



Poznań, 10 marca 2019

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Olgi SYTEJ pt:
„Niejednorodność chemiczna ciał stałych w badaniach archeometrycznych
metodami spektralnymi ze szczególnym uwzględnieniem metody LA-ICP-MS”**

Recenzowana praca doktorska wykonana została pod kierunkiem Pani dr hab. Barbary Wagner z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i ma charakter badań podstawowych z następnym ich zastosowaniem w praktyce. Jej tematyka mieści się w obszarze zainteresowań Pani dr habilitowanej Barbary Wagner dotyczących badań archeometrycznych, które obejmują badania fizyko-chemiczne z zastosowaniem metod instrumentalnych w szczególności spektrometrię mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie po ablacji laserowej, LA-ICP-MS i fluorescencję rentgenowską, XRF. Dysertacja jest przygotowana w formie monografii.

Przestawiona praca liczy 157 stron z czego: 71 stron dotyczy wstępu teoretycznego i celu pracy co stanowi 47 %, część eksperymentalna to 44%, literatura i CV to 9%. Z przedstawionego opracowania wynika duży wkład Doktorantki w część teoretyczną pracy doktorskiej, w której skupiła się przede wszystkim na opisie zastosowanych w pracy technikach analitycznych: fluorescencja rentgenowska, XRF; spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie po ablacji laserowej, LA-ICPMS; sprzężony system LA-ICPMS i spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym, LIBS oraz spektrometr Ramana. Pozostałe strony to życiorys i wykaz dorobku naukowego, na który składają się publikacje z listy filadelfijskiej i o zasięgu krajowym, z czego dwie są fragmentem badań eksperymentalnych związanych z pracą doktorską i zostały opublikowane w 2014 roku w czasopiśmie Spectrochimica Acta

1

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 1573, e-mail: danutaba@amu.edu.pl



Part B, o współczynniku wpływu $IF=3,015$ oraz w 2018 roku w czasopiśmie Talanta, $IF = 4,244$. W pierwszej pracy przedstawiono wyniki badań małych obiektów oraz przekroje stratygraficzne wybranych próbek zatopione w żywicy akrylowej otrzymane z transferów nubijskich malowideł ściennych. Prace skupiały się na badaniu składu pierwiastków głównych metodą XRF oraz potwierdzenie ich obecności metodą LA-ICPMS i spektroskopią Ramana. Badania prowadzono na powierzchni próbki jak również jej przekrojów poprzecznych. W drugiej pracy przedstawiono badania obiektów archeologicznych z VI-XIV wieku i w celu poznania warstwowej budowy szlifów wykorzystano nowoczesną technikę analityczną sprzężony system LA-ICPMS/LIBS. Kolejne trzy artykuły, opublikowane w fachowym czasopiśmie Analityka, dwa opublikowane w 2017 roku i jeden w 2014 roku, są z kolei fragmentem części teoretycznej dysertacji.

W opracowaniu rozprawy wykorzystano 222 odnośniki literaturowe w większości anglojęzyczne i w przewadze z okresu po 2000 roku z czego 203 pozycje są wymienione w części literaturowej dysertacji.

Tytuł pracy moim zdaniem nie jest odpowiedni do wiadomości merytorycznych zawartych w omawianej pracy jak i przeprowadzonych eksperymentów.

Wybór obiektów jest trafny z punktu widzenia badań archeometrycznych. Przedmiotem badań były obiekty reprezentowane przez trzy typy próbek: transfery malowideł ściennych, niewielkie fragmenty malowideł oraz przekroje stratygraficzne. Istotą powodzenia w tak zarysowanym temacie badawczym jest dobre opracowanie metod eksperymentalnych w obszarze wymagającym solidnego warsztatu chemicznego. W mojej ocenie, biorąc pod uwagę jakość i rozmiar wykonanej pracy, mgr Olga SYTA podjęła się bardzo trudnego wyzwania, odważnie wyciągając wnioski bez szerokiego poparcia literaturowego (mam tutaj na myśli analizę



ilościową). Pod względem edytorskim monografia została przygotowana starannie. Zwracają uwagę schematy, rysunki, tabele, które bardzo ułatwiają lekturę opracowania naukowego.

W części teoretycznej Autorka przedstawia nam obraz możliwości technik analitycznych aby w tak skomplikowanej (trudnej) matrycy jakim są obiekty zabytkowe prowadzić badania naukowe, a właściwie rzetelnie uzyskać poprawne wyniki, na których opiera się wnioskowanie na temat morfologii i składu pierwiastkowego badanych obiektów. Należy pamiętać, że podczas badań wymagane jest jak najmniejsze ingerowanie w strukturę badanych obiektów i dlatego liczba stosowanych technik jest ograniczona. Wyniki wykonanych analiz często decydują o autentyczności, wieku, pochodzenia wykopaliisk i obiektów archeologicznych, a także są też ważne przy określaniu technologii ich uzyskania na podstawie składu chemicznego. To wszystko sprawia, że do badań obiektów zabytkowych najczęściej stosuje się nieinwazyjne i mikroniszczące metody instrumentalne. Takie też techniki analityczne mgr Olga SYTA opisała szczegółowo w części teoretycznej. W kolejnych rozdziałach omawia wspomniane we wstępie mojej recenzji cztery techniki bezpośredniej analizy próbek stałych: XRF, LA-ICPMS/LIBS, spektrometrię Ramana oraz LA-ICPMS. Pierwsze trzy techniki umożliwiają oznaczanie makropierwiastków tj. H, C, O, Na, Ca, Mg, Al, Si, Fe, Cu obecnych w obiektach zabytkowych (malowidła ścienne), a zakres oznaczania pierwiastków kształtuje się na podobnym poziomie stężeń. Kolejna technika LA-ICPMS odbiega znacznie możliwościami analitycznymi od pozostałych nazywana często w literaturze naukowej jako „widząca najmniejszy obszar świata” i najczęściej stosuje się ją do oznaczania śladowych i ultraśladowych pierwiastków w różnych badanych obiektach, może być także stosowana dla oznaczania pierwiastków głównych. Autorka niewiele miejsca poświęciła niejednorodności próbek, przywołując tytuł rozprawy.

W rozdziale badania własne, który Doktorantka nazwała „Część eksperymentalna”

3

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 1573, e-mail: danutaba@amu.edu.pl



prezentowany jest kolejno materiał eksperymentalny zgromadzony w okresie wykonywania pracy doktorskiej. Materiał ten podzielony jest na kilka części z czego na 23 stronach Autorka opisuje próbki, materiały i metody oraz optymalizację metod analitycznych. W kolejnych rozdziałach na 33 stronach przedstawia kolejno wyniki głównego składu pierwiastkowego warstw powierzchniowych i przekroi stratygraficznych stosując w tym celu XRF w układzie przenośnym, które prowadziła bezpośrednio w salach muzealnych. Zarejestrowano widma dla próbek nazywanych transfery malowideł ściennych, oraz w próbkach pochodzących od niewielkich fragmentów malowideł, które informują czytelnika o obecności pierwiastków, tj.: Ca, Fe, S, Ti, Al, Si, K, Mn, a w przypadku fragmentów malowideł żółtych stwierdzono obecność Pb, natomiast we fragmentach zielonych zaobserwowano, także Zn, Cu Sr i Cl. W dalszej części badań Doktorantka zastosowała metodę LA-ICPMS jako metodę potwierdzającą obecność pierwiastków, zarejestrowanych na widmach otrzymanych metodą XRF, a także jako metodę komplementarną. Bardzo ciekawe badania składu pierwiastkowego Doktorantka zaprezentowała przy zastosowaniu techniki sprzężonej LA-ICPMS/LIBS, dzięki którym mogła sporządzić mapy rozmieszczenia wybranych pierwiastków na powierzchni próbki, szacując zawartości poszczególnych pierwiastków poprzez porównanie zarejestrowanych sygnałów uzyskanych metodą LA-ICPMS i LIBS. Omawiane badania zostały już opublikowane w dwóch czasopismach o zasięgu międzynarodowych o wysokim (jak na chemię analityczną) współczynniku oddziaływania, każda z tych prac oceniana była przez kilku recenzentów, więc nie ma potrzeby powtarzać tej procedury. Jednak czytając pracę doktorską nasuwają się pytania i chciałabym prosić o wyjaśnienie pewnych kwestii:

- dlaczego budując nowe procedury analityczne Doktorantka nie zastosowała zasad metrologii chemicznej? Cytuję kilka zdań, które pozostają bez potwierdzenia i udokumentowania np. Str. 104 „Wysoką dokładność pomiarów na podstawie

4

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 1573, e-mail: danutaba@amu.edu.pl



3 powtórzeń zanotowano dla pierwiastków głównych:...”; str. 105 „Na podstawie analizy dokładności uśrednionegopodczas dokonywania walidacji procedury.....”; Str.110 Obrazowanie rozmieszczenia pierwiastków.....do uzyskania miarodajnych wyników.....”; str. 136 „Przed przystąpieniem do walidacji tej procedury analitycznej....”. Proszę Autorkę o przedstawienie podczas prezentacji sposobu walidacji, którą wykonano podczas wykonywania eksperymentów oraz parametrów charakteryzujących metodę analityczną. Nadmieniam, że metrologia jest już ugruntowaną gałęzią chemii analitycznej a walidacja umożliwia uzyskanie miarodajnych wyników.

- str. 11 co oznacza śmiało stwierdzenie: „... na przekór podkreślanii konieczności stosowania wzorców o matrycy jak najbardziej zbliżonej do matrycy próbek”.

- dlaczego w spisie literatury Doktorantka nie zamieściła pięciu publikacji już opublikowanych, na których opiera się przedstawiona praca doktorska?

- w natłoku szczegółowych danych, specyficznych opisów nowych metod analitycznych, brakuje mocniej zaakcentowanych dokonań. Proszę Doktorantkę podczas prezentacji swoich wyników o zwrócenie uwagi na nowatorski charakter prowadzonych badań i ich innowacyjność na tle światowych doniesień.

Praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie trudnego problemu naukowego. Mgr Olga SYTA zastosowała cztery nowoczesne techniki analityczne do badania składu pierwiastkowego w obiektach historycznych w celu udokumentowania jakości obecnych w nich pierwiastków głównych i śladowych.

Przedstawiona dysertacja w moim przekonaniu spełnia wymogi wynikające z obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki Dz. U. nr.65, poz. 595 ze zm.) oraz rozporządzenie MNiSW z dnia 22 września 2011 roku



UNIwersYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANI

**Wydział Chemii
Prof. zw. dr hab. Danuta Barańkiewicz**

(Dz.U.Nr. 204, poz. 1200). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Olgi SYTEJ do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Danuta Barańkiewicz
Prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz