prof.univ.dr.Mirela Praisler
Doctorand: Niculae M.Daniela (Domnișoru)

**GALAȚI
2011**

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008
Galați, România
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel.: (+4) 0336-130.109; 0336-130.108; 336-130.104
Fax: (+4) 0236 - 461.353
www.ugal.ro

C 10527/19.10.2011

C ă t r e

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de **10 Dec. 2011**, ora **11:00**, în **SALA SENATULUI UNIVERSITĂȚII DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: "**SISTEM INTEGRAT PENTRU STABILIREA IDENTITĂȚII PROBELOR CERAMICE**", elaborată de domnul/doamna **NICULAE DANIELA(DOMNIȘORU)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - **Inginerie industrială**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU
Decan-Facultatea de Mecanică
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.fiz. Mirela PRAISLER
Prorector-Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 1:** Prof.univ.dr.ing. Gheorghe NAGÎT
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
- Referent 2:** Prof.univ.dr.ing. Remus ZĂGAN
Universitatea "Ovidius" din Constanța
- Referent 3:** Prof.univ.dr.fiz. Luminița MORARU
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 4:** Prof.univ.dr.fiz. Constantin GHEORGHIȘ
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

RECTOR

Prof.dr.ing. Violeta MÎNZU



SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

CUPRINS

	Pag.
CAPITOLUL 1 Introducere	2
1.1 Oportunitatea și obiectivele lucrării.....	2
1.2 Structura și tematica lucrării.....	3
1.3 Mulțumiri.....	4
CAPITOLUL 2 Fundamentele teoretice ale principalelor metode experimentale avansate de analiză fizico-chimică a materialelor ceramice și de procesare multivariată a datelor	5
2.1 Stadiul actual în analiza arheometrică a materialelor ceramice.....	5
2.2 Caracterizare microstructurală a materialelor ceramice.....	6
2.3 Microscopie electronică de scanare și analiza prin dispersia energiei radiației X	6
2.3.1 Microscopie prin scanare cu electroni (SEM).....	6
2.3.2 Microscopia electronică de scanare cu detector EDX (Energy Disspersive X-Ray).....	8
2.4 Spectroscopie în infraroșu cu Transformare Fourier prin metoda reflexiei total atenuate (ATR-FTIR).....	9
2.5 Spectroscopie Raman.....	15
2.6 Analiză chemometrică prin metoda analizei componentelor principale (PCA).....	19
CAPITOLUL 3 Prezentarea materialelor ceramice supuse analizelor chemometrice	23
CAPITOLUL 4 Analiza experimentală a materialelor ceramice prin microscopie electronică de scanare (SEM, SEM-EDX)	27
4.1. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a probelor ceramice prin microscopie electronică SEM-EDX.....	27
4.2 Date experimentale ale probelor ceramice obținute prin microscopie electronică de scanare cu analiza energiei de dispersie a radiației X (SEM-EDX).....	28
4.3. Concluzii privind identificarea componentelor pe baza spectrelor SEM-EDX.....	31
4.4. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a probelor ceramice privind dimensiunea porilor prin microscopie electronică SEM.....	31
4.5 Date experimentale ale probelor ceramice obținute prin microscopie electronică de scanare (SEM) privind dimensiunea porilor superficiali.....	32
4.6. Concluzii privind dimensiunea porilor superficiali rezultați din analiza SEM.....	34
CAPITOLUL 5 Studiul experimental al probelor ceramice prin spectroscopie în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR-ATR)	35
5.1. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a spectrelor de absorbție ATR-FTIR.....	35
5.2 Date experimentale obținute prin analiza probelor ceramice prin spectroscopie FTIR-ATR.....	36
5.3. Concluzii privind identificarea componentelor pe baza spectrelor ATR-FTIR.....	41
CAPITOLUL 6 Achiziția și prelucrarea datelor experimentale ale probelor ceramice prin spectroscopie Raman	42
6.1. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a spectrelor Raman.....	42
6.2 Date experimentale ale probelor ceramice obținute prin spectroscopie Raman.....	43
6.3. Concluzii privind identificarea componentelor pe baza spectrelor RAMAN.....	49
CAPITOLUL 7 Prelucrarea chemometrică a datelor experimentale ale probelor ceramice prin metoda analizei componentelor principale (PCA)	50
7.1. Prelucrarea datelor experimentale obținute prin spectroscopie ATR-FTIR cu metoda chemometrică PCA.....	50
7.2. Concluzii la analiza statistică PCA a spectrelor ATR-FTIR.....	54
7.3. Prelucrarea datelor experimentale obținute prin spectroscopie RAMAN cu metoda chemometrică PCA.....	55
7.4. Concluzii la analiza statistică PCA a spectrelor RAMAN.....	62
CAPITOLUL 8 Concluzii finale și contribuții personale	64
8.1 Concluzii generale.....	64
8.2 Contribuțiile personale din cadrul tezei.....	67
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	68

Capitolul 1

INTRODUCERE

1.1 Oportunitatea și obiectivele lucrării

În contextul actual al posibilităților științifice de investigare și dezvoltare a materialelor, ceramica și înruditele sale materiale compozite tind să pătrundă în toate domeniile tehnicii și medicinei de vârf.

Obiectele din ceramică sunt prezente alături de om, de-a lungul evoluției sale, de la începuturi până în zilele noastre. Pornind de la tăblițele cu diverse grafisme, uneltele rudimentare sau vasele cu diferite întrebuințări, până la dispozitivele mecanice sau electronice utilizate în ingineria aerospațială, comunicații sau medicină, ceramica reprezintă materialul a cărui versatilitate este pe deplin demonstrată de evoluția sa în timp. Într-o peșteră din localitatea Yuchanyan din provincia Hunan din China, au fost descoperite cele mai vechi obiecte ceramice din lume, a căror vârstă a fost estimată între 17500 – 18300 ani. Urmărirea dezvoltării omului interferă deseori cu aprofundarea studiului științific, arheologic al artefactelor ceramice.

Necesitatea acestui studiu se datorează tocmai bogăției de informații existente într-un obiect de patrimoniu din material ceramic pentru cunoaștere în general. Coroborat cu suportul științific adus istoricilor sau arheologilor implicați în descoperirea unor fapte sau argumentarea unor ipoteze, prezentul studiu este util și în vederea stopării traficului cu obiecte de patrimoniu. Ca urmare, s-a impus dezvoltarea unei metodologii analitice complexe, care aplicată unui set de materiale ceramice cuprinzând atât obiecte de patrimoniu, cât și ceramică actuală „învechită” artificial în condiții de laborator, să permită identificarea autenticului de „fals”.

Procesul analitic este structurat în două etape. Prima etapă presupune aplicarea unui set de metode avansate fizico-chimice de investigare și caracterizare a materialelor ceramice, iar a doua etapă constă într-o prelucrare chemometrică a datelor experimentale folosind o metodă avansată caracteristică domeniului statisticii matematice. Tehnicile performante de studiu experimental utilizate alături de analiza exploratorie chemometrică a datelor obținute și setul de probe ceramice supus cercetării științifice formează sistemul integrat ce permite identificarea materialelor ceramice. Setul de probe ceramice utilizat este reprezentat de o colecție de eşantioane de ceramică autentică de „Cucuteni”, alături de un număr de piese de ceramică actuală.

Cercetarea științifică a tezei de doctorat am desfășurat-o ca membru în echipa Proiectului: „Sistem expert arheometric pentru combaterea inteligentă a traficului cu valori ale patrimoniului cultural-istoric”, Acronimul: ARCHAEOPOLICE, Planul Național de Cercetare, Dezvoltare și Inovare PN II 4 CNMP – PARTENERIATE, 81-041/2007-2010, instituția coordonatoare Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, director de grant prof.univ.dr. Mirela Praisler.

1.2 Structura și tematica lucrării

Datarea în timp a materialelor ceramice de patrimoniu și poziționarea în spațiul geografic în funcție de conținutul acestor materiale, reprezintă obiectivele ce arată necesitatea și utilitatea acestei cercetări. Direcția principală a cercetării va fi descrierea caracteristicilor fizico-chimice ale ceramicii de patrimoniu, caracteristici obținute pe cale experimentală prin aplicarea metodelor de analiză nedistructive specifice corpului solid și catalogarea lor într-o bază de date.

Teza de doctorat cu titlul: „Sistem integrat pentru stabilirea identității probelor ceramice” este structurată în opt capitole, bibliografie și patru anexe, având 389 de pagini, din care 228 de pagini reprezintă lucrarea și 161 de pagini anexele.

Capitolul 1 conține oportunitatea, obiectivele tezei și structura acesteia.

În *capitolul 2* sunt prezentate fundamentele teoretice ale metodelor experimentale avansate de analiză fizico-chimică a materialelor ceramice utilizate în cercetarea științifică. Sunt prezentate caracteristicile metodei de procesare multivariată a datelor experimentale alese pentru prelucrarea datelor experimentale.

Capitolul 3 este dedicat descrierii bazei de date cu materialele ceramice supuse analizei experimentale, incluzând date despre originea lor, clasificarea lor în probe ceramice autentice și probe ceramice „false”, precum și fotografiile ale eşantioanelor ceramice analizate.

În *capitolul 4* sunt prezentate datele experimentale și procedura de achiziție a acestora prin microscopie electronică cu scanare, SEM (Scanning Electron Microscopy) în vederea obținerii o caracterizare microstructurală privind dimensiunea și distribuția porilor superficiali ai ceramicii. Sunt prezentate și datele experimentale obținute prin microscopie electronică cu scanare cu analiza elementală cu ajutorul detectorului EDX (Energy Dispersive X-Ray) pentru analiza energiei de dispersie a radiației X.

Capitolul 5 conține prezentarea echipamentelor experimentale și modul de achiziție al datelor experimentale în cadrul tehnicii spectroscopice în infraroșu cu transformată Fourier cu dispozitiv pentru reflexie total atenuată (FTIR-ATR). Sunt prezentate spectrele obținute și algoritmul unui soft propriu P_ATR-FTIR de prelucrare a datelor experimentale.

În *capitolul 6* sunt prezentate datele experimentale, echipamentele folosite și procedura de achiziție a datelor experimentale obținute prin spectroscopie Raman. Este prezentat algoritmul soft-ului propriu de prelucrare a datelor experimentale P_RAMAN.

Capitolul 7 este dedicat prelucrării statistice a datelor experimentale cu Metoda Analizei Componentelor Principale (PCA). Sunt prezentate diagramele PCA care permit identificarea ceramicii autentice față de cea „falsă”.

În *capitolul 8* sunt prezentate concluziile generale și contribuțiile personale aduse în domeniul caracterizării fizico-chimice a materialelor ceramice privind procesul de identificare a acestora. În finalul capitolului sunt incluse și potențialele direcții de aplicare ale cercetării științifice prezente pentru probe ceramice din diferite domenii de activitate (medicină, comunicații, electronică, materiale de construcții, etc.).

Anexele incluse în teză (neincluse în rezumat) au următoarea structură:

- *Anexa 1* - Analiza statistică a compoziției chimice elementală de masă determinată prin tehnica experimentală SEM-EDX a probelor ceramicilor autentice A1,3..38,40..41, 43,45,58..62 și „false” A46,48..57,63..70.
- *Anexa 2* - Analiza statistică a distribuției dimensiunii porilor pentru datele experimentale obținute prin microscopie electronică cu scanare SEM a probelor ceramice autentice A1..28 și „false” A53..57,63..68.
- *Anexa 3* - Analiza spectrelor ATR-FTIR ale probelor ceramice autentice A1..45,58..62 și „false” A46..57,63..70.
- *Anexa 4* - Analiza spectrelor RAMAN ale probelor ceramice autentice A1..45,58..62 și „false” A46..57,63..70.

1.3 Mulțumiri

Pe această cale exprim mulțumirile mele tuturor persoanelor, familiei în mod special, care prin sprijinul acordat au contribuit la elaborarea acestei lucrări de doctorat.

În primul rând, aduc mulțumiri și recunoștință doamnei profesor universitar doctor Mirela Praisler pentru îndrumarea în elaborarea prezentei teze de doctorat, pentru suportul acordat procesului de specializare și aprofundare a cunoștințelor din domeniul fizicii corpului solid, spectroscopiei și tehnicilor chemometrice avansate de analiză. Mulțumesc doamnei profesor universitar doctor Luminița Moraru și domnului profesor universitar doctor Constantin Gheorghieș de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați pentru sprijinul acordat și sollicitudinea oferite în demersul de aprofundare a tematicii tezei în cadrul laboratoarelor de specialitate, Mecanică și Microscopie electronică, pe care domniile lor cu onoare le coordonează.

Aduc mulțumiri și recunoștință domnului profesor universitar doctor Gabriel Lazăr, domnului profesor universitar doctor Valentin Nedeff și domnului profesor universitar doctor Marius Stamate pentru posibilitatea de aprofundare a cunoștințelor experimentale și teoretice în cadrul laboratorului de Spectroscopie al Facultății de Inginerie, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, pentru accesul deplin la dotările existente în laboratoarele de specialitate și biblioteca universității.

Adresez mulțumiri domnului profesor universitar doctor Nicolae Buzgar pentru sollicitudinea și sprijinul acordat în realizarea studiului experimental al probelor ceramice prin spectroscopie Raman în cadrul laboratorului de Spectroscopie al Facultății de Geologie și Geografie din Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași. Îmi exprim profunda recunoștința domnului profesor universitar doctor Ioan Sandu și domnului cercetător științific Andrei Victor Sandu pentru suportul acordat demersului de analiză experimentală a probelor de ceramică în cadrul laboratorului de Microscopie electronică din cadrul Platformei de Formare și Cercetare Interdisciplinară. Adresez mulțumiri deosebite domnului conferențiar universitar doctor Vasile Cotiuga pentru fructuoasa colaborare în cadrul proiectului „Sistem expert arheometric pentru combaterea inteligenta a traficului cu valori ale patrimoniului cultural-istoric”, ARCHAEPOLICE 81-041/2007-2010.

Capitolul 2

FUNDAMENTELE TEORETICE ALE PRINCIPALELOR METODE EXPERIMENTALE AVANSATE DE ANALIZĂ FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR CERAMICE ȘI DE PROCESARE MULTIVARIATĂ A DATELOR

În acest capitol este prezentat un scurt istoric al preocupărilor cercetătorilor în domeniul arheometriei. Obiectul de studiu al acestei cercetări științifice fiind materialul ceramic, este prezentată o caracterizare microstructurală a acestuia. De asemenea, sunt prezentate fundamentele teoretice ale metodelor avansate, nedistructive, de analiză fizico-chimică utilizate în cadrul cercetării științifice pentru studiul materialelor ceramice și anume: microscopie electronică SEM-EDX, spectroscopie FTIR și spectroscopie Raman. Capitolul se încheie cu descrierea unei metode avansate de analiză chemometrică a datelor experimentale, metoda analizei componentelor principale PCA.

2.1 Stadiul actual în analiza arheometrică a materialelor ceramice

Arheometria este un domeniu de cercetare interdisciplinar între arheologie, fizică și chimie, care se ocupă cu studierea artefactelor, transformând informația arheologică în rezultate măsurabile. Include studii despre datare în timp, autentificare, conservare, restaurare, proveniența și obținerea informațiilor legate de procesul tehnologic al manufacturării artefactelor (Maggeti, 2006). În mod consecvent, o parte din aceste studii de specialitate multidisciplinare apar în literatura arheometrică, dar de cele mai multe ori se regăsesc în revistele de chimie sau în jurnalele de spectroscopie (Jones, 2004).

De la primele studii analitice și examinări tehnice ale obiectelor de artă arheologice de la sfârșitul secolului al XIII-lea, metodele și tehnicile de analiză ale artefactelor s-au dezvoltat constant. În mod special, tehnicile instrumentale de analiză au cunoscut o dezvoltare rapidă în încercarea de a mări sensibilitatea, fidelitatea și exactitatea rezultatelor obținute.

După Domenech – Carbo (2008), prima abordare analitică privind obiecte de artă arheologice începe în jurul anului 1780, ca rezultat al unor investigații practice, progresiste realizate de un istoric de artă Johann Wincklemann (1717-1768). Acest istoric de origine germană considera că examinarea analitică a artefactelor poate conduce la o mai bună cunoaștere a lucrurilor, decât cea realizată pe baza documentelor scrise. Din acea perioadă, și în mod special la mijlocul secolului al XX-lea, metodele și tehnicile de analiză fizico-chimice s-au perfecționat continuu, ajungând ca actualmente să reprezinte o varietate de metodologii științifice.

În domeniul arheometriei un rol deosebit îl joacă analizele elementale, determinarea elementelor chimice prezente într-un anumit obiect și proporția în care acestea se găsesc în respectivul obiect. Până în anii '60, tehnicile analitice bazate pe fenomene chimice erau singurele existente în domeniul arheometriei. De atunci însă, numeroase tehnici bazate pe fenomene fizice, diverse tipuri de microscopie electronică, analize spectroscopice bazate pe reflexia, absorbția sau emisia radiației electromagnetice la nivel atomic, au contribuit la conturarea unor metodologii analitice complexe, cu finalitate clară în domeniul cercetărilor științifice privind identificarea substanțelor.

Clasificarea metodelor analitice se poate baza pe tipul sau starea fizică a probei, pe scopul analizei, pe mărimea probei sau în funcție de tipul metodei analitice. Analiza calitativă urmărește identificarea tipurilor de elemente chimice aflate în proba studiată, precum și determinarea naturii legăturilor chimice dintre ele. Analiza cantitativă este bazată pe

măsurarea unei proprietăți care este corelată, direct sau indirect, cu cantitatea de constituent ce trebuie determinată dintr-o probă, având ca scop stabilirea proporțiilor elementelor chimice constituente în substanța respectivă (Maggeti, 2006).

În această lucrare se vor prezenta o serie de metode instrumentale nedistructive de analiză a materialelor solide în general și a probelor ceramice în mod special. Din categoria celor mai utilizate tehnici avansate de analiză fizico-chimică nedistructivă a materialelor solide se vor prezenta următoarele metode:

1. Microscopie electronică de scanare și analiza prin dispersia energiei radiației X (SEM-EDX);
2. Spectroscopie FTIR;
3. Spectroscopie Raman.

Se vor prezenta și modalitățile de prelucrare chemometrică a rezultatelor experimentale obținute prin analizarea probelor ceramice. Datele obținute vor constitui fundamentul unui sistem integrat de identificare a tipului probelor ceramice.

2.2 Caracterizare microstructurală a materialelor ceramice

Ceramicile sunt materiale anorganice nemetalice. Cuvântul ceramică provine din limba greacă, unde „keramicos” înseamnă pământ de oale sau, în sens mai larg, obiecte făcute din argilă arsă (Gheorghieș, 2001).

Materia primă, care stă la baza tuturor tipurilor ceramice, o reprezintă argilele și marnele argiloase, sub această denumire înțelegându-se grupul de substanțe coloide rezultate din descompunerea rocilor feldspatice. Compoziția argilelor variază de la o zonă geografică la alta. Existența unor alte substanțe în compoziție, în afara celor de bază (bioxid de aluminiu, bioxid de siliciu și apă moleculară), dând acestora diferite caracteristici legate de plasticitate, culoare și temperatură de ardere (Bădănoiu, 2005).

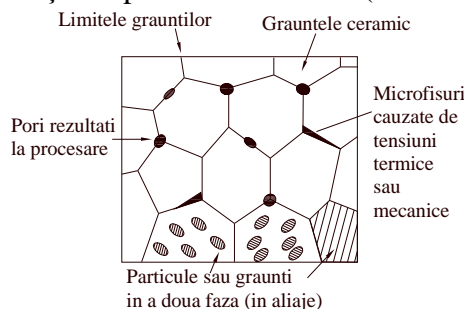


Fig.2.2.1. Elementele microstructurale ale unei ceramice cristaline (după Ashby, 1999).

Legăturile ionice și covalente implică toți electronii de valență ai componentelor, astfel că nu există electroni liberi, ceea ce face ca materialele ceramice să aibă conductibilitate termică și conductibilitate electrică foarte scăzute fiind materiale electroizolante sau termoizolante în marea majoritate a cazurilor. Majoritatea tipurilor de ceramică nu au o structură complet densă. Gradul de porozitate al ceramicelor poate ajunge până la 20%. Prezența acestor tipuri de pori exercită o influență puternică asupra următoarelor caracteristici: rezistență chimică, duritate, conductivitate termică, modulul de elasticitate, reacția la șoc termic.

2.3 Microscopie electronică de scanare și analiza prin dispersia energiei radiației X

2.3.1 Microscopie prin scanare cu electroni (SEM)

În contextul actual al dezvoltării științifice și tehnologice în care accentul se pune tot mai mult pe studiul materialelor nanostructurate, microscopia electronică reprezintă cea mai puternică metodă de studiu și caracterizare morfologică și structurală la scară nano și chiar atomică prin diversele moduri de lucru ale unui microscop electronic.

La baza tehnicii de analiză a substanțelor prin microscopie electronică se află procesele de interacție a electronilor cu substanța.

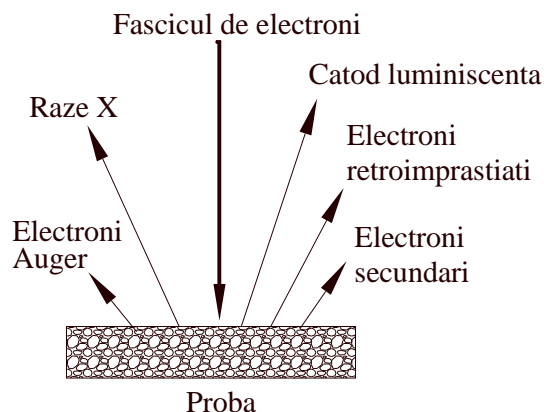


Fig.2.3.1 Interacția fascicului de electroni cu proba (după Hafner, 2007).

Tabel 2.3.1 Informații obținute prin diferite semnale

<i>Semnal</i>	<i>Informație</i>
Raze X	Tipul și concentrația unui element
Electroni absorbiți	Numărul atomic mediu
Electroni retroîmprăștiati	Numărul atomic mediu Relieful suprafeței
Electroni secundari	Relieful prin electroni colectori de mică energie Analiză elementală prin electroni Auger
Electroni transmiși	Structură internă

Proba de analizat trebuie să fie bună conductoare sau trebuie să aibă un strat fin de metal evaporat la suprafața ei, pentru a o face conductoare. Prin bombardarea probei cu un fascicul electronic foarte fin focalizat, care posedă o energie mare pot rezulta diferite semnale (fig.2.3.1).

Cu ajutorul microscopelor electronice cu scanare electronică se pot analiza probele solide a căror suprafață prezintă diverse neregularități și a căror grosime poate fi de la 5 mm până la 40 mm. Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați, care apar în urma bombardării probei cu fasciculul primar de electroni. Din interpretarea diferitelor semnale se pot obține informații precise despre proba analizată (tabelul 2.3.1).

Electronii secundari au energii relativ mici și deși sunt produși de electronii care străbat volumul de sub suprafață, cei care sunt eliminați sunt limitați la volumul suprafeței și la o distanță relativ mică lateral în afara diametrului fascicului incident. Aceștia sunt electronii care sunt folosiți pentru a forma imaginea la microscopul electronic cu baleiaj și ca rezultat, imaginea are o rezoluție determinată în special de diametrul fascicului de electroni incidenti. Radiațiile X produse pot pătrunde pe distanțe mult mai mari decât electronii, iar cele care trec spre suprafață pot ieși în exterior. Astfel, radiația X provine din oricare punct pe care îl ating electronii împrăștiați, ceea ce definește un volum de excitație.

Energia la care pierderea radiativă și cea de ionizare sunt comparabile se numește energie critică. Pentru electronii cu energie superioară celei critice, emisia radiativă devine mecanismul fundamental de pierdere a energiei, iar variația energiei în funcție de distanța parcursă este descrisă de legea exponențială:

$$E = E_0 \cdot e^{-\frac{x}{x_0}} \quad (2.3.1)$$

Distanța x_0 la care energia medie a electronului se micșorează de e ori, ca urmare a pierderii radiative, se numește lungime radiativă.

În cazul microscopului electronic, electronii pe toată traiectoria lor de la sursă până la imaginea finală – se deplasează în vid. Pentru ca imaginea electronică să fie vizibilă, este necesar ca aceasta să fie transformată într-una luminoasă. În acest scop, în planul imaginii finale se află un ecran fluorescent. Microscopia electronică cu baleiaj permite o vizualizare clară a structurii generale a probei; pot fi observate suprafața superioară, secțiunea transversală și suprafața inferioară. Din asimetria structurii și din micrografii se poate estima în plus porozitatea și distribuția mărimii porilor. Cele mai reprezentative tipuri de microscopie electronice sunt: microscopul electronic cu baleiaj (scanare), prin transmisie, cu scanare prin efect tunel.

2.3.2 Microscopia electronică de scanare cu detector EDX (Energy Dispersive X-Ray)

În spectrometrele cu dispersie după energie (metoda EDS – Energy Dispersive Spectrometer) este măsurat pulsul de tensiune ce provine de la un detector cu cristale de semiconductori (siliciu sau germaniu), acesta fiind proporțional ca mărime cu energia fotonului X detectat (Ene, 2006). Având în vedere complexitatea spectrelor energetice, analiza multielementală a probelor ceramice se va realiza cu ajutorul unor soft-uri specializate.

O tehnică importantă de analiză, ce implică studierea energiei de dispersie a radiațiilor X, o reprezintă microscopia electronică de scanare cu detector EDX (Energy Dispersive X-Ray). Primul microscop electronic a fost construit în 1964, iar primul detector EDX a apărut în anul 1990. Detectorul EDX permite realizarea unei microanalize elementale cu raze X, o analiză calitativă și cantitativă a probelor, de mare precizie. Proba solidă, materialul ceramic, este iradiat cu un fascicul accelerat de electroni (fig. 2.3.2).

În urma procesului de interacțiune, proba generează un fascicul de radiații X, a căror frecvență caracteristică permite caracterizarea elementală a materialului.

Pe baza informațiilor date de tehnica cuplată a microscopului electronic cu detectorul EDX se obțin hărți cu distribuția elementelor chimice existente în proba analizată.

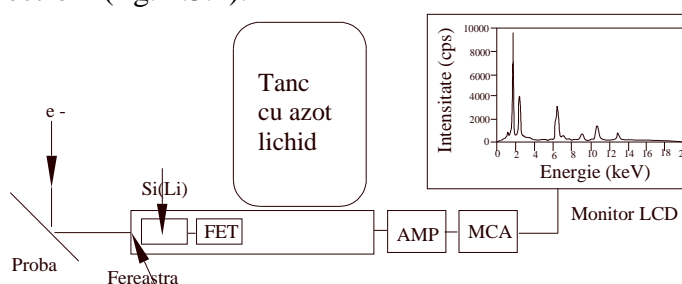


Fig.2.3.2 Diagrama schematică a dispozitivelor utilizate în spectroscopia EDX (Brundle ș.a., 1992)

În cazul microanalizei cu sonda electronică se utilizează un fascicul electronic extrem de fin, care servește la bombardarea unui anumit punct de la suprafața probei de analizat. Se măsoară radiațiile X primare rezultate în urma impactului.

Schema unei microsonde electronice de tip CAMECA este prezentată în fig. 2.3.3. Aceasta utilizează un fascicul fin focalizat de energie înaltă (10-30 keV), cu o intensitate minimă de 10 nA, care sunt produși prin emisie termoelectronică de un filament de wolfram și accelerați până la anod.

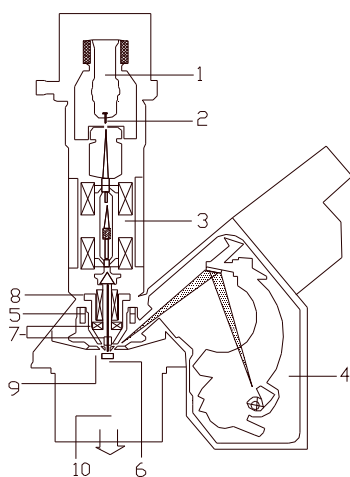


Fig.2.3.3 Schema microsondei electronice CAMECA MBX, (Ene A., 2006).

(1) tun de electroni cu aliniere mecanică; (2) distanță reglabilă anod-piesă Wehnelt; (3) lentile condensoare cu regulator de intensitate a fasciculului; (4) spectrometru WDS; (5) lentile obiectiv; (6) camera probelor; (7) sistem optic coaxial; (8) bobine de baleiaj; (9) suportul probei; (10) sistem de vidare.

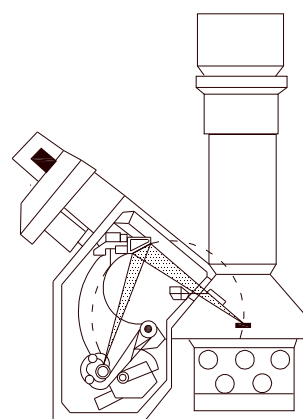


Fig.2.3.4 Schema Spectrometrului WDS, (Ene A., 2006).

Prin lovirea ținte (probei), volumul foarte mic al părții iradiate ($\sim 1\mu\text{m}^3$) devine sursa unei emisii de radiații X caracteristice de la atomii probei, cu un spectru complex, care sunt apoi analizate cu un spectrometru WDS (Wavelength Dispersive Energy) (fig. 2.3.4).

2.4 Spectroscopie în infraroșu cu Transformare Fourier prin metoda reflexiei total atenuate (ATR-FTIR)

Metodele spectroscopice de analiză fac parte din cele mai importante metode optice de studiu ale materialelor. Proprietățile fizice folosite pentru caracterizarea substanțelor sunt legate de starea de agregare, densitate, indicele de refracție, spectre optice, spectre de raze X, proprietăți electrice, magnetice, mecanice, etc. (Praisler M., 1999).

La baza determinărilor spectroscopice stau fenomenele și procesele care apar în urma interacțiunii radiației electromagnetice cu substanța, proces descris de teoria electromagnetismului, de ecuațiile lui Maxwell (2.4.1), unde E este intensitatea câmpului electric, B este inducția câmpului magnetic, ρ este densitatea de sarcina electrică, μ este permeabilitatea magnetică a mediului, σ este conductivitatea electrică și ϵ este permitivitatea electrică a mediului.

Folosind ecuațiile lui Maxwell (2.4.1), ecuația undei pentru ambele câmpuri electric și magnetic ce se propagă într-un mediu izolator (material ceramic), este formulată astfel:

$$\nabla^2 \{E, B\} = \mu\epsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2} \{E, B\}, \quad (2.4.2)$$

unde conductivitatea electrică nu este inclusă. Se definește indicele complex de refracție al unui mediu material prin relația (2.4.3):

$$N^2 = \mu_r \epsilon_r = \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right) \quad (2.4.3)$$

și forma complexă a acestei mărimi:

$$N = n + ik \quad (2.4.4)$$

Partea reală a indicelui complex de refracție, n , reprezintă indicele de refracție convențional al unui mediu, iar partea imaginară, k , este numită coeficient de extincție, mărime ce descrie atenuarea câmpului electric la propagarea unei unde electromagnetice printr-un mediu. Aceste două mărimi sunt numite constante optice ale materialului, definind chiar proprietăți optice intrinseci de material (Peiponen, 1999).

Soluția pentru ecuația undei electromagnetice ce se propagă printr-un mediu material (2.4.2) are o soluție de forma:

$$E(x, t) = E_0 e^{i \left(\frac{nx}{c} - \omega t \right)} \cdot e^{-\frac{k\omega x}{c}}, \quad (2.4.5)$$

unde c este viteza luminii în vid, $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$. Fenomenul de absorbție a luminii este explicat

prin legea Bouguer Lambert Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\omega)d}, \quad (2.4.6)$$

unde I_0 este intensitatea luminii incidente, d este distanța, iar α reprezintă coeficientul de absorbție. Coeficientul de absorbție poate fi exprimat în funcție de coeficientul de extincție:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c}. \quad (2.4.7)$$

Un sistem atomic sau molecular aflat în stările energetice staționare m , n , emite sau absoarbe energie cuantificat ΔE , la trecerea de pe un nivel pe altul, în urma interacțiunii cu o radiație electromagnetică cu o anumită frecvență, conform relației:

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}, \quad (2.4.8)$$

unde h este constanta lui Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$). Numărul de undă, $\tilde{\nu}$, reprezintă o mărime des utilizată în analiza spectrală vibrațională (Gauglitz, 2003), (Wartewig, 2003), ea reprezintă numărul de oscilații ale undei pe o distanță de 1 cm.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.4.9)$$

Unitatea de măsură a numărului de undă este cm^{-1} , iar avantajul folosirii mărimii este și faptul că există o dependență liniară cu energia.

$$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{10000}{\lambda[\mu\text{m}]} \quad (2.4.10)$$

Energia absorbită de atomi (molecule), aduce structura respectivă la un nivel superior energetic. Dacă aceste nivele sunt nivele legate, spectrul obținut este un spectru discret de absorbție (figura 2.4.1 a). Dacă energia nivelului E_n este superioară energiei de disociere sau energiei de ionizare, spectrul de absorbție devine continuu (figura 2.4.1 b).

Informațiile ce derivă din prelucrarea spectrelor asigură o descriere coerentă asupra substanței de studiat, atât din punct de vedere calitativ, prin poziția picurilor spectrului, cât și din punct de vedere cantitativ prin valorile intensității liniilor spectrale sau ale benzilor.

Spectrul în infraroșu se obține prin trecerea unui flux de radiații din domeniul infraroșu prin proba respectivă și determinarea gradului în care radiația incidentă este absorbită (Stuart, 2004). Energia corespunzătoare unui pic al spectrului de absorbție corespunde frecvenței de vibrație a moleculelor (atomilor) probei.

Spectroscopia în infraroșu este o tehnică analitică bazată pe mișcarea de vibrație a moleculelor și atomilor substanței studiate. Dacă frecvența specifică mișcării de vibrație proprie moleculei este egală cu frecvența undelor electromagnetice din domeniul infraroșu ce interacționează cu aceasta, atunci molecula absoarbe radiație (Tolstoy, 2003).

Complexitatea probelor ce pot fi analizate prin metodele spectroscopice în infraroșu, alături de rapiditatea măsurătorilor, determină ca spectrometrul IR să fie un instrument analitic important în orice laborator de analiza materialelor.

În spectrul IR vor fi înregistrate și modificările unghiurilor dintre legăturile interatomice care determină modificări ale momentului de dipol al moleculei.

Vibrațiile moleculare pot fi clasificate în două clase: de alungire (stretching) și de deformare (bending). Pentru calculul frecvenței de vibrație a moleculei biatomice se apelează la modelarea acesteia sub forma a două mase (bile) legate printr-un resort. Conform legii lui Hooke, mișcările de deformare a legăturii dintre cei doi atomi ai moleculei sunt conforme legilor oscilatorului liniar armonic. Forța elastică ce determină alungirea sau comprimarea legăturii interatomice față de condiția de echilibru, $r = r_e$, se exprimă astfel:

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = -k(r - r_e), \quad (2.4.11)$$

unde V este energia potențială a sistemului oscilator, k este constanta forței de oscilație (dyne/cm), r este lungimea legăturii deformate, iar r_e este lungimea inițială a acesteia.

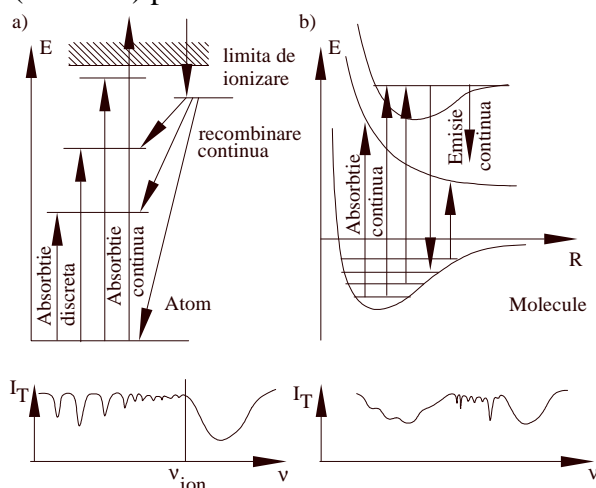


Fig.2.4.1 Diagrama schematică ce arată originea discretă și continuă a spectrului de absorbție și emisie pentru a) atomi și b) molecule (după Demtröder, 2003).

Constanta forței de oscilație crește proporțional cu creșterea frecvenței vibraționale moleculare. Valorile frecvenței vibraționale moleculare scad proporțional cu creșterea masei atomilor implicați în legăturile chimice (după Rupawalla, www.ucdavis.edu, 2010). Pentru fiecare tip de legătură interatomică, constanta forței de oscilație prezintă valori diferite: legătură simplă $k = 5 \cdot 10^5$ dyne/cm, legătură dublă $k = 10 \cdot 10^5$ dyne/cm, legătură triplă $k = 15 \cdot 10^5$ dyne/cm. Energia potențială de tip elastic $V(r)$, conform considerațiilor energetice, poate fi scrisă astfel:

$$V(r) = -\frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (2.4.12)$$

Prin combinarea relației (2.4.11) cu legea fundamentală a mecanicii clasice, aplicate sistemului molecular ce descrie o mișcare oscilatorie, se obține:

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e), \quad (2.4.13)$$

unde μ reprezintă masa redusă.

Se calculează masa redusă a sistemului oscilator combinând masele celor doi atomi aflați la capetele legăturii chimice:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.4.14)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.4.15)$$

Relația (2.4.13) poate fi exprimată și astfel:

$$\frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -\frac{k}{\mu}(r - r_e) = -\kappa^2(r - r_e), \quad (2.4.16)$$

$$\text{unde } \kappa = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (2.4.17)$$

Ecuția diferențială (2.4.16) are soluția generală de forma (Le Roy, 2007):

$$r(t) - r_e = A \sin(\kappa t + \delta) = A \sin(2\pi\nu t + \delta), \quad (2.4.18)$$

unde ν reprezintă frecvența de oscilație a mișcării de vibrație a moleculei, δ este o constantă, nedeterminarea fazei, iar A este amplitudinea mișcării oscilatorii.

Frecvența de oscilație (vibrație) a atomilor este:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.4.19)$$

Se calculează numărul de undă caracteristic mișcării de oscilație (vibrație) a atomilor moleculei diatomice:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.4.20)$$

Energia de vibrație a sistemului molecular ca oscilator armonic, pe baza mecanicii cuantice, poate fi exprimată astfel:

$$E_{\text{vibrație}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.4.21)$$

unde n reprezintă numărul cuantic de vibrație, cu valorile 1,2,3,..., ce caracterizează nivelele energetice proprii ale oscilatorului armonic.

O moleculă poate absorbi radiația incidentă, când frecvența radiațiilor din regiunea infraroșu este egală cu frecvența modului de vibrație fundamental al moleculei (Stuart, 1994).

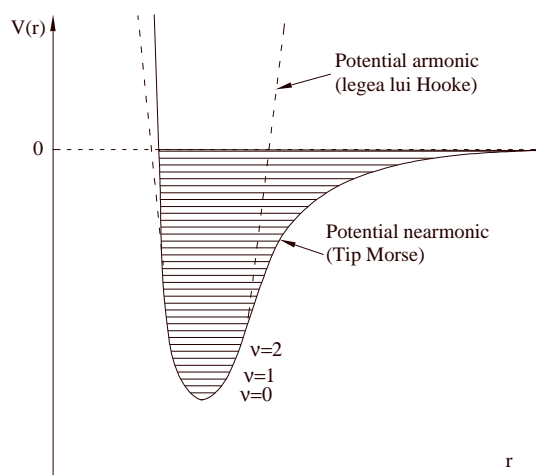


Fig. 2.4.2 Reprezentarea grafică a energiei potențiale a unei molecule biatomice în funcție de deplasarea atomilor în timpul mișcării de vibrație pentru oscilatorul liniar armonic (linia punctată) și oscilatorul nearmonic (linia continuă) (Griffiths, www.chem.uidaho.edu, 2010).

Nivelele energetice ale sistemului molecular asociat unui oscilator nearmonic (figura 2.4.2) sunt exprimate astfel:

$$E_{\text{vibrație}} = hv \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_a \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (2.4.22)$$

unde x_a reprezintă constanta adimensională de nearmonicitate, care după Griffiths are valori între 0,001 și 0,02. Fiecare moleculă prezintă moduri ușor diferite de vibrație față de toate celelalte molecule, cu excepția izomerilor în oglindă. Astfel, spectrul în infraroșu al unei molecule date este unic, asemeni unei amprente moleculare, fapt ce asigură posibilitatea identificării acelei molecule (Griffiths, www.chem.uidaho.edu, 2010).

Procesul de absorbție nu apare în cazul moleculelor polare (H_2 , N_2 , O_2) sau în cazul moleculelor monoatomice (He, Ne, Ar, etc), datorită distribuției uniforme a sarcinilor electrice; interacția cu radiațiile IR afectând momentele dipolare ale moleculelor.

Condiția pentru ca un mod normal de vibrație j al unei molecule, să fie activ față de radiația IR incidentă, este ca în timpul mișcării oscilatorii să se modifice momentul de dipol μ ($\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$) al moleculei (Gauglitz, 2003):

$$\mu_j = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_j} \right) q_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_j^2} \right) q_j^2 + \dots, \quad (2.4.23)$$

unde q este coordonata normală ce descrie mișcarea atomilor la modul normal de vibrație.

Intensitatea benzii de absorbție (2.4.24) în infraroșu este direct proporțională cu pătratul variației momentului de dipol cauzată de modificarea coordonatei normale.

$$I_{\text{IR}} \approx \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \quad (2.4.24)$$

Din mai multe puncte de vedere, metoda spectroscopică de analiză în infraroșu FTIR este o „știință a accesoriilor” (Brundle, 1992). Existența unei game diverse de suporturi pentru probe, permite ca procesul de interacție a radiației IR cu probe de orice natură, să se desfășoare în cele mai bune condiții pentru optimizarea conexiunii cu spectrofotometrul.

Variația reală a energiei potențiale în funcție de deplasarea atomilor din pozițiile proprii de echilibru este arătată în figura 2.4.2, linia continuă. Această curbă arată că ecuația (2.4.22) este validă numai pentru valori mici ale numărului cuantic de vibrație, iar pentru valori mari ale acestuia, ecuația devine incompletă. Practic, energia potențială în acest caz, trebuie descrisă ca o funcție nearmonică de potențial, de tipul Morse (Griffiths, www.chem.uidaho.edu, 2010).

Energia corespunzătoare tranzițiilor energetice între nivelul fundamental de minimă energie ($v = 0$) și primul nivel excitat energetic ($v = 1$) al majorității modurilor de vibrație moleculare corespunde energiei radiației din regiunea infraroșu mediu ($\tilde{\nu} = 400 - 4000 \text{cm}^{-1}$).

(Griffiths, www.chem.uidaho.edu, 2010).

Spectrometrele dispersive au fost relativ recent înlocuite de spectrometrele cu transformată Fourier datorită sensibilității, rezoluției și vitezei de analiză superioare.

În funcție de performanță, spectrometrele FTIR pot fi clasificate în două clase: spectrometre pentru analize standard și spectrometre pentru cercetare. Ambele au atașat un computer pentru procesarea și prelucrarea datelor. Spectrometrele pentru analize standard pot atinge rezoluții de până la 1cm^{-1} , iar cele pentru cercetare au rezoluții până la limita de $0,001\text{cm}^{-1}$. În spectrometrele de cercetare avansate, sursa, divizorul de radiație și detectorul pot fi schimbate, înlocuite, astfel încât domeniul de lucru să fie foarte larg, de la 40000cm^{-1} la 20cm^{-1} (de la ultraviolet la infraroșu îndepărtat). În spectrometrele în care sursa și detectorul sunt fixate permanent, ele pot fi pornite sau oprite prin inversarea oglinzilor (Gauglitz, 2003).

Primul spectrometru FTIR comercial a apărut în anul 1940, în urma cercetărilor dictate îndeosebi de industria petrolieră. Începând cu anul 1970, o dată cu introducerea interferometrului Michelson în locul sistemelor dispersive cu prisme în construcția spectroscopelor IR, metoda de analiză a fost optimizată remarcabil (Brundle, 1992). În ultimii 40 de ani metoda de analiză FTIR cunoaște o largă dezvoltare, treptat cu dezvoltarea microprocesoarelor și a industriei calculatoarelor. Printre cele mai remarcabile metode se disting următoarele: DRIFT – spectroscopie în IR cu transformată Fourier prin reflexie difuză, FTIR-ATR – prin reflexie total atenuată, FTIRPAS – spectroscopie fotoacustică și microspectroscopie FTIR în transmisie sau reflexie.

Spre deosebire de spectrometrele cu elemente dispersive (prisme, monocromatoare), spectrometrele FTIR primesc pe un singur canal spectrul dat de probă și spectrul de referință, după care raportul intensităților se realizează ulterior (Gauglitz, 2003). Rezultatul absorbției radiației de către probă este un spectru obținut în timp, numit interferogramă, ce reprezintă intensitatea absorbției ca funcție de diferența de drum optic dintre cele două raze (domeniu timp). Folosind un microprocesor, interferograma este convertită în domeniu de frecvențe, cu ajutorul unei operații matematice numită transformare Fourier (de unde și numele de spectrometru IR cu transformare Fourier); în urma acestui proces se obține un spectru infraroșu convențional.

Rezoluția unui spectrometru FTIR este în principal definită ca fiind diferența de drum maximă dintre cele două brațe ale interferometrului (Gauglitz, 2003). Dacă amplitudinile celor două unde care interferă sunt egale, divizorul de radiații funcționând în parametrii optimi, atunci intensitatea undei rezultante este:

$$I = 2I_0(1 + \cos \delta), \quad (2.4.25)$$

unde δ reprezintă diferența de fază dintre undele care interferă.

Diferența de drum optic dintre undele care provin de la cele două surse coerente este:

$$x = 2nd \cos \theta, \quad (2.4.26)$$

unde n este indicele de refracție al mediului.

Diferența de fază δ devine:

$$\delta = \frac{2\pi x}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2nd \cos \theta \quad (2.4.27)$$

Maximul intensității undei rezultante se obține dacă sunt îndeplinite condițiile:

$$\delta = 2\pi k, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.4.28)$$

$$2nd \cos \theta = k\lambda, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.4.29)$$

Dacă radiațiile se propagă pe direcția axului optic al interferometrului, atunci $\theta = 0$; mediul fiind vidul, indicele de refracție este $n = 1$, iar dacă S_0 este sursa de radiații monocromatice, atunci diferența de drum optic dintre cele două raze de lumină este $x = 2d$, iar intensitatea undei F de ieșire este:

$$F = 2I_0(1 + \cos 2\pi vx) \quad (2.4.30)$$

$$F = 2I_0(1 + \cos 2\pi v \cdot 2d) \quad (2.4.31)$$

Pentru o diferență optică de drum x , semnalul de interferență pentru un element spectral infinitezimal situat între $[v, v + \Delta v]$ este (Kauppinen, 2001):

$$dF(x, v) = 2E(v)[1 + \cos(2\pi vx)]dv, \quad (2.4.32)$$

unde $E(v)$ este densitatea puterii spectrului continuu (figura 2.4.3), cu o bandă largă de numere de undă, dat de cele două fascicule de radiații care interferă.

Semnalul complet de la toată banda spectrală este exprimată astfel:

$$F(x) = 2 \int_0^{\infty} E(v)[1 + \cos(2\pi vx)]dv, \quad (2.4.33)$$

unde $F(x)$ reprezintă *caracteristica interferenței*. Această mărime are semnificația semnalului interferenței totale a întregii benzi spectrale, măsurată ca o funcție de diferența de drum optic, x .

Prin eliminarea termenului constant al caracteristicii interferenței (2.4.33), se obține:

$$I(x) = F(x) - \frac{1}{2}F(0) = 2 \int_0^{\infty} E(v)\cos(2\pi vx)dv, \quad (2.4.34)$$

unde $I(x)$ este numită *interferogramă*.

Ecuția (2.4.43) poate fi exprimată și în modul următor:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E(v)\cos(2\pi vx)dv = \int_{-\infty}^{\infty} E(v)e^{i2\pi vx}dv = F\{E(v)\}, \quad (2.4.35)$$

unde F reprezintă transformata Fourier. $I(x)$ și $E(v)$ formează o pereche de transformări Fourier, care poate fi scrisă astfel:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E(v)e^{i2\pi vx}dv = F\{E(v)\}, \quad (2.4.36)$$

$$E(v) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)e^{-i2\pi vx}dx = F^{-1}\{I(x)\}. \quad (2.4.37)$$

Fiecare din ecuațiile (2.4.36) și (2.4.37) pot fi convertite una în cealaltă prin metoda matematică a transformatei Fourier (integralei Fourier). Se poate observa că ecuațiile menționate pot fi relaționate astfel:

$$F\{F^{-1}\{I(x)\}\} = F^{-1}\{F\{I(x)\}\} = I(x) \quad (2.4.38)$$

Cele mai interesante informații se obțin din spectrul în domeniul frecvență, care este calculat din semnal prin transformata Fourier inversă.

Față de metoda de analiză cu elemente dispersive, tehnica de analiză FTIR prezintă o serie de avantaje din punct de vedere al vitezei, al sensibilității, al calibrării interne a aparatului, al sistemului mecanic simplu de funcționare.

Metoda spectroscopică ATR FTIR (atenuarea reflexiei totale) este îndeosebi utilizată pentru studiul probelor opace sau a probelor sub forma filmelor subțiri (Hollas, 2004).

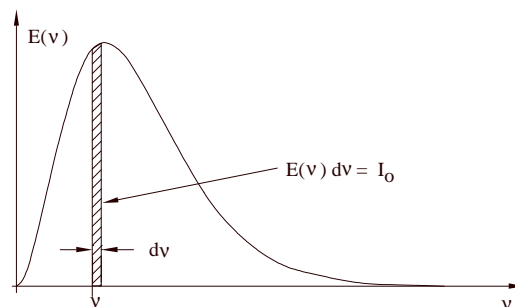


Fig.2.4.3 Spectrul de bandă largă $E(v)$ și o secțiune infinitezimală monocromatică, de lărgime dv (după Kaupinenn, 2001).

Măsurătorile prin reflexie se pot realiza în două moduri: reflexie externă și reflexie internă totală. Unda evanescentă este o undă longitudinală ce se propagă de-a lungul axei z în mediul optic mai puțin dens, a cărei amplitudine poate fi exprimată ca o funcție exponențială astfel:

$$E_z = E_0 e^{-z \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (2.4.39)$$

Distanța până la care unda pătrunde în mediul optic mai puțin dens este:

$$z_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (2.4.40)$$

Proba cu indicele de refracție n_1 este plasată în contact direct cu un material care este transparent pentru regiunea corespunzătoare radiațiilor folosite (Hollas, 2004). Adâncimea până la care unda luminoasă pătrunde în probă este de până la 20 μm .

Dacă mediul (proba) cu indicele de refracție n_1 are capacitatea de absorbție, unda evanescentă va fi absorbită și radiația cu intensitatea micșorată va fi reflectată (atenuarea reflexiei totale) (Gauglitz, 2003). Spectrul astfel obținut poate fi asimilat unui spectru obișnuit de absorbție, cu excepția benzilor de intensități la lungimi de undă mai mari. În acest caz, al lungimilor de undă superioare, se introduce o corecție empirică, numită corecția ATR:

$$R_{\text{correction}} \approx R \frac{1}{\lambda}. \quad (2.4.41)$$

Unghiul limită caracteristic fenomenului de reflexie totală variază în funcție de indicii de refracție ai celor două suprafețe aflate în contact. Reflectivitatea măsurată este dependentă atât de numărul de reflexii succesive ale fasciculului luminos, cât și de calitatea contactului între probă și cristalul utilizat. Tehnica ATR folosește cristale pentru domeniile UV, VIS și NIR din sticlă de cuarț. Pentru aplicații speciale în UV și NIR se folosește safirul, material având una din cele mai mari duriități proprii materialelor optice și a cărei suprafață prezintă o rezistență sporită la zgârieturi. În infraroșu apropiat se folosesc ZnSe, siliciu, germaniu și diamant. Cel mai utilizat este ZnSe care prezintă avantajul unei absorbante scăzute pentru lungimi de undă mai mari de 10 μm , dar este un material toxic și poate fi mai ușor zgâriat decât germaniu și siliciu.

2.5 Spectroscopie Raman

Prin difuzia combinată a luminii sau efectul Raman se înțelege difuzia luminii de către substanță, însoțită de o variație sensibilă a frecvenței radiației incidente. Acest efect a fost descoperit în anul 1928 (Crețu, 1996). În anul 1930, fizicianul indian Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) a primit Premiul Nobel pentru „Descoperirea fenomenului de difuziune combinată a luminii în lichide (efectul Raman)”

În urma interacției luminii incidente de frecvență ν cu substanța, au loc tranziții ale moleculelor pe diferite nivele energetice de rotație sau de vibrație. Astfel, în lumina difuzată apar linii spectrale care se obțin prin combinații ale frecvenței ν și a frecvențelor ν_i cu ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$) corespunzătoare diferitelor tranziții între nivelele energetice moleculare de rotație sau de vibrație. De aici derivă și numele de difuziune combinată a luminii (Crețu, 1996).

Analiza materialelor prin spectroscopie Raman este utilizată deseori alături de clasică metodă de analiză a substanțelor prin absorbție în infraroșu. Tehnica Raman are avantajul obținerii unor picuri mult mai ascuțite decât la tehnica în infraroșu, fapt ce asigură o analiză superioară calitativ materialelor aflate în stare amorfă sau cu un grad mic de cristalinitate (Amer, 2009). Regulile de selecție proprii celor două metode sunt total diferite, în schimb informațiile de natură chimică obținute despre substanța analizată sunt similare (McCreery, 2000). Prin măsurarea frecvențelor diferitelor linii din spectrul Raman se pot determina frecvențele proprii de vibrație sau de rotație ale moleculelor. Utilizarea radiației laser a deschis noi perspective de studiu experimental și teoretic al efectului Raman (Crețu, 1996).

Materialele ceramice, materiale anorganice nemetalice, cu structuri policristaline, în care fiecare grăunte reprezintă mai mult sau mai puțin un cristal perfect, reprezintă materiale ce pot fi caracterizate calitativ și cantitativ cu această metodă.

Dacă o radiație electromagnetică incidentă, cu componenta intensității câmpului electric E (2.5.1), cade asupra unei molecule, induce în aceasta un moment de dipol μ (2.5.2):

$$E_x = E_x^0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.5.1)$$

$$\mu = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots, \quad (2.5.2)$$

unde E_x^0 reprezintă amplitudinea maximă a intensității câmpului electric, ν_0 este frecvența radiației electromagnetice incidente, iar α este polarizabilitatea moleculei, o proprietate care arată disponibilitatea distribuției electronilor de a fi distorsionată sub acțiunea unui câmp electric extern. Primul termen al ecuației (2.5.2) corespunde efectului Raman liniar. Ceilalți termeni corespund efectului Raman neliniar, care poate fi observabil pentru puteri foarte mari ale laserului și care poate fi reprezentat de:

- Efectul hiper Raman,
- Efectul Raman stimulat,
- Spectroscopia Raman anti Stokes de tip coerent.

În analiza prezentă, se descrie tehnica specifică efectului Raman liniar. Stările energetice ale moleculelor sunt determinate, în principal, de configurația electronilor periferici. Pentru o configurație electronică dată, nucleele atomilor moleculelor pot efectua mișcări de vibrație și de rotație în raport cu centrul de masă.

Se consideră pentru studiul unei substanțe o moleculă biatomică, cu frecvența proprie de vibrație ν_v , având vectorul normal de vibrație q_v :

$$q_v = q_v^0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.5.3)$$

Momentul de dipol indus va oscila, prin interacția radiației electromagnetice monocromatice cu molecula, și astfel se va emite radiația împrăștiată sub trei frecvențe diferite. Aceste trei frecvențe pot fi determinate prin exprimarea polarizabilității α sub formă de serie Taylor în funcție de vectorul normal de vibrație al moleculei:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right) q_v + \dots \quad (2.5.4)$$

Momentul de dipol indus va oscila cu o frecvență ce depinde de perioada mișcării de rotație naturale a moleculei, $\frac{1}{\nu_{rot}}$. Datorită mișcării de rotație a moleculei, polarizabilitatea acesteia de-a lungul direcției câmpului extern aplicat este:

$$\alpha_{\hat{E}_0}(t) = \alpha_0 + \Delta\alpha \cdot \cos(4\pi\nu_{rot} t), \quad (2.5.5)$$

unde $\alpha_0 = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3}$ reprezintă distribuția sferică a polarizabilității, $\Delta\alpha = [\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}]$ este cunoscută sub denumirea de anizotropia polarizabilității, iar \hat{E}_0 este vectorul unitate al intensității câmpului extern aplicat moleculei. Din ecuațiile (2.5.2) și (2.5.5) se obține relația ce exprimă dependența de timp a momentului de dipol indus:

$$\mu(t) = E_0 \{ \alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \Delta\alpha \cdot \cos(4\pi\nu_{rot} t) \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \} \quad (2.5.6)$$

$$\mu(t) = E_0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \Delta\alpha \cdot \cos[2\pi(\nu_0 + 2\nu_{rot})t] + \frac{1}{2} E_0 \Delta\alpha \cdot \cos[2\pi(\nu_0 - 2\nu_{rot})t] \quad (2.5.7)$$

Momentul de dipol indus variază în fază cu mișcarea de vibrație a legăturii moleculare, polarizabilitatea moleculei în funcție de timp poate fi scrisă astfel:

$$\alpha_{\vec{E}_0}(t) = \alpha_0 + \delta\alpha \cdot \cos(2\pi\nu_{\text{vib}} t), \quad (2.5.8)$$

unde $\delta\alpha$ reprezintă amplitudinea variației polarizabilității pe parcursul unui ciclu complet al mișcării de vibrație, iar $\bar{\alpha}$ este valoarea mediată a polarizabilității pe întregul ciclu al mișcării. Momentul de dipol indus sub acțiunea câmpului electric aplicat devine:

$$\mu(t) = E_0\alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}E_0\delta\alpha \cdot \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})t] + \frac{1}{2}E_0\delta\alpha \cdot \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})t] \quad (2.5.9)$$

Radiația împrăștiată va avea trei componente la trei frecvențe diferite. Procesul de împrăștiere Rayleigh (împrăștiere elastică) se produce la frecvența radiației incidente ν_0 , împrăștierea de tip Stokes se produce pentru frecvențe corespunzătoare $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$, iar împrăștierea de tip anti Stokes are loc la frecvențe egale cu $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$. Regula de selecție este identică cu cea de la spectroscopia în infraroșu $\Delta\nu = \pm 1$.

Dimensiunea particulelor influențează în mică măsură intensitatea liniilor spectrale Raman, cu excepția poate a particulelor cu dimensiuni extrem de mici, inferioare valorii de 100 nanometri (Brundle ș.a., 1992). Prin urmare, spectre Raman de o calitate ireproșabilă pot fi obținute pe materiale aflate în stare de pulbere sau direct pe probe masive din ceramică sau roci. Obținerea spectrului se realizează printr-un simplu fenomen de reflexie a fasciculului laser pe suprafața probei studiate (Brundle ș.a., 1992).

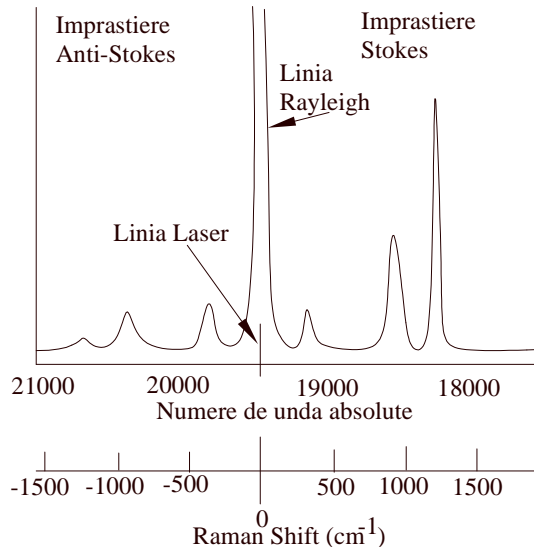


Fig.2.5.1 Reprezentarea schematică a unui spectru Raman (Brundle ș.a, 1992)

Conform ecuației (2.5.9), împrăștierea Raman apare dacă este respectată condiția:

$$\left(\frac{d\alpha}{dq_v} \right) \neq 0, \quad (2.5.10)$$

unde α reprezintă polarizabilitatea, iar q_v este vectorul modului fundamental de vibrație.

Pentru o moleculă diatomică, expresia vectorului q_v poate fi scrisă astfel:

$$q_v = q_v^0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.5.11)$$

Dacă modul de vibrație satisface relația (2.5.10), în spectrul materialului studiat va apare un pic Raman, deci substanța este Raman activă. Intensitatea liniilor caracteristice împrăștierii Rayleigh este de regulă mai mare cu șase ordine de mărime decât intensitatea împrăștierii Raman. În determinările experimentale, pentru ca împrăștierea Raman să fie observabilă este necesară introducerea unor filtre pentru împrăștierea Rayleigh. De regulă, spectrul Raman are pe ordonată reprezentată intensitatea Raman, în unități relative, iar pe abscisă este reprezentată frecvența radiației împrăștiate, exprimată ca număr de undă.

Intensitatea radiației împrăștiate Raman I_R este definită conform ecuației (2.5.12):

$$I_R = K \cdot I \cdot \alpha^2 \cdot \omega^4, \quad (2.5.12)$$

- K este o constantă dependentă de geometria sistemului de obținere a radiației împrăștiate,
- I reprezintă puterea fascicului laser,
- α este polarizabilitatea moleculară,
- ω este frecvența unghiulară.

Intensitatea specifică, L, reprezintă numărul de fotoni împrăștiati în timp de o secundă de o suprafață cu aria de 1cm^2 pe o distribuție spațială unghiulară de 1 steradian, considerând o iradiere uniformă a suprafeței:

$$L = P_D \beta D(dz), \quad (2.5.13)$$

- L este intensitatea specifică a radiației Raman împrăștiate,
- P_D reprezintă fluxul de fotoni incidenti $\left(\frac{\text{fotoni}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}\right)$,
- β este diferențiala secțiunii transversale totale de împrăștiere Raman,
- D reprezintă densitatea numărului de fotoni împrăștiati pe unitatea de volum $\left(\frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3}\right)$,
- dz este lungimea de drum a radiației laser în proba studiată.

Diferențiala secțiunii transversale Raman poate fi exprimată conform ecuației:

$$\beta \left(\frac{1\text{cm}^2}{1\text{molecula} \cdot 1\text{steradian}} \right) = \frac{d\sigma_j}{d\Omega} \quad (2.5.14)$$

σ_j reprezintă secțiunea transversală totală de împrăștiere Raman (Long, 2002) (probabilitatea ca fotonul radiației incidente laser să devină foton împrăștiat Raman), iar $d\Omega$ reprezintă unghiul solid pentru colectarea fascicului luminos împrăștiat.

Raportul dintre intensitatea radiației împrăștiate Raman și intensitatea radiației electromagnetice incidente reprezintă prima derivată a secțiunii transversale totale de împrăștiere, β :

$$\beta = \frac{I_R}{I} \quad (2.5.15)$$

$$\sigma_j = \int_0^{4\pi} \beta d\Omega \quad (2.5.16)$$

$$\sigma'' = \frac{\partial \beta}{\partial \tilde{\nu}} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \nu \cdot d\Omega} \quad (2.5.17)$$

Dintre cele trei secțiuni transversale ale radiației împrăștiate σ , β , σ'' , cea mai utilizată mărime este β (Long, 2002). Numărul de undă $\tilde{\nu}$ este calculat în cm^{-1} și este obținut din relația:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_\nu}, \quad (2.5.18)$$

unde λ_0 reprezintă lungimea de undă a radiației incidente, iar λ_ν este lungimea de undă a modului de vibrație. Relația dintre lungimea de undă și frecvența radiației este: $\lambda = \frac{c}{\nu}$. O dată

ce abscisa este raportată la numere de undă, $\tilde{\nu}$ pentru liniile Rayleigh vor avea permanent valoare nulă (figura 2.5.3). Liniile Raman vor fi decalate cu valoarea numărului de undă al modului pe care ele le reprezintă.

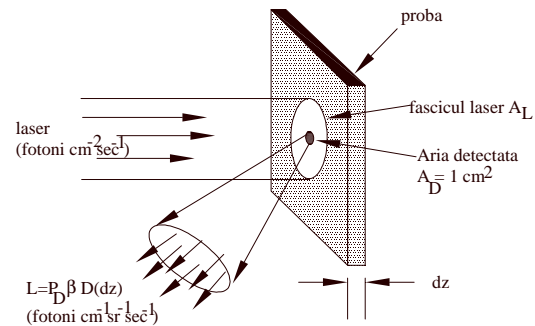


Fig.2.5.2 Reprezentarea schematică a intensității specifice L, (McCreery, 2000).

Dintre aplicațiile spectroscopiei radiației împrăștiate în efectul Raman spontan se menționează cele care se referă la studiul vibrațiilor nepolare și polare ale rețelei cristaline, cele care se referă la tranzițiile de fază, precum și cele privind împrăștierea Raman a luminii pe semiconductori, pe materiale amorse, etc.

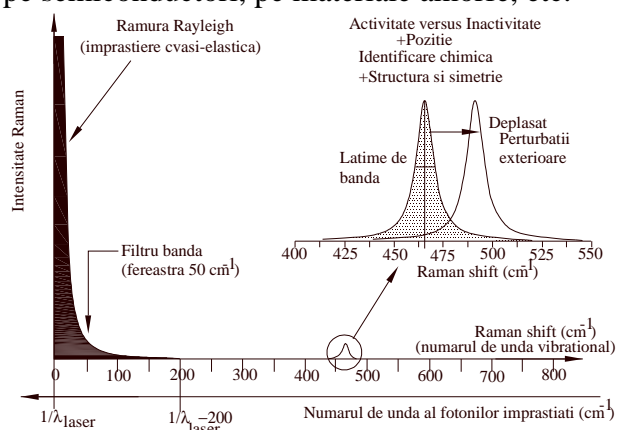


Fig.2.5.3 Reprezentarea schematică a împrăștierei Raman, de tip Stokes, (Amer, 2009)

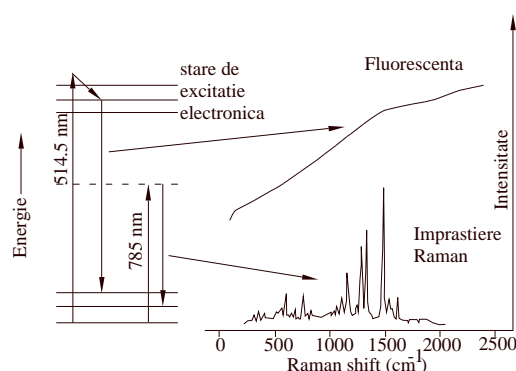


Fig.2.5.4 Diagrama nivelurilor energetice ale unei probe cu fluorescență, asociate iradierii substanței cu o radiație incidentă având lungimile de undă de 514,5 nm și 785 nm, (McCreery, 2000)

Din totalul luminii difuzate, numai 0,1% - 0,2% provine din interacțiuni generatoare de linii Stokes, intensitatea acestora este mult mai mică decât a liniei Rayleigh.

O altă problemă apărută în prelucrarea spectrului Raman o reprezintă fenomenul de apariție al fluorescenței probei. Fluorescența este dată atât de substanța analizată, cât și datorită impurităților existente. În fig.2.5.4 este reprezentat un spectru Raman comparativ cu un spectru cu fluorescență dominantă, diferența fiind dată de tipul laserului folosit în analiză.

Domeniul vizibil, în care se lucrează de regulă în spectroscopia Raman, deseori determină apariția procesului de fluorescență, care uneori deși este slab ca intensitate depășește cu mult intensitatea radiației împrăștiate Raman, uneori chiar cu mai multe ordine de mărime (McCreery, 2000).

Procesul de îndepărtare a fluorescenței a devenit relativ mai facil în ultimul deceniu, atât datorită posibilității utilizării unor lasere performante, cât și datorită implementării unor tehnici și programe computaționale ce prelucrează automat informația spectrală și filtrează atât fluorescența, cât și zgomotul semnalului dat de spectrometru.

Cele mai utilizate spectrometre Raman utilizează lasere în domeniul vizibil. Picurile Raman sunt mai ascuțite decât picurile obținute prin absorbție sau emisie de radiație. Măsurarea picurilor Raman se face prin diferență față de energia radiației laser incidente. Radiația împrăștiată Raman este filtrată cu o serie de dispozitive în vederea eliminării zgomotului și limitării la anumite domenii ale numerelor de undă.

2.6 Analiză chemometrică prin metoda analizei componentelor principale (PCA)

Chemometria poate fi în general descrisă ca o aplicare a metodelor statistice în chimie în scopul de a îmbunătăți procesul de măsurare și de a extrage informații cât mai utile și mai complete din datele brute ale măsurătorilor fizico-chimice (de regulă instrumentale).

La ora actuală Chemometria este considerată a fi o disciplină de sine stătătoare care are la bază utilizarea statisticii matematice asupra datelor experimentale obținute în diverse studii. Chemometria reprezintă o abordare a determinărilor chimice care se bazează pe ideea măsurătorilor indirecte. Astfel, măsurătorile legate de compoziția chimică a unui set de probe sunt puse în legătură cu o proprietate de interes a materialului testat, încât această proprietate poate fi identificată la o probă necunoscută prin efectuarea unor determinări mai puțin laborioase decât cele efectuate inițial asupra setului de probe bine cunoscute (Marini, 2008).

Tehnicile chemometrice permit modelări cantitative pentru experimente în care sunt implicați mai mulți factori, una dintre cele mai versatile metode fiind bazată pe analiza componentelor principale.

Analiza componentelor principale (PCA) este o metodă statistică destinată identificării elementelor caracteristice ale bazelor de date experimentale multidimensionale. În esență, metoda analizei componentelor principale (PCA) necesită cunoașterea valorilor și vectorilor proprii ai matricei de covarianță multidimensională a înregistrărilor incluse în baza de date, astfel încât datele vor putea fi reprezentate prin PCA în spațiul vectorilor proprii ai componentelor principale semnificative (valorile proprii).

Considerăm o bază de date experimentale $[X] \in M_{m \times n}$ ce conține $X^i, i = 1, n$ dimensiuni (variabile), fiecare având un număr de valori înregistrate corespunzător unui set comun de $R_k, k = 1, m$ observații (realizări):

$$[X] = \left[\left\{ x_k^i \mid_{k=1, m} \right\}^T \mid_{i=1, n} \right] = \begin{matrix} & X^1 & X^2 & \dots & X^i & \dots & X^n \\ R_1 & \begin{bmatrix} x_1^1 & x_1^2 & \dots & x_1^i & \dots & x_1^n \end{bmatrix} \\ R_2 & \begin{bmatrix} x_2^1 & x_2^2 & \dots & x_2^i & \dots & x_2^n \end{bmatrix} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ R_k & \begin{bmatrix} x_k^1 & x_k^2 & \dots & x_k^i & \dots & x_k^n \end{bmatrix} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ R_m & \begin{bmatrix} x_m^1 & x_m^2 & \dots & x_m^i & \dots & x_m^n \end{bmatrix} \end{matrix} = \left[\{X^1\}, \{X^2\}, \dots, \{X^i\}, \dots, \{X^n\} \right] \quad (2.6.1)$$

unde:

$$\{X^i\} = \{x_1^i, x_2^i, \dots, x_k^i, \dots, x_m^i\}^T \quad i = 1, n$$

Datele experimentale multidimensionale „n” pot fi reprezentate prin proiecții plane în coordonatele (dimensiunile) originale $X^i, X^j \quad \forall i, j = 1, n$, fiind dificil de identificat elementele caracteristice ale bazei de date (fig.2.6.1).

În cele ce urmează, prezentăm etapele metodei analizei componentelor principale (PCA).

- *Calculul valorilor medii pentru fiecare dimensiune*

$$\bar{x}^i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m x_k^i \quad (2.6.2)$$

- *Normarea dimensiunilor*

Pentru a asigura convergența metodei analizei componentelor principale, trebuie ca fiecare dimensiune să fie normalată prin scăderea valorii medii corespunzătoare, astfel încât baza de date din (2.6.1) devine:

$$[Y] = \left[\left\{ y_k^i \mid_{k=1, m} \right\}^T \mid_{i=1, n} \right] = \left[\{Y^1\}, \{Y^2\}, \dots, \{Y^i\}, \dots, \{Y^n\} \right] \text{ unde } y_k^i = x_k^i - \bar{x}^i \quad i = 1, n; k = 1, m \quad (2.6.3)$$

$$\text{unde } \{Y^i\} = \{y_1^i, y_2^i, \dots, y_k^i, \dots, y_m^i\}^T \quad i = 1, n \quad [Y] \in M_{m \times n}$$

rezultând valori medii nule pentru fiecare dimensiune normalată $Y^i, i = 1, n$.

Obs. De asemenea, datele experimentale multidimensionale „n” pot fi reprezentate prin proiecții plane în coordonatele (dimensiunile) normate $Y^i, Y^j \quad \forall i, j = 1, n$.

- *Calculul termenilor matricei de covarianță multidimensională*

Covarianța a două dimensiuni se calculează cu următoarea relație:

$$c_{i,j} = \text{cov}(Y^i, Y^j) = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m y_k^i \cdot y_k^j = \text{cov}(Y^j, Y^i) = c_{j,i} \quad i, j = 1, n \quad (2.6.4)$$

respectiv matricea de covarianță a celor „n” dimensiuni normate are expresia:

$$[C] = [c_{i,j} \quad i, j = 1, n] = \begin{matrix} & Y^1 & Y^2 & \dots & Y^j & \dots & Y^n \\ \begin{matrix} Y^1 \\ Y^2 \\ \dots \\ Y^i \\ \dots \\ Y^n \end{matrix} & \begin{bmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \dots & c_{1,j} & \dots & c_{1,n} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \dots & c_{2,j} & \dots & c_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{i,1} & c_{i,2} & \dots & c_{i,j} & \dots & c_{i,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n,1} & c_{n,2} & \dots & c_{n,j} & \dots & c_{n,n} \end{bmatrix} \end{matrix} \in M_{n \times n} \quad (2.6.5)$$

Conform relațiilor (2.6.4) și (2.6.5) matricea de covarianță multidimensională este simetrică, pozitiv definită, iar termenii de pe diagonala principală reprezintă varianța (pătratul dispersiei) dimensiunilor normate:

$$c_{i,i} = \text{cov}(Y^i, Y^i) = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (y_k^i)^2 = \text{var}(Y^i) \quad i = 1, n \quad (2.6.6)$$

- *Calculul valorilor și vectorilor proprii ai matricei de covarianță multidimensională*

Matricea de covarianță multidimensională este pătratică și permite determinarea valorilor și vectorilor proprii prin proceduri numerice standard adaptate matricelor cu dimensiuni mari, clasa $M_{n \times n}$, cum ar fi: metoda iterațiilor pe subspații, metoda Lanczos, metoda Gyan-Jacobi, etc.

Ecuția caracteristică standard pentru calculul valorilor și vectorilor proprii ai matricei de covarianță multidimensională, $\lambda_i, \{\phi_i\}, i = 1, n$, are expresia:

$$([C] - \lambda[I_n])\{\phi\} = 0; \det([C] - \lambda[I_n]) = 0 \Rightarrow \lambda_i, \{\phi_i\} \quad i = 1, n \quad (2.6.7)$$

unde $[I_n]$ este matricea unitate de clasă $M_{n \times n}$.

Vectorii proprii normați $\{\phi_i\}, i = 1, n$, având lungimea unitară, rezultă din relațiile:

$$q_i = \sqrt{\sum_{j=1}^n \phi_{i,j}^2} \quad i = 1, n \Rightarrow \phi_{i,j} = \frac{\phi_{i,j}}{q_i} \quad j, i = 1, n; \quad \{\phi_i\} = \{\phi_{i,1}, \phi_{i,2}, \dots, \phi_{i,n}\}^T \quad i = 1, n \quad (2.6.8)$$

Prin definiție, valorile proprii ale matricei de covarianță (2.6.5) reprezintă componentele principale ale bazei de date (2.6.1), având asociate matricea vectorilor proprii ortogonali:

$$PC_i = \lambda_i \quad i = 1, n; \quad [\Phi] = [\{\phi_1\}, \{\phi_2\}, \dots, \{\phi_n\}] \in M_{n \times n} \quad (2.6.9)$$

Componentele principale (valorile proprii) se ordonează în sens descrescător:

$$PC_1 > PC_2 > \dots > PC_i > \dots > PC_n \quad (2.6.10)$$

fiind calculată variabilitatea sau factorul de semnificație $\gamma_i, i = 1, n$ a componentelor principale cu următoarea relație:

$$\eta = \sum_{i=1}^n \lambda_i = \sum_{i=1}^n PC_i; \quad \gamma_i = \frac{PC_i}{\eta} \cdot 100 [\%] \quad i = 1, n \quad (2.6.11)$$

- *Reprezentarea datelor experimentale în spațiul componentelor principale*

Pe baza variabilității $\gamma_i, i = 1, n$ (2.6.11) se selectează primele „p” componente principale (valori proprii) semnificative, restul fiind considerate ne semnificative.

$$PC_i = \lambda_i \quad i = 1, p; \quad [\Phi^{(p)}] = [\{\phi_1\}, \{\phi_2\}, \dots, \{\phi_p\}] \in M_{n \times p} \quad 1 \leq p \leq n \quad (2.6.12)$$

Pentru identificarea elementelor caracteristice ale datelor experimentale prin metoda PCA, în ultima etapă se reprezintă datele în spațiul coordonatelor (dimensiunilor) componentelor principale $[Z]$, folosind proiecțiile în baza vectorilor proprii ortogonali corespunzătorii primelor „p” valori proprii semnificative selectate (2.6.12).

$$[Y] \in M_{m \times n}; \quad [\Phi^{(p)}] \in M_{n \times p} \Rightarrow [Z] \in M_{p \times m}$$

$$[Z] = \left[\left\{ z_k^i \mid_{k=1,m} \right\}^T \mid_{i=1,p} \right] = [Y] \cdot [\Phi^{(p)}] = \begin{matrix} & Z^1 & Z^2 & \dots & Z^i & \dots & Z^p \\ R_1 & \left[\begin{matrix} z_1^1 & z_1^2 & \dots & z_1^i & \dots & z_1^p \end{matrix} \right. \\ R_2 & \left. \begin{matrix} z_2^1 & z_2^2 & \dots & z_2^i & \dots & z_2^p \end{matrix} \right. \\ \dots & \left. \begin{matrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{matrix} \right. \\ R_k & \left. \begin{matrix} z_k^1 & z_k^2 & \dots & z_k^i & \dots & z_k^p \end{matrix} \right. \\ \dots & \left. \begin{matrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{matrix} \right. \\ R_m & \left. \begin{matrix} z_m^1 & z_m^2 & \dots & z_m^i & \dots & z_m^p \end{matrix} \right. \\ & PC_1 & PC_2 & \dots & PC_i & \dots & PC_n \end{matrix} \quad (2.6.13)$$

$$\text{unde: } z_k^i = \sum_{j=1}^n y_k^j \cdot \phi_{i,j} \quad i=1,p; k=1,m \quad \{Z^i\} = \{z_1^i, z_2^i, \dots, z_k^i, \dots, z_m^i\}^T \quad i=1,p \quad (2.6.14)$$

Comparând relațiile (2.6.1) și (2.6.13), practic rezultă că prin metoda analizei componentelor principale (PCA) datele experimentale (observațiile) sunt transformate din reprezentarea în dimensiunile (variabilele) fizice inițiale X^i , $i=1,n$, în spațiul coordonatelor (dimensiunilor) componentelor principale semnificative $PC_i \rightarrow Z^i$, $i=1,p$, având ca bază vectorii proprii ortogonali $[\Phi^{(p)}]$ (2.6.9).

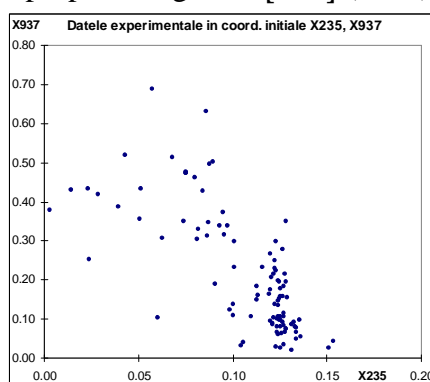


Fig.2.6.1 Proiecția datelor experimentale (observații) multidimensionale în planul a două coordonate (dimensiuni) fizice inițiale (X^{235}, X^{937})

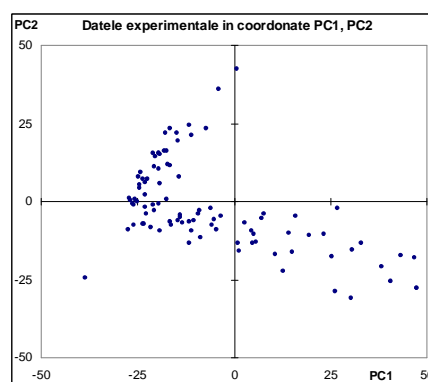


Fig.2.6.2 Proiecția datelor experimentale (observații) în planul coordonatelor primelor două componente principale (PC1, PC2)

În metoda analizei componentelor principale (PCA), datele experimentale (observațiile) sunt reprezentate prin proiecții plane (fig.2.6.2) în coordonatele (dimensiunile) componentelor principale semnificative $PC_i, PC_j \rightarrow Z^i, Z^j \quad \forall i, j=1,p$ (2.6.13), (2.6.14). În acest caz datele experimentale (observațiile) sunt referențiate pe vectorii principali rezultați din corelația dimensiunilor inițiale, facilitând astfel identificarea elementelor caracteristice ale bazei de date. Uzual, primele trei componente principale sunt suficiente pentru caracterizarea datelor folosind tehnica PCA.

Concluzii

Potențialele rezultate ce decurg prin aplicarea metodelor analitice experimentale prezentate în cadrul acestui capitol, pot fi comparate, unele fiind complementare, în vederea ajungerii la concluzii de certitudine privind analiza calitativă și cantitativă a probelor. Microscopia electronică SEM (Scanning Electron Microscopy), ce oferă posibilitatea studierii microstructurii suprafeței probei la nivel de nanometri este completată cu analiza chimică elementală prin microscopie electronică cu scanare cu detector EDX (Energy Dispersive X-Ray). Metodele spectroscopice Raman și spectroscopie în infraroșu ATR-FTIR sunt metode complementare de analiză, studierea probelor prin ambele metode oferind posibilitatea diminuării gradului de relativitate privind gradul de fidelitate al rezultatelor analitice.

Capitolul 3

PREZENTAREA MATERIALELOR CERAMICE SUPUSE ANALIZELOR CHEMOMETRICE

Materialele ceramice analizate în cadrul acestei cercetări științifice sunt reprezentate de eșantioane ceramice având masa de la câteva grame (4,77 g), până la câteva sute de grame (928,04 g).

Numărul de probe ceramice analizate este precizat în tabelul 3.1, împreună cu metoda experimentală aplicată pentru caracterizarea fizico-chimică.

Tabelul 3.1 Date privind baza de date cu probele ceramice supuse analizelor chemometrice

Metoda de analiză experimentală	Capitolul analizei	Număr total de probe ceramice	Număr de probe ceramice autentice	Număr de probe ceramice „false”
Microscopie electronică cu scanare cu detector pentru analiza energiei de dispersie a radiației X SEM-EDX	Cap.4.1-2 Anexa 1	65	46	19
Microscopie electronică cu scanare SEM	Cap.4.3-4 Anexa 2	39	28	11
Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier prin reflexie total atenuată ATR-FTIR	Cap.5,7 Anexa 3	70	50	20
Spectroscopie Raman	Cap.6,7 Anexa 4	70	50	20

Probele ceramice se constituie în două clase: ceramică de patrimoniu (autentică) și ceramică din zilele noastre, denumite pe parcursul studiului ceramică „falsă”. Fiecărei probe i s-a asociat un indicativ, litera A urmată de numere pornind de la 01 până la 70.

Ceramica de patrimoniu analizată este ceramică de Cucuteni descoperită în perioada 1951-2007 în regiunea Moldovei, România, în județele Iași, Neamț, Botoșani și Vrancea. Proba de ceramică autentică cea mai „veche” în cadrul cercetării de față este proba cu indicativul A32, descoperită în anul 1951 în comuna Ciorani, județul Vrancea, iar cea mai „nouă” este proba cu indicativul A27 descoperită în anul 2007, în satul Siliștea, comuna Români, județul Neamț.

Culoarea eșantioanelor ceramice analizate variază de la negru, cenușiu, cărămiziu până la gălbui. După formă, se poate estima că eșantioanele provin de la vase ceramice de diferite mărimi. Un număr de zece eșantioane prezintă ornamente sub forma unor canale, șanțuri pe suprafața probei. Un număr de patru eșantioane prezintă și urme de ornamente colorate sub forma unor pete de culoare brună, roșie sau neagră.

În figurile următoare sunt prezentate fotografiile cu toate probele ceramice analizate în cadrul acestui studiu, grupate în probe ceramice autentice fig.3.1 (A01..45,58..62) și în probele ceramice „false” fig.3.2 (A46..57,63..70).



Fig.3.1.1 Proba ceramică A01 (A)



Fig.3.1.2 Proba ceramică A02 (A)



Fig.3.1.3 Proba ceramică A03 (A)



Fig.3.1.4 Proba ceramică A04 (A)



Fig.3.1.5 Proba ceramică A05 (A)



Fig.3.1.6 Proba ceramică A06 (A)



Fig.3.1.7 Proba ceramică A07 (A)



Fig.3.1.8 Proba ceramică A08 (A)



Fig.3.1.9 Proba ceramică A09 (A)



Fig.3.1.10 Proba ceramică A10 (A)



Fig.3.1.11 Proba ceramică A11 (A)



Fig.3.1.12 Proba ceramică A12 (A)



Fig.3.1.13 Proba ceramică A13 (A)



Fig.3.1.14 Proba ceramică A14 (A)



Fig.3.1.15 Proba ceramică A15 (A)



Fig.3.1.16 Proba ceramică A16 (A)



Fig.3.1.17 Proba ceramică A17 (A)



Fig.3.1.18 Proba ceramică A18 (A)



Fig.3.1.19 Proba ceramică A19 (A)



Fig.3.1.20 Proba ceramică A20 (A)



Fig.3.1.21 Proba ceramică A21 (A)



Fig.3.1.22 Proba ceramică A22 (A)



Fig.3.1.23 Proba ceramică A23 (A)



Fig.3.1.24 Proba ceramică A24 (A)



Fig.3.1.25 Proba ceramică A25 (A)



Fig.3.1.26 Proba ceramică A26 (A)



Fig.3.1.27 Proba ceramică A27 (A)



Fig.3.1.28 Proba ceramică A28 (A)



Fig.3.1.29 Proba ceramică A29 (A)



Fig.3.1.30 Proba ceramică A30 (A)



Fig.3.1.31 Proba ceramică A31 (A)



Fig.3.1.32 Proba ceramică A32 (A)



Fig.3.1.33 Proba ceramică A33 (A)



Fig.3.1.34 Proba ceramică A34 (A)



Fig.3.1.35 Proba ceramică A35 (A)



Fig.3.1.36 Proba ceramică A36 (A)



Fig.3.1.37 Proba ceramică A37 (A)



Fig.3.1.38 Proba ceramică A38 (A)



Fig.3.1.39 Proba ceramică A39 (A)



Fig.3.1.40 Proba ceramică A40 (A)



Fig.3.1.41 Proba ceramică A41 (A)



Fig.3.1.42 Proba ceramică A42 (A)



Fig.3.1.43 Proba ceramică A43 (A)



Fig.3.1.44 Proba ceramică A44 (A)



Fig.3.1.45 Proba ceramică A45 (A)



Fig.3.1.46 Proba ceramică A48 (A)



Fig.3.1.47 Proba ceramică A49 (A)



Fig.3.1.48 Proba ceramică A60 (A)



Fig.3.1.49 Proba ceramică A61 (A) Fig.3.1.50 Proba ceramică A62 (A)



Fig.3.2.1 Proba ceramică A46 (F) Fig.3.2.2 Proba ceramică A47 (F) Fig.3.2.3 Proba ceramică A48 (F) Fig.3.2.4 Proba ceramică A49 (F)



Fig.3.2.5 Proba ceramică A50 (F) Fig.3.2.6 Proba ceramică A51 (F) Fig.3.2.7 Proba ceramică A52 (F) Fig.3.2.8 Proba ceramică A53 (F)



Fig.3.2.9 Proba ceramică A54 (F) Fig.3.2.10 Proba ceramică A55 (F) Fig.3.2.11 Proba ceramică A56 (F) Fig.3.2.12 Proba ceramică A57 (F)



Fig.3.2.13 Proba ceramică A63 (F) Fig.3.2.14 Proba ceramică A64 (F) Fig.3.2.15 Proba ceramică A65 (F) Fig.3.2.16 Proba ceramică A66 (F)



Fig.3.2.17 Proba ceramică A67 (F) Fig.3.2.18 Proba ceramică A68 (F) Fig.3.2.19 Proba ceramică A69 (F) Fig.3.2.20 Proba ceramică A70 (F)

Capitolul 4

ANALIZA EXPERIMENTALĂ A MATERIALELOR CERAMICE PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE SCANARE (SEM, SEM-EDX)

În acest capitol sunt prezentate datele experimentale pentru probele ceramice obținute prin microscopie electronică cu detector EDX cu analiza energiei radiației X dispersate și microscopie electronică cu scanare SEM. Sunt prezentate dispozitivele și procedura de achiziție a datelor experimentale. Datele experimentale sunt prelucrate statistic și se trasează histogrammele și funcțiile distribuție de probabilitate Gauss privind analiza calitativă și cantitativă a materialelor ceramice studiate. În finalul capitolului, se stabilesc concluzii privind caracteristicile microstructurale ale probelor ceramice analizate.

4.1. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a probelor ceramice prin microscopie electronică SEM-EDX

În cadrul unui stagiu de cercetare pe care l-am efectuat în cadrul Laboratorului de Investigare Științifică și Conservarea Bunurilor de Patrimoniu Cultural din cadrul Platformei de Formare și Cercetare Interdisciplinară a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, sunt analizate prin metoda de microscopie electronică de scanare cu analiza energiei de dispersie a radiației X (SEM-EDX) probele ceramice autentice și „false” prezentate în capitolul 3.

În analiză s-a utilizat un microscop electronic cu scanare, SEM model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania (vezi figurile 4.1 și 4.2).

Microscopul, controlat integral prin computer, dispune de un tun de electroni cu filament din tungsten, ce poate obține o rezoluție de 3nm la 30kV, având putere de mărire între 30 X și 1.000.000 X în modul operare „rezoluție”, tensiunea de accelerare între 200 V la 30 kV, viteza de scanare între 200 ns și 10 ms pe pixel. Presiunea de lucru este mai mică de 1×10^{-2} Pa. Imaginea obținută poate fi constituită de electronii secundari (SE) sau electronii retrodifuzati (BSE).

Quantax QX2 este un detector EDX folosit pentru micro-analiza calitativă și cantitativă. Detectorul EDX este de generația a III-a, tip X-flash, care nu are nevoie de răcire cu azot lichid și este de aproximativ 10 ori mai rapid decât detectorii convenționali Si(Li).

Tehnica, alături de vizualizarea microfotogramei, permite redarea imaginii cu maparea (dispunerea) atomilor pe suprafața cercetată, iar în baza spectrului de raze X determinarea compoziției elementale (în procente gravimetrice sau molare, a unei microstructuri sau a unei zone selectate și evaluarea variației compoziției de-a lungul unui vector dispus în aria sau secțiunea analizată.

Analiza statistică a rezultatelor experimentale obținute prin tehnica experimentală SEM-EDX este efectuată folosind o aplicație proprie STAT_SEM dezvoltată sub MS-Excel, incluzând valorile statistice (medie și deviație standard), precum și histogrammele și funcțiile densitate de probabilitate Gauss ale datelor experimentale. Pe lângă compoziția masică [%] a elementelor O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, C, Cl, S, se iau în considerație și următoarele rapoarte masice ale componentelor Si/Al (modulul caustic), Ca/Mg (modulul alcalino-pământos) și Na/K (modulul alcalin).



Fig.4.1 Microscop electronic SEM-EDX

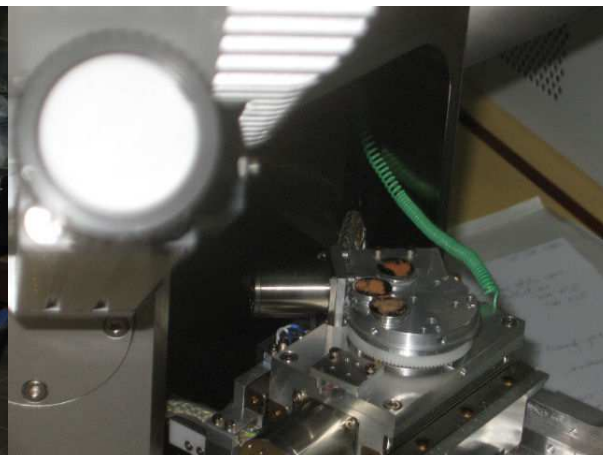


Fig.4.2 Dispozitivul de prindere a probei - SEM-EDX

4.2 Date experimentale ale probelor ceramice obținute prin microscopie electronică de scanare cu analiza energiei de dispersie a radiației X (SEM-EDX)

Spre exemplificare, în fig.4.3.a,b și fig.4.4.a,b se prezintă imaginile rezultate la analiza SEM-EDX cu gradul de mărire 500 X și spectru EDX pentru o probă ceramică autentică A4 și o probă ceramică „falsă” A67.

În fig.4.5.1-4.a,b se prezintă histogramele compoziției elementale de masă [%] pentru Si, O, Fe, Ca, pentru probele ceramice autentice și „false” analizate SEM-EDX.

În tab.4.1 pentru probe ceramice autentice și “false” se prezintă valorile statistice (media și deviația standard) ale compoziției chimice elementale de masă [%] și rapoarte de mase, determinate prin tehnica experimentală SEM-EDX.

În Anexa 1 (teză) se prezintă în detaliu rezultatele analizei statistice a compoziției chimice elementale de masă [%] determinată prin tehnica experimentală SEM-EDX a probelor ceramicilor autentice A1,3..38,40..41,43,45,58..62 și „false” A46,48..57,63..70, pe baza datelor din grantul ARCH 81-041/2007-2010/ Etapa 5/2009.

Tab.4.1 Valorile statistice ale compoziției chimice elementale de masă [%] și rapoarte de masă, determinate prin tehnica experimentală SEM-EDX

a) Probe ceramice autentice					b) Probe ceramice “false”				
Comp.	media[%]	dev.std.[%]	min[%]	max[%]	Comp.	media[%]	dev.std.[%]	min[%]	max[%]
O	52.13	4.37	35.14	62.22	O	50.38	4.43	43.10	60.18
Si	22.92	4.21	11.81	29.64	Si	25.16	3.21	17.82	30.45
Al	9.22	2.02	7.09	20.95	Al	8.13	0.67	7.27	9.57
Fe	4.65	1.38	2.19	11.19	Fe	4.12	0.76	2.35	5.36
Ca	4.19	2.23	0.29	9.11	Ca	5.48	1.74	2.48	9.66
Mg	1.56	0.53	0.19	2.56	Mg	2.31	0.55	1.46	3.19
K	2.35	0.58	1.13	3.52	K	2.59	0.47	1.57	3.29
Na	0.76	0.50	0.00	2.65	Na	0.78	0.48	0.38	2.29
P	0.90	1.36	0.00	5.74	P	0.14	0.10	0.00	0.42
Ti	0.56	0.29	0.00	1.32	Ti	0.57	0.19	0.00	0.89
C	0.76	1.79	0.00	10.56	C	0.34	0.52	0.00	1.78
Cl	0.03	0.11	0.00	0.65	Cl	0.01	0.03	0.00	0.11
S	0.01	0.04	0.00	0.29	S	0.01	0.04	0.00	0.17
Raport	media	dev.std.	min	max	Raport	media	dev.std.	min	max
Si/Al	2.54	0.51	1.41	3.34	Si/Al	3.11	0.47	2.13	4.09
Ca/Mg	2.71	0.95	0.62	6.76	Ca/Mg	2.53	0.95	0.78	4.32
Na/K	0.32	0.21	0.00	1.00	Na/K	0.35	0.32	0.13	1.33

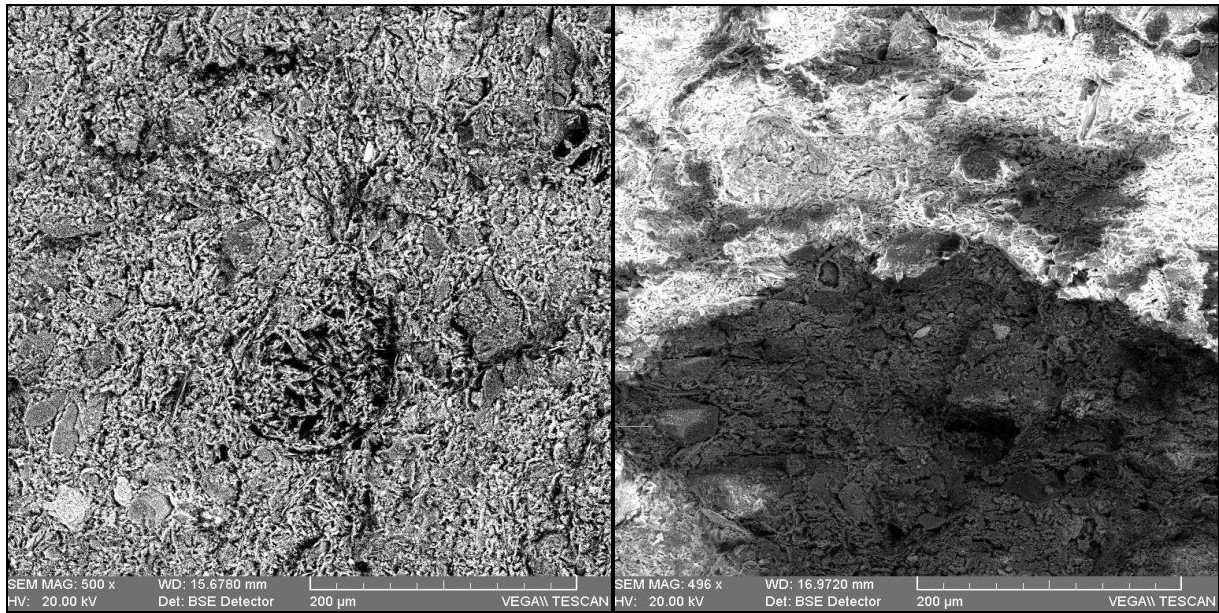


Fig.4.3.a Proba A04 – SEM (500 X)

Fig.4.4.a Proba A67 – SEM (500 X)

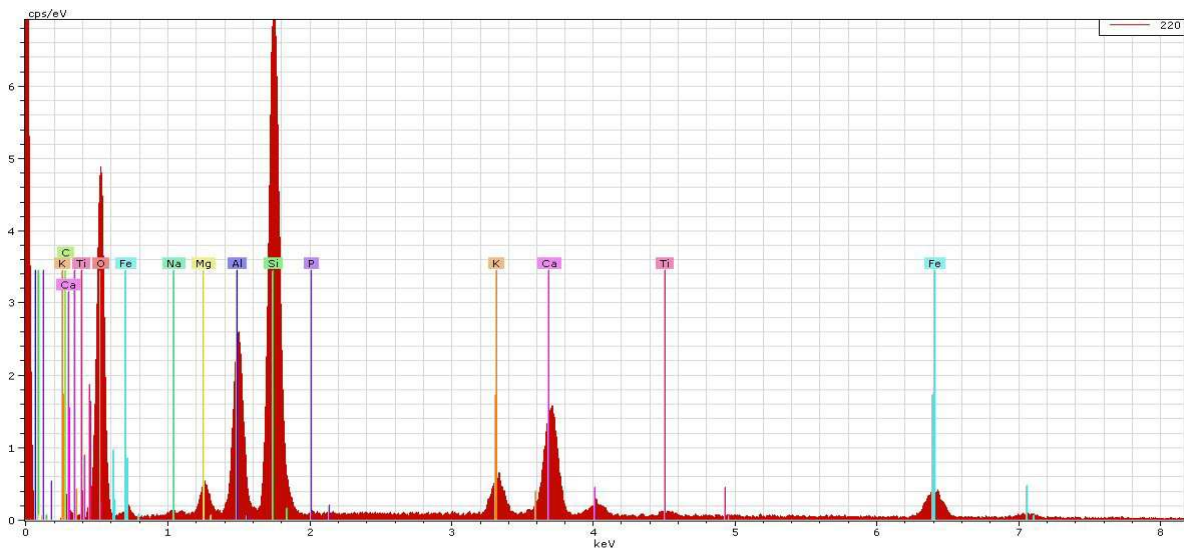


Fig.4.3.b Proba A04 – Spectrul SEM-EDX (ARCH)

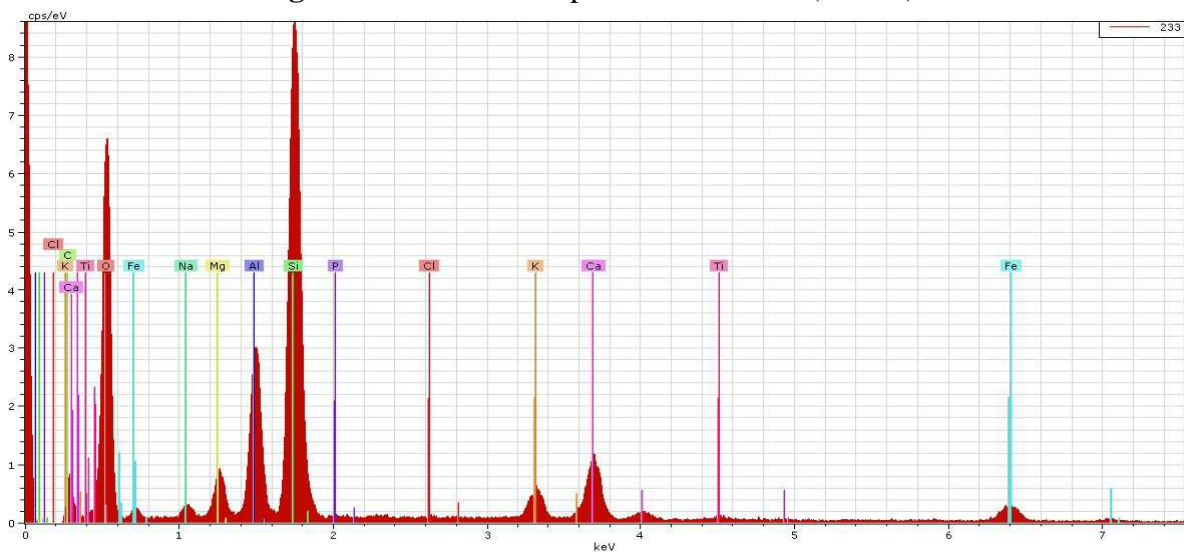


Fig.4.4.b Proba A67 – Spectrul SEM-EDX (ARCH)

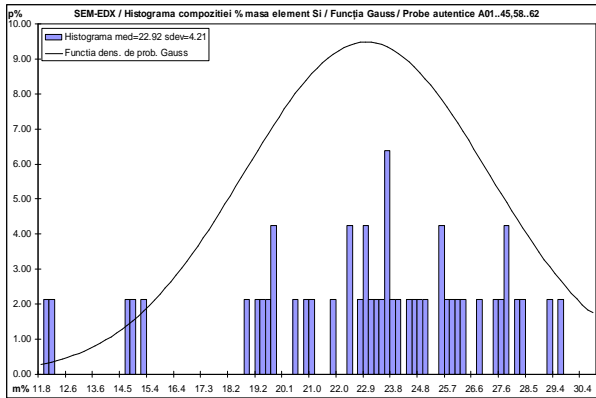


Fig.4.5.1.a Histograma compoziției % masa element Si, probe ceramice autentice

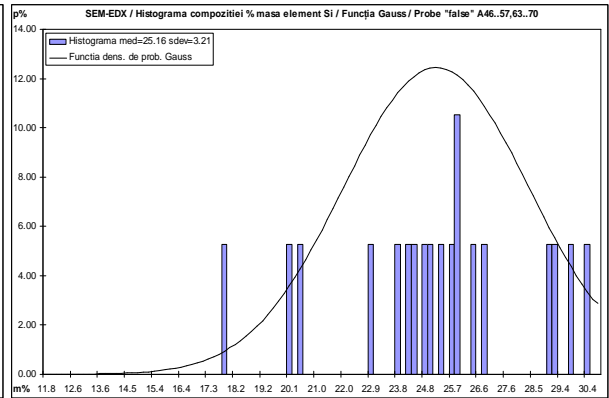


Fig.4.5.1.b Histograma compoziției % masa element Si, probe ceramice „false”

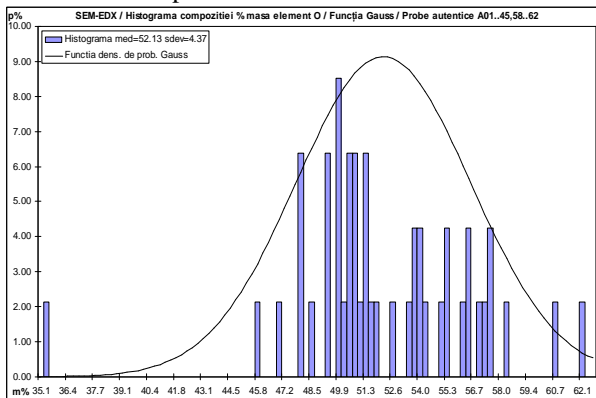


Fig.4.5.2.a Histograma compoziției % masa element O, probe ceramice autentice

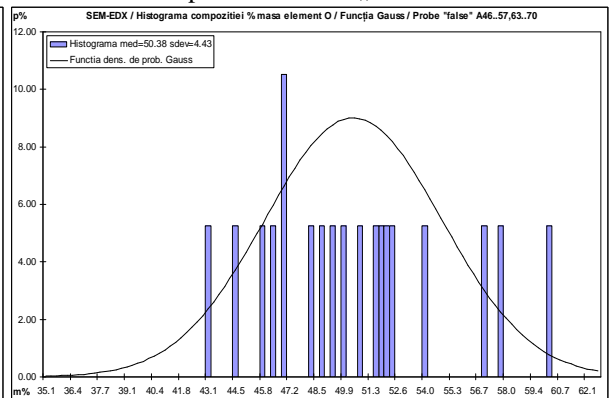


Fig.4.5.2.b Histograma compoziției % masa element O, probe ceramice „false”

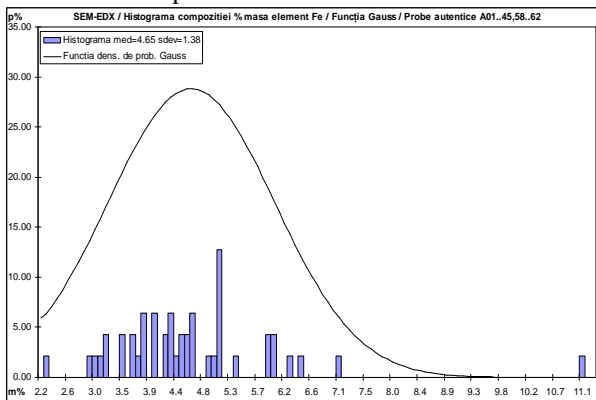


Fig.4.5.3.a Histograma compoziției % masa element Fe, probe ceramice autentice

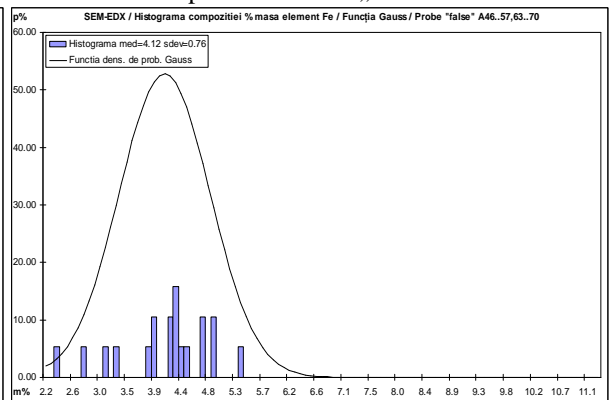


Fig.4.5.3.b Histograma compoziției % masa element Fe, probe ceramice „false”

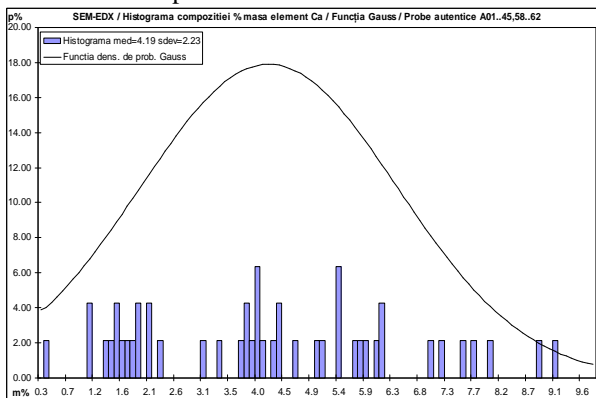


Fig.4.5.4.a Histograma compoziției % masa element Ca, probe ceramice autentice

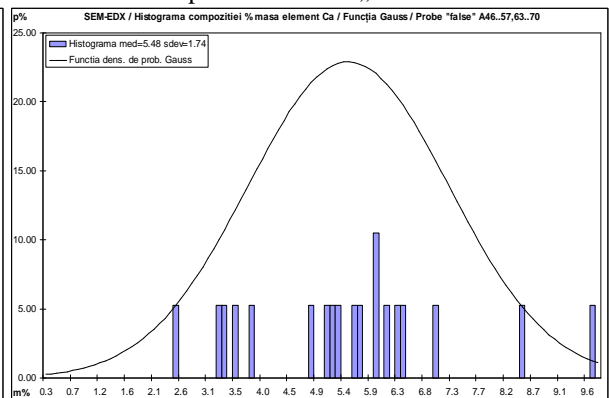


Fig.4.5.4.b Histograma compoziției % masa element Ca, probe ceramice „false”

4.3. Concluzii privind identificarea componentelor pe baza spectrelor SEM-EDX

Din tab.4.1 pe baza analizei SEM-EDX și prelucrarea statistică a datelor cu aplicația proprie **STAT_SEM** (Anexa 1, teză), rezultă următoarele concluzii:

- Valoarea statistică medie a compoziției masice [%] la probele autentice față de probele „false” este mai mare de 1,03 – 6,54 ori pentru elementele O, Al, Fe, P, C, Cl, cu excepția componentelor Si, Ca, Mg, K, Na, Ti, S;
- Valoarea statistică deviația standard a compoziției masice [%] este predominant mai mare la probele autentice față de probele „false” de 1,05 – 13,09 ori, cu excepția componentelor O și Mg cu valori comparabile la toate probele;
- Valoarea maximă a compoziției masice [%] este predominant mai mare la probele autentice față de probele „false” de 1,03 – 13,67 ori, cu excepția componentelor Si, Ca, Mg;
- Rapoartele masice au următoarele valori: Si/Al 1,41-3,34 la probele autentice și 2,13-4,09 la probele „false”; Ca/Mg 0,62-6,76 la probele autentice și 0,78-4,32 la probele „false”; Na/K 0,00-1,00 la probele autentice și 0,13-1,33 la probele „false”;
- Valoarea statistică medie a rapoartelor masice Si/Al, Na/K la probele autentice față de probele „false” este mai mică de 0,82 – 0,93 ori și mai mare pentru raportul masic Ca/Mg de 1,07 ori;
- Valoarea statistică deviația standard a raportului masic Si/Al la probele autentice față de probele „false” este mai mare de 1,08 ori, comparabilă la raportul masic Ca/Mg și mai mică pentru raportul masic Ca/Mg de 0,65 ori;
- Valoarea maximă a raportului masic Ca/Mg la probele autentice față de probele „false” este mai mare de 1,56 ori și mai mică pentru rapoartele masice Si/Al, Na/K de 0,75-0,82 ori.

În concluzie, datorită dispersiei rezultatelor obținute pentru componentele elementale prin tehnica SEM-EDX, se impune corelarea metodei cu alte proceduri experimentale pentru a putea realiza o selecție eficientă a probelor ceramice autentice și cele actuale “false”, pe baza identificării componentelor elementale.

4.4. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a probelor ceramice privind dimensiunea porilor prin microscopie electronică SEM

Analiza dimensiunii porilor de la suprafața probelor ceramice s-a realizat prin metoda nedistructivă de microscopie electronică cu scanare SEM (Scanning Electron Microscopy). Metoda de microscopie electronică cu scanare SEM se bazează pe interacțiunea dintre un fascicul fin de electroni accelerați cu suprafața probei solide analizate. Datorită procesului de interacțiune atomică, se generează electroni secundari (SE) și electroni retroîmprăștiați, ce sunt colectați de către un detector special și care realizează digitizarea imaginii corespunzătoare zonei scanate. Pentru a putea efectua analiza prin microscopie electronică SEM, se extrage din proba originală un fragment solid de dimensiuni mici pentru a fi introdus în dispozitivul de scanare unde se generează vid.



Fig. 4.6 FEI Quanta ESEM System (FEI, 2007)

La Catedra de Chimie, Fizică și Mediu, Facultatea de Științe, de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați analiza SEM a fost efectuată pe un microscop electronic cu scanare tip FEI Quanta 200 ESEM System (FEI, 2007, figura 4.6).

Sistemul este capabil să genereze trei moduri diferite de vizualizare în funcție de tipul probei, grad de mărire al imaginii (până la 1000 de ori), cu înregistrare automată a imaginii digitale și generarea fișierului imagine în format JPEG.

Fișierele cu imaginile obținute prin metoda SEM (în format JPEG cu gradul de mărire 1000X) au fost importate în programul AutoCAD, pentru scalare și măsurare digitală a dimensiunilor porilor. Pentru analiza chemometrică a porilor, la fiecare probă s-au efectuat 50 de măsurători digitale pe o distribuție aleatoare în câmpul imagine.

Analiza statistică a dimensiunii porilor pentru fiecare probă ceramică se obține folosind o aplicație proprie **STAT_SEM** dezvoltată sub MS-Excel, incluzând valorile statistice (medie și deviație standard), precum și histogramele și funcțiile densitate de probabilitate Gauss ale datelor.

4.5 Date experimentale ale probelor ceramice obținute prin microscopie electronică de scanare (SEM) privind dimensiunea porilor superficiali

Spre exemplificare, în fig.4.7.a,b și fig.4.8.a,b se prezintă imaginile rezultate la analiza SEM cu gradul de mărire 1000X și histograma dimensiunii porilor pentru o probă ceramică autentică A07 și o probă ceramică „falsă” A68.

În tabelul 4.2 se prezintă valorile statistice media și deviația standard pentru dimensiunile porilor ale probelor ceramice autentice și „false” analizate SEM.

În Anexa 2 (teză) sunt prezentate în detaliu probele ceramice autentice A01..28 și „false” A53..57,63..68 supuse analizei prin metoda SEM, precum și histogramele dimensiunilor porilor superficiali.

În figurile 4.9.a,b se prezintă cumulat histogramele și funcțiile densitate de probabilitate Gauss a dimensiunii porilor pentru toate probele ceramice autentice și „false” analizate prin metoda experimentală SEM.

Tabel 4.2 Valorile statistice pentru dimensiunile porilor [μm] probelor ceramice

Probe ceramice	Indicativ probă	rezoluție eșantionare 0.2 μm		Probe ceramice	Indicativ probă	rezoluție eșantionare 0.2 μm	
		media [μm]	dev. std. [μm]			media [μm]	dev. std. [μm]
Autentice		4.71	3.67	Autentice		4.71	3.67
1	A01	4.17	4.33	15	A15	3.89	3.18
2	A02	3.98	2.19	16	A16	4.89	4.34
3	A03	6.14	4.94	17	A17	4.01	2.87
4	A04	4.28	3.28	18	A18	4.94	2.46
5	A05	5.44	3.09	19	A19	5.40	2.75
6	A06	4.41	2.40	20	A20	3.28	1.33
7	A07	4.15	2.42	21	A21	5.38	3.20
8	A08	4.60	3.80	22	A22	5.20	3.71
9	A09	5.82	5.61	23	A23	4.44	2.22
10	A10	3.76	1.25	24	A24	4.32	1.61
11	A11	4.74	5.30	25	A25	6.62	5.90
12	A12	4.96	4.80	26	A26	4.61	3.07
13	A13	5.20	5.19	27	A27	4.68	2.36
14	A14	4.22	3.12	28	A28	4.30	3.67
Probe ceramice „False”	Indicativ probă	rezoluție eșantionare 0.2 μm		Probe ceramice „False”	Indicativ probă	rezoluție eșantionare 0.2 μm	
		3.64	2.21			3.64	2.21
29	A53	3.24	1.30	35	A64	3.46	1.22
30	A54	4.04	1.66	36	A65	3.09	0.94
31	A55	3.18	1.80	37	A66	5.14	3.93
32	A56	4.51	2.23	38	A67	3.27	1.30
33	A57	4.34	3.31	39	A68	2.44	0.85
34	A63	3.27	2.01				

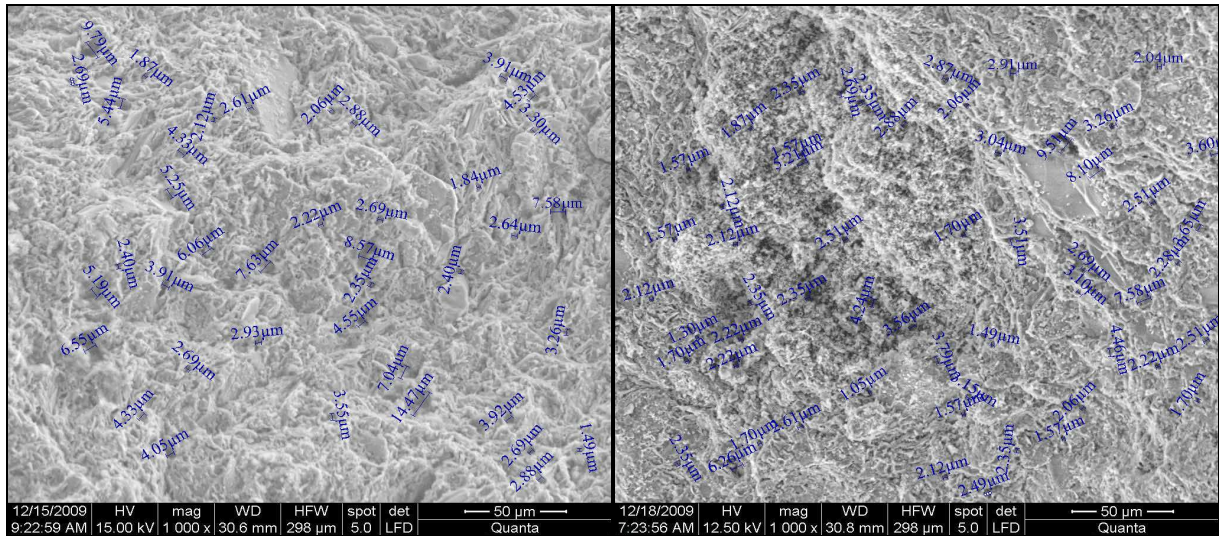
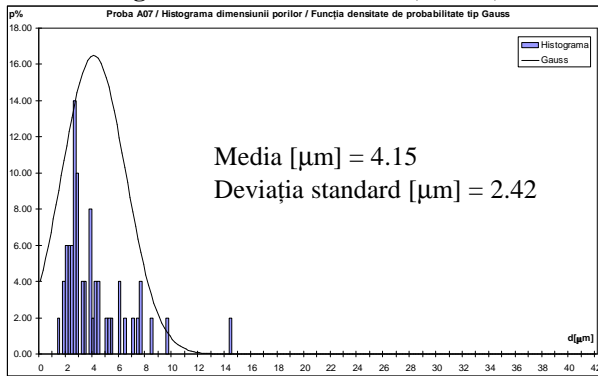
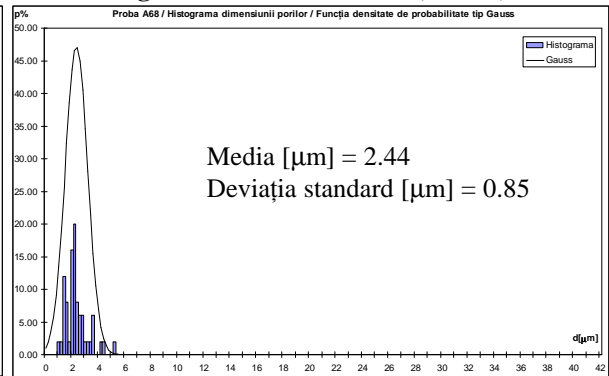


Fig.4.7.a Proba A07 – SEM (1000 X)

Fig.4.7.b Proba A68 – SEM (1000 X)



a) Proba A07 autentică



b) Proba A68 “falsă”

Fig.4.8 Analiza SEM Histograma și curba Gauss a densității probabilității distribuției dimensiunii porilor

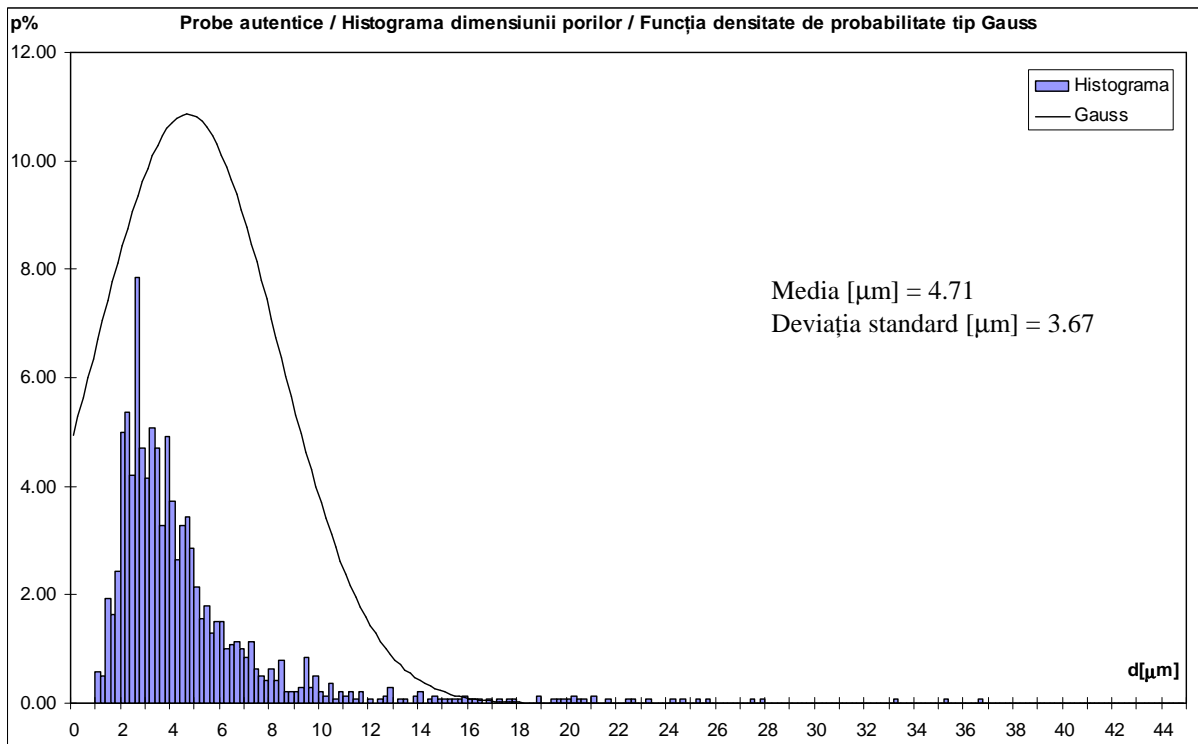


Fig.4.9.a Histograma și funcția densitate de probabilitate cumulate pentru dimensiunile porilor a probelor ceramice autentice A01..28, obținută prin analiză SEM

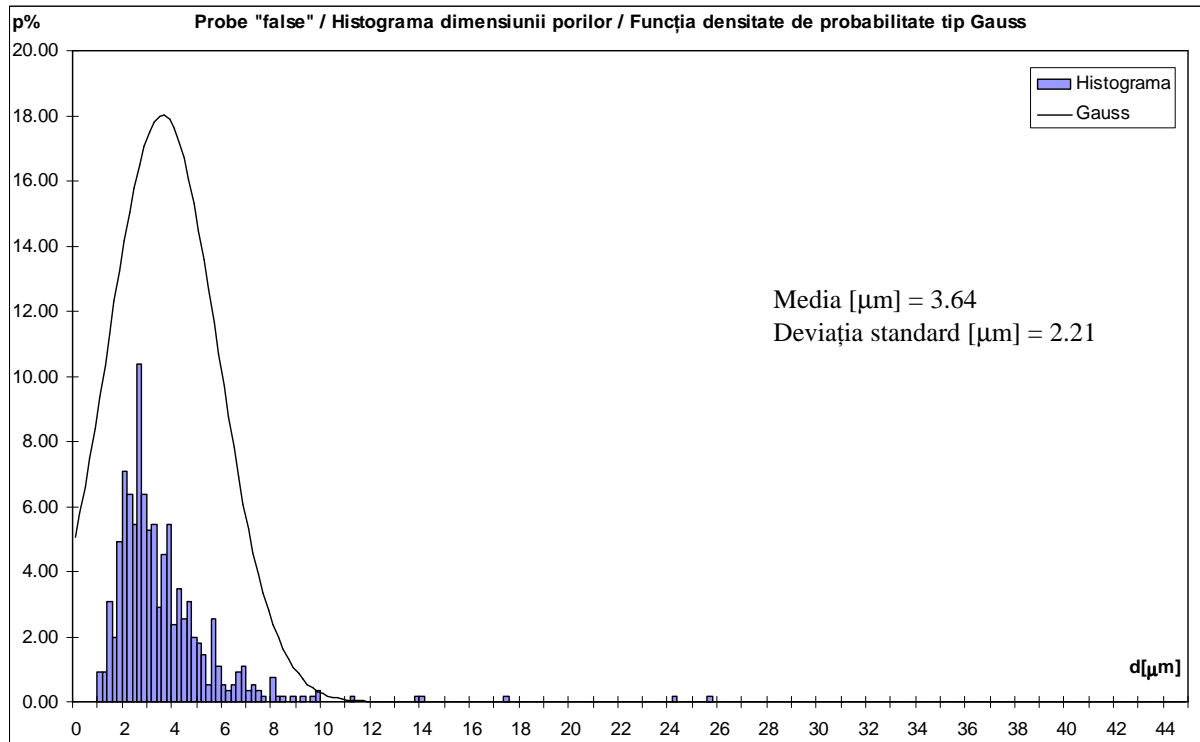


Fig.4.9.b Histograma și funcția densitate de probabilitate cumulate pentru dimensiunea porilor a probelor ceramice „false” A53..57,63..68, obținută prin analiză SEM

4.6. Concluzii privind dimensiunea porilor superficiali rezultați din analiza SEM

Din tab.4.2 și fig.4.9.a,b, pe baza analizei SEM și prelucrarea statistică a datelor privind dimensiunile porilor superficiali, cu aplicația proprie **STAT_SEM** (Anexa 2, teză), rezultă următoarele concluzii:

- În cazul probelor ceramice autentice, există o distribuție a porilor dezvoltată pe mai multe clase de dimensiuni, în comparație cu probele ceramice „false”, unde există o grupare a porilor spre domeniul dimensiunilor mai mici (2-4 μm).
- Din Anexa 2 (teză), fig.4.9.a,b rezultă că dimensiunile porilor sunt mai mari în cazul probelor ceramice autentice (până la 39 μm) și mai mici în cazul probelor ceramice „false” (până la 24 μm).
- Din analiza histogramelor dimensiunii porilor obținute pe baza analizei imaginilor SEM (Anexa2, teză) prezentate în figurile 4.9.a,b (tabel 4.2), rezultă că probele ceramice autentice au valorile statistice semnificative mai mari (media 4,71 μm , deviația standard 3,67 μm) în comparație cu valorile statistice ale probelor ceramice „false” (media 3,64 μm , deviația standard 2,21 μm).

În concluzie, pe baza datelor experimentale obținute prin microscopie SEM pentru ceramica de patrimoniu și actuală, se pot evidenția criteriile de clasificare ale probelor în funcție de distribuția dimensiunilor proprii, criteriile coroborate ulterior cu alte rezultate experimentale în vederea optimizării și validării procesului de clasificare.

Capitolul 5

STUDIUL EXPERIMENTAL AL PROBELOR CERAMICE PRIN SPECTROSCOPIE ÎN INFRAROȘU CU TRANSFORMARE FOURIER (FTIR-ATR)

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale obținute prin aplicarea metodei nedistructive de analiză - spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier prin reflexie total atenuată (FTIR-ATR) pentru probele ceramice. Este prezentat spectrometrul folosit în analiza probelor ceramice și procedura de achiziție a datelor experimentale. Datele experimentale obținute sunt prelucrate cu ajutorul unui soft propriu denumit P_ATR-FTIR, al cărui algoritm este prezentat în cadrul acestui capitol. Prelucrarea datelor experimentale se finalizează prin trasarea diagramelor valorilor maxime ale intensității absorbției, cu identificarea componentelor din spectrul ATR-FTIR ale materialelor ceramice studiate. În finalul capitolului, se stabilesc concluzii privind prezența și intensitatea absorbției a unor compuși chimici în probele ceramice analizate.

5.1. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a spectrelor de absorbție ATR-FTIR

În cadrul unui stagiu de cercetare pe care l-am efectuat în cadrul laboratorului de spectroscopie la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, am analizat probele ceramice prin spectroscopie FTIR – ATR cu spectrometrul TENSOR 27 IR fabricat de firma Bruker cu interfața Golden Gate (figura 5.1).

Domeniul spectral în care s-au obținut datele experimentale este cuprins între 400 cm^{-1} și 4000 cm^{-1} . Dispozitivul Imaging Golden Gate Diamond ATR, de la firma Specac, este prevăzut cu un cristal de diamant, material având indicele de refracție 2,4 (figura 5.2). Dispozitivul este compatibil cu probe de diferite tipuri. Metoda de analiză este nedistructivă și foarte rapidă. Pentru analiză este necesară o cantitate foarte mică de substanță (1-5 grame) în stare de pulbere. Substanța în stare de pulbere este așezată în dreptul deschiderii cristalului de diamant, fixată în dispozitivul Golden Gate ce este conectat la spectrometru. Se obține spectrul IR de reflexie difuză al probei în 1-2 secunde. Spectrele ATR-FTIR sunt înregistrate cu o rezoluție de 4 cm^{-1} , după 32 de scanări a probei ceramice, spectrul final fiind o medie a acestora.

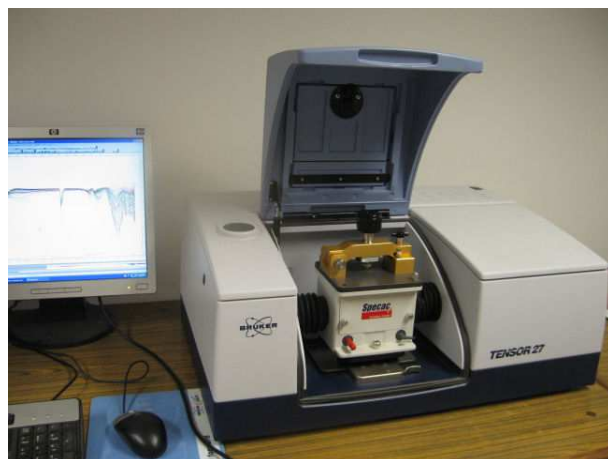


Fig.5.1 Spectrometrul TENSOR 27 IR Bruker



Fig.5.2 Dispozitivul Golden Gate (ATR)

Probele ceramice studiate sunt prezentate în capitolul 3, respectiv 50 de probe ceramice autentice și 20 de probe ceramice „false”. Pentru fiecare probă au fost analizate ambele fețe: fața interioară și fața exterioară. Întreaga procedură experimentală de achiziție a spectrelor ATR-FTIR pentru cele 70 de probe ceramice este desfășurată în condiții de laborator la temperatura mediului ambiant.

Achiziția datelor spectrale ATR-FTIR este realizată cu programul specializat OPUS (OPTICS USER SOFTWARE) produs de Bruker Optics, ce gestionează procedura de achiziție a datelor experimentale obținute cu ajutorul spectrometrului.

În vederea optimizării etapei de identificare a elementelor componente ale probelor ceramice analizate pe baza informațiilor extrase din spectrele obținute prin metoda FTIR-ATR, am realizat un soft propriu folosind compilatorul FreePascal, versiunea 2.2.4/2009-2011, pe 32 bytes. Softul propriu P_ATR-FTIR prelucrează în principal spectrele FTIR exprimate în absorbanta $A = -\log_{10}(T)$, dar are și module (neincluse în schema logică din figura 5.3) pentru prelucrarea spectrelor FTIR exprimate în transmitanță $T = 1/10^A$.

În procedura numerică identificarea maximelor absorbantei A din spectrul FTIR se realizează pe baza identificării minimelor locale ale derivatei de ordinul II a absorbantei d^2A/dv^2 . Astfel se asigură o filtrare a zgomotului din spectrul FTIR și se elimină maximele absorbantei neconforme ce sunt asociate cu zgomotul măsurătorii. De asemenea, procedura numerică mai asigură o filtrare suplimentară a zgomotului măsurătorii prin eliminarea valorilor negative ale absorbantei $A < 0$.

Identificarea elementelor componente ale probelor ceramice se realizează pe baza spectrului IR obținut prin comparație cu spectre din literatura de specialitate. În tabelul 5.1 sunt redată o serie de elemente chimice, respectiv grupări și numerele de undă corespunzătoare acestora.

5.2 Date experimentale obținute prin analiza probelor ceramice prin spectroscopie FTIR-ATR

Pentru exemplificarea procedurii de prelucrare a datelor experimentale folosind programul propriu P_ATR-FTIR, considerăm spre analiză o probă ceramică „autentică” (A2-ext fața exterioară) și o probă ceramică „falsă” (A46-ext fața exterioară), caracterizate prin spectrele ATR-FTIR, obținute și prezentate în format absorbanta A și transmitanță T , după cum urmează:

- în fig.5.4.a,b se prezintă spectrele FTIR ale probelor ceramice A2 și A46 (Absorbanta $A[u.rel]$ - Numărul de undă $v[cm^{-1}]$);
- în fig.5.5.a,b se prezintă derivatele de ordinul I și II, dA/dv , d^2A/dv^2 ale spectrului FTIR calculate cu programul P_ATR-FTIR, folosite pentru identificarea maximelor absorbantei din spectrele probelor ceramice A2 și A46;
- în fig.5.6.a,b, 5.7.a,b, 5.8.a,b se prezintă spectrele FTIR ale probelor ceramice A2 și A46 (Absorbanta $A[u.rel]$ -Numărul de undă $v[cm^{-1}]$) cu identificarea componentelor (conform tabel 5.1), pentru benzile $v=550-800\text{ cm}^{-1}$, $v=800-1300\text{ cm}^{-1}$, $v=1300-4000\text{ cm}^{-1}$;
- în fig.5.9.a,b se prezintă spectrele FTIR ale probelor ceramice A2 și A46 (Transmitanță $T\% [u.rel]$ - Numărul de undă $v[cm^{-1}]$);
- în fig.5.10.a,b se prezintă derivatele de ordinul I și II, dT/dv , d^2T/dv^2 ale spectrului FTIR calculate cu programul P_ATR-FTIR, folosite pentru identificarea minimelor transmitanței din spectrele probelor ceramice A2 și A46;
- în fig.5.11.a,b, 5.12.a,b, 5.13.a,b se prezintă spectrele FTIR ale probelor ceramice A2 și A46 (Transmitanță $T\% [u.rel]$ -Numărul de undă $v[cm^{-1}]$) cu identificarea componentelor (conform tabel 5.1), pentru benzile $v=550-800\text{ cm}^{-1}$, $v=800-1300\text{ cm}^{-1}$, $v=1300-4000\text{ cm}^{-1}$.

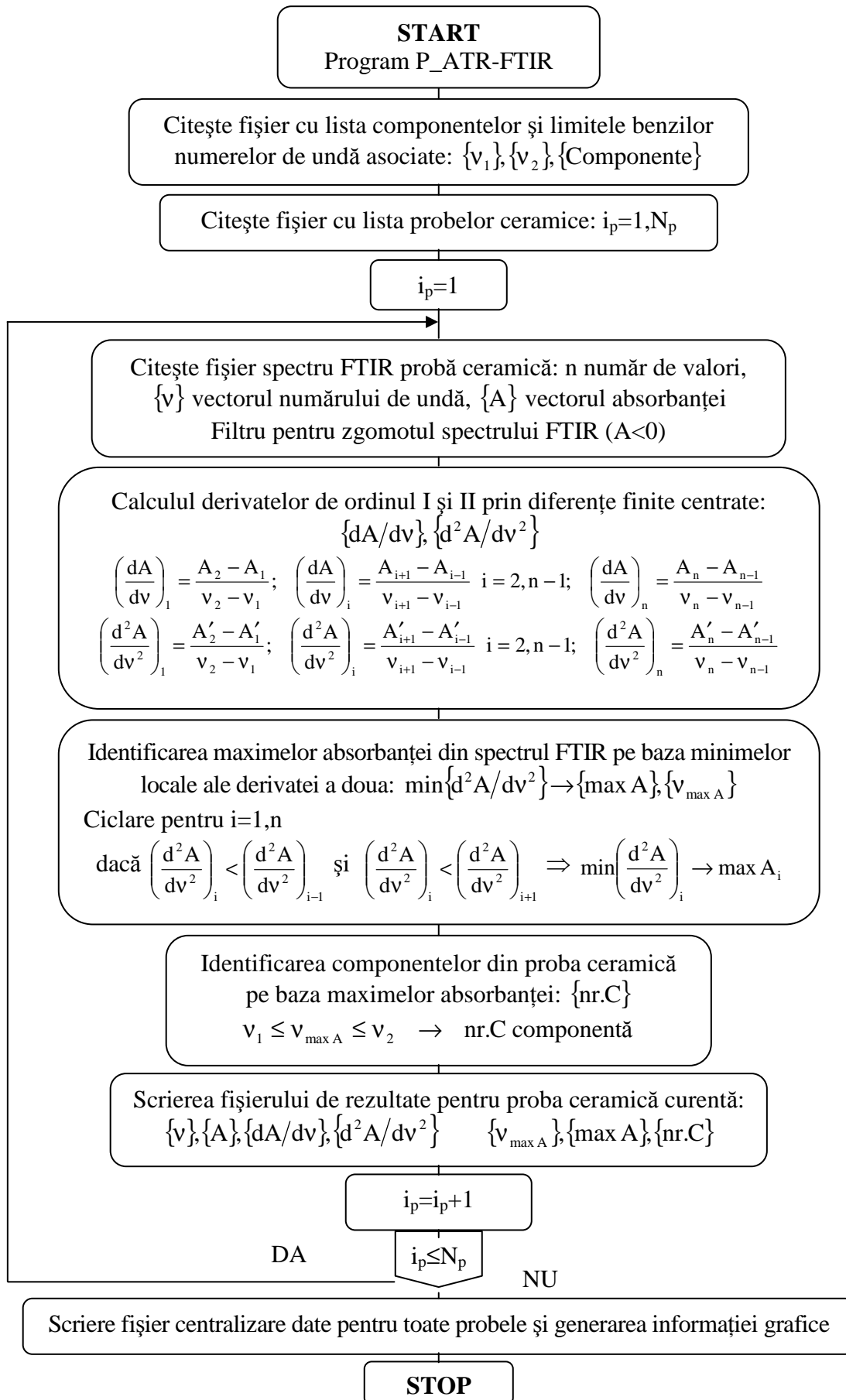


Fig.5.3 Schema logică de principiu a programului propriu P_ATR-FTIR

Table 5.1 Identificarea componentelor pe baza numerelor de undă caracteristice ($\Delta v \pm 0,2\%$)

Nr.C	ν_1 [cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]	Denumire componente	Nr.C	ν_1 [cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]	Denumire componente
1	505,0	506,5	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆	71	992,1	994,0	Fe-O
2	506,6	509,0	CaMg(SiO ₃) ₂	72	994,1	1007,0	Gips (CaSO ₄ 2H ₂ O)
3	514,0	516,0	O-Si-O	73	1007,1	1013,0	SiO ₂ , Cuar
4	516,1	518,0	Fe-O Hematit	74	1014,0	1018,0	Mica muscovit
5	519,0	520,5	Si-O ₂	75	1018,1	1022,0	Si-O, Fe-O
6	520,6	529,5	Fe-O	76	1023,9	1028,0	Mica neagra
7	529,6	531,1	Montmorilonit	77	1028,1	1032,0	CaHPO ₄ 2H ₂ O Gruparea (PO ₄)
8	532,9	543,1	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	78	1032,1	1042,0	Caolin
9	543,9	551,1	Fe-O	79	1042,1	1045,0	Argila Semectica
10	558,9	566,1	Hematit	80	1045,1	1047,0	CaSiO ₃ Wolastonit
11	566,9	569,0	CaSiO ₃ Wolastonit	81	1047,1	1050,0	Ilit
12	569,1	586,0	Fe ₃ O ₄ , Magnetit, Hematit	82	1050,1	1054,1	Argila Semectica
13	586,1	594,2	N ₂ O	83	1055,9	1060,1	Gips
14	602,8	607,2	CaSO ₄ , gips, αFe ₂ O ₃ (PO ₄)	84	1062,9	1067,0	Si-O
15	616,8	621,0	Fe-O, ClO ₃	85	1067,1	1068,5	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆
16	621,1	623,0	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆	86	1068,6	1070,0	CaMg(SiO ₃) ₂
17	623,1	629,3	ClO ₃	87	1070,1	1078,0	Gruparea PO ₄
18	633,7	639,5	Araud, Diposid, Ghehenit Si-O-Si	88	1078,1	1081,2	Ca ₁₀ ((PO ₄) ₂ CO ₃)H ₂ O
19	639,6	646,3	MnO ₂	89	1082,8	1085,5	Cuar, Wolastonit
20	647,7	653,3	Cuar	90	1085,6	1088,0	Ca ₁₀ ((PO ₄) ₂ CO ₃)H ₂ O
21	656,7	660,5	Fe ₃ O ₄	91	1088,1	1094,5	Gruparea PO ₄
22	660,6	667,5	CO ₂	92	1094,6	1108,5	Caolin
23	667,6	669,0	Anortoclaz	93	1108,6	1129,3	Si-O
24	669,1	674,3	Diopsid arunar CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , CaMg(SiO ₃) ₂ , Fe ₃ O ₄	94	1150,7	1156,5	SiO ₂
25	675,6	687,4	Si-O, Cuar	95	1156,6	1159,0	Gips
26	688,6	693,5	(Si-O) CaMg(SiO ₃) ₂ - Caolin	96	1159,1	1162,3	Cuar
27	693,6	694,5	Si-O, Cuar	97	1162,4	1167,3	Flint
28	694,6	696,0	KNO ₃	98	1167,7	1170,5	Gips
29	696,1	705,5	Si-O, Cuar	99	1170,6	1176,3	SiO ₂
30	705,6	716,4	Gruparea Carbonat CO ₃	100	1181,6	1192,5	Cuar, Si, Si-O
31	716,6	722,4	Albit	101	1192,6	1197,4	CaP
32	723,6	726,5	Calcita	102	1283,4	1288,6	OCO
33	728,5	731,5	FeCO ₃	103	1288,7	1296,6	N ₂ O
34	731,6	750,5	Si-O, Cuar	104	1327,3	1332,7	CO ₂
35	751,5	754,5	Fe ₂ Fe ₃ -OH	105	1337,3	1369,0	Gruparea NO ₃
36	754,6	761,5	Si-O, Cuar	106	1369,1	1372,0	KNO ₃
37	761,6	765,5	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	107	1372,1	1387,0	Gruparea NO ₃
38	765,6	774,0	Si-O, Cuar	108	1387,1	1389,0	OCO
39	774,1	777,5	Flint	109	1389,1	1411,0	Gruparea NO ₃
40	777,6	779,6	Fe ₂ Fe ₃ -OH	110	1411,1	1415,8	Gruparea CO ₃
41	782,4	785,6	CiCN	111	1426,1	1430,0	CaCO ₃
42	785,7	795,5	Si-O, Cuar	112	1430,1	1432,0	Calcita, Aragonita, Dolomita
43	795,6	796,5	Flint	113	1432,1	1449,0	CaCO ₃
44	796,6	797,5	Fe-O	114	1449,1	1452,9	Dolomita
45	797,6	799,0	Cuar	115	1453,1	1458,9	Gruparea CO ₃
46	799,1	807,6	(Flint) SiO ₂ +PbO+Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ +CaO+MgO+Na ₂ O	116	1459,0	1495,0	CaCO ₃
47	813,4	816,6	Si-O, Cuar	117	1551,9	1598,2	H ₂ O
48	823,4	828,5	Cilit	118	1633,7	1650,3	H-O-H
49	828,6	829,7	KNO ₃	119	1696,6	1703,4	C=O
50	830,3	840,7	Gruparea COC	120	2092,8	2099,0	HCN
51	841,3	844,7	MgCl ₂	121	2099,1	2142,0	Gruparea Si-H
52	845,3	848,7	Arund	122	2142,1	2151,0	CO
53	855,3	858,7	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆	123	2151,1	2218,0	Gruparea Si-H
54	868,3	871,7	Calcita, Aragonita, Dolomita	124	2218,1	2220,0	CiCN
55	871,8	873,5	Gruparea CO ₃	125	2220,1	2254,5	Gruparea Si-H
56	873,6	876,0	Ca ₂ Al(AlSi)O ₇ flint	126	2270,5	2348,0	Gruparea PH
57	876,1	878,0	Fe ₂ Al-O	127	2348,1	2349,5	CO ₂
58	878,1	880,8	CaCO ₃	128	2349,6	2450,5	Gruparile PH, B-H
59	891,2	894,8	CaSiO ₃ Wolastonit	129	2450,6	2559,0	Gruparea B-H
60	898,2	901,0	Montmorilonit	130	2559,1	2605,2	Gruparile S-H, B-H
61	901,1	903,8	Gruparea MnO ₄	131	2818,4	2829,6	CH
62	908,2	911,8	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	132	2950,1	2961,9	Gruparea (OH)+
63	913,2	916,8	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆	133	3193,6	3206,4	C-H
64	921,2	924,0	Al ₃ OH (dioctahedral), Fe-O	134	3283,4	3296,6	OH
65	924,1	933,9	CaMg(SiO ₃) ₂ , Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	135	3305,4	3318,6	HCN
66	947,1	959,0	Gruparea PO ₄	136	3414,2	3629,2	Gruparea OH
67	959,1	961,9	Diopsid CaMgSi ₂ O ₆	137	3644,7	3706,4	H ₂ O
68	962,0	983,5	Gruparea PO ₄	138	3720,5	3735,5	Gruparea OH
69	983,6	985,0	Clorit	139	3747,5	3787,6	H ₂ O
70	985,1	992,0	Gruparea PO ₄	140	3995,0	4005,0	Pirita

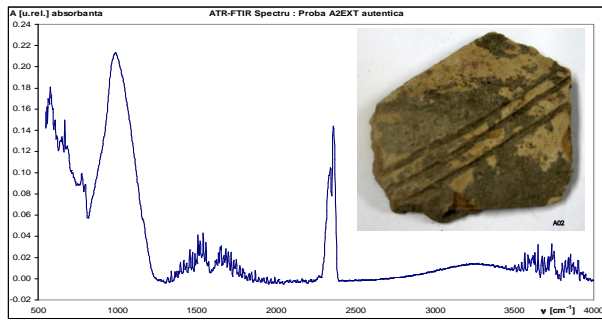


Fig.5.4.a Spectrul ATR-FTIR proba A2-ext-A autentică

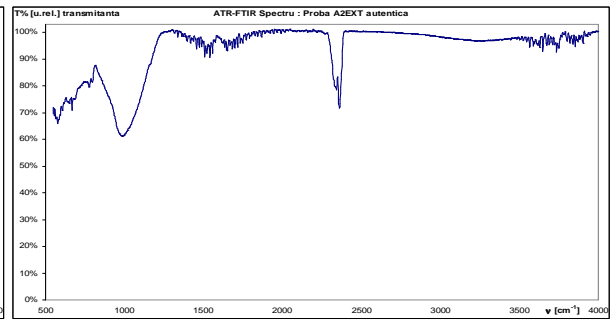


Fig.5.9.a Spectrul ATR-FTIR proba A2-ext-T autentică

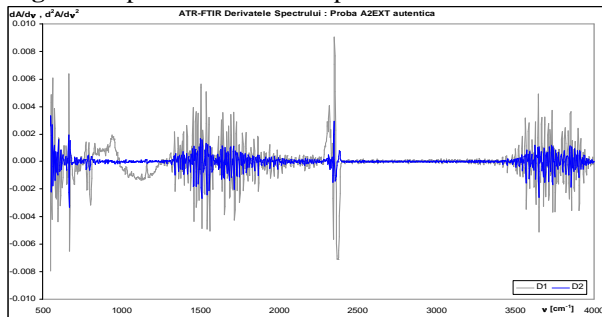


Fig.5.5.a Derivatele de ordinul 1 și 2 pentru Spectrul ATR-FTIR proba A2-ext-A autentică

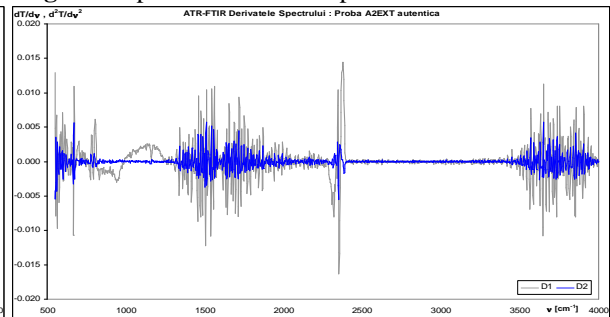


Fig.5.10.a Derivatele de ordinul 1 și 2 pentru Spectrul ATR-FTIR proba A2-ext-T autentică

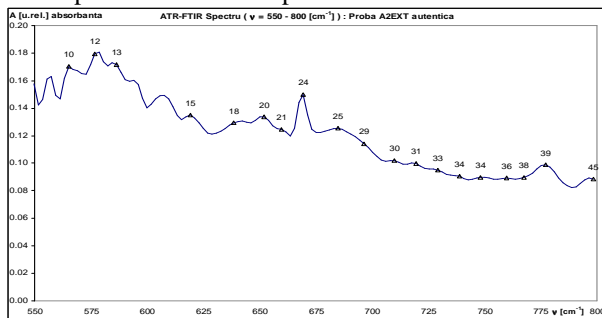


Fig.5.6.a Spectrul ATR-FTIR pentru proba A2-ext-A autentică, regiunea 550-800 cm⁻¹

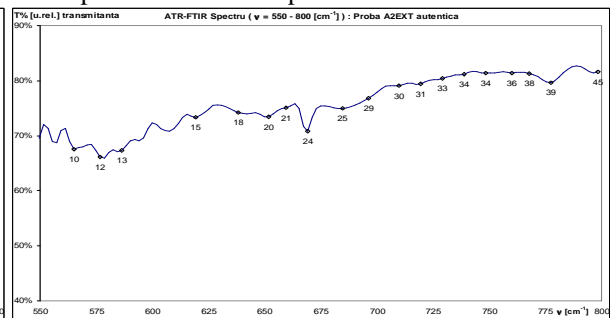


Fig.5.11.a Spectrul ATR-FTIR pentru proba A2-ext-T autentică, regiunea 550-800 cm⁻¹

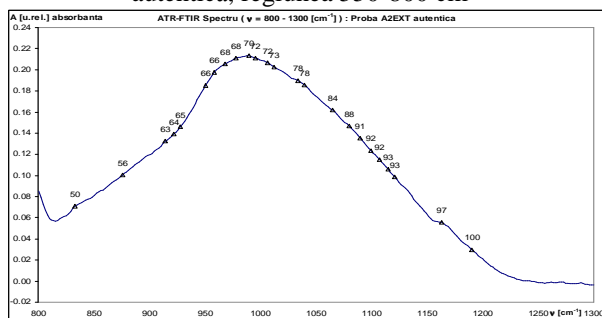


Fig.5.7.a Spectrul ATR-FTIR pentru proba A2-ext-A autentică, regiunea 800-1300 cm⁻¹

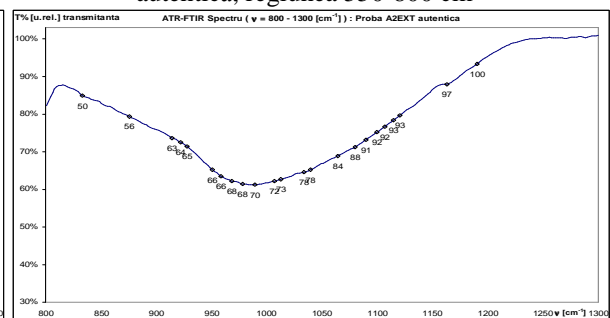


Fig.5.12.a Spectrul ATR-FTIR pentru proba A2-ext-T autentică, regiunea 800-1300 cm⁻¹

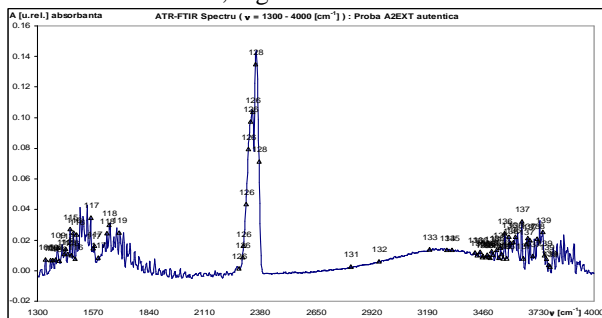


Fig.5.8.a Spectrul ATR-FTIR pentru proba A2-ext-A autentică, regiunea 1300-4000 cm⁻¹

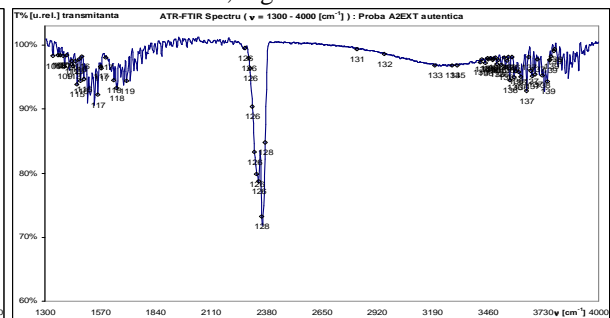


Fig.5.13.a Spectrul ATR-FTIR pentru proba A2-ext-T autentică, regiunea 1300-4000 cm⁻¹

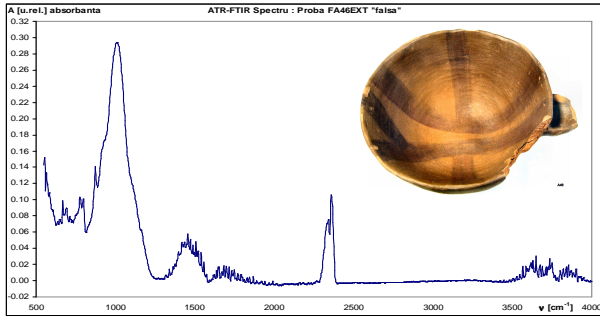


Fig.5.4.b Spectrul ATR-FTIR proba A46-ext-A „falsă”

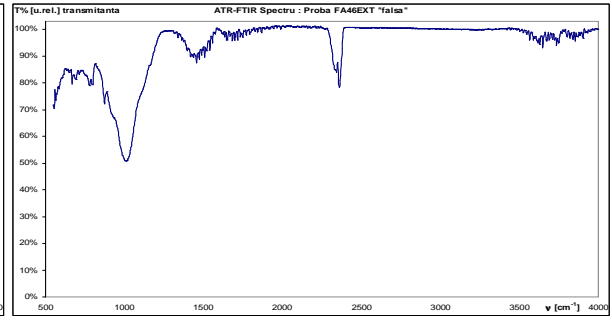


Fig.5.9.b Spectrul ATR-FTIR proba A46-ext-T „falsă”

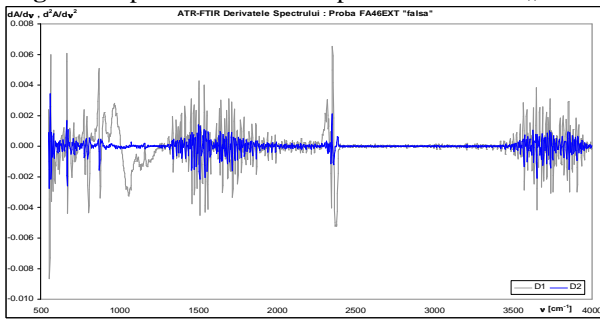


Fig.5.5.b Derivatele de ordinul 1 și 2 pentru Spectrul ATR-FTIR proba A46-ext-A „falsă”

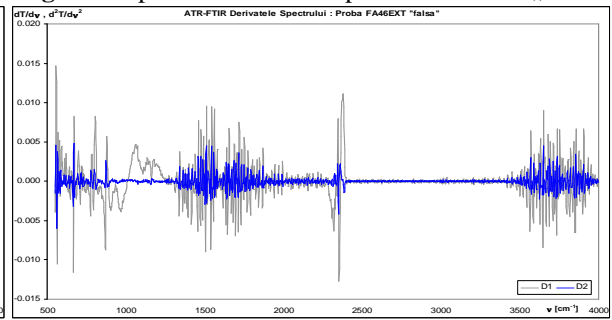


Fig.5.10.b Derivatele de ordinul 1 și 2 pentru Spectrul ATR-FTIR proba A46-ext-T „falsă”

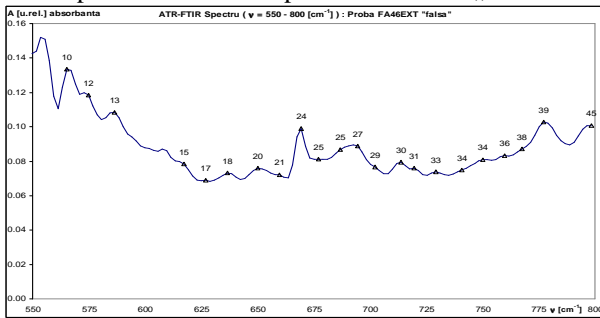


Fig.5.6.b Spectrul ATR-FTIR pentru proba A46-ext-A „falsă”, regiunea 550-800 cm⁻¹

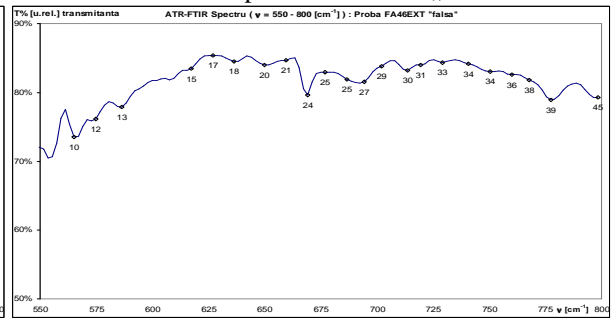


Fig.5.11.b Spectrul ATR-FTIR pentru proba A46-ext-T „falsă”, regiunea 550-800 cm⁻¹

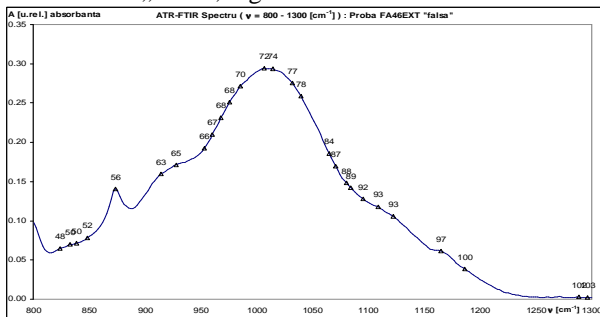


Fig.5.7.b Spectrul ATR-FTIR pentru proba A46-ext-A „falsă”, regiunea 800-1300 cm⁻¹

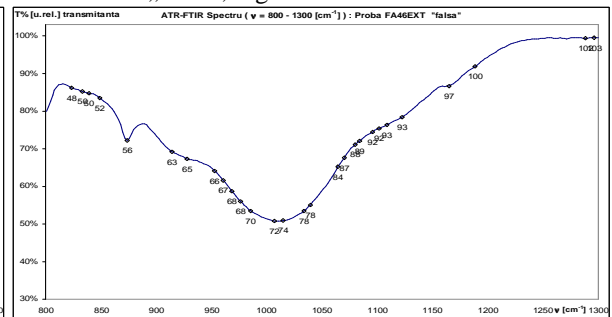


Fig.5.12.b Spectrul ATR-FTIR pentru proba A46-ext-T „falsă”, regiunea 800-1300 cm⁻¹

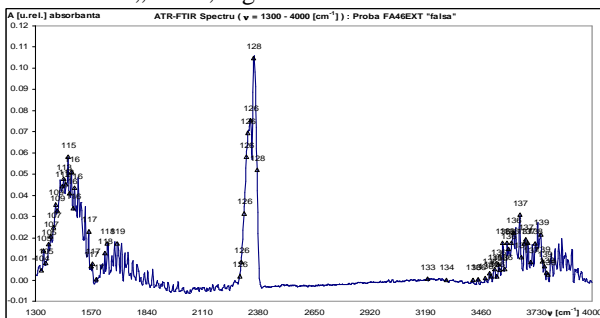


Fig.5.8.b Spectrul ATR-FTIR pentru proba A46-ext-A „falsă”, regiunea 1300-4000 cm⁻¹

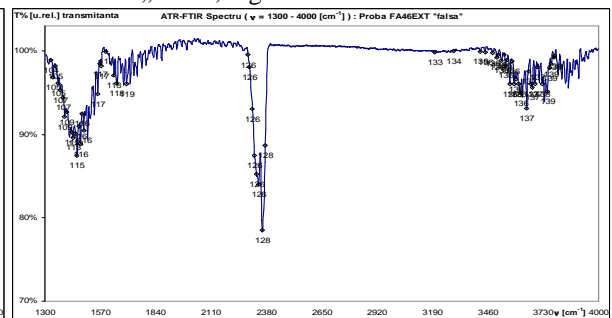


Fig.5.13.b Spectrul ATR-FTIR pentru proba A46-ext-T „falsă”, regiunea 1300-4000 cm⁻¹

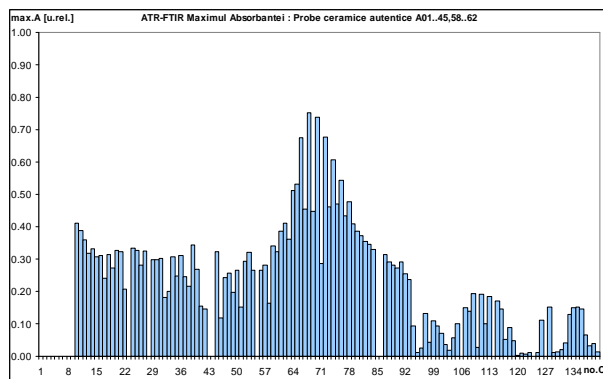


Fig.5.14 Valoarea maximă a absorbanței pe componente din spectrul ATR-FTIR pentru probele ceramice autentice A01..45, A58..62

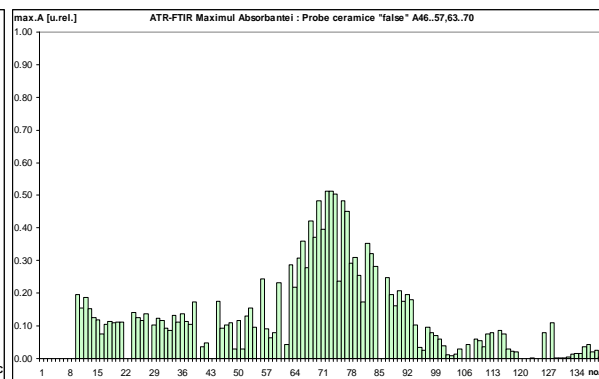


Fig.5.15 Valoarea maximă a absorbanței pe componente din spectrul ATR-FTIR pentru probele ceramice „false” A46..57, A63..70

În fig.5.14 și fig.5.15 sunt incluse valorile maxime ale intensității cu identificarea componente din spectrul ATR-FTIR pentru probele ceramice autentice (A01..45, A58..62) și „false” (A46..57, A63..70).

În Anexa 3 (teză) se prezintă în detaliu spectrele ATR-FTIR și prelucrarea lor pentru identificarea componentelor pentru toate cele 70 de probe ceramice.

5.3. Concluzii privind identificarea componentelor pe baza spectrelor ATR-FTIR

Analizând componentele identificate la spectrele ATR-FTIR pentru probele ceramice autentice și cele „false”, vezi fig.5.14 și fig.5.15 centralizatoare pentru maximul absorbantei pe componente, se constată următoarele:

- în spectrul FTIR al probelor „false” lipsesc componentele 22, 40, 61, 108, 120;
- valoarea maximă a absorbantei (maxA) probelor ceramice autentice ($A=0,75127$) este mai mare decât cea a probelor „false” ($A=0,51357$);
- pentru majoritatea componentelor, maximele absorbantei probelor ceramice autentice sunt mai mari decât în cazul componentelor caracteristice probelor ceramice „false” pe tot domeniul numerelor de undă, în medie:
 - de 2,52 ori pentru $\nu=550-800 \text{ cm}^{-1}$,
 - de 1,95 ori pentru $\nu=800-1300 \text{ cm}^{-1}$,
 - de 5,05 ori pentru $\nu=1300-4000 \text{ cm}^{-1}$.

În concluzie, diferențele înregistrate între spectrele ATR-FTIR ale probelor ceramice „autentice” și „false” fac posibilă identificarea celor două categorii pentru studiile practice arheologice.

Capitolul 6

ACHIZIȚIA ȘI PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE ALE PROBELOR CERAMICE PRIN SPECTROSCOPIE RAMAN

În acest capitol sunt prezentate datele experimentale obținute prin analiza probelor ceramice prin spectroscopie Raman. Sunt prezentate dispozitivele experimentale folosite și procedura de achiziție a datelor experimentale. Datele experimentale obținute sunt prelucrate cu ajutorul unui soft propriu P_RAMAN, al cărui algoritm este prezentat în cadrul acestui capitol. Prelucrarea datelor experimentale se finalizează prin trasarea diagramelor valorilor maxime ale intensității cu identificarea componentelor din spectrul Raman ale materialelor ceramice studiate. În finalul capitolului, se stabilesc concluzii privind prezența și intensitatea spectrului a unor elemente chimice în probele ceramice analizate.

6.1. Descrierea echipamentului experimental de achiziție și de prelucrare a spectrelor Raman

În cadrul unui stagiu de cercetare pe care l-am efectuat în cadrul Laboratorului de Geoarheologie (spectrografie Raman) din cadrul Platformei de formare și cercetare interdisciplinară în domeniul arheologiei – ARHEOINVEST la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, am analizat probele ceramice prin spectroscopie Raman cu spectrometrul Horiba Jobin Yvon – RPA – HE 532, cu laser Nd-Yag având lungimea de undă 532 nm (figura 6.1). Rezoluția spectrală este de 3 cm^{-1} , iar domeniul spectral în care s-au obținut datele experimentale este cuprins între 400 cm^{-1} și 4000 cm^{-1} .

Metoda de analiză este nedistructivă, foarte rapidă și prezintă avantajul că se realizează în condiții de temperatură ale mediului ambiant. Pentru analiză proba este poziționată astfel încât fasciculul laser să cadă perpendicular pe suprafața probei (figura 6.2). Sistemul include un dispozitiv cu fibră optică „Superhead” cu obiectiv Olympus.

Probele ceramice studiate sunt prezentate în capitolul 3, respectiv 50 de probe ceramice autentice și 20 de probe ceramice „false”. Pentru fiecare probă au fost efectuate mai multe înregistrări pentru a surprinde zone diferite de pe suprafața ceramică.

Achiziția datelor spectrale Raman este realizată cu programul specializat LabSpec produs de Horiba, ce gestionează procedura de achiziție a datelor.



Fig.6.1 Spectrometru Raman tip Horiba



Fig.6.2 Dispozitiv „Superhead” cu obiectiv Olympus

Spectrul Raman se obține rapid, la o putere a laserului de aproximativ 75% până la 100% , prin achiziții repetate de până la 100 într-un interval de timp ce variază între 10 secunde până la 60 secunde, spectrul final rezultând din medierea citirilor.

Datorită reflexiilor multiple pe suprafața solidă neuniformă a probelor ceramice, pentru a putea extrage informația utilă din spectrele Raman este necesară eliminarea zgomotului generat de fluorescența suprafeței analizate.

Pentru prelucrarea integrată a spectrelor RAMAN de la probele ceramice analizate experimental am realizat un program propriu **P_RAMAN**, folosind compilatorul FreePascal versiunea 2.2.4/2009-2011 pe 32 bytes, cu schema logică de principiu figura 6.3, având următoarele module principale:

- **RAM_DOM**: modulul pentru analiza spectrelor Raman a componentelor de bază și generarea fișierului cu lista componentelor de referință și a benzilor numerelor de undă asociate, folosind spectre standard Raman din literatura de specialitate;
- **RAM_BL**: modulul pentru eliminarea fluorescenței din spectrele Raman pentru probele ceramice supuse analizei, prin corecția referinței de zero a spectrului folosind funcții spline;
- **RAM_SP**: modulul pentru identificarea componentelor din probele ceramice corespunzătoare maximelor intensității spectrului Raman. Procedura numerică de identificare a maximelor intensității I din spectrul Raman se realizează pe baza identificării minimelor locale ale derivatei de ordinul doi ale intensității d^2I/dv^2 . Astfel se asigură o filtrare a zgomotului din spectrul Raman experimental.
- **RAM_GR**: modulul final pentru scrierea fișierelor de centralizare a datelor pentru toate probele și generarea informației grafice.

În tabelele 6.1.a,b,c sunt incluse datele de identificare a componentelor din spectrele Raman, pe baza benzilor numerelor de undă ($\Delta v \pm 0,5\%$), folosind modulul program **RAM_DOM** aplicat spectrelor de referință. În acest tabel sunt utilizate următoarele notații:

- Nr.C = 1..206 , numărul de identificare al componentelor pe baza benzilor numerelor de undă;
- Comp.=1..44 , numărul componentelor de bază, corespunzător „Denumire componente”;
- Tip = 1..5 , tipul picului în spectrul Raman pentru componentele de bază. Luând ca bază (100%) picul maxim din spectrul Raman al componentei de referință, tipul picului are următoarele semnificații: 1-foarte slab (<10%) , 2-slab (10-30%), 3-mediu (30-60%), 4-intens (60-80%), 5-foarte intens (>80%);
- $\nu_1, \nu_2, \nu_p = 200..3400$ [cm⁻¹] benzile și valoarea centrală a benzii numerelor de undă ale componentelor de bază luate ca referință pentru spectrul Raman.

6.2 Date experimentale ale probelor ceramice obținute prin spectroscopie Raman

Pentru exemplificarea procedurii de prelucrare a datelor experimentale folosind programul propriu P_RAMAN, în fig.6.4.a-c și fig.6.5.a-c se prezintă spectrele Raman (Intensitate I[u.rel] - Numărul de undă ν [cm⁻¹]) pentru o probă ceramică autentică A7 și pentru o probă ceramică „falsă” A67, incluzând eliminarea fluorescenței și identificarea componentelor.

În fig.6.6.a-e și fig.6.7.a-e sunt incluse valorile maxime ale intensității cu identificarea componentelor din spectrul Raman pentru probele ceramice autentice (A01..45, A58..62) și „false” (A46..57, A63..70), pentru mai multe selecții funcție de tipul picurilor (1-5) din spectrele componentelor de bază luate ca referințe (tab.6.1).

În Anexa 4 (teză) se prezintă în detaliu spectrele RAMAN și prelucrarea lor pentru identificarea componentelor pentru toate cele 70 de probe ceramice.

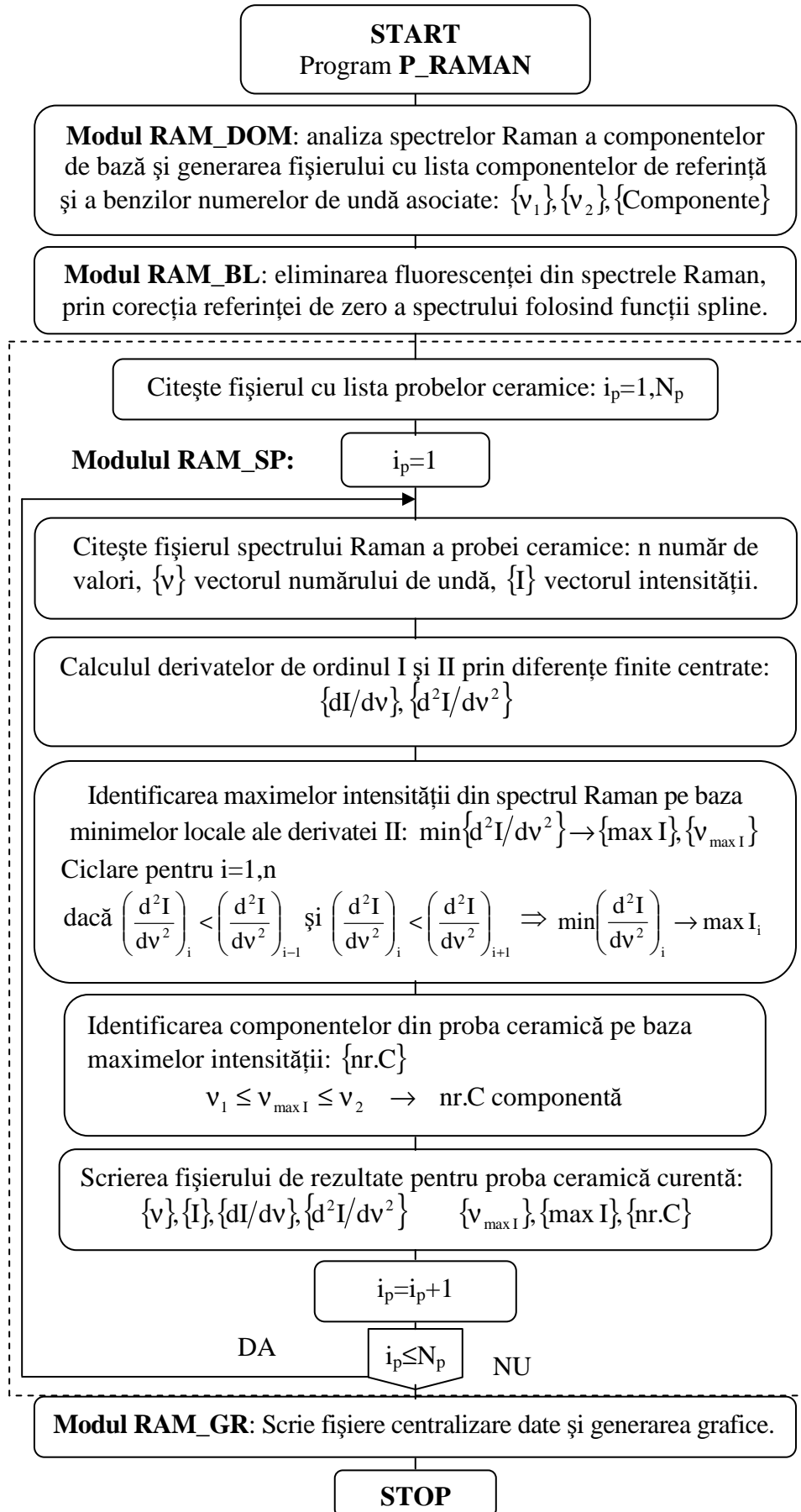


Fig.6.3. Schema logică de principiu a programului propriu P_RAMAN

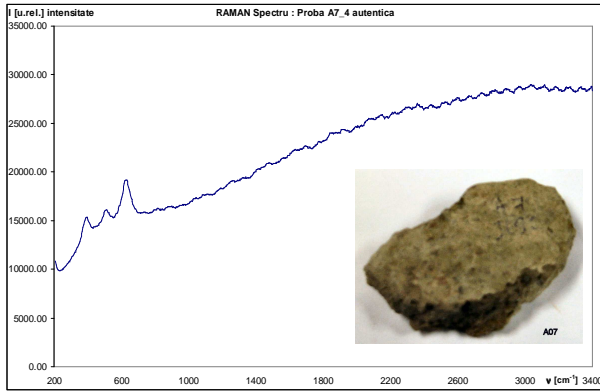


Fig.6.4.a Proba A7_4 Spectrul Raman - Intensitate I[u.rel.]

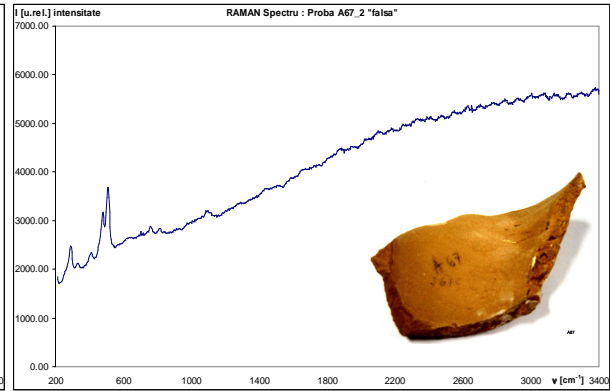


Fig.6.5.a Proba A67_2 Spectrul Raman - Intensitate I[u.rel.]

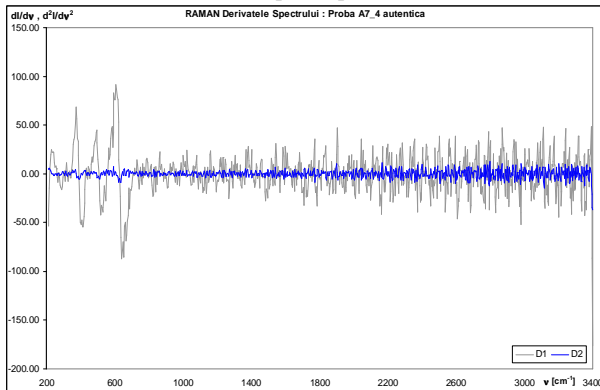


Fig.6.4.b Proba A7_4 Derivatele Spectrului Raman $dI/dv, d^2I/dv^2$

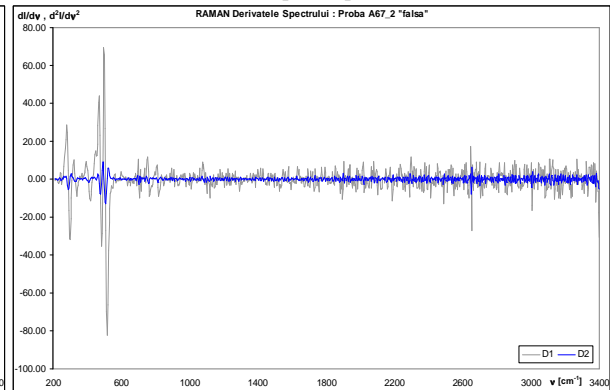


Fig.6.5.b Proba A67_2 Derivatele Spectrului Raman $dI/dv, d^2I/dv^2$

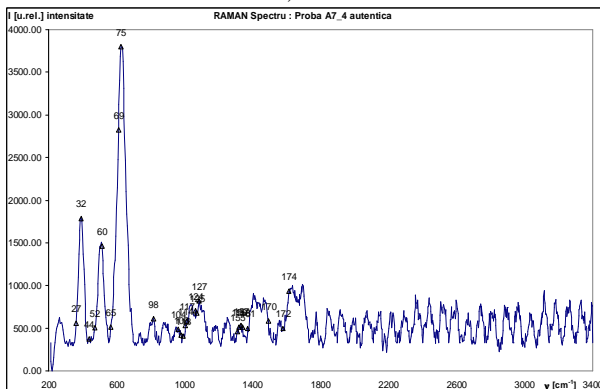


Fig.6.4.c Proba A7_4 Spectrul Raman (cu eliminarea fluorescenței)- Intensitate I[u.rel.]

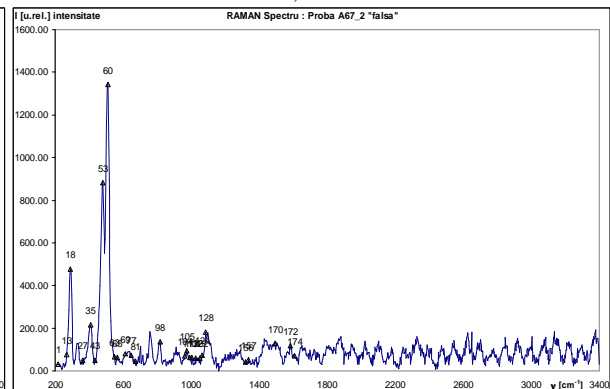


Fig.6.5.c Proba A67_2 Spectrul Raman (cu eliminarea fluorescenței)- Intensitate I[u.rel.]

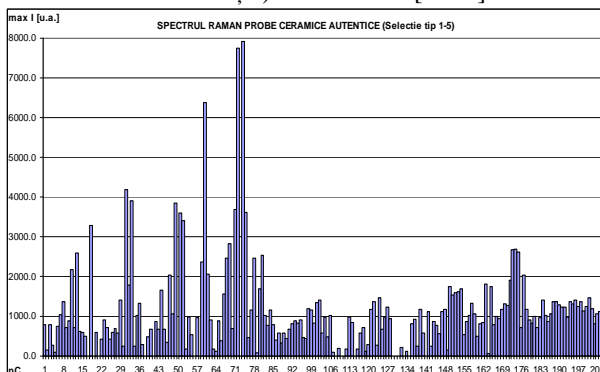


Fig.6.6.a Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice autentice A1..45, A58..62 – tab.6.2.1-7, selecție tip=1..5.

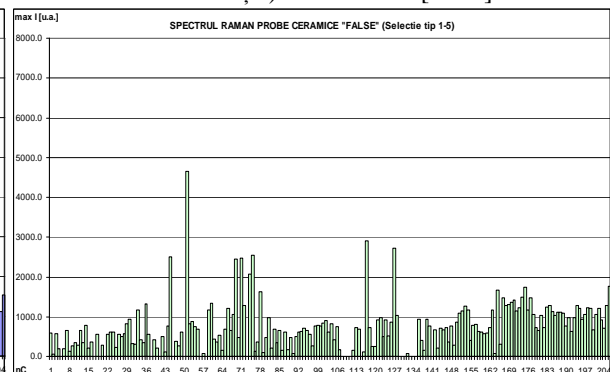


Fig.6.7.a Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice „false” A46..57, A63..70 – tab.6.3.1-3, selecție tip=1..5.

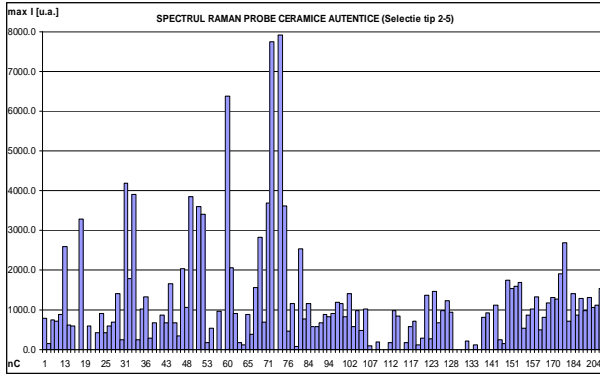


Fig.6.6.b Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice autentice A1..45, A58..62 – tab.6.2.1-7, selecție tip=2..5.

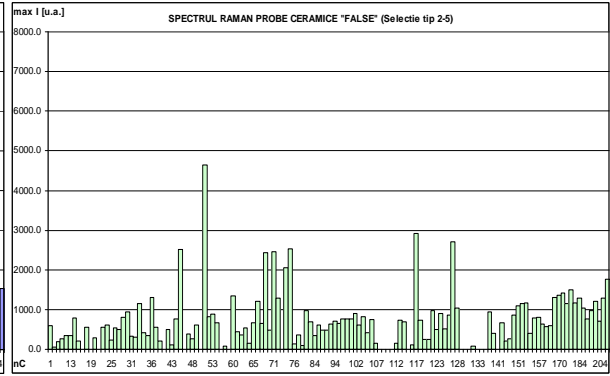


Fig.6.7.b Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice „false” A46..57, A63..70 – tab.6.3.1-3, selecție tip=2..5.

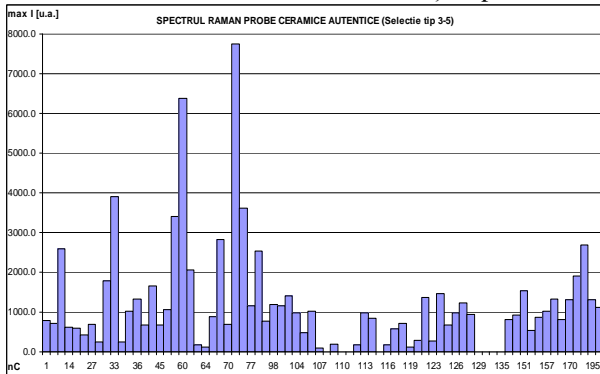


Fig.6.6.c Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice autentice A1..45, A58..62 – tab.6.2.1-7, selecție tip=3..5.

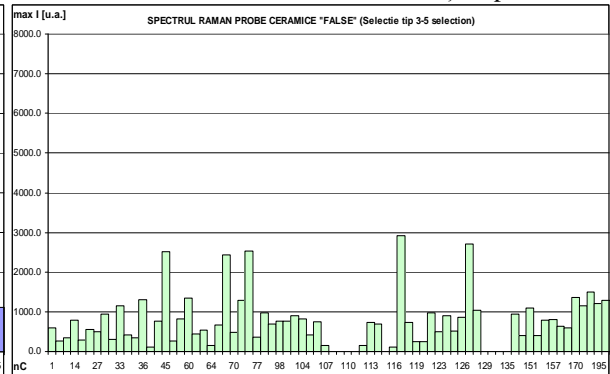


Fig.6.7.c Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice „false” A46..57, A63..70 – tab.6.3.1-3, selecție tip=3..5.

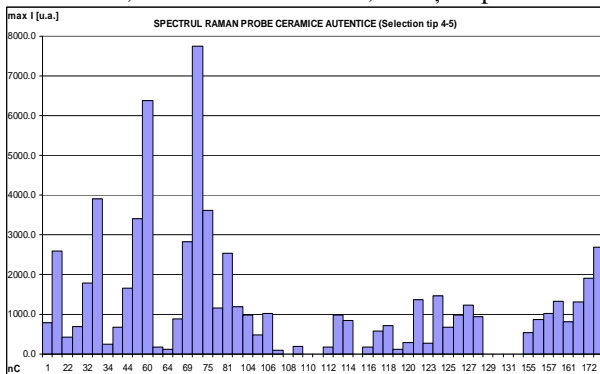


Fig.6.6.d Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice autentice A1..45, A58..62 – tab.6.2.1-7, selecție tip=4..5.

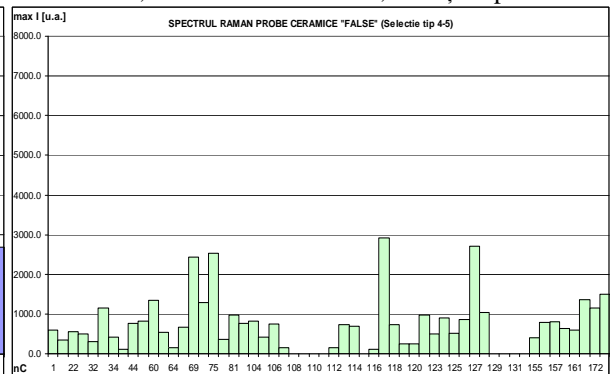


Fig.6.7.d Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice „false” A46..57, A63..70 – tab.6.3.1-3, selecție tip=4..5.

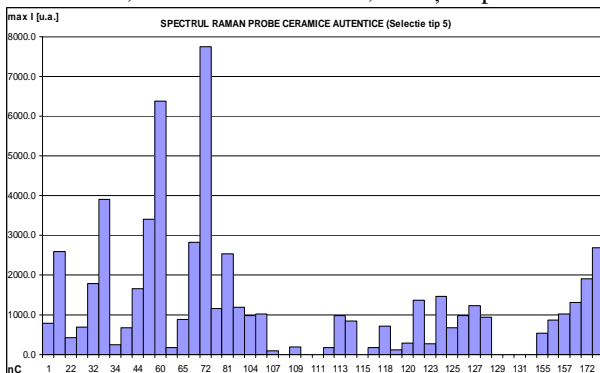


Fig.6.6.e Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice autentice A1..45, A58..62 – tab.6.2.1-7, selecție tip=5.

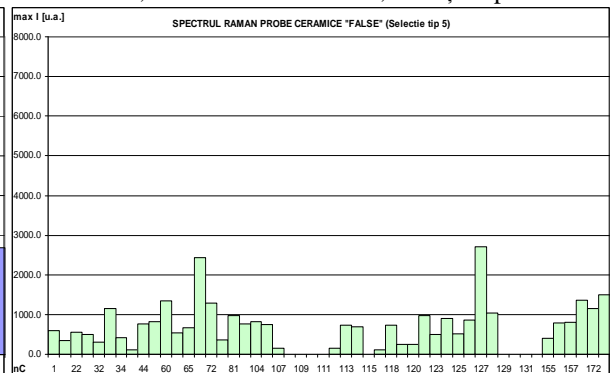


Fig.6.7.e Valoarea maximă a intensității pe componente din spectrul RAMAN pentru probele ceramice „false” A46..57, A63..70 – tab.6.3.1-3, selecție tip=5.

Tab.6.1.a Identificarea componentelor pe baza benzilor numerelor de undă (mediu $\Delta\nu\pm 0,5\%$)

Nr.C	Componenta	Tip	ν_1 [cm^{-1}]	ν_2 [cm^{-1}]	ν_p [cm^{-1}]	Denumire componente
1	25	5	211.23	218.78	215.14	Malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
2	21	2	218.79	224.63	222.42	Hematite Fe_2O_3
3	37	1	224.64	230.75	226.85	Witherite BaCO_3
4	19	1	230.76	236.33	234.65	Gregoryite K_2CO_3
5	33	1	236.34	239.96	238.01	Rutile TiO_2
6	29	2	239.97	242.17	241.91	Oligist Fe_2O_3
7	16	1	242.18	246.07	242.44	Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$
8	4	1	246.08	249.96	249.69	Aragonite CaCO_3
9	8	3	249.97	253.85	250.22	Azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
10	26	2	253.86	259.68	257.47	Manganite $\text{MnO}(\text{OH})$
11	36	1	259.69	263.82	261.88	Szmikite $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
12	31	1	263.83	267.70	265.76	Quartz SiO_2
13	25	5	267.71	271.59	269.65	Malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
14	14	3	271.60	277.76	273.53	Chalcocyanite CuSO_4
15	39	2	277.77	283.31	282.00	Calcium
16	18	1	283.32	284.89	284.63	Graphite C
17	13	2	284.90	286.83	285.15	Calcite CaCO_3
18	30	2	286.84	288.76	288.50	Pyrolusite MnO_2
19	34	2	288.77	290.70	289.02	Siderite $\text{Fe}^{++}\text{CO}_3$
20	21	3	290.71	292.63	292.37	Hematite Fe_2O_3
21	32	2	292.64	294.45	292.90	Rhodochrosite MnCO_3
22	40	5	294.46	301.00	296.00	Cupric Oxide
23	12	2	307.83	323.26	315.55	Brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
24	22	1	323.27	346.64	346.39	Jacobsite $\text{Mn}_2+\text{Fe}_3+2\text{O}_4$
25	14	2	346.65	350.46	346.88	Chalcocyanite CuSO_4
26	6	2	350.47	356.02	354.04	Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
27	39	5	356.03	363.00	358.00	Calcium
28	16	1	363.01	369.54	366.08	Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$
29	42	2	369.55	378.00	373.00	Calcium Silicate
30	12	3	378.01	386.62	384.70	Brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
31	7	2	386.63	390.44	388.53	Aurichalcite $(\text{Zn},\text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
32	1	5	390.45	394.26	392.35	Anatase TiO_2
33	17	5	394.27	400.25	396.17	Goethite $\text{Fe}_3+\text{O}(\text{OH})$
34	8	5	400.26	405.98	404.33	Azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
35	21	3	405.99	409.53	407.63	Hematite Fe_2O_3
36	29	3	409.54	413.22	411.44	Oligist Fe_2O_3
37	44	2	413.23	415.38	415.00	Calcium Sulphate (dihydrate)
38	20	1	415.39	417.67	415.77	Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
39	3	1	417.68	421.22	419.58	Anhydrite CaSO_4
40	12	2	421.23	423.13	422.87	Brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
41	10	2	423.14	425.29	423.39	Bieberite $\text{CoSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$
42	36	2	425.30	431.00	427.19	Szmikite $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
43	25	5	431.01	436.40	434.80	Malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
44	41	5	436.41	439.94	438.00	Zinc Oxide
45	33	3	439.95	442.14	441.88	Rutile TiO_2
46	35	2	442.15	445.94	442.40	Syngenite $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
47	6	2	445.95	449.73	449.47	Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
48	2	3	449.74	453.53	449.99	Anglesite PbSO_4
49	7	2	453.54	457.32	457.06	Aurichalcite $(\text{Zn},\text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
50	5	2	457.33	459.47	457.58	Arcanite K_2SO_4
51	9	2	459.48	465.15	461.37	Barite BaSO_4
52	31	5	465.16	474.36	468.94	Quartz SiO_2
53	17	2	474.37	480.03	479.77	Goethite $\text{Fe}_3+\text{O}(\text{OH})$
54	27	1	480.04	485.64	480.29	Melanterite $\text{Fe}^{++}\text{SO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$
55	44	2	485.65	491.31	491.00	Calcium Sulphate (dihydrate)
56	36	2	491.32	493.25	491.62	Szmikite $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
57	7	2	493.26	495.14	494.88	Aurichalcite $(\text{Zn},\text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
58	20	2	495.15	497.02	495.40	Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
59	21	1	497.03	506.19	498.65	Hematite Fe_2O_3
60	6	5	506.20	521.25	513.73	Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
61	25	3	525.52	540.29	536.79	Malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
62	24	2	540.30	545.66	543.78	Magnetite $\text{Fe}^{++}\text{Fe}^{+++}2\text{O}_4$
63	23	5	545.67	549.40	547.53	Lazurite $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$
64	17	4	549.41	553.15	551.28	Goethite $\text{Fe}_3+\text{O}(\text{OH})$
65	26	5	553.16	566.25	555.02	Manganite $\text{MnO}(\text{OH})$
66	42	2	573.00	581.46	578.00	Calcium Silicate
67	6	2	581.47	590.77	584.92	Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
68	25	1	590.78	603.81	596.62	Malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
69	33	5	603.82	614.71	611.00	Rutile TiO_2
70	26	3	614.72	620.54	618.43	Manganite $\text{MnO}(\text{OH})$
71	5	2	620.55	623.37	622.65	Arcanite K_2SO_4
72	22	5	623.38	626.55	624.09	Jacobsite $\text{Mn}_2+\text{Fe}_3+2\text{O}_4$
73	44	2	626.56	629.54	629.00	Calcium Sulphate (dihydrate)
74	3	2	629.55	633.53	630.07	Anhydrite CaSO_4
75	1	4	633.54	637.23	636.98	Anatase TiO_2
76	11	2	637.24	640.94	637.49	Blackcarbon C
77	30	5	640.95	648.34	644.39	Pyrolusite MnO_2
78	36	1	648.35	655.74	652.29	Szmikite $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
79	21	2	655.75	661.03	659.18	Hematite Fe_2O_3
80	29	1	661.04	664.72	662.88	Oligist Fe_2O_3
81	24	5	664.73	672.36	666.57	Magnetite $\text{Fe}^{++}\text{Fe}^{+++}2\text{O}_4$
82	3	1	672.37	679.73	678.14	Anhydrite CaSO_4
83	17	3	679.74	687.10	681.33	Goethite $\text{Fe}_3+\text{O}(\text{OH})$

Tab.6.1.b Identificarea componentelor pe baza benzilor numerelor de undă (mediu $\Delta\nu\pm 0,5\%$)

Nr.C	Componenta	Tip	$\nu_1[\text{cm}^{-1}]$	$\nu_2[\text{cm}^{-1}]$	$\nu_p[\text{cm}^{-1}]$	Denumire componente
84	37	2	687.11	696.55	692.88	Witherite BaCO ₃
85	19	1	696.56	701.82	700.23	Gregoryite K ₂ CO ₃
86	4	1	701.83	708.00	703.41	Aragonite CaCO ₃
87	39	2	708.01	713.96	713.00	Calcium
88	13	1	713.97	718.59	714.92	Calcite CaCO ₃
89	25	2	718.60	724.09	722.26	Malachite Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
90	32	1	724.10	727.50	725.92	Rhodochrosite MnCO ₃
91	7	2	727.51	733.00	729.09	Aurichalcite (Zn,Cu) ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
92	34	1	733.01	746.04	736.91	Siderite Fe++CO ₃
93	25	2	746.05	760.65	755.18	Malachite Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
94	8	2	760.66	773.41	766.13	Azurite Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
95	33	2	776.56	802.00	798.37	Rutile TiO ₂
96	23	1	802.01	807.69	805.62	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂) ₂ S
97	31	1	807.70	814.93	809.75	Quartz SiO ₂
98	6	5	814.94	827.35	820.12	Atacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃
99	8	3	827.85	842.00	835.08	Azurite Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
100	24	2	842.01	877.82	859.83	Magnetite Fe++Fe+++ ₂ O ₄
101	12	1	895.76	908.30	906.51	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
102	6	3	908.31	917.24	910.09	Atacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃
103	8	2	932.01	946.27	939.15	Azurite Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
104	12	5	960.01	972.44	970.67	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
105	6	4	972.45	976.24	974.22	Atacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃
106	2	5	976.25	980.02	978.25	Anglesite PbSO ₄
107	35	5	980.03	982.40	981.80	Syngenite K ₂ Ca(SO ₄) ₂ .(H ₂ O)
108	42	5	982.41	984.00	983.00	Calcium Silicate
109	43	5	984.01	985.17	985.00	Zinc Sulphate (heptahydrate)
110	5	5	985.18	985.47	985.34	Arcanite K ₂ SO ₄
111	16	5	985.48	987.24	985.60	Epsomite MgSO ₄ ·7(H ₂ O)
112	9	5	987.25	990.65	988.88	Barite BaSO ₄
113	27	5	990.66	999.50	992.42	Melanterite Fe++SO ₄ ·7(H ₂ O)
114	35	5	999.51	1007.79	1006.57	Syngenite K ₂ Ca(SO ₄) ₂ .(H ₂ O)
115	44	5	1007.80	1009.55	1009.00	Calcium Sulphate (dihydrate)
116	20	5	1009.56	1011.87	1010.10	Gypsum CaSO ₄ ·2(H ₂ O)
117	14	4	1011.88	1015.40	1013.63	Chalcocyanite CuSO ₄
118	3	5	1015.41	1018.93	1017.16	Anhydrite CaSO ₄
119	36	5	1018.94	1022.45	1020.69	Szmkite MnSO ₄ ·(H ₂ O)
120	10	5	1022.46	1025.97	1024.21	Bieberite CoSO ₄ ·7(H ₂ O)
121	19	1	1025.98	1031.26	1027.73	Gregoryite K ₂ CO ₃
122	14	5	1038.30	1052.35	1045.33	Chalcocyanite CuSO ₄
123	37	5	1052.36	1061.13	1059.38	Witherite BaCO ₃
124	19	5	1061.14	1066.15	1062.88	Gregoryite K ₂ CO ₃
125	7	5	1066.16	1074.91	1069.41	Aurichalcite (Zn,Cu) ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
126	28	5	1074.92	1081.91	1080.40	Natrite Na ₂ CO ₃
127	4	5	1081.92	1085.21	1083.41	Aragonite CaCO ₃
128	39	5	1085.22	1087.20	1087.00	Calcium
129	13	5	1087.21	1087.50	1087.39	Calcite CaCO ₃
130	15	5	1087.51	1087.70	1087.60	Dolomite CaMg(CO ₃) ₂
131	34	5	1087.71	1089.11	1087.80	Siderite Fe++CO ₃
132	23	2	1089.12	1090.65	1090.41	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂) ₂ S
133	36	2	1090.66	1092.39	1090.88	Szmkite MnSO ₄ ·(H ₂ O)
134	12	2	1092.40	1094.14	1093.90	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
135	32	5	1094.15	1096.13	1094.38	Rhodochrosite MnCO ₃
136	8	3	1096.14	1099.62	1097.87	Azurite Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
137	14	3	1099.63	1104.85	1101.36	Chalcocyanite CuSO ₄
138	5	1	1104.86	1109.84	1108.33	Arcanite K ₂ SO ₄
139	17	1	1109.85	1120.04	1111.34	Goethite Fe ₃ +O(OH)
140	12	1	1120.05	1128.98	1128.74	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
141	3	2	1128.99	1132.11	1129.22	Anhydrite CaSO ₄
142	44	2	1132.12	1139.06	1135.00	Calcium Sulphate (dihydrate)
143	35	2	1139.07	1144.85	1143.11	Syngenite K ₂ Ca(SO ₄) ₂ .(H ₂ O)
144	5	1	1144.86	1151.78	1146.58	Arcanite K ₂ SO ₄
145	2	1	1151.79	1158.71	1156.97	Anglesite PbSO ₄
146	31	1	1158.72	1163.90	1160.44	Quartz SiO ₂
147	9	1	1163.91	1175.99	1167.35	Barite BaSO ₄
148	10	1	1176.00	1185.92	1184.63	Bieberite CoSO ₄ ·7(H ₂ O)
149	22	2	1185.93	1187.64	1187.20	Jacobsite Mn ₂ +Fe ₃ +2O ₄
150	36	2	1187.65	1196.69	1188.08	Szmkite MnSO ₄ ·(H ₂ O)
151	14	3	1198.41	1211.68	1205.30	Chalcocyanite CuSO ₄
152	22	2	1211.69	1223.46	1218.06	Jacobsite Mn ₂ +Fe ₃ +2O ₄
153	31	1	1223.47	1239.16	1228.87	Quartz SiO ₂
154	17	2	1276.74	1307.34	1300.55	Goethite Fe ₃ +O(OH)
155	21	5	1307.35	1315.82	1314.12	Hematite Fe ₂ O ₃
156	29	5	1315.83	1324.26	1317.52	Oligist Fe ₂ O ₃
157	38	5	1324.27	1339.48	1331.00	Diamond Carbon
158	18	4	1339.49	1351.33	1347.95	Graphite C
159	23	1	1351.34	1361.67	1354.70	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂) ₂ S
160	25	2	1361.68	1370.32	1368.63	Malachite Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
161	11	4	1370.33	1373.68	1372.00	Blackcarbon C
162	19	1	1373.69	1398.82	1375.36	Gregoryite K ₂ CO ₃
163	37	1	1398.83	1423.95	1422.28	Witherite BaCO ₃
164	19	1	1423.96	1427.29	1425.62	Gregoryite K ₂ CO ₃
165	28	1	1427.30	1432.30	1428.96	Natrite Na ₂ CO ₃
166	13	1	1432.31	1437.30	1435.63	Calcite CaCO ₃

Tab.6.1.c Identificarea componentelor pe baza benzilor numerelor de undă (mediu $\Delta v \pm 0,5\%$)

Nr.C	Componenta	Tip	ν_1 [cm^{-1}]	ν_2 [cm^{-1}]	ν_p [cm^{-1}]	Denumire componente
167	32	1	1437.31	1450.39	1438.97	Rhodochrosite MnCO ₃
168	4	1	1451.83	1471.76	1461.80	Aragonite CaCO ₃
169	7	2	1471.77	1485.02	1481.71	Aurichalcite (Zn,Cu) ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
170	25	5	1485.03	1501.55	1495.41	Malachite Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
171	7	2	1501.56	1514.77	1504.87	Aurichalcite (Zn,Cu) ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
172	18	5	1567.35	1588.60	1580.44	Graphite C
173	33	1	1588.61	1600.25	1596.76	Rutile TiO ₂
174	11	5	1600.26	1618.36	1603.73	Blackcarbon C
175	20	1	1618.37	1636.00	1632.98	Gypsum CaSO ₄ ·2(H ₂ O)
176	23	2	1636.01	1639.25	1639.02	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂)S
177	25	1	1639.26	1649.19	1639.47	Malachite Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
178	34	1	1713.63	1739.24	1729.65	Siderite Fe ⁺⁺ CO ₃
179	32	1	1739.25	1750.43	1748.83	Rhodochrosite MnCO ₃
180	13	1	1750.44	1759.99	1752.02	Calcite CaCO ₃
181	28	1	1760.00	1783.24	1767.95	Natrite Na ₂ CO ₃
182	22	1	1783.25	1799.12	1798.53	Jacobsite Mn ₂ +Fe ₃ +2O ₄
183	10	1	1799.13	1806.05	1799.71	Bieberite CoSO ₄ ·7(H ₂ O)
184	11	2	1869.07	1879.83	1872.21	Blackcarbon C
185	23	1	1879.84	1912.42	1887.44	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂)S
186	11	2	2103.46	2145.48	2112.55	Blackcarbon C
187	23	1	2157.39	2199.36	2178.41	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂)S
188	21	1	2320.78	2328.12	2326.65	Hematite Fe ₂ O ₃
189	26	1	2328.13	2335.44	2329.58	Manganite MnO(OH)
190	11	2	2335.85	2366.49	2344.63	Blackcarbon C
191	13	1	2379.62	2394.14	2388.34	Calcite CaCO ₃
192	19	1	2417.32	2446.17	2434.64	Gregoryite K ₂ CO ₃
193	11	2	2560.31	2574.00	2568.79	Blackcarbon C
194	21	1	2585.32	2658.15	2621.84	Hematite Fe ₂ O ₃
195	18	3	2685.94	2706.69	2694.25	Graphite C
196	23	1	2706.70	2746.65	2719.13	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂)S
197	18	1	3049.43	3062.49	3054.66	Graphite C
198	17	1	3088.52	3129.93	3111.84	Goethite Fe ₃ +O(OH)
199	18	1	3229.67	3242.34	3237.27	Graphite C
200	12	1	3247.39	3261.28	3260.02	Brochantite Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
201	23	1	3261.29	3284.08	3262.54	Lazurite Na ₃ Ca(Al ₃ Si ₃ O ₁₂)S
202	35	1	3284.09	3308.12	3305.61	Syngonite K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·(H ₂ O)
203	25	1	3308.13	3325.61	3310.62	Malachite Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
204	7	2	3330.24	3343.93	3340.20	Aurichalcite (Zn,Cu) ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
205	6	3	3343.94	3357.59	3347.66	Atacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃
206	25	2	3372.81	3395.04	3382.70	Malachite Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂

6.3. Concluzii privind identificarea componentelor pe baza spectrelor RAMAN

Analizând componentele identificate la spectrele RAMAN pentru probele ceramice autentice și cele „false”, vezi fig.6.6.a-e, fig.6.7.a-e, cu datele centralizate pentru maximul intensității pe componente, se constată următoarele:

- în spectrul RAMAN al probelor „false” lipsesc componentele 5, 46, 109, 134 (tab.6.1.a-c);
- valoarea maximă a intensității (max I) probelor ceramice autentice ($I=7931,4$ [u.rel.]) este mai mare decât cea a probelor „false” ($I=4651,9$ [u.rel.]);
- pentru majoritatea componentelor, maximele intensității probelor ceramice autentice sunt mai mari decât în cazul componentelor de la probele „false” pe tot domeniul numerelor de undă, în medie de 1,9 ori pentru $\nu=200-3400 \text{ cm}^{-1}$, respectiv de 2 ori pentru $\nu=200-1800 \text{ cm}^{-1}$ și de 1,2 ori pentru $\nu=1800-3400 \text{ cm}^{-1}$.

Domeniul numerelor de undă $\nu=1800-3400 \text{ cm}^{-1}$ este fără picuri tip 4-5 (intense sau foarte intense) și dominant cu picuri tip 1-2 (foarte slabe și slabe) în spectrele componentelor de bază luate ca referințe, fiind corespunzător benzilor de undă 184-206 (tab.6.1.c). În consecință, pentru identificarea probelor ceramice se recomandă utilizarea datelor din spectrele RAMAN corespunzătoare domeniului numerelor de undă $\nu=200-1800 \text{ cm}^{-1}$.

În concluzie, diferențele înregistrate între spectrele RAMAN ale probelor ceramice autentice și „false”, permit diferențierea celor două tipuri de materiale, contribuind astfel la completarea sistemului integrat de identificare a materialelor ceramice.

Capitolul 7

PRELUCRAREA CHEMOMETRICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE ALE PROBELOR CERAMICE PRIN METODA ANALIZEI COMPONENTELOR PRINCIPALE (PCA)

În acest capitol sunt prezentate prelucrările statistice ale datelor experimentale obținute prin spectroscopie ATR-FTIR și spectroscopie RAMAN aplicate probelor ceramice. Spectrele experimentale obținute prin cele două metode menționate au fost prelucrate cu ajutorul metodei chemometrice „Analiza componentelor principale (PCA)”. Sunt prezentate diagramele PCA pentru probe ceramice autentice și pentru cele „false”, cu interpretarea rezultatelor statistice.

7.1. Prelucrarea datelor experimentale obținute prin spectroscopie ATR-FTIR cu metoda chemometrică PCA

Pentru a prelucra datele experimentale ale probelor ceramice autentice și “false” obținute prin spectroscopie ATR-FTIR, în cele ce urmează aplicăm tehnica analizei componentelor principale (PCA), bazată pe valorile și vectorii proprii ale matricei de covarianță multidimensională corespunzătoare gamei de numere de undă. Pe baza acestei metode, este posibil să reprezentăm datele experimentale prin referențierea în spațiul vectorilor componentelor principale semnificative.

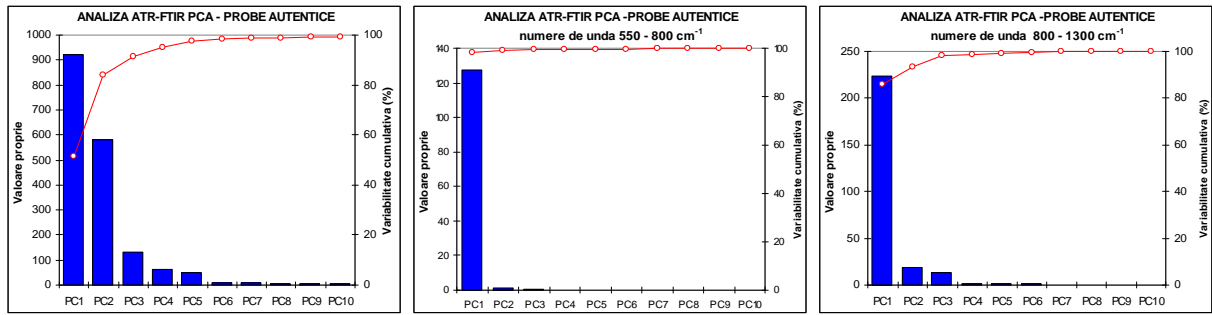
În tabelul 7.1.1 se prezintă numărul de observații și variabile ale probelor ceramice autentice și „false” rezultate din spectrele ATR-FTIR, capitolul 5, folosite la analiza componentelor principale. Analiza componentelor principale (PCA) este realizată cu programul XLSTAT 2009, dezvoltat ca aplicație tip Visual Basic în mediul Microsoft-Excel, folosind pentru descompunerea pe componentele principale primele 25 de valori proprii semnificative.

Tabel 7.1.1 Numărul de observații și variabile considerate la analiza PCA a spectrelor ATR-FTIR

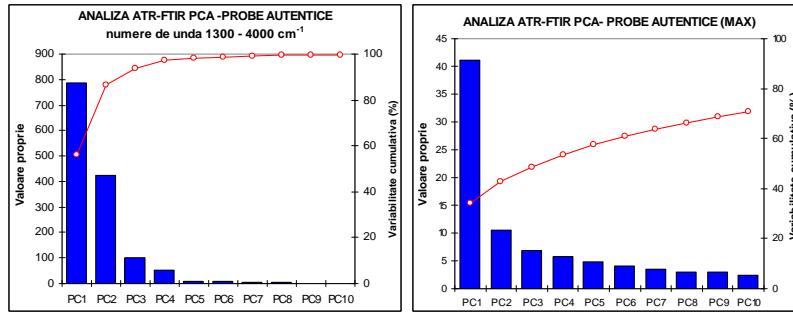
Spectre ATR-FTIR	Probe ceramice autentice		Probe ceramice „false”	
	Observații	Variabile	Observații	Variabile
550 ÷ 4000 cm ⁻¹	102	1789	42	1789
550 ÷ 800 cm ⁻¹	102	130	42	130
800 ÷ 1300 cm ⁻¹	102	260	42	260
1300 ÷ 4000 cm ⁻¹	102	1399	42	1399
Maximele spectrului FTIR la identificarea compușilor chimici 550 ÷ 4000 cm ⁻¹	102	120	42	115

În figurile 7.1.1.T,F se prezintă primele 10 valori proprii ale matricei de covarianță, componentele principale (PC), și variabilitatea asociată, la analiza componentelor principale (PCA) pentru spectrele ATR-FTIR ale probelor ceramice autentice și „false”.

În figurile 7.1.2.T,F se prezintă proiecțiile observațiilor probelor ceramice autentice și „false” pe primele trei componente principale semnificative, în coordonatele PC1-PC2, PC1-PC3 și PC2-PC3, pentru spectrele ATR-FTIR supuse la analiza componentelor principale (PCA). Conform tabelului 7.1.1, se consideră ca variabile (multidimensiuni) tot domeniul de undă sau zone din acesta, inclusiv analiza pentru maximele spectrului FTIR rezultate la identificarea compușilor chimici (fig.5.14 și 5.15 din capitolul 5). Pe baza figurilor 7.1.1.T,F în tabelul 7.1.2 sintetizăm variabilitățile [%] pentru valorile și vectorii proprii ale matricei de covarianță multidimensională obținute la analiza componentelor principale (PCA), corespunzătoare spectrelor ATR-FTIR pentru probe ceramice autentice și „false”.

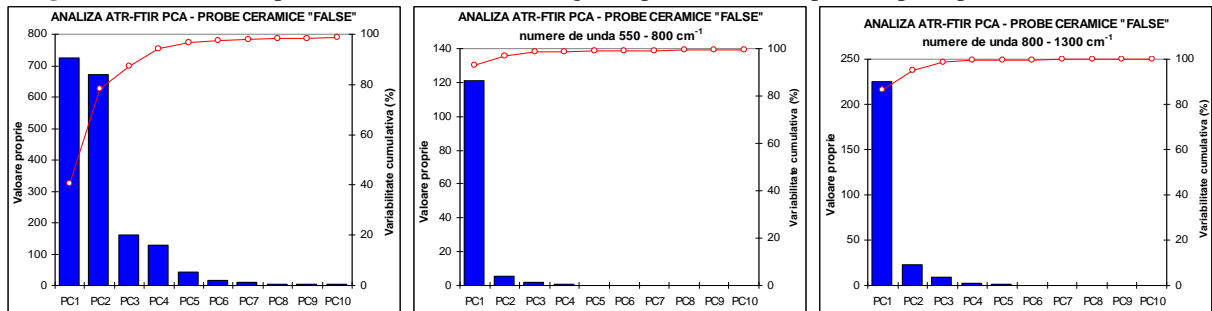


102 observații (probe ceramice autentice) x 1789 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹) 102 observații (probe ceramice autentice) x 130 variabile (numere de undă 550 – 800 cm⁻¹) 102 observații (probe ceramice autentice) x 260 variabile (numere de undă 800 – 1300 cm⁻¹)

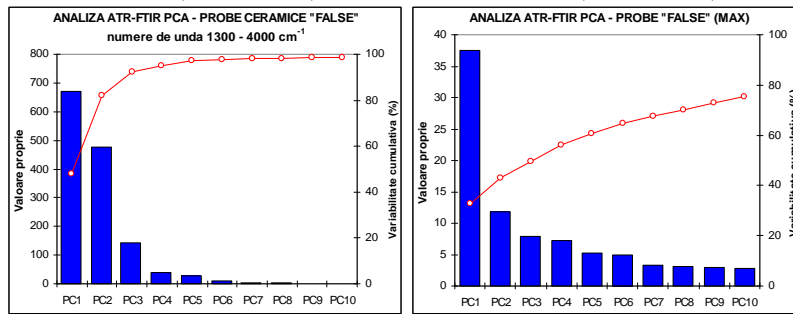


102 observații (probe ceramice autentice) x 1399 variabile (numere de undă 1300 – 4000 cm⁻¹) 102 observații (probe ceramice autentice) x 120 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹)

Fig.7.1.1.T ATR-FTIR, probe ceramice autentice, diagrama primelor 10 componente principale (PC) semnificative



42 observații (probe ceramice „false”) x 1789 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹) 42 observații (probe ceramice „false”) x 130 variabile (numere de undă 550 – 800 cm⁻¹) 42 observații (probe ceramice „false”) x 260 variabile (numere de undă 800 – 1300 cm⁻¹)

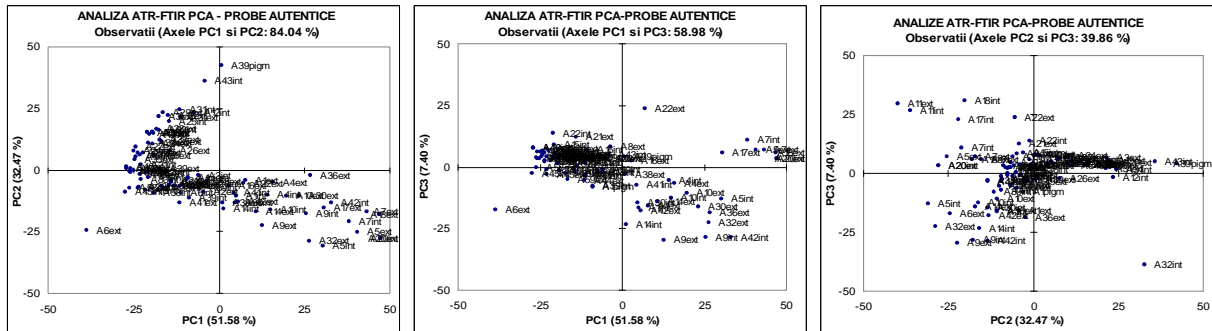


42 observații (probe ceramice „false”) x 1399 variabile (numere de undă 1300 – 4000 cm⁻¹) 42 observații (probe ceramice „false”) x 115 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹)

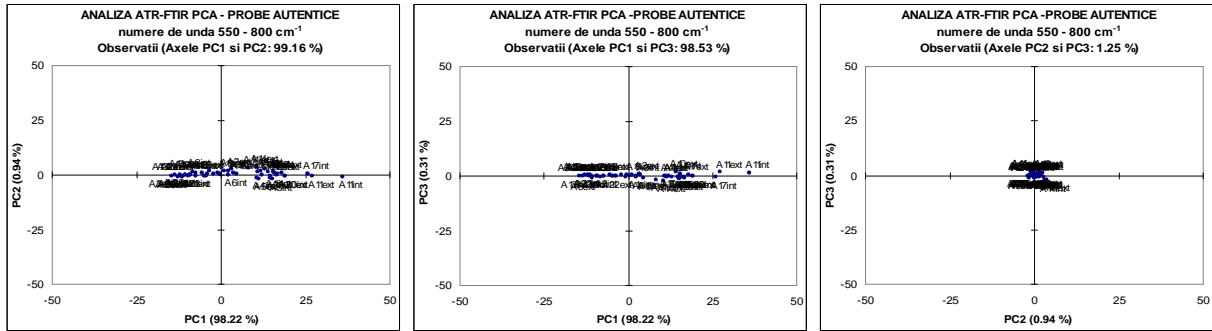
Fig.7.1.1.F ATR-FTIR, probe ceramice „false”, diagrama primelor 10 componente principale (PC) semnificative

Tabel 7.1.2 Analiza comparativă a variabilității componentelor principale, PCA – ATR-FTIR

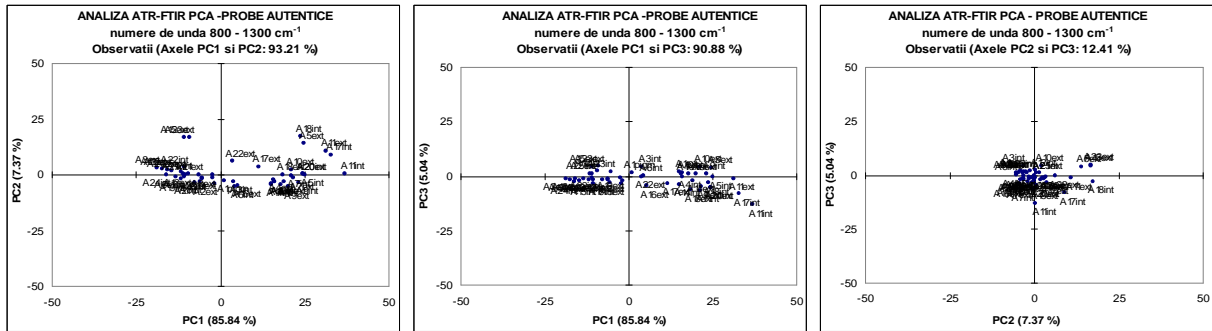
Analiza componentelor principale PCA Spectrele ATR-FTIR	Probe ceramice autentice				Probe ceramice „false”			
	Variabilitatea PC [%]				Variabilitatea PC [%]			
Domeniul numerelor de undă [cm ⁻¹]	PC1	PC2	PC3	>PC4	PC1	PC2	PC3	>PC4
550 ÷ 4000 cm ⁻¹	51,6	32,5	7,4	<3,4	40,4	37,7	9,0	<7,1
550 ÷ 800 cm ⁻¹	98,2	0,9	0,3	<0,2	92,9	4,1	1,6	<0,2
800 ÷ 1300 cm ⁻¹	85,8	7,4	5,0	<0,6	86,4	8,7	3,4	<0,8
1300 ÷ 4000 cm ⁻¹	56,3	30,1	7,3	<3,8	47,9	34,0	10,3	<2,9
Maximele spectrului FTIR rezultate la identificarea compuşilor chimici 550 ÷ 4000 cm ⁻¹	34,2	8,8	5,6	<4,8	32,7	10,3	6,8	<6,2



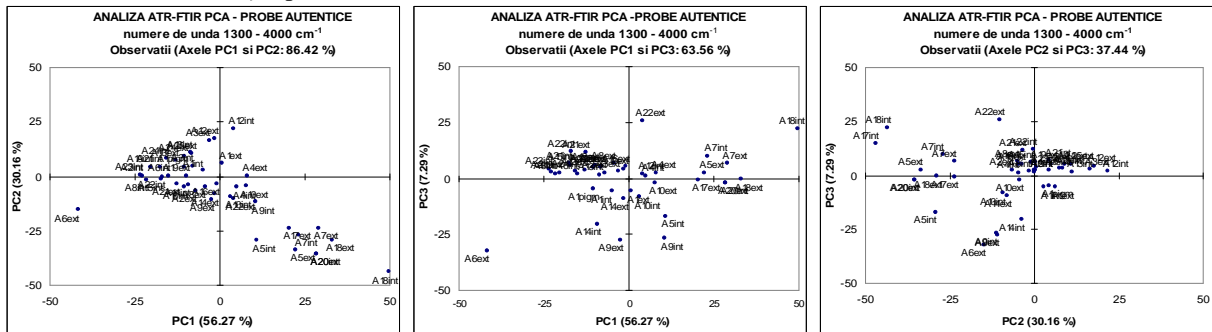
102 observații (probe ceramice autentice) x 1789 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹)



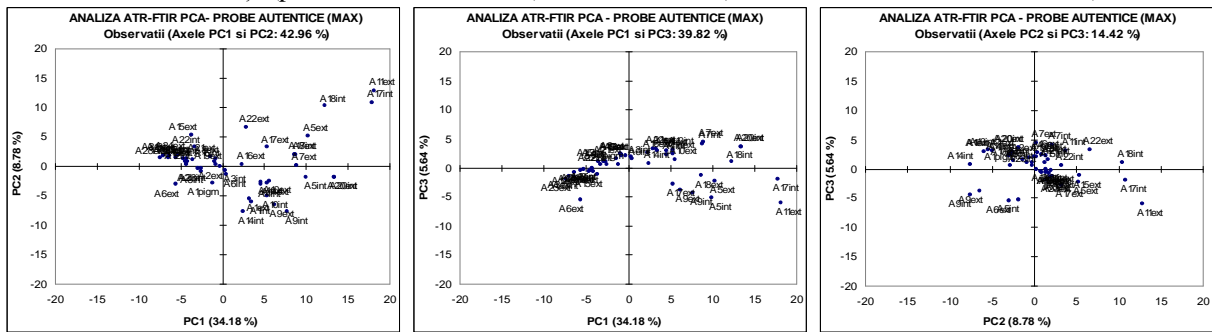
102 observații (probe ceramice autentice) x 130 variabile (numere de undă 550 – 800 cm⁻¹)



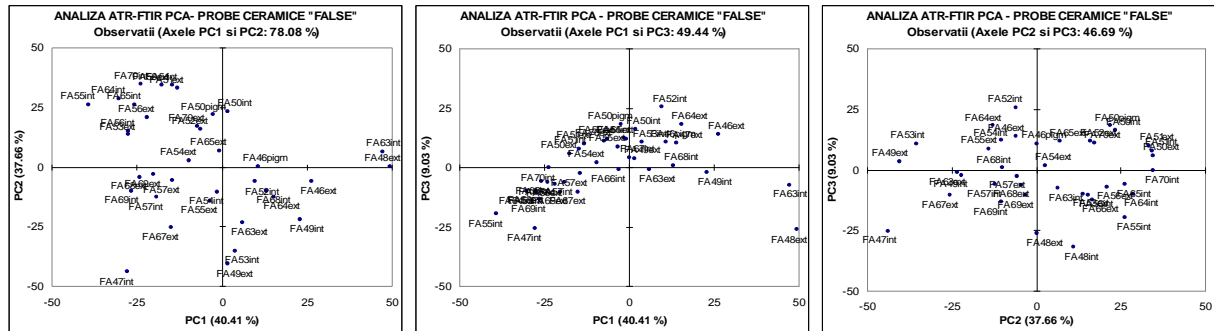
102 observații (probe ceramice autentice) x 260 variabile (numere de undă 800 – 1300 cm⁻¹)



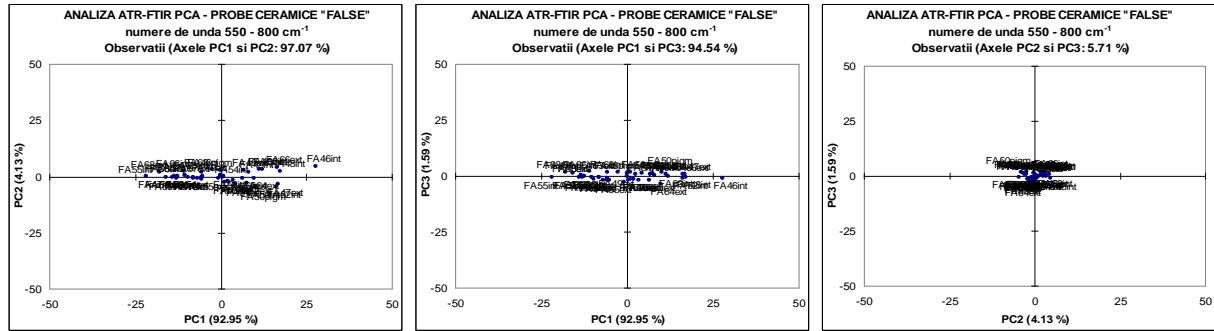
102 observații (probe ceramice autentice) x 1399 variabile (numere de undă 1300 – 4000 cm⁻¹)



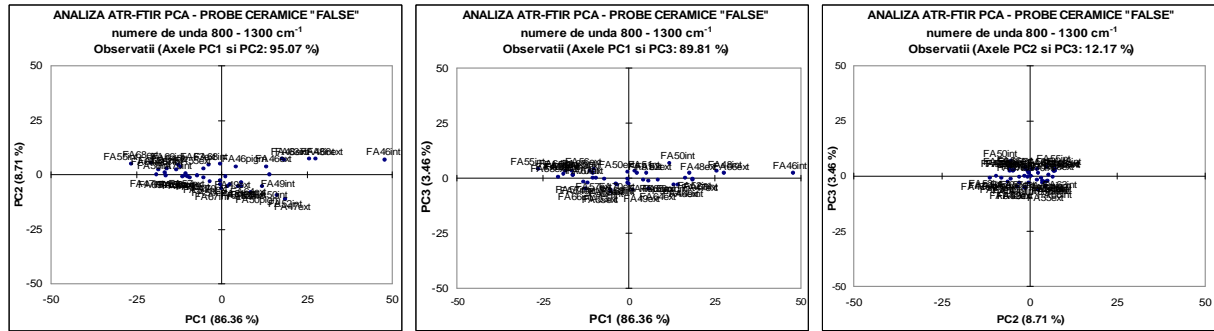
102 observații (probe ceramice autentice) x 120 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹) (maxime spectru FTIR)
Fig.7.1.2.T ATR-FTIR, probe ceramice autentice, diagrama observațiilor în coordonate PC1-PC2, PC1-PC3, PC2-PC3



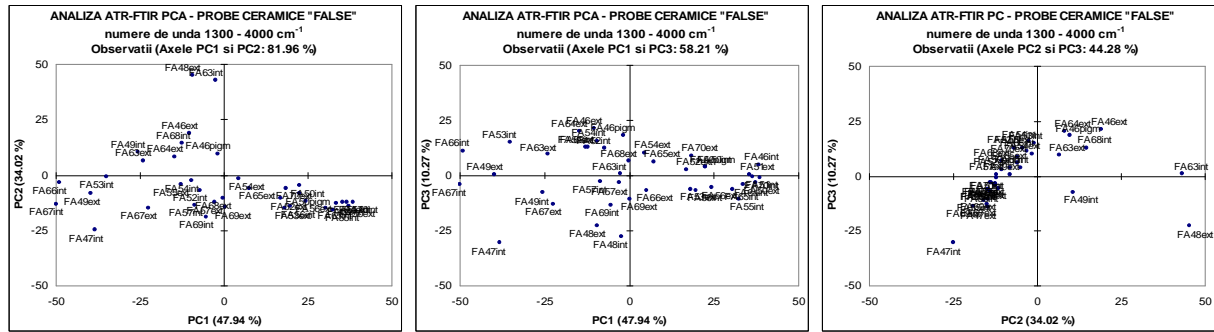
42 observații (probe ceramice „false”) x 1789 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹)



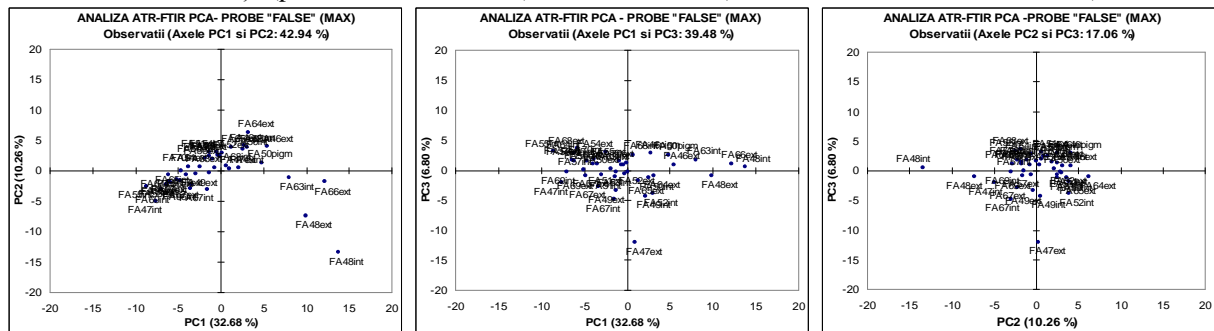
42 observații (probe ceramice „false”) x 130 variabile (numere de undă 550 – 800 cm⁻¹)



42 observații (probe ceramice „false”) x 260 variabile (numere de undă 800 – 1300 cm⁻¹)



42 observații (probe ceramice „false”) x 1399 variabile (numere de undă 1300 – 4000 cm⁻¹)



42 observații (probe ceramice „false”) x 115 variabile (numere de undă 550 – 4000 cm⁻¹) (maxime spectru FTIR)

Fig.7.1.2.F ATR-FTIR, probe ceramice „false”, diagrama observațiilor în coordonate PC1-PC2, PC1-PC3, PC2-PC3

7.2. Concluzii la analiza statistică PCA a spectrelor ATR-FTIR

Din tabelul 7.1.2, pentru primele trei componente principale (PC1, PC2, PC3) rezultă variabilități comparabile la probele ceramice autentice și „false”, astfel încât vectorii proprii corespunzători asigură baza descompunerii datelor conform metodei analizei componentelor principale (fig.7.1.2.T,F). Componentele principale de ordin superior (PC4, PC5, ...) au variabilități mult scăzute în comparație cu primele trei componente principale, astfel încât pot fi neglijate în descompunerea datelor pe baza analizei componentelor principale (PCA).

Pe baza figurilor 7.1.2.T,F rezultate din analiza componentelor principale (PCA) ale spectrelor ATR-FTIR de la probele ceramice autentice și „false”, în tabelele 7.1.3.a,b,c sintetizăm distribuția caracteristică a observațiilor în planele de proiecție PC1-PC2, PC1-PC3 și PC2-PC3.

În concluzie, pe baza diferențelor caracteristice înregistrate în figurile 7.1.2.T,F și tabelele 7.1.3.a,b,c, pentru probele ceramice autentice de „Cucuteni” și cele „false”, obținute prin spectroscopie ATR-FTIR și analiză chemometrică prin analiza componentelor principale PCA, rezultă criterii practice de identificare a celor două clase de probe din materiale ceramice.

Tabel 7.1.3.a Distribuția observațiilor probelor ceramice în coordonate PC1-PC2, spectre FTIR

Spectru ATR-FTIR	Proiecție pe componentele principale PC1-PC2	
	Probe ceramice autentice	Probe ceramice „false”
550 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, cu extindere în cadranele sus-stânga, jos-dreapta	observațiile sunt dispersate în tot planul de proiecție PC1-PC2
550 ÷ 800 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în lungul axei PC1	observațiile sunt grupate în lungul axei PC1
800 ÷ 1300 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, cu extindere în cadranele sus-stânga și dreapta	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, cu extindere în cadranul jos-dreapta
1300 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție, extinse în cadranele sus-stânga, jos-dreapta	observațiile sunt disperse în cadranele stânga jos și sus, grupate în cadranul jos-dreapta
Maximele spectrului FTIR rezultate la identificarea componentelor chimice 550 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție, extinse în cadranele dreapta sus și jos.	observațiile sunt grupate în cadranele jos-stânga, sus-dreapta și disperse în cadranul jos-dreapta.

Tabel 7.1.3.b Distribuția observațiilor probelor ceramice în coordonate PC1-PC3, spectre FTIR

Spectru ATR-FTIR	Proiecție pe componentele principale PC1-PC3	
	Probe ceramice autentice	Probe ceramice „false”
550 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, în centrul planului de proiecție, cu extindere în cadranul jos-dreapta	observațiile sunt grupate în cadranele sus-dreapta și jos-stânga
550 ÷ 800 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în lungul axei PC1	observațiile sunt grupate în lungul axei PC1
800 ÷ 1300 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, cu extindere în cadranul jos-dreapta	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1
1300 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt parțial grupate în centrul planului de proiecție, precum și disperse în cadranele dreapta sus și jos	observațiile sunt parțial grupate în centrul planului de proiecție, precum și disperse în cadranele stânga sus și jos
Maximele spectrului FTIR rezultate la identificarea componentelor chimice 550 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt parțial grupate în centrul planului de proiecție, precum și în cadranele dreapta sus și jos	observațiile sunt în principal grupate în centrul planului de proiecție, și slab disperse în toate cadranele

Tabel 7.1.3.c Distribuția observațiilor probelor ceramice în coordonate PC2-PC3, spectre FTIR

Spectru ATR-FTIR	Proiecție pe componentele principale PC2-PC3	
	Probe ceramice autentice	Probe ceramice „false”
550 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC2, în centrul planului de proiecție, cu extindere în cadranele dreapta jos și sus	observațiile sunt dispersate în tot planul de proiecție PC2-PC3
550 ÷ 800 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în lungul axei PC2	observațiile sunt grupate în lungul axei PC2
800 ÷ 1300 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în lungul axei PC2	observațiile sunt grupate în lungul axei PC2
1300 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt parțial grupate în centrul planului de proiecție, precum și disperse în cadranele stânga sus și jos	observațiile sunt parțial grupate în cadranele stânga sus și jos, precum și disperse în cadranele dreapta sus și jos
Maximele spectrului FTIR rezultate la identificarea componentelor chimice 550 ÷ 4000 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate central planului de proiecție, în cadranele dreapta-jos și stânga-sus	observațiile sunt în principal grupate în centrul planului de proiecție

7.3. Prelucrarea datelor experimentale obținute prin spectroscopie RAMAN cu metoda chemometrică PCA

Pentru a prelucra datele experimentale ale probelor ceramice autentice și „false” obținute prin spectroscopie RAMAN, în cele ce urmează aplicăm tehnica analizei componentelor principale (PCA), bazată pe valorile și vectorii proprii ale matricei de covarianță multidimensională corespunzătoare gamei de numere de undă. Pe baza acestei metode, este posibil să reprezentăm datele experimentale prin referențierea în spațiul vectorilor componentelor principale semnificative.

În tabelul 7.3.1 se prezintă numărul de observații și variabile ale probelor ceramice autentice și „false” rezultate din spectrele RAMAN, capitolul 6, folosite la analiza componentelor principale. Analiza componentelor principale (PCA) este realizată cu programul XLSTAT 2009, dezvoltat ca aplicație tip Visual Basic în mediul Microsoft-Excel, folosind pentru descompunerea pe componentele principale primele 25 de valori proprii semnificative.

În figurile 7.3.1.T,F se prezintă primele 10 valori proprii ale matricei de covarianță, componentele principale (PC), și variabilitatea asociată, la analiza componentelor principale (PCA) pentru spectrele RAMAN ale probelor ceramice autentice și „false”.

În figurile 7.3.2a,b.T,F se prezintă proiecțiile observațiilor probelor ceramice autentice și „false” pe primele trei componente principale semnificative, în coordonatele PC1-PC2, PC1-PC3 și PC2-PC3, pentru spectrele RAMAN supuse la analiza componentelor principale (PCA). Conform tabelului 7.3.1, se consideră ca variabile (multidimensiuni) tot domeniul de undă sau zone din acesta, inclusiv analiza pentru maximele spectrului RAMAN rezultate la identificarea elementelor chimice (vezi fig.6.6, 6.7 în cap.6).

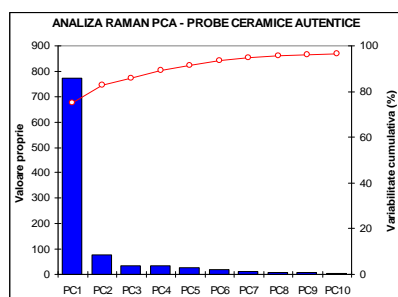
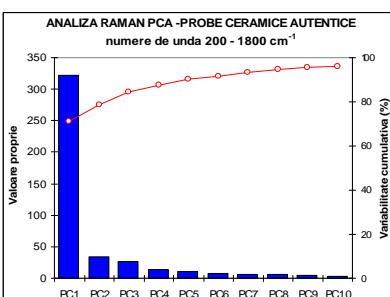
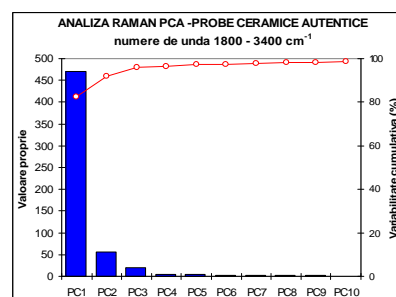
Pe baza figurilor 7.3.1.T,F în tabelul 7.3.2 sintetizăm variabilitățile [%] pentru valorile și vectorii proprii ale matricei de covarianță multidimensională obținute la analiza componentelor principale (PCA), corespunzătoare spectrelor RAMAN pentru probele ceramice autentice și „false”. Din tabelul 7.3.2, pentru primele trei componente principale (PC1, PC2, PC3) rezultă variabilități comparabile la probele ceramice autentice și „false”, astfel încât vectorii proprii corespunzători asigură baza descompunerii datelor conform metodei analizei componentelor principale (fig.7.3.1.T,F). Componentele principale de ordin superior (PC4, PC5, ...) au variabilități mult scăzute în comparație cu primele trei componente principale, astfel încât pot fi neglijate în descompunerea datelor pe baza analizei componentelor principale (PCA).

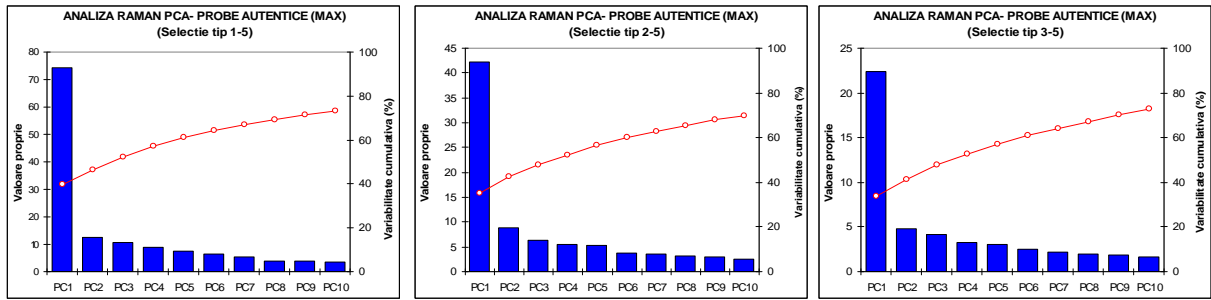
Tabel 7.3.1 Numărul de observații și variabile considerate la analiza PCA a spectrelor RAMAN

Spectre RAMAN Domeniul numerelor de undă [cm^{-1}]	Probe ceramice autentice		Probe ceramice „false”	
	Observații	Variabile	Observații	Variabile
200 ÷ 3400 cm^{-1}	71	1024	31	1024
200 ÷ 1800 cm^{-1}	71	452	31	452
1800 ÷ 3400 cm^{-1}	71	572	31	572
Selecția tip 1-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	71	187	31	183
Selecția tip 2-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	71	120	31	117
Selecția tip 3-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	71	66	31	65
Selecția tip 4-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	71	48	31	47
Selecția tip 5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	71	42	31	41

Tabel 7.3.2 Analiza comparativă a variabilității componentelor principale, la analiza PCA a spectrelor RAMAN

Analiza componentelor principale PCA Spectrele RAMAN Domeniul numerelor de undă [cm^{-1}]	Probe ceramice autentice Variabilitatea PC [%]				Probe ceramice „false” Variabilitatea PC [%]			
	PC1	PC2	PC3	>PC4	PC1	PC2	PC3	>PC4
200 ÷ 3400 cm^{-1}	75,3	7,4	3,3	<3,2	73,3	6,9	4,3	<3,6
200 ÷ 1800 cm^{-1}	71,2	7,4	5,8	<3,1	67,6	8,2	5,9	<4,2
1800 ÷ 3400 cm^{-1}	82,2	9,9	3,7	<0,7	79,8	8,1	4,3	<2,8
Selecția tip 1-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	39,7	6,7	5,7	<4,8	39,3	7,3	6,1	<5,3
Selecția tip 2-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	35,2	7,3	5,2	<4,6	33,8	7,5	6,9	<6,1
Selecția tip 3-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	33,9	7,3	6,3	<5,0	32,2	10,2	7,8	<6,5
Selecția tip 4-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	34,7	8,7	5,8	<5,1	33,5	9,9	8,9	<6,5
Selecția tip 5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor 200 ÷ 3400 cm^{-1}	35,9	7,6	5,7	<5,6	35,5	10,0	8,4	<6,5

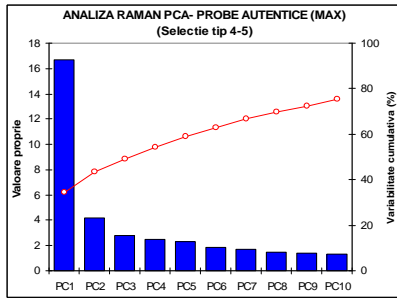

 71 observații (probe ceramice autentice) x 1024 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm^{-1})

 71 observații (probe ceramice autentice) x 452 variabile (numere de undă 200 – 1800 cm^{-1})

 71 observații (probe ceramice autentice) x 572 variabile (numere de undă 1800 – 3400 cm^{-1})



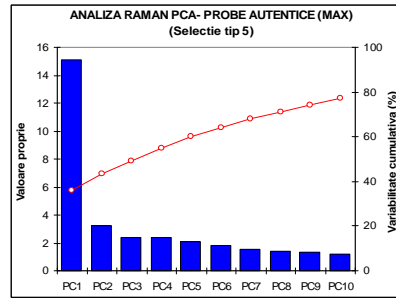
71 observații (probe ceramice autentice) x 187 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 1-5

71 observații (probe ceramice autentice) x 120 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 2-5

71 observații (probe ceramice autentice) x 66 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 3-5

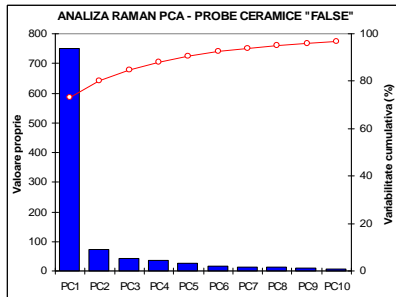


71 observații (probe ceramice autentice) x 48 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 4-5

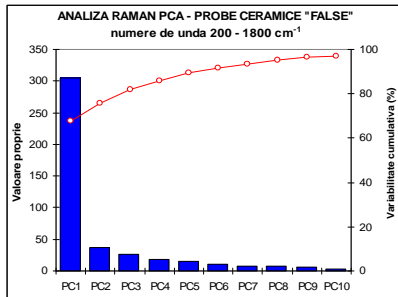


71 observații (probe ceramice autentice) x 42 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 5

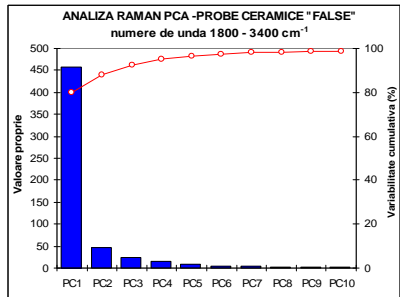
Fig.7.3.1.T RAMAN, probe ceramice autentice, diagrama primelor 10 componente principale (PC) semnificative



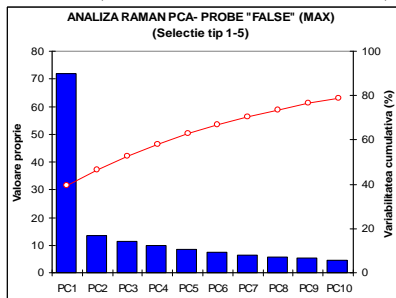
31 observații (probe ceramice „false”) x 1024 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹)



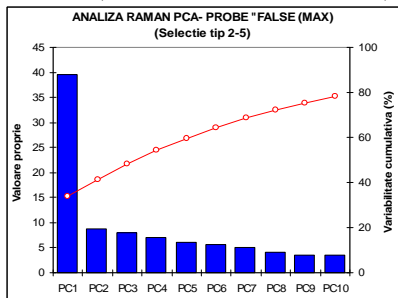
31 observații (probe ceramice „false”) x 452 variabile (numere de undă 200 – 1800 cm⁻¹)



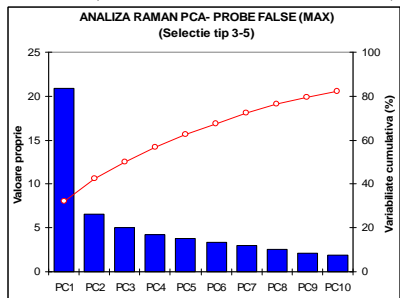
31 observații (probe ceramice „false”) x 572 variabile (numere de undă 1800 – 3400 cm⁻¹)



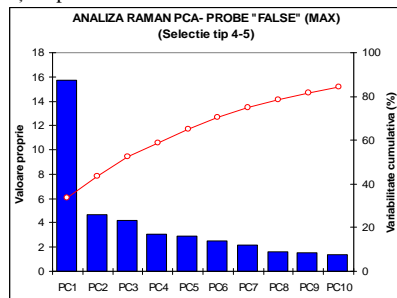
31 observații (probe ceramice „false”) x 183 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecția tip 1-5



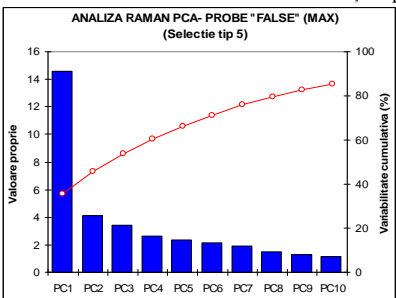
31 observații (probe ceramice „false”) x 117 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 2-5



31 observații (probe ceramice „false”) x 65 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 3-5

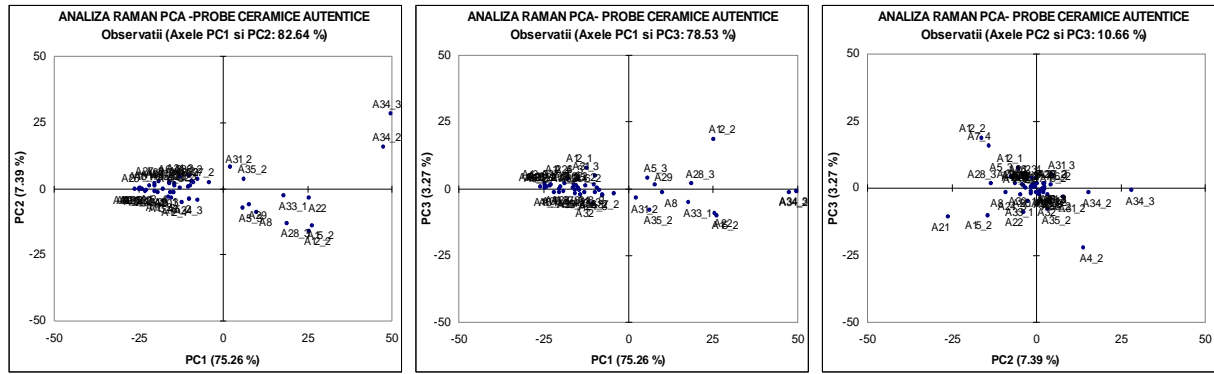


31 observații (probe ceramice „false”) x 47 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 4-5

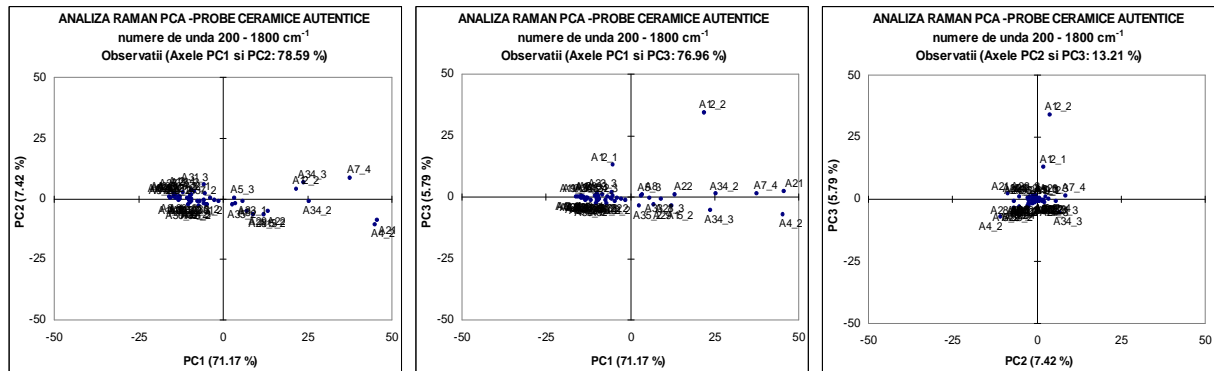


31 observații (probe ceramice „false”) x 41 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 5

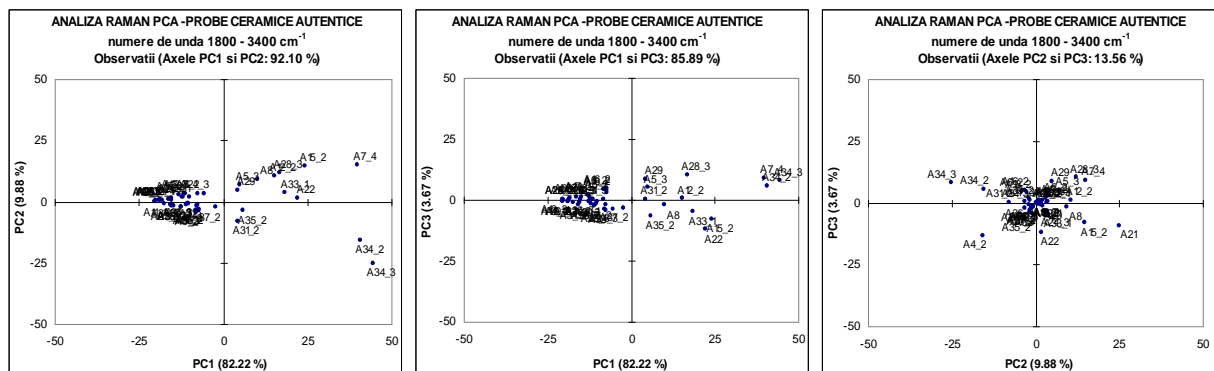
Fig.7.3.1.F RAMAN, probe ceramice autentice, diagrama primelor 10 componente principale (PC) semnificative



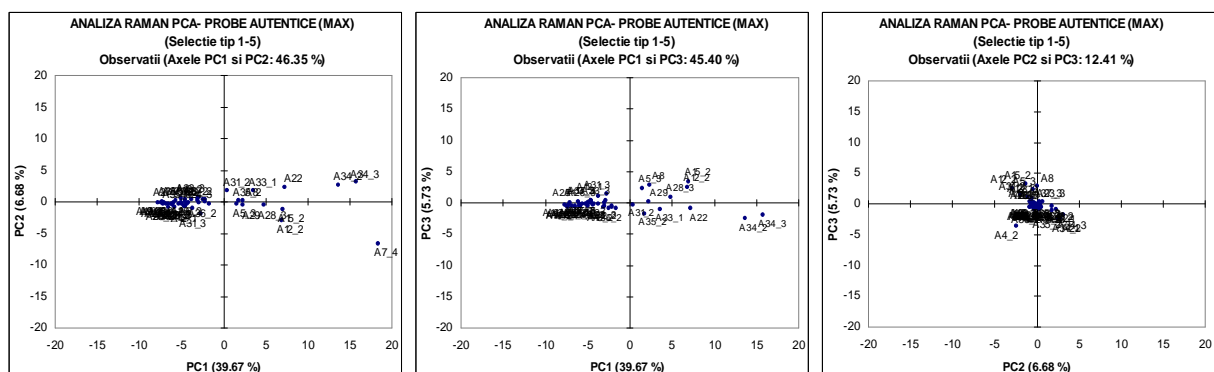
71 observații (probe ceramice autentice) x 1024 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm^{-1})



71 observații (probe ceramice autentice) x 452 variabile (numere de undă 200 – 1800 cm^{-1})

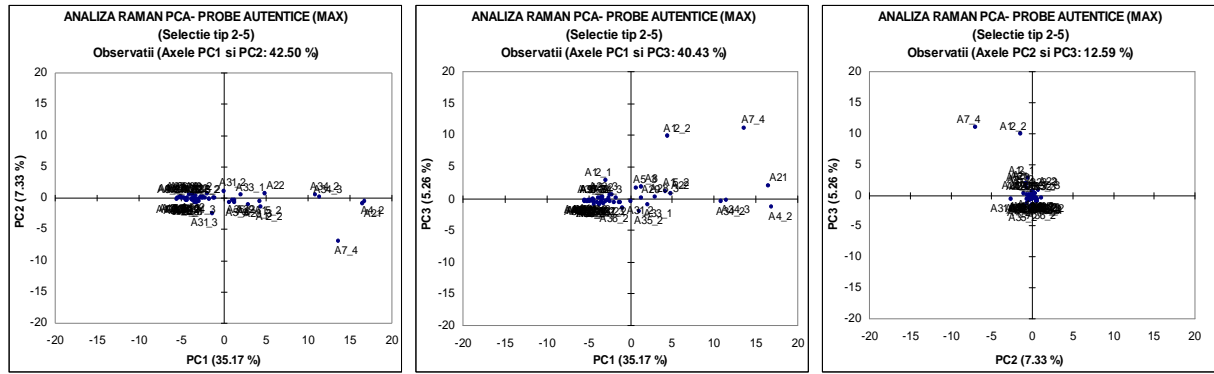


71 observații (probe ceramice autentice) x 572 variabile (numere de undă 1800 – 3400 cm^{-1})

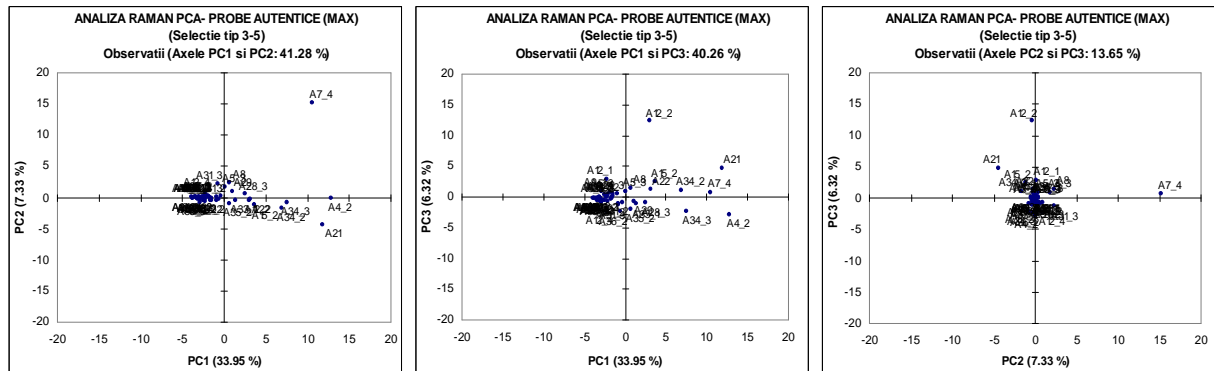


71 observații (probe ceramice autentice) x 187 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm^{-1}), selecție tip 1-5

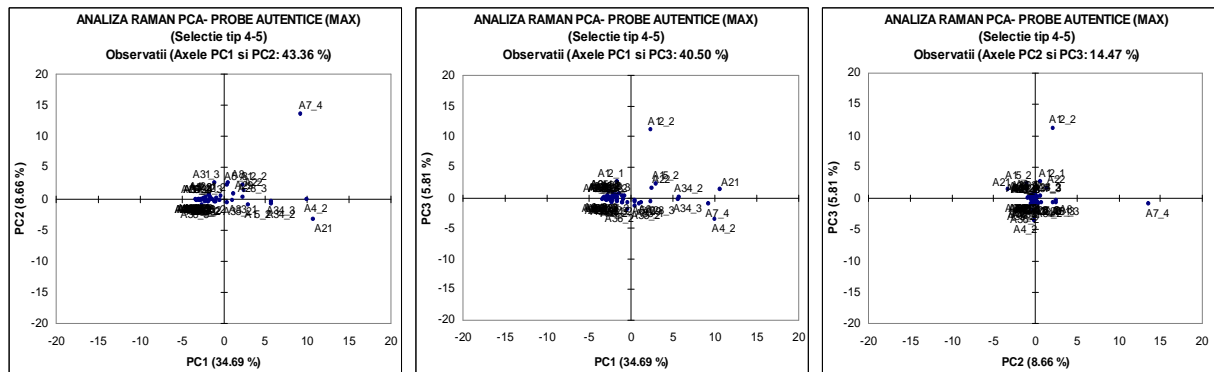
Fig.7.3.2a.T RAMAN, probe ceramice autentice, diagrama observațiilor în coordonate PC1-PC2, PC1-PC3, PC2-PC3



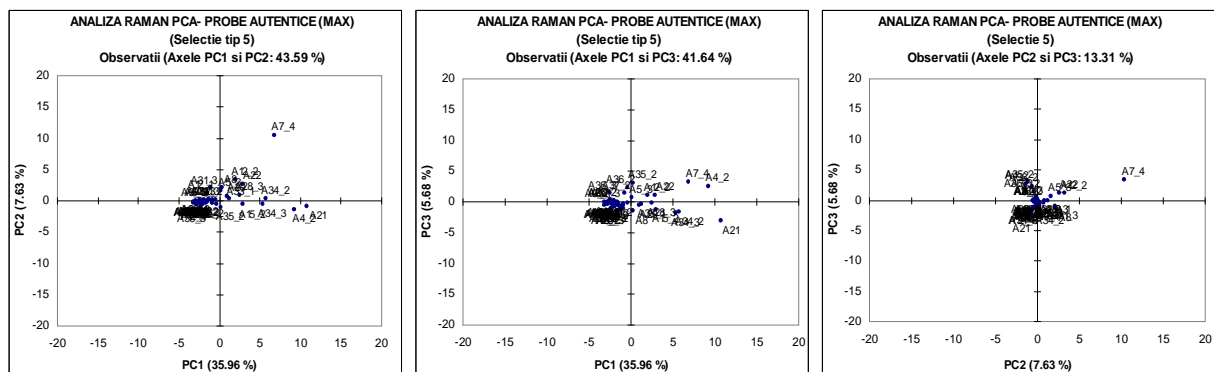
71 observații (probe ceramice autentice) x 120 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm^{-1}), selecție tip 2-5



71 observații (probe ceramice autentice) x 66 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm^{-1}), selecție tip 3-5

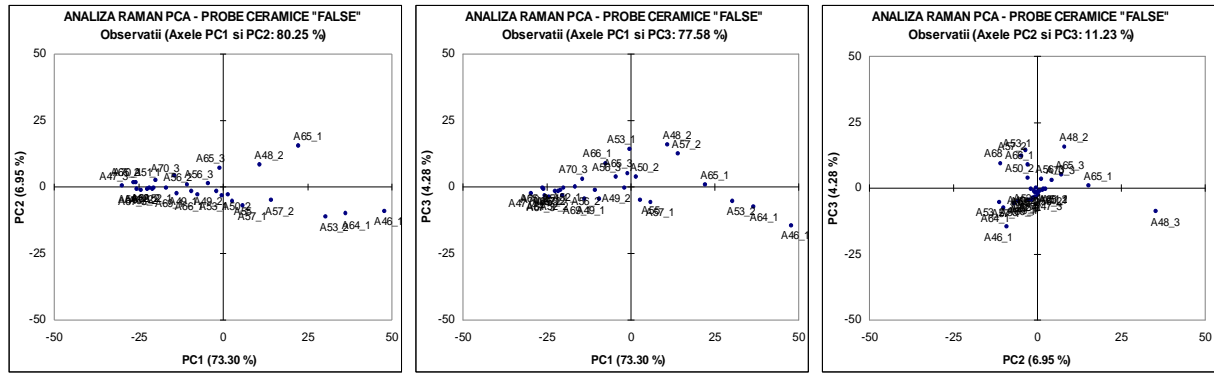


71 observații (probe ceramice autentice) x 48 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm^{-1}), selecție tip 4-5

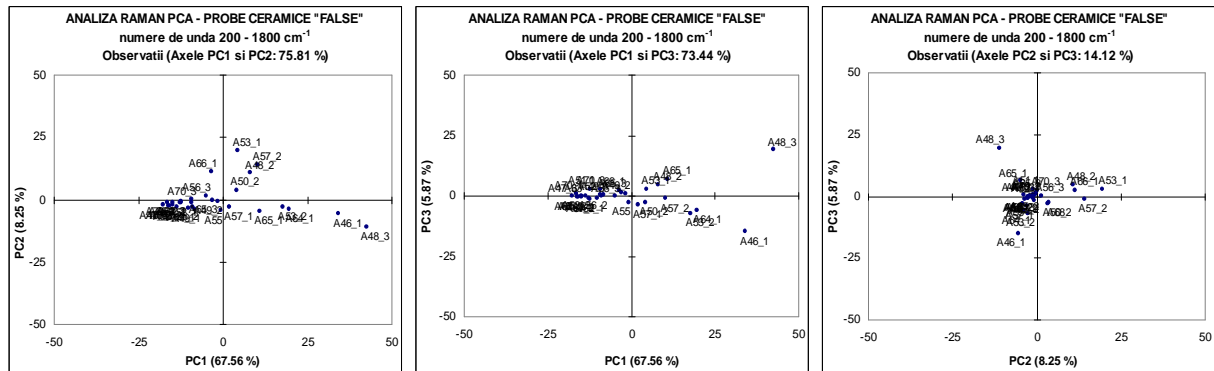


71 observații (probe ceramice autentice) x 42 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm^{-1}), selecție tip 5

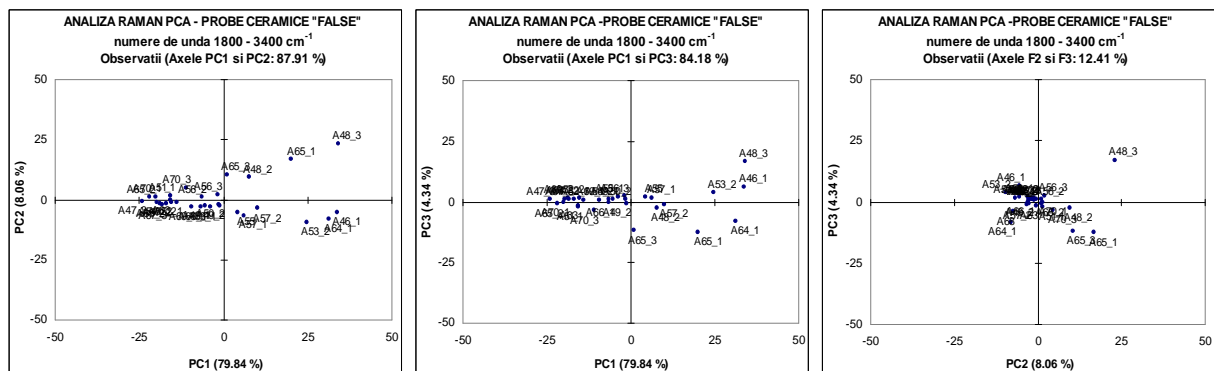
Fig.7.3.2b.T RAMAN, probe ceramice autentice, diagrama observațiilor în coordonate PC1-PC2, PC1-PC3, PC2-PC3



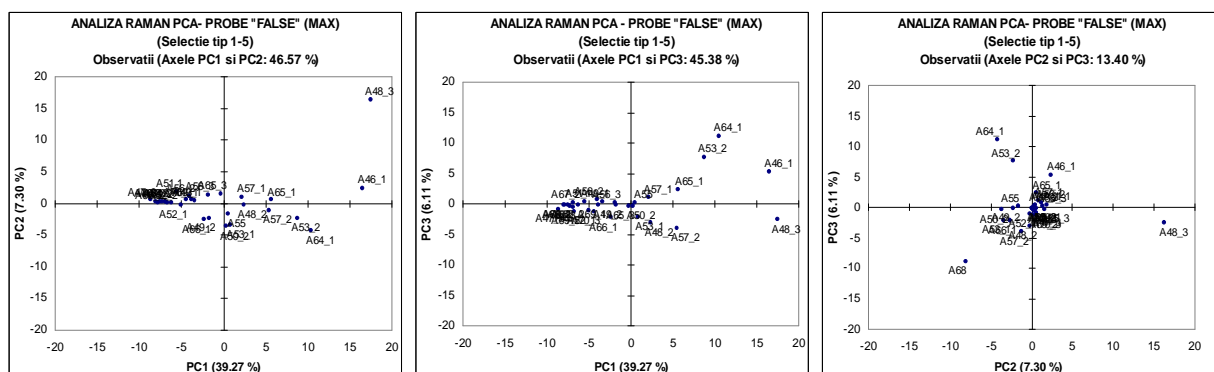
31 observații (probe ceramice „false”) x 1024 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹)



31 observații (probe ceramice „false”) x 452 variabile (numere de undă 200 – 1800 cm⁻¹)

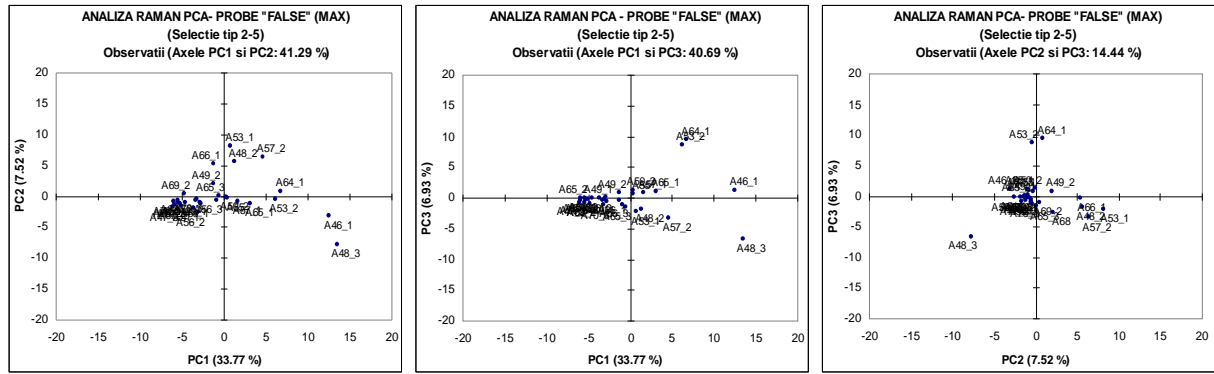


31 observații (probe ceramice „false”) x 572 variabile (numere de undă 1800 – 3400 cm⁻¹)

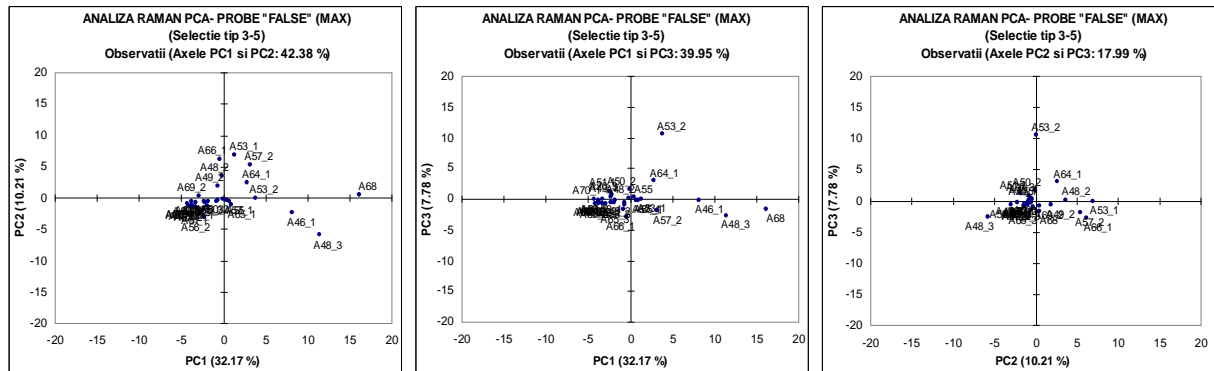


31 observații (probe ceramice „false”) x 183 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecția tip 1-5

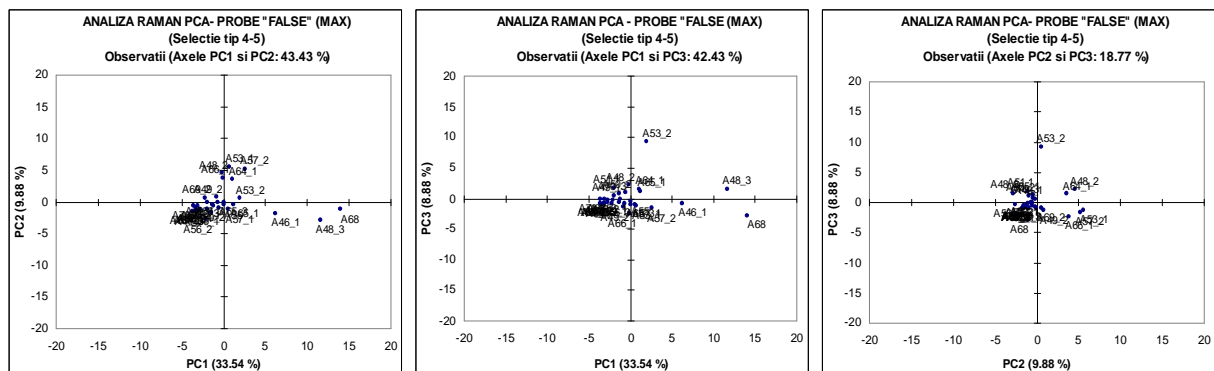
Fig.7.3.2a.F RAMAN, probe ceramice „false”, diagrama observațiilor în coordonate PC1-PC2, PC1-PC3, PC2-PC3



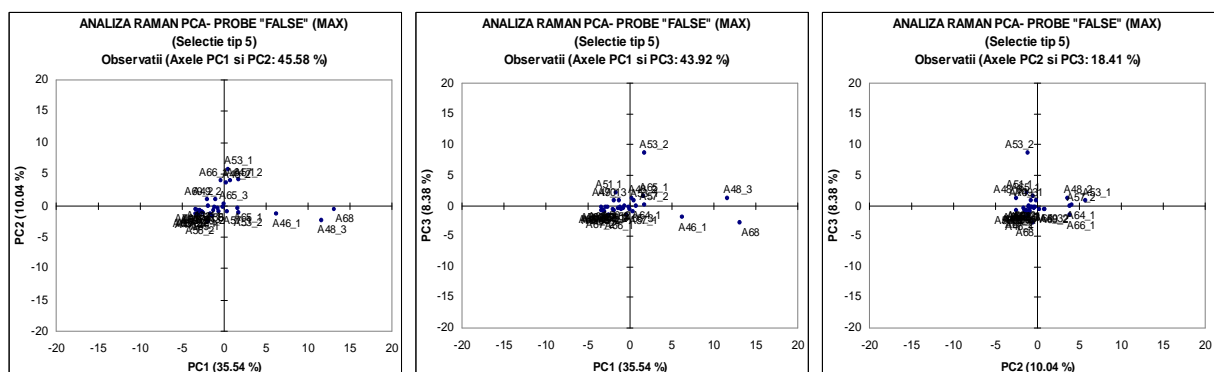
31 observații (probe ceramice „false”) x 117 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 2-5



31 observații (probe ceramice „false”) x 65 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 3-5



31 observații (probe ceramice „false”) x 47 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 4-5



31 observații (probe ceramice „false”) x 41 variabile (numere de undă 200 – 3400 cm⁻¹), selecție tip 5

Fig.7.3.2b.F RAMAN, probe ceramice “false”, diagrama observațiilor în coordonate PC1-PC², PC1-PC³, PC2-PC³

7.4. Concluzii la analiza statistică PCA a spectrelor RAMAN

Pe baza figurilor 7.3.2a,b,T,F rezultate din analiza componentelor principale (PCA) ale spectrelor RAMAN de la probele ceramice autentice și „false”, în tabelul 7.3.3.a,b,c sintetizăm distribuția caracteristică a observațiilor în planele de proiecție PC1-PC2, PC1-PC3, PC2-PC3.

Tabel 7.3.3.a Distribuția observațiilor probelor ceramice în coordonate PC1-PC2, spectre RAMAN

Spectru RAMAN	Proiecție pe componentele principale PC1-PC2	
Numerele de undă	Probe ceramice autentice	Probe ceramice „false”
200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, dominant concentrate în cadranele stânga sus și jos, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, extinse în cadranele stânga sus și jos și dreapta jos, slab disperse în cadranul dreapta sus
200 ÷ 1800 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, dominant concentrate în cadranele stânga sus și jos, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC2, extinse în cadranul dreapta jos
1800 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt concentrate în cadranele stânga sus și jos, disperse în cadranul dreapta sus și slab disperse în cadranul dreapta jos	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos
Selecția tip 1-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice 200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, dominant concentrate în cadranele stânga sus și jos, ușor disperse în cadranul dreapta sus și slab dispers în dreapta jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC2, slab disperse în cadranul dreapta sus
Selecția tip 2-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice 200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC2, slab disperse în cadranul dreapta jos
Selecția tip 3-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice 200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta jos și sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC2, slab disperse în cadranul dreapta jos
Selecția tip 4-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice 200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta jos și sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC2, slab disperse în cadranul dreapta jos
Selecția tip 5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice 200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC2, slab disperse în cadranul dreapta jos

Tabel 7.3.3.b Distribuția observațiilor probelor ceramice în coordonate PC1-PC3, spectre RAMAN

Spectru RAMAN	Proiecție pe componentele principale PC1-PC3	
Numerele de undă	Probe ceramice autentice	Probe ceramice „false”
200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, dominant concentrate în cadranele stânga sus și jos, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, dominant în cadranele stânga sus-jos și dreapta sus, ușor disperse în cadranul dreapta jos
200 ÷ 1800 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, dominant concentrate în cadranele stânga sus și jos, slab disperse dreapta sus și jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos
1800 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt concentrate în cadranele stânga sus și jos, disperse în cadranele dreapta sus și jos	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos
Selecția tip 1-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice 200 ÷ 3400 cm ⁻¹	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, concentrate în cadranele stânga sus și jos, slab disperse în cadranul dreapta jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, ușor disperse în cadranul dreapta sus, slab disperse în cadranul dreapta jos

Selecția tip 2-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, ușor disperse în cadranele dreapta jos și sus	observațiile sunt grupate în lungul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta sus
Selecția tip 3-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, ușor disperse în cadranele dreapta jos și sus
Selecția tip 4-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos
Selecția tip 5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranul dreapta sus și jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos

Tabel 7.3.3.c Distribuția observațiilor probelor ceramice în coordonate PC2-PC3, spectre RAMAN

Spectru RAMAN Numerele de undă	Proiecție pe componentele principale PC2-PC3	
	Probe ceramice autentice	Probe ceramice „false”
$200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, ușor disperse în cadranele stânga sus-jos și dreapta jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, dominant în cadranele jos dreapta-stânga, ușor disperse în cadranele sus dreapta-stânga
$200 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, slab disperse în cadranul dreapta sus	observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, slab disperse în cadranele stânga sus și jos
$1800 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, slab disperse în cadranele stânga sus și jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, slab disperse în cadranele dreapta sus și jos
Selecția tip 1-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, ușor disperse în cadranele stânga sus și jos
Selecția tip 2-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, foarte slab disperse în cadranul stânga sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, ușor disperse în cadranul dreapta jos și slab disperse în restul cadranelor
Selecția tip 3-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, foarte slab disperse în cadranul stânga sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, ușor disperse în cadranele dreapta jos și sus
Selecția tip 4-5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, foarte slab disperse în cadranele dreapta sus și jos	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, ușor disperse în cadranele dreapta jos și slab disperse dreapta sus
Selecția tip 5 a maximelor spectrului RAMAN la identificarea elementelor chimice $200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, foarte slab disperse în cadranul dreapta sus	observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, concentrate în cadranul stânga jos și ușor disperse în restul cadranelor

În concluzie, pe baza diferențelor caracteristice înregistrate în figurile 7.3.2.a,b,T,F și tabelele 7.3.3.a,b,c, pentru probele ceramice autentice de „Cucuteni” și cele „false”, obținute prin spectroscopie RAMAN și analiză chemometrică prin analiza componentelor principale PCA, rezultă criteriile practice de identificare a celor două clase de probe din materiale ceramice.

Capitolul 8

CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

8.1 Concluzii generale

Dezvoltarea și perfecționarea continuă a metodelor și tehnicilor de analiză în domeniul ingineriei industriale, cumulate cu oportunitățile de prelucrare și interpretare a rezultatelor experimentale cu tehnologii computaționale avansate, au oferit un spectru larg de opțiuni pentru desfășurarea prezentului studiu științific. Rezultatele finale obținute privind caracterizarea microstructurală a materialelor ceramice demonstrează că obiectivele stabilite pentru aceasta teză de doctorat au fost îndeplinite. Aceste rezultate validează și ipotezele de lucru privind complementaritatea tehnicilor utilizate de analiză experimentală și de prelucrare statistică a datelor. Din prezentul studiu științific se pot contura concluziile finale de mai jos.

1. Acest studiu, privind stabilirea unor criterii versatile de identificare a materialelor ceramice este dezvoltat pe baza unui set de 70 de probe ceramice, prezentat în capitolul 3, dintre care 50 autentice ceramică de „Cucuteni” și 20 „false” ceramică actuală, asigurând astfel baza de eșantioane comună metodelor experimentale.

2. Analiza statistică, ce include valoarea medie și deviația standard, a compozițiilor masice procentuale ale eșantioanelor ceramice, obținute prin metoda experimentală a microscopiei electronice cu scanare și analiza spectrului energiei de dispersie a radiației X SEM-EDX, prezentată în capitolele 2.3.1, 4.1-3 (tab.4.1) și anexa 1 (teză), conduce la următoarele criterii de identificare a probelor ceramice autentice de cele „false”:

- Valoarea statistică medie a compoziției masice [%] la probele autentice față de probele „false” este mai mare de 1,03 – 6,54 ori pentru elementele O, Al, Fe, P, C, Cl, cu excepția componentelor Si, Ca, Mg, K, Na, Ti, S;
- Valoarea statistică deviația standard a compoziției masice [%] este predominant mai mare la probele autentice față de probele „false” de 1,05 – 13,09 ori, cu excepția componentelor O și Mg cu valori comparabile la toate probele;
- Valoarea maximă a compoziției masice [%] este predominant mai mare la probele autentice față de probele „false” de 1,03 – 13,67 ori, cu excepția componentelor Si, Ca, Mg;
- Raportele masice au următoarele valori: Si/Al 1,41-3,34 la probele autentice și 2,13-4,09 la probele „false”; Ca/Mg 0,62-6,76 la probele autentice și 0,78-4,32 la probele „false”; Na/K 0,00-1,00 la probele autentice și 0,13-1,33 la probele „false”;
- Valoarea statistică medie a rapoartelor masice Si/Al , Na/K la probele autentice față de probele „false” este mai mică de 0,82 – 0,93 ori și mai mare pentru raportul masic Ca/Mg de 1,07 ori;
- Valoarea statistică deviația standard a raportului masic Si/Al la probele autentice față de probele „false” este mai mare de 1,08 ori, comparabilă la raportul masic Ca/Mg și mai mică pentru raportul masic Ca/Mg de 0,65 ori;
- Valoarea maximă a raportului masic Ca/Mg la probele autentice față de probele „false” este mai mare de 1,56 ori și mai mică pentru rapoartele masice Si/Al , Na/K de 0,75-0,82 ori.

3. Pe baza analizei statistice a histogramelor dimensiunii porilor superficiali ai eșantioanelor ceramice, obținute prin prelucrarea imaginilor înregistrate prin metoda experimentală a microscopiei electronice cu scanare SEM, prezentată în capitolele 2.3.2, 4.4-6 (tab.4.2, fig.4.9.a,b) și anexa 2 (teză), rezultă următoarele criterii de identificare a probelor ceramice autentice de cele „false”:

- La probele ceramice autentice există o distribuție a porilor dezvoltată pe mai multe clase de dimensiuni, în comparație cu probele ceramice „false”, unde există o grupare a porilor spre domeniul dimensiunilor mai mici (2-4 μm);
- Dimensiunile porilor sunt mult mai mari în cazul probelor ceramice autentice (până la 39 μm) și mai mici în cazul probelor ceramice „false” (până la 24 μm);
- Din analiza histogramelor dimensiunii porilor, rezultă că probele ceramice autentice au valorile statistice semnificative mai mari, media 4,71 μm , deviația standard 3,67 μm , în comparație cu statisticile probelor ceramice „false”, media 3,64 μm , deviația standard 2,21 μm .

4. Analizând distribuția maximelor spectrului de absorbantă ale elementelor și grupărilor chimice identificate în eșantioanele ceramice prin metoda experimentală a spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier prin reflexie total atenuată ATR-FTIR, prezentată în capitolele 2.4, 5 (fig.5.14,15) și anexa 3 (teză), rezultă următoarele criterii de identificare a probelor ceramice autentice de cele „false”:

- În spectrul FTIR al probelor „false” lipsesc componentele 22, 40, 61, 108, 120 (tab.5.1);
- Valoarea maximă a absorbantei (maxA) probelor ceramice autentice ($A=0,75127$) este mai mare decât cea a probelor „false” ($A=0,51357$);
- Pentru majoritatea componentelor, maximele absorbantei probelor ceramice autentice sunt mai mari decât în cazul componentelor caracteristice probelor ceramice „false” pe tot domeniul numerelor de undă, în medie: de 2,52 ori pentru $\nu=550-800\text{ cm}^{-1}$; de 1,95 ori pentru $\nu=800-1300\text{ cm}^{-1}$; de 5,05 ori pentru $\nu=1300-4000\text{ cm}^{-1}$.

5. Prelucrarea chemometrică a spectrelor ATR-FTIR ale eșantioanelor ceramice, prin metoda analizei componentelor principale PCA, prezentată în capitolele 2.6, 7.1-2 (tab.7.1.2, tab.7.1.3.a-c), conduce la obținerea următoarelor criterii de identificare a probelor ceramice autentice de cele „false”:

- Pe tot domeniul numerelor de undă $\nu=550-4000\text{ cm}^{-1}$ variabilitatea primelor trei componente principale este PC1(40,4-51,6%), PC2(32,5-37,7%), PC3(7,4-9,0%), iar cele de ordin superior (PC4, PC5...) au variabilitatea mult mai mică, astfel încât pot fi neglijate la descompunerea datelor experimentale pe baza analizei componentelor principale PCA.
- Din proiecția pe componentele PC1-PC2 ($\nu=550-4000\text{ cm}^{-1}$) rezultă că la probele ceramice autentice observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, cu extindere în cadranele sus-stânga, jos-dreapta, iar la probele „false” observațiile sunt dispersate în tot planul de proiecție PC1-PC2;
- Din proiecția pe componentele PC1-PC3 ($\nu=550-4000\text{ cm}^{-1}$) rezultă că la probele ceramice autentice observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, în centrul planului de proiecție, cu extindere în cadranele jos-dreapta, iar la probele „false” observațiile sunt grupate în cadranele sus-dreapta și jos-stânga;
- Din proiecția pe componentele PC2-PC3 ($\nu=550-4000\text{ cm}^{-1}$) rezultă că la probele ceramice autentice observațiile sunt grupate în jurul axei PC2, în centrul planului de proiecție, cu extindere în cadranele dreapta jos și sus, iar la probele „false” observațiile sunt dispersate în tot planul de proiecție PC2-PC3.

6. Din analiza distribuției maximelor intensității spectrului ale elementelor și grupărilor chimice identificate în eșantioanele ceramice prin metoda experimentală a spectroscopiei Raman, prezentată în capitolele 2.5, 6 (fig.6.6,7.a-e și anexa 4 (teză), rezultă următoarele criterii de identificare a probelor ceramice autentice de cele „false”:

- În spectrul RAMAN al probelor „false” lipsesc componentele 5,46,109,134 (tab.6.1.a-c);
- Valoarea maximă a intensității (max I) probelor ceramice autentice ($I=7931,4$ [u.rel.]) este mai mare decât cea a probelor „false” ($I=4651,9$ [u.rel.]);
- Pentru majoritatea componentelor, maximele intensității probelor ceramice autentice sunt mai mari decât în cazul componentelor „false” pe tot domeniul numerelor de undă, în medie de 1,9 ori pentru $\nu=200-3400\text{ cm}^{-1}$, respectiv de 2 ori pentru $\nu=200-1800\text{ cm}^{-1}$ și de 1,2 ori pentru $\nu=1800-3400\text{ cm}^{-1}$;
- Domeniul numerelor de undă $\nu=1800-3400\text{ cm}^{-1}$ este fără picuri tip 4-5 (intense sau foarte intense) și dominant cu picuri tip 1-2 (foarte slabe și slabe) în spectrele componentelor de bază luate ca referințe, fiind corespunzător benzilor de undă 184-206 (tab.6.1.c). În consecință pentru identificarea probelor ceramice se recomandă utilizarea datelor din spectrele Raman corespunzătoare domeniului numerelor de undă $\nu=200-1800\text{ cm}^{-1}$.

7. Prelucrarea chemometrică a spectrelor Raman ale eșantioanelor ceramice, prin metoda analizei componentelor principale PCA, prezentată în capitolele 2.6, 7.3-4 (tab.7.3.2, tab.7.3.3.a-c), conduce la obținerea următoarelor criterii de identificare a probelor ceramice autentice de cele „false”:

- Pe tot domeniul numerelor de undă $\nu=200-3400\text{ cm}^{-1}$ variabilitatea primelor trei componente principale este PC1(73,3-75,3%), PC2(6,9-7,4%), PC3(3,3-4,3%), iar cele de ordin superior (PC4, PC5...) au variabilitatea mult mai mică, astfel încât pot fi neglijate la descompunerea datelor experimentale pe baza analizei componentelor principale PCA.
- Din proiecția pe componentele PC1-PC2 ($\nu=200-3400\text{ cm}^{-1}$) rezultă că la probele ceramice autentice observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, dominant concentrate în cadranele stânga sus și jos, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos, iar la probele „false” observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, extinse în cadranele stânga sus și jos și dreapta jos, slab disperse în cadrantul dreapta sus;
- Din proiecția pe componentele PC1-PC3 ($\nu=200-3400\text{ cm}^{-1}$) rezultă că la probele ceramice autentice observațiile sunt grupate în jurul axei PC1, dominant concentrate în cadranele stânga sus și jos, ușor disperse în cadranele dreapta sus și jos, iar la probele „false” observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC1-PC3, dominant în cadranele stânga sus-jos și dreapta sus, ușor disperse în cadrantul dreapta jos;
- Din proiecția pe componentele PC2-PC3 ($\nu=200-3400\text{ cm}^{-1}$) rezultă că la probele ceramice autentice observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, ușor disperse în cadranele stânga sus-jos și dreapta jos, iar la probele „false” observațiile sunt grupate în centrul planului de proiecție PC2-PC3, dominant în cadranele jos dreapta-stânga, ușor disperse în cadranele sus dreapta-stânga.

În concluzie, pe baza metodelor experimentale microscopie SEM, analiză EDX, spectroscopie ATR-FTIR, spectroscopie RAMAN și prelucrare chemometrică prin analiza componentelor principale PCA, sunt puse în evidență diferențe semnificative la caracterizarea fizico-chimică a probelor ceramice autentice și „false”, formând astfel un sistem integrat de identificarea a celor două clase de probe pentru studiile practice arheologice.

Metodologia abordată în această lucrare poate fi extinsă ca aplicabilitate și în alte domenii ale ingineriei, precum și în medicină, reprezentând direcții viitoare de dezvoltare a prezentului studiu.

8.2 Contribuțiile personale din cadrul tezei

În elaborarea tezei se conturează o serie de contribuții personale menționate mai jos.

1. Documentarea și realizarea unei sinteze privind fundamentele teoretice ale metodelor spectroscopice de analiză în infraroșu ATR-FTIR și spectroscopie Raman, ale microscopiei electronice cu scanare și analiza energiei de dispersie a radiației X SEM-EDX, alături de prezentarea fundamentelor tehnicii de prelucrare statistică a datelor experimentale prin analiza componentelor principale PCA.

2. Proiectarea și realizarea unui program amplu de măsurători experimentale prin metode avansate de analiză fizico-chimică în vederea caracterizării microstructurale a probelor ceramice, desfășurate la: Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Științe, Catedra de Chimie, Fizică și Mediu; Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, Facultatea de Inginerie, Catedra de Ingineria mediului și Inginerie mecanică; Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Istorie, Platforma de formare și cercetare interdisciplinară în domeniul arheologiei – ARHEOINVEST, Laboratorul de Geoarheologie, Laboratorul de investigare științifică și conservare a bunurilor de patrimoniu cultural. Cercetarea științifică din teză este desfășurată în cadrul grantului „Sistem expert arheometric pentru combaterea inteligenta a traficului cu valori ale patrimoniului cultural-istoric”, CNMP PN II 4 ARCHAEPOLICE 81-041/2007-2010, coordonator Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, director de grant prof.univ.dr.Mirela Praisler.

3. Catalogarea probelor ceramice analizate într-o bază de date cuprinzând spectrul ATR-FTIR, spectrul Raman, spectrul radiației X (EDX), micrografie SEM, precum și fotografie în format digital pentru fiecare probă ceramică.

4. Întocmirea unei baze de date cu substanțele componente ale materialelor ceramice corelate cu numerele de undă asociate, pe baza literaturii de specialitate, pentru analiza spectrelor în infraroșu și a spectrelor Raman.

5. Dezvoltarea unor programe proprii **STAT_SEM**, ca aplicație în MS-Excel pentru prelucrarea distribuției dimensiunilor porilor superficiali și a compoziției masice procentuale a elementelor chimice, **P_ATR-FTIR** și **P_RAMAN**, ca aplicații integrate în limbajul de programare FreePascal pentru prelucrarea spectrelor ATR-FTIR și a spectrelor RAMAN cu identificarea elementelor și grupărilor chimice, de la probele ceramice analizate experimental.

6. Prelucrarea exploratorie a datelor obținute prin analiza spectrelor ATR-FTIR și RAMAN cu metoda Analizei Componentelor Principale PCA.

7. Interpretarea rezultatelor finale obținute ce validează ipotezele studiului științific și permit dezvoltarea unui sistem integrat de identificarea a probelor ceramice autentice și „false” pentru studiile practice arheologice.

8. Publicarea în reviste de specialitate și prezentarea în simpozioane naționale și internaționale a rezultatelor activității de documentare științifică, analiză experimentală și prelucrare numerică a datelor privind studiul materialelor ceramice.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Aceto M., Robotti E., Liparota M.C. (2005), *Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools*, *Analytica Chimica Acta* 537(1): 359–375
- [2] ACAD (2002), *AutoCAD AutoDesk Program User Guide* (<http://usa.autodesk.com>)
- [3] Akyuz Sevim, Tanil Akyuz, Sait Basaran, Cetin Bolcal, Ahmet Gulec (2008), *Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry*, *Vibrational Spectroscopy* 48: 276–280 (www.elsevier.com/locate/vibspec)
- [4] Amer, M.S. (2010), *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*, RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [5] Amer, Maher S. (2009), *Raman spectroscopy for soft matter applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey
- [6] Anghelescu D., Moisil D., Müller L., Preda A. (1982), *Fizica*, Editura Didactică și Pedagogică, București
- [7] Arletti R., Iacobbe C., Quartieri S., Sabatino G. (2010), *Archaeometrical Investigation of Sicilian Early Byzantine Glass: Chemical and Spectroscopic Data*, *University of Oxford, Archaeometry* 52(1): 99–114
- [8] Ashby F. Michael, Jones R. H. David (1999), *Engineering Materials, vol.II*, Butterworth-Heinemann, Oxford
- [9] Avram N. (1982), *Introducere în spectroscopia Raman*, Editura Facla, Timișoara
- [10] Barilaro Donatella, Germana Barone, Vincenza Crupi, Domenico Majolino (2005), *Characterization of Archaeological Findings by FT-IR Spectroscopy*, e-proceeding at <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy>
- [11] Barsoum Michel W. (2003), *Fundamentals of ceramics*, Department of Materials Engineering, Drexel University, USA IOP Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia
- [12] Bădănoiu A. (2005), *Materiale ceramice cu porozitate ridicată*, *Revista de Politică Științei și Scientometrie*, număr special: 1-19
- [13] Băiulescu G.E., Nășcuțiu T. (1974), *Metode fizice de analiză a urmelor*, Editura Tehnică, București
- [14] Bellanti F, M. Tomassetti, G. Visco, L. Campanella (2008), *A chemometric approach to the historical and geographical characterisation of different terracotta finds*, *Microchemical Journal* 88: 113–120 (www.elsevier.com/locate/microc)
- [15] Benedetto G.E., B. Fabbri, S. Gualtieri, L. Sabbatini, P.G. Zambonin (2005), *FTIR-chemometric tools as aids for data reduction and classification of pre-Roman ceramics*, *Journal of Cultural Heritage* 6: 205–211 (www.france.elsevier.com/direct)
- [16] Blomster J. P., Neff H., Glascock M. D. (2005), *Olmec Pottery Production and Export in Ancient Mexico Determined Through Elemental Analysis*, *Science* 307: 1068-1072, DC1 Materials and Methods Tables S1 to S3 References (www.sciencemag.org)
- [17] Bodea C. N., Lupu A. R., Toma H. – *Inteligența artificială în contextul educației academice în informatică*, *Revista Informatică Economică*, nr. 1(29)/2004, p.12-19.
- [18] Bonnell D., Shao R. (2005), *Principles Of Basic And Advanced Scanning Probe Microscopy, Department of Materials Science and Engineering, Scanning probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication, and Device Application of Functional Materials*, Kluwer Academic Publishers, University of Pennsylvania, Philadelphia
- [19] Bruker (2008), *Bruker QUANTAX QX2 EDX Detector* (<http://www.bruker-axs.com>)
- [20] Bruker (2009), *Bruker Optics FTIR Spectrometer System Tensor 27 IR, ATR Golden Gate, Opus Software* (<http://www.brukeroptics.com>)
- [21] Brundle C., Evans C., Wilson S. (1992), *Encyclopedia of materials characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Boston
- [22] Burlacu N. (1988), *Compendiu de Fizică*, Editura Științifică și Enciclopedică, București
- [23] Bursuc I.D., Sulițanu N.D. (1991), *Solidul. Fenomene, teorii, aplicații*, Editura Științifică, București
- [24] Buzgar, N., Apopei, A.I., Buzatu, A. (2009), *Romanian Database of Raman Spectroscopy* (<http://rdrs.uaic.ro>)
- [25] Calabria Juliana A., Wander L. Vasconcelos, Aldo R. Boccaccini (2009), *Microstructure and chemical degradation of adobe and clay bricks*, *Ceramics International* 35: 665–671 (www.elsevier.com/locate/ceramint)
- [26] Carmody Onuma, János Kristóf, Ray L. Frost, Éva Makóc, J. Theo Klopogge, Serge Kokot (2005), *A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics*, *Journal of Colloid and Interface Science* 287: 43–56 (www.elsevier.com)
- [27] Cazaux Jacques (2004), *Charging in Scanning Electron Microscopy “from Inside and Outside”*, *LASSI/UTAP, UFR Sciences, Reims, France, SCANNING* 26: 181–203

- [28] Ceaușescu D. (1982), *Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică*, Editura Tehnică, București
- [29] Ceaușescu D. (1992), *Metode statistice expeditivă în chimia analitică*, Editura Mirton, Timișoara, 1992.
- [30] Chiselev A. M., Praisler M., Moraru L., **Domnisoru D.** (2009), *Principal Component Analysis of Ancient Ceramics from the Cultural Heritage of the Lower Danube*, EUROMAT 2009 European Congress and Exhibition on Advanced Materials And Processes, 7-10 September 2009, Glasgow (UK)
- [31] Chiselev A. M., Moraru L., Praisler M., Szendrei F., **Domnisoru D.** (2009), *Porosity And Tortuosity of Romanian Ancient Ceramic*, Euromat 2009 European Congress and Exhibition on Advanced Materials And Processes, 7-10 September 2009, Glasgow (UK)
- [32] Ciobanu Gh., Constantinescu C. (1982), *Fizica stării solide*, Editura Tehnică, București
- [33] Crețu T. (1996), *Fizică - Curs universitar*, Editura Tehnică, București
- [34] Demtröder Wolfgang (2003), *Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation*, Third Edition, Springer Verlag Berlin Heidelberg
- [35] Desjonqueres M.C., Spanjaard D. (1998), *Concepte de fizica suprafeței*, Editura Tehnică, București
- [36] Domenech-Carbo M.T. (2008), *Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks*, Institut de Restauracion del Patrimoni, Universitat Politecnica de Valencia, Spain, Elsevier, Analytica Chimica Acta 621: 109–139 (www.sciencedirect.com)
- [37] **Domnisoru D.**, Mirela Praisler, (2009), *Chemometrical Analysis Of Pores Characteristics For Ancient Ceramics*, The Annals of the University Dunărea de Jos of Galați, Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, Fascicle II, Supplement, Year III, Proceedings of the 1st International Symposium on Applied Physics Materials Science, Environment and Health (ISAP1), Galati, 28-29 Noiembrie 2009, (ISSN 2066-7124), Galati University Press, (BDI), Supliment XXXII: 161-169
- [38] **Domnisoru D.**, Mirela Praisler (2009), *FTIR Spectroscopic Methods Applied for the Characterisation and Identification of Ceramic Materials*, The Annals of the University Dunărea de Jos of Galați, Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, Fascicle II, Supplement, Year III, Proceedings of the 1st International Symposium on Applied Physics Materials Science, Environment and Health (ISAP1), Galati, 28-29 Noiembrie 2009, (ISSN 2066-7124), Galati University Press, (BDI), Supliment XXXII: 170-180
- [39] **Domnisoru, D.**, Praisler, M. (2010), *Variable selection for the Automated Identification of Cucuteni Ancient Ceramics. A Chemometrical Approach*, Workshop - PhD Expert & Brancusi Projects / UDJG "The best POSTER Competition" International Workshop European Dimensions of the Doctoral Programmes, POSDRU/21/1.5/G/19524, 22 Iulie 2010, Galati
- [40] **Domnisoru, D.**, Praisler, M., Moraru, L., Szendrei, F. (2010), *The Analysis of Pores Characteristics for Cucuteni Ceramics*, The 3rd International Conference Advanced Composite Materials Engineering, COMAT 27- 29 October 2010, Universitatea "Transilvania" Brasov, (ISSN 1844-9336), proc.: 85-91
- [41] **Domnisoru D.**, Praisler M., Cotiuga V., Sandu A. V. (2011), *The Microstructural Analysis of Ceramic Materials Surface by SEM-EDX Technique and Porosity Characteristics*, The 9th International Conference OPROTEH 24-26 Mai 2011, Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău, (ISBN 978-606-527-131-9)
- [42] **Domnisoru, D.**, Praisler, M. (2011), *Non-Destructive Analysis of Ceramic Samples by FTIR-ATR and Standard SEM Methods*, (Editors: Nedelcu D., Slătineanu L., Mazuru S., Milosovic O.), ModTech International Conference - New face of TMCR Modern Technologies, Quality and Innovation, 25-27 Mai 2011, Vadul lui Vodă-Chișinău, Republica Moldova, (ISSN 2069-6736), (ISI), proc.: 345-348
- [43] **Domnisoru, D.**, Praisler, M. (2011), *Advanced Spectroscopic Investigation of Ceramic Samples Based on Raman and SEM-EDX Techniques*, (Editors: Nedelcu D., Slătineanu L., Mazuru S., Milosovic O.), ModTech International Conference - New face of TMCR Modern Technologies, Quality and Innovation, 25-27 Mai 2011, Vadul lui Vodă-Chișinău, Republica Moldova, (ISSN 2069-6736), (ISI), proc.: 341-344
- [44] **Domnisoru D.**, Praisler M., Buzgar N., Cotiuga V. (2011), *Chemometric Software Designed for the Identification of Cucuteni Ceramics by Raman Spectroscopy*, First Arheoinvest Congress – Interdisciplinary Research in Archeology, 10-11 Iunie 2011, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași, (ISBN 978-973-640-661-4)
- [45] **Domnisoru D.**, Praisler M., Lazăr G. (2011), *Artificial Intelligence Applied for the Identification of Cucuteni Ceramics Based on ATR-FTIR Spectroscopic Analysis*, The 12th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP 2011, 6-8 July, "Ovidius" University Constanța, (ISBN 978-973-614-645-9)
- [46] **Domnisoru D.**, Praisler M., Buzgar N., Cotiuga V. (2011), *Chemometric Tools Designed for the Identification of Cucuteni Ceramics by Raman Spectroscopy*, The 12th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP 2011, 6-8 July, "Ovidius" University Constanța, (ISBN 978-973-614-645-9)
- [47] **Domnisoru D.**, Praisler M. (2011), *Identification method based on Principal Components Analysis applied to ATR-FTIR spectra of ceramic materials*, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Fascicle II, Year III, (ISSN 2067-2071), Galati University Press, (BDI), XXXIV(2): 127-135

- [48] **Domnisoru D.**, Praisler M. (2011), *PCA characterization of ceramic materials based on their Raman spectra*, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Fascicle II, Year III, (ISSN 2067-2071), Galati University Press, (BDI), XXXIV(2): 136-143
- [49] Duguleana L. (2002), *Analize multivariate – Analiza în componente principale*, Universitatea „Transilvania” din Braşov
- [50] EFTIR (2010), *Essential FTIR Reference IR Spectra Databases* (<http://www.essentialftir.com>)
- [51] Elssner G., Hoven H., Kiessler G., Wellner P. (1999), *Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation*, Elsevier Science Inc., New York
- [52] Ene A. (2006), *Tehnici radiometrice de analiză și control*, Editura Fundației Universitare „Dunărea de Jos” din Galați
- [53] FEI (2007), *FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope SEM* (<http://www.fei.com>)
- [54] Felio M.J., M.C. Edreira, J. Martin (2004), *Application of physical–chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics*, Analytica Chimica Acta 502: 241–250 (www.elsevier.com/locate/aca)
- [55] Fermo Paola, Eleonora Delnevo, Marina Lasagni, Silvia Polla, Mariette de Vos (2008), *Application of chemical and chemometric analytical techniques to the study of ancient ceramics from Dougga (Tunisia)*, Elsevier Microchemical Journal 88: 150–159, (www.elsevier.com/locate/microc)
- [56] Gauglitz Günter, Tuan Vo-Dinh (2003), *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim
- [57] Gheorghe R. (2001), *Analiza datelor*, Editura ASE, București
- [58] Gheorghieș C. (1990), *Controlul structurii fine a metalelor cu radiații X. Spectrul de difracție și tehnici de investigație*, Editura Tehnică, București
- [59] Gheorghieș C. (1999), *Metode fizice de control nedistructiv*, Editura Fundației Universitare „Dunărea de Jos”, Galați
- [60] Gheorghieș L., Gheorghieș C. (2001), *Materiale ceramice avansate*, Editura Evrika, Brăila
- [61] Gheorghieș C. (2007), *Analiza structurii fine a materialelor*, Editura Cermi, Iași
- [62] Gimenez R. Garcia, Vigil de la Villa, M.D. Petit Dominguez, M.I. Rucandio (2006), *Application of chemical, physical and chemometric analytical techniques to the study of ancient ceramic oil lamps*, Talanta, 68: 1236–1246 (www.elsevier.com/locate/talanta)
- [63] Gimenez Rosario Garcia, Raquel Vigil de la Villa, Paloma Recio de la Rosab, Maria Dolores Petit Dominguez, Maria Isabel Rucandio (2005), *Analytical and multivariate study of roman age architectural terracotta from northeast of Spain*, Talanta 65: 861–868 (www.elsevier.com/locate/talanta)
- [64] Goodall J., Hall R, Fredericks M. (2009), *A spectroscopic Investigation of Pigment and Ceramic Samples from Copán, Honduras*, Archaeology Program, School of Social Science, The University of Queensland, Brisbane, Australia, Archaeometry 51: 95–109
- [65] Gorassini A., Calvini P., Baldin A. (2008), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Historic Paper Documents as a Preliminary Step for Chemometrical Analysis*, CMA4CH 2008, Mediterranean Meeting Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage 2nd ed., 1-4 June 2008, Ventotene Island (Italy)
- [66] Gosav S., Praisler M. (2008), *Identificarea automată a amfetaminelor cu rețele neuronale artificiale – studiu comparativ*, Buletinul AGIR 1-2: 12 - 16
- [67] Guthrie J. M. (2002), *Overview of X-ray Fluorescence* (<http://w3.uniroma1.it/cma4ch/08/talk-tab.html>)
- [68] Hafner Bob (2007), *Scanning Electron Microscopy Primer, Characterization Facility*, University of Minnesota—Twin Cities
- [69] Halliday, Resnick (1981), *Fundamentals of Physics (second edition extended version)*, John Willey & Sons, New York
- [70] Hollas Michael J. (2004), *Modern Spectroscopy*, Four Edition, John Wiley&Sons, Analytical Techniques in the Sciences (England)
- [71] Horiba (2008), *Horiba Raman Spectrograph HE 532* (<http://www.horiba.com>)
- [72] Iova I. (1983), *Optica. Fizica plamei. Fizica atomică și nucleară*, Editura Didactică și Pedagogică, București
- [73] Iușan V. Z., Pop I. I. (1983), *Fizică*, Editura Didactică și Pedagogică, București
- [74] Jäntschi L., (2004), *Chimie Fizică. Analize Chimice și Instrumentale*, Editura Academic Direct, Cluj-Napoca
- [75] Jones A. (2001), *Archaeometallurgy*, English Heritage - Sterling Press Limited, (Scotland)
- [76] Jones A. (2004), *Archaeometry and Materiality: Materials-Based Analysis in Theory and Practice*, Department of Archaeology, University of Southampton, Highfield, Southampton, UK, Archaeometry 46(3): 327–338
- [77] Kauppinen Jyrki, Vartiainen Jari (2001), *Fourier Transforms in Spectroscopy*, First Edition Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin

- [78] Lazarovici Gh., Micle D. (2001), *Introducere în arheologia informatizată*, Bibliotheca Historica et Archaeologica Universitatis Timisiensis III, Universitatea de Vest din Timișoara
- [79] Lăzărescu N. V. (1994), *Prelucrarea digitală a semnalelor*, Editura Amco Press, București
- [80] Leon F. (2008), *Inteligență artificială. Reprezentarea cunoașterii*, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași, Facultatea de Automatică și Calculatoare (http://eureka.cs.tuiasi.ro/~fleon/curs_ia.htm)
- [81] Le Roy Robert J. (2003-2007), *A Spectroscopy Primer. An Introduction to Atomic, Rotational, Vibrational, Raman, Electronic, Photoelectron and NMR Spectroscopy*, Lecture notes for Chemistry 209, Department of Chemistry, University of Waterloo, Ontario (Canada)
- [82] Levine Ira N. (1975), *Molecular Spectroscopy*, Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons
- [83] Lluveras A., Torrents A., Giráldez P., Vendrell S. (2009), *Evidence for the Use of Egyptian Blue in an 11th Century Mural Altarpiece by SEM–EDS, FTIR and SRXRD (Church of Sant Pere, Terrassa, Spain)*, University of Barcelona, Departament de Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Barcelona (Spain)
- [84] Long Derek A. (2002), *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (England)
- [85] Maggetti Marino (2006), *Archaeometry: quo vadis?*, Geological Society, London, Special Publications, University of Fribourg, Department of Geosciences, Mineralogy and Petrography, Chemin du Fribourg (Switzerland), 257: 1-8
- [86] Marengo Emilio, Maurizio Aceto, Elisa Robotti, Maria Cristina Liparota, Marco Bobbaa, Gabriella Panto (2005), *Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP–MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools*, Analytica Chimica Acta 537: 359–375 (<http://www.elsevier.com/locate/aca>)
- [87] Marghussian A.K., Fazeli H. (2009), *Chemical–mineralogical analyses and microstructural studies of prehistoric pottery from Rahmatabad, South-West Iran*, Institute of Archaeology, University of Teheran, Iran, Archaeometry 51(5): 733–747
- [88] Marini F. (2008), *Classification Methods in Chemometrics*, CMA4CH 2008, Mediterranean Meeting Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage 2nd ed., 1-4 June 2008, Ventotene Island (Italy)
- [89] Măstăcan G., Măstăcan I. (1978), *Mineralogie vol.II*, Editura Tehnică, București
- [90] McCreery, Richard L. (2000), *Raman spectroscopy for chemical analysis*, John Wiley & Sons, Chichester (England)
- [91] Moraru L. (1999), *Ultrasunetele în metalurgie*, Editura Fundației Universitare „Dunărea de Jos”, Galați
- [92] Moraru L., Praisler M., Szendrei F., **Domnisoru D.** (2009), *Characterisation of Porous Materials Using Ultrasonic Waves*, Proceedings of the Annual Symposium of the Institute of Solid Mechanics and Session of the Commission of Acoustics, 28-29 May - The XXth SISOM 2009, Session 4 – Ultraacoustics, Academia Română, București (CD-ROM ISSN 2068-0481), (www.imsar.ro/Sisom_2009.pdf)
- [93] Moraru, L., Szendrei, F., **Domnisoru, D.** (2010), *Digital Analyzing of the Sem Image of the Porous Ancient Ceramic*, The 3rd International Conference Advanced Composite Materials Engineering, COMAT 27- 29 October 2010, Universitatea “Transilvania” Brasov, (ISSN 1844-9336), proc.: 143-146
- [94] Munteanu I. (2003), *Fizica solidului*, Editura Universității din București
- [95] Oudemans T., Boon J., Botto R. (2007), *FTIR and Solid-State ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopy of Charred and Non-charred Solid Organic Residues Preserved in Roman Iron Age Vessels from the Netherlands*, Archaeometry 49(3): 571–594 (Singapore)
- [96] Palanivel R., Meyvel S. (2010), *Microstructural and Microanalytical Study - (SEM) of Archaeological Pottery Artefacts*, Romanian Journal of Physics, 55(3–4): 333-341
- [97] Pantos E., Colston S.L., Zhilin M. G., Prag K. (2002), *Applications of Synchrotron Radiation to Archaeological Ceramics*, published in "Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics", Edited by V. Kilikoglou, A. Hein and Y. Maniatis, BAR International Series 1011: 377-384
- [98] Pattanayak D. K., Divya P, Upadhyay S. (2005), *Synthesis and Evaluation of Hydroxyapatite Ceramics*, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, Indian Institute of Technology, Bombay, Trends Biomater. Artif. Organs, 18 (2) (<http://www.sbaoi.org>)
- [99] Peiponen K.E, Vartiainen E.M, Asakura T. (1999), *Dispersion, Complex analysis and Optical Spectroscopy Classical theory*, Springer Verlag Berlin - Heidelberg
- [100] Pietrzyk J. D., Frank C. W. (1989), *Chimie analitică*, Editura Tehnică, București
- [101] Popescu I.M. (1983), *Fizică, vol. II*, Editura Didactică și Pedagogică, București
- [102] Praisler M. (1999), *Spectroscopie*, Editura Fundației Universitare „Dunărea de Jos” din Galați
- [103] Praisler, M., **Domnisoru, D.**, Moraru, L. (2009), *Chemometric Analysis of Pores Characteristics for Ancient Ceramics*, The Annals of the University Dunărea de Jos of Galați, Mathematics, Physics, Chemistry, Theoretical Mechanics, Fascicle II, Year I (XXXII) 2009, Proceedings of the Scientific Workshop Session POSDRU/6/1.5/S/15/6853, Doctoral School of Applied Sciences, Galati, Iunie 4-5 2009, (ISSN 2067-2071), Galati University Press, (BDI), XXXII(1):19-27

- [104] Ribechini E., et al. (2009), *A multi-analytical approach for the characterization of commodities in a ceramic jar from Antinoe (Egypt)*, University of Oxford, *Archaeometry* 51(3): 480–494
- [105] Rusovich-Yugai N. R., (2009), *Application Of Polyminerall Gzhel' Clays In Ceramics Production*, Gzhel' State Art & Industrial Institute, Vladimir oblast', Russia, *Glass and Ceramics*, Translated from *Steklo i Keramika*, 66(1–2): 32–33
- [106] Sandu, I., Cotiuga, V., Sandu, A.V., Ciocan, A.C., Olteanu, G.I. & Vasilache, V. (2010), *New Archaeometric Characteristics for Ancient Pottery Identification*, *International Journal of Conservation Science*, 1(2): 75-82
- [107] Sears, Zemansky, Young (1983), *Fizică*, Editura Didactică și Pedagogică, București
- [108] Smith, E. & Dent, G. (2005), *Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (England)
- [109] Smith G., Robin J.H. Clark (2004), *Raman microscopy in archaeological*, *Journal of Archaeological Science*, 31: 1137–1160 (<http://www.elsevier.com/locate/jas>)
- [110] Smith L. (2002), *A Tutorial on Principal Components Analyzing – Discussion and singular value decomposition* (www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf)
- [111] Stamate M., Lazăr G. (2007), *Radiația nucleară. Efecte și aplicații*, Editura Tehnopress, Iași
- [112] Strat M., Spulber V. (1981), *Introducere în spectroscopia mediilor condensate*, Editura Tehnică, București
- [113] Stuart Barbara (2004), *Infrared Spectroscopy. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Analytical Techniques in the Sciences
- [114] Sulițanu N. (1997), *Fizica suprafeței solide*, Editura Universității „Al. I. Cuza” din Iași
- [115] Tescan (2008), *TESCAN VEGA II LSH SEM Microscope* (<http://www.tescan.com>)
- [116] Tolstoy Valeri P., Irina V. Chernyshova, Valeri A. Skryshevsky (2003), *Handbook Of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, John Wiley & Sons
- [117] Trușculescu M. (1977), *Studiul metalelor*, Editura Didactică și Pedagogică, București
- [118] Țenescu E., Vlahovici N., Vancu A. (1975), *Spectroscopie aplicată*, Editura Didactică și Pedagogică, București
- [119] Țițeica R., Popescu I. (1975), *Fizică generală*, Editura Tehnică, București
- [120] Varmuza K. (2000), *Applied Chemometrics: From Chemical Data to Relevant Information*, CHEM 1st Conference on Chemistry Cairo University - Chemistry Department, 6 - 9 March 2000, Cairo (Egypt), (www.lcm.tuwien.ac.at)
- [121] Vasiliu F. (2005), *Microscopie electronică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București
- [122] Vladár András E., Michael Postek, Scott Davilla (1995), *Is your Scanning Electron Microscope Hi-Fi?*, FAMS Inc., *Scanning* 17: 287–295
- [123] Wartewig Siegfried (2003), *IR and Raman Spectroscopy. Fundamental Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KGaA, Weinheim
- [124] Weiner Stephen (2010), *Microarchaeology*, Weizmann Institute of Science, Cambridge University Press, New York
- [125] Whiffen D.H. (1970), *Spectroscopia*, Editura Științifică, București
- [126] White H.E. (1971), *Modern College Physics*, Editura Affiliated East-West Press, New Delhi (India)
- [127] XLSTAT (2009), *XLSTAT Addinsoft Program User Guide (Educational Licence Software)*, (<http://www.xlstat.com>)
- [128] Zaidel A. N., Ostrovskaia G. V., Ostroski I. (1984), *Tehnica și practica spectroscopiei*, Editura Științifică și Enciclopedică, București
- [129] www.arheomet.ro
- [130] www.nipne.ro
- [131] www.phys.ugal.ro/Archaeopolice
- [132] www.srs.dl.ac.uk
- [133] www.aic.stanford.edu/jaic/articles
- [134] www.physchem.ox.ac.uk
- [135] www.lcm.tuwien.ac.at
- [136] <http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl>
- [137] www.sciencedirect.com
- [138] www.elsevier.com
- [139] www.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy
- [140] www.springerlink.com
- [141] www.chem.uidaho.edu/ftir/PeterGriffiths.htm
- [142] www.chemometrics.se