

prof. dr hab. Roman Kozłowski

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Damiana Walaszka zatytułowanej *Calibration strategies for LA-ICPMS direct elemental analysis of ancient objects*

Swoją rozprawę doktorską zatytułowaną *Calibration strategies for LA-ICPMS direct elemental analysis of ancient objects* mgr Damian Walaszek wykonał w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Ewy Bulskiej. Celem rozprawy było opracowanie specyficznych procedur analitycznych dla potrzeb wielopierwiastkowej analizy wykopaliskowych obiektów zabytkowych metodą spektrometrii masowej z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (odtąd LA-ICPMS). Chociaż opracowane procedury mają również walor uniwersalny, odnoszą się do dwóch rodzajów obiektów archeologicznych – materiałów kostnych i stopów miedzi, wybranych jako swojego rodzaju studia przypadku.

Rozprawa p. Damiana Walaszka liczy 133 strony, zawiera 20 rysunków i 20 tabel. Jest napisana w języku angielskim i zawiera wymagane streszczenie polskie. Rozpoczyna się spisem treści, po którym następuje jej zasadnicza część podzielona na pięć rozdziałów. Rozprawę kończy spis cytowanej literatury składający się z 236 pozycji oraz spis stosowanych skrótów - pożyteczny w pracy omawiającej różne analityczne techniki instrumentalne opisywane zazwyczaj skrótami od ich nazw angielskich.

Na podkreślenie zasługuje pracowitość autora w zgromadzeniu i przeczytaniu tak wielkiej liczby pozycji literaturowych. W większości rozpraw doktorskich, czy publikacji w czasopismach naukowych, zacytowanie tak obszernej literatury mogłoby się spotkać z wątpliwościami co do dostatecznie krytycznego wyboru najważniejszych prac. W przypadku jednak ocenianej rozprawy musimy wziąć pod uwagę, że autor stanął przed koniecznością zapoznania się z trzema niemal całkowicie niezależnymi obszarami nauki: analizą chemiczną, ze szczególnym uwzględnieniem stosowania technik analizy instrumentalnej w badaniach obiektów zabytkowych, biologią tkanek kostnych i procesami diagenetyzacji tych tkanek w glebie, oraz metaloznawstwem - metalurgią i strukturą stopów miedzi. Z tego trudnego zadania wywiązał się dobrze, wykorzystując obszerną literaturę do ciekawych opisów zagadnień badanych w pracy.

Rozdział pierwszy jest obszernym, liczącym 54 strony, wstępem do rozprawy. Rozdział ten rozpoczyna krótka historia archeometrii, jako dziedziny stosowaniu szerokiego spektrum nauk przyrodniczych do badań obiektów archeologicznych. Autor wskazuje na szybki rozwój dyscypliny, której zakres, trzeba przypomnieć, nie tak dawno rozumiano w zasadzie jako stosowanie technik badawczych nauk ścisłych do datowania lub ustalania proveniencji obiektów archeologicznych. Pomimo, że pole badawcze archeometrii szybko poszerza się, nie mogę się zgodzić z autorem, że badania wspierające konserwację obiektów zabytkowych 'ang. conservation science' stają się częścią archeometrii (str. 10), badania te mają oczywiście dużo szerszy zakres.

Dalej autor trafnie formułuje wymagania jakie stawia archeometria, a bardziej ogólnie nauka o dziedzictwie, technikom analitycznym stosowanym do badania obiektów zabytkowych. Na

pierwszym miejscu stawia ich nieinwazyjny lub minimalnie-inwazyjny charakter, niewielką ingerencję podczas przygotowania próbek, zdolność do oznaczania dużej liczby pierwiastków, w tym pierwiastków występujących w ilościach podrzędnych lub śladowych, czy rozkładu przestrzennego pierwiastków w próbce. Tabela 1.1 kończąca tę część wstępu porządkuje omawiane techniki analityczne pod kątem wymaganej do badań minimalnej masy, czy powierzchni próbki, podając jednocześnie skrótowo uzyskiwane informacje, obszary stosowania i ograniczenia.

Przedmiotem kolejnej części rozdziału wstępnego jest sama technika ICPMS, a w szczególności połączenie tej techniki z ablacją laserową. Opracowanie to świadczy o bardzo dobrym jej rozumieniu przez autora. Szczególnie ważne są rozważania nad wpływem parametrów lasera takich jak moc, długość fali, czas trwania impulsu, czy średnica wiązki na różne aspekty procesu ablacji obejmujące głębokość penetracji, wielkość cząstek produktów ablacji, efekty termiczne mające wpływ na selektywne odparowywanie składników próbki - frakcjonowanie, czy rozdzielczość przestrzenną analizy. Autor omawia również metody kalibracji pomiarów, tak aby omawiana technika analityczna miała charakter ilościowy. Swoje dobre rozeznanie w szczegółach wybranej techniki analitycznej autor wykorzystuje w dalszej części rozprawy do wyboru optymalnych procedur pomiarowych w badaniach własnych.

Kolejną część 1.3 rozdziału wstępnego autor poświęcił tkankom kostnym występującym w kościach i zębach, ich strukturze, oraz diagenecie w różnorodnych warunków środowiska. Jak napisałem to powyżej, podstawą tej części pracy są obszerne studia literaturowe. Na podstawie przeczytanej literatury autor bardzo interesująco napisał krótką syntezę dotyczącą anatomii kości, a następnie bardzo szczegółowo omówił procesy diagenety, niezwykle ważne dla szczątków kości pozyskiwanych w eksploracji archeologicznej. Obejmują one degradację mikrobiologiczną, rozpuszczanie i rekrytalizację hydroksyapatytów, wbudowanie jonów z gleby i wód gruntowych, oraz krystalizację minerałów obcych. Procesy te powodują zmianę właściwości materiałów kostnych, takich jak porowatość czy stopień krystaliczności składników mineralnych. Niewielkiej korekty wymaga jedynie nieprecyzyjne stwierdzenie autora, że porowatość określa się przez pomiar zawartości wody w tkance kostnej będącej w równowadze z otoczeniem o określonym względnym parcjalnemu ciśnieniu pary wodnej. Badania izoterm sorpcyjnych pary wodnej umożliwia jedynie wyznaczenie powierzchni właściwej, której przeliczenie na porowatość wymaga znajomości kształtu i rozkładu rozmiarów porów. Dalej autor szczegółowo analizuje wpływ warunków otoczenia na procesy diagenety oraz procedury usuwania produktów tych procesów tak, aby w maksymalnym stopniu odzyskać informacje o pierwotnym składzie chemicznym szczątków. Niezwykle interesujący jest opis informacji jakie nauki archeologiczne zdobywają o diecie, stylu życia i migracji dawnych wspólnot na podstawie analizy chemicznej materiału kostnego pochodzącego z pochówków.

Część 1.4 wstępu ma podobny układ jak omówiona powyżej część 1.3, z tym że odnosi się do stopów miedzi i archeologicznych obiektów z tych stopów wykonanych. Autor rozpoczyna swoje rozważania od krótkich informacji o miedzi jako pierwiastku i historii metalurgii miedzi. Następnie przechodzi do ważnych historycznie stopów miedzi z cyną i ołowiem, które często zawierają domieszki antymonu i arsenu. Dyskutuje diagramy fazowe układów tych pierwiastków (Tabela 1.4), które będą podstawą interpretacji wyników prowadzonych badań własnych. Dalej autor omawia zastosowanie wyników analiz stopów do określania proveniencji obiektów metalowych, obejmujących miejsce i okres produkcji, szczególnie analizując pojawiające się trudności i komplikacje. Badania umożliwiają poznanie historycznych technologii metalurgicznych i wykrywanie fałszerstw. Odrębnym obszarem badań są produkty i nawarstwienia korozyjne.

Po sformułowaniu w części 1.5 szczegółowych celów badań objętych rozprawą, autor prezentuje w rozdziałach 2 – 4 ich wyniki, przy czym rozdział 2 jest w całości poświęcony analizie materiałów kostnych, natomiast wyniki odnoszące się do badanych stopów miedzi są zawarte w rozdziałach 3 i 4.

Rozdział 2: *Ocena naturalnych kryształów apatytu jako własnych materiałów odniesienia o zbliżonej matrycy, w zastosowaniu do analizy tkanek kostnych metodą LA-ICPMS* stawia sobie za cel sprawdzenie, czy wymienione w tytule rozdziału naturalne kryształy apatytu nie będą dobrymi wzorcami do kalibracji pomiarów składu chemicznego tkanek kostnych wskazaną metodą. Autor stawia hipotezę, że kryształy te mogą być bardziej zbliżone pod względem mikrostrukturalnym do tkanek kostnych niż komercyjny wzorec szklany NIST 610, co pozwoli na polepszenie dokładności analizy składu tych tkanek. Autor zrealizował wieloetapową procedurę weryfikacji użyteczności zaproponowanych materiałów odniesienia. Najpierw określił uśredniony skład chemiczny kryształów przez analizę połowy materiału po całkowitym rozтворzeniu w kwasie azotowym. Następnie, traktując otrzymane wyniki jako wartości odniesienia przeprowadził pomiary składu chemicznego dla pozostałej części poszczególnych kryształów stosując metodę LA-ICPMS. Przebadanie różnych procedur pomiarowych pozwoliło na optymalizację końcowego protokołu pomiaru – wybór ablacji punktowej oraz uśrednienie wyniku w oparciu o pomiary w 7 różnych miejscach próbki. Oceniając zgodność wyników otrzymanych metodą LA-ICPMS z wartościami odniesienia, autor wybrał trzy kryształy apatytów o szczególnie korzystnej jednorodności składu chemicznego i mikrostruktury, co umożliwia szczególnie dokładne pomiary punktowe przy zastosowanej średnicy wiązki. Wyniki analiz dla wybranych kryształów posłużyły do wyliczenia zależności kalibracyjnych, użytych do analizy rzeczywistych próbek zębów pochodzących z wykopalisk oraz, dla walidacji procedury, do analizy komercyjnych materiałów odniesienia dla kości NIST 1400 i 148. Kończącym wnioskiem z badań jest stwierdzenie użyteczności badanych materiałów odniesienia do analiz wykopaliskowych materiałów kostnych, z wykluczeniem Al i Zn, i w mniejszym stopniu Fe, dla których to pierwiastków bardziej odpowiednia była kalibracja z zastosowaniem wzorca szklanego NIST 610. Zastosowane wieloetapowe badania nowych materiałów odniesienia należy ocenić jako ważny wynik poznawczy dla dziedziny zainteresowań autora i grup badawczych, z którymi współpracuje.

Niemniej do obowiązków recenzenta należy również zwrócenie uwagi na niejasności pewnych szczegółów procedury badawczej, wynikające być może z jej nazbyt skrótowego opisu. Na str. 59 i 62 autor stwierdza, że miejsca punktowych analiz przy zastosowaniu techniki LA-ICPMS wybierał z pominięciem widocznych inkluzji w strukturze apatytów, śledząc powierzchnię kryształów przy użyciu kamery CCD. Pominięcie inkluzji powoduje, że autor arbitralnie (a nie przypadkowo) wybierał miejsca analiz punktowych, dlaczego zatem oczekuje, że uzyskane wyniki odzwierciedlą wartości odniesienia określone przez analizę całego materiału przeprowadzonego do roztworu? Podobnie niejasny jest wybór ablacji punktowej, zamiast liniowej, jako dającej bardziej precyzyjne wyniki. Wydawałoby się, że przesuwanie wiązki po powierzchni próbki powinno dać lepszą precyzję ze względu na uśrednianie niejednorodności składu próbki. Taki wniosek zresztą autor podaje dla ablacji liniowej stopów miedzi (rys. 3.2 na str. 88). Jakie więc są przyczyny większej precyzji badań dla ablacji punktowej w przypadku kryształów apatytu?

W końcu pewien niedosyt budzi całkowity brak komentarza do wyników analiz kostnych obiektów wykopaliskowych z XV wieku, które to analizy w pewnym sensie stanowią ukoronowanie wysiłków autora. Autor tak rozbudził we wstępie zainteresowanie czytelnika bogactwem informacji historycznych jakie można wyciągnąć z analiz chemicznych kości, że jakkolwiek komentarz do uzyskanych przez niego samego wyników byłby bardzo

interesujący. Uwaga ta nie ma oczywiście charakteru zarzutu, gdyż taka interpretacja nie była stawiana jako cel pracy.

Rozdział 3 *Metalurgiczna i chemiczna charakterystyka materiałów odniesienia dla LA-ICPMS będących stopami miedzi: opracowanie metody minimalnie-inwazyjnej analizy zabytkowych obiektów z brązu* zawiera opis badań dużej grupy materiałów odniesienia opartych na miedzi pochodzących od różnych producentów. Autor zaczyna pracę od przeglądu danych literaturowych dotyczących materiałów odniesienia użytecznych do analizy stopów miedzi. Informacje o znalezionych materiałach zestawiał w obszernej tabeli 3.2 i na podstawie tych informacji wybrał do dalszych badań osiem materiałów biorąc pod uwagę optymalną liczbę certyfikowanych oznaczeń pierwiastków oraz zgodność składu wzorców z typowymi stopami historycznymi – stopami bliskimi czystej miedzi, oraz stopami miedzi z cyną i ołowiem. W następnym etapie badań przeprowadził wnikliwe badania mikroskopowe wybranych wzorców przy zastosowaniu mikroskopii optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską. Badania te pozwoliły na określenie składu i rozmiarów inkluzji i ziaren związków międzymetalicznych występujących w materiałach odniesienia. Wyniki są wzorowo opisane w tabeli 3.3 oraz zilustrowane na rys. 3.1. Pozwoliły one na precyzyjne określenie stopnia i natury niejednorodności materiałów odniesienia, co ułatwiło zaplanowanie i sprawne przeprowadzenie optymalizacji procedury pomiaru LA-ICMS w następnym etapie badań. Szczególne znaczenie miało zbadanie znacznej niejednorodności brązów zawierających ołów. Opracowana procedura pomiaru objęła dobór optymalnej średnicy wiązki laserowej (obszaru analizowanego), procedury ablacyjnej oraz dobór materiałów odniesienia do optymalnego wyznaczenia zależności kalibracyjnych.

Rozdział 4 *Ocena metody minimalnie-inwazyjnej analizy zabytkowych stopów miedzi przy użyciu LA-ICMS* opisuje zastosowanie opracowanej we wcześniejszym etapie badań, zoptymalizowanej procedury analitycznej do dwóch próbek stopów pochodzących z współcześnie prowadzonych rekonstrukcji dawnych technik metalurgicznych (odlewów mieczy z brązu i wytopu miedzi) oraz jednej próbki współcześnie wyprodukowanego stopu miedzi. Jest pewnym zaskoczeniem, że autor nie włączył do badań ani jednej próbki rzeczywistego obiektu archeologicznego. Uzyskane wyniki porównano z wartościami odniesienia oznaczonymi techniką ICSM dla próbek w całości roztworzonych w kwasie, oraz przy zastosowaniu fluorescencji rentgenowskiej. Dodatkowo przebadano 10 materiałów odniesienia obejmujących miedź o wysokiej czystości i stopy miedzi z cyną, cynkiem i ołowiem, jako próbki kontrolne. Podobnie jak dla materiałów odniesienia opisanych w rozdziale 3, dla wszystkich stopów będących przedmiotem analizy autor przeprowadził badania mikroskopowe przy zastosowaniu mikroskopii optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską. Na ich podstawie określił mikrostrukturę materiałów, szczególnie obecność inkluzji, uzyskując informacje o jednorodności próbek istotne do planowania i interpretacji analiz LA-ICMS. Interpretacja ta oparta na starannej dyskusji wyników nie budzi żadnych zastrzeżeń.

Podsumowując całość badań składających się na rozprawę doktorską można stwierdzić, że p. Damian Walaszek osiągnął szereg istotnych wyników poznawczych w zakresie metody analizy chemicznej obiektów archeologicznych przy zastosowaniu techniki LA-ICMS:

- przebadał dogłębnie dużą liczbę materiałów odniesienia (produkowanych komercyjnie i pozyskanych przez siebie) pod kątem ich użyteczności do kalibracji pomiarów LA-ICMS dla relikwów kostnych i stopów miedzi, oraz na podstawie krytycznej analizy badań wybrał materiały najbardziej użyteczne

- wskazał pierwiastki, których niejednorodny rozkład w materiałach odniesienia może uniemożliwiać dokładne oznaczenia techniką LA-ICMS

- wskazał na kluczowe znaczenie wstępnych badań metalograficznych próbek zabytkowych stopów, które pozwalają na określenia jednorodności mikrostruktury materiałów. Informacje te umożliwiają optymalizację procedury pomiarowej, jak i określenie pierwiastków trudnych do dokładnego oznaczenia techniką LA-ICMS.

W miarę posuwania się przez rozprawę doktorską mgr. Damiana Walaszka budzi podziw jego głębokie zainteresowanie wybraną do badań techniką analityczną i zaangażowanie w pokonanie głównego ograniczenia tej techniki, jakim może być heterogeniczność próbek. Taka jest zasadnicza narracja pracy, przedstawiona konsekwentnie i klarownie. Powstaje jednak u czytelnika pytanie, czy autor nie powinien wykorzystać (a może wykorzystuje w innych swoich pracach) lokalny, punktowy charakter analiz techniką LA-ICMS do pozyskiwania informacji o najrozmaitszych fazach, ziarnach, inkluzjach, agregacjach lokalnych, jako swoistych ‘odciskach palca’ mówiących o pochodzeniu zabytkowych materiałów, czy dawnych technologiach ich wytwarzania. W bliskich moim zainteresowaniom badawczym zabytkowych spoiwach hydraulicznych analizy nieuwodnionych lub częściowo uwodnionych ziaren pierwotnego cementu są nieocenionym źródłem informacji o historycznych surowcach, technologii wypału, mielenia i stosowania cementów w dawnym budownictwie. Bardzo zachęcam autora do wykorzystania „ograniczenia” techniki analitycznej, którą tak dobrze poznał, jako źródła nowych informacji naukowych o materiałach zabytkowych. Autor pisze zresztą w wielu miejscach o wykorzystywaniu techniki LA-ICMS do określania rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni próbek lub profili składu chemicznego od powierzchni w głąb próbki.

Na koniec do obowiązków recenzenta należy ocena redakcji przedłożonej rozprawy doktorskiej. Autor podjął decyzję o napisaniu jej w języku angielskim, co zapewne było też optymalnym rozwiązaniem ze względu na współpracę ze Szwajcarskim Federalnym Laboratorium Inżynierii Materiałowej i Technologii w Dübendorf. Anglojęzyczna wersja ułatwi międzynarodowe udostępnienie wyników pracy. Opracowanie rozprawy w języku, który nie jest językiem ojczystym autora, nakłada jednak obowiązek szczególnie starannej redakcji. Tymczasem autor nie ustrzegł się licznych błędów w pisowni, czy błędów stylistycznych. Tytułem przykładu chciałbym przeanalizować pod tym kątem pierwszą stronę wstępu (str. 9): w akapicie 1 autor powinien przyjąć jednolitą pisownię słowa ‘archaeological’, porównaj wiersze 1 i 4; wiersz 8 ‘interest of archaeometric investigations’ należy skorygować do ‘interest in archaeometric investigations’, wiersz 8 ‘reconstruct’ należy skorygować do ‘reconstruction’, wiersz 9 ‘physic-chemical’ należy skorygować najlepiej do ‘physical and chemical’ lub alternatywnie ‘physico-chemical’. W akapicie 2 wiersz 2 ‘who was the first investigated’ należy skorygować do ‘who was the first to investigate’, w wierszu 10 należy dodać ‘of’ w celu utworzenia dopełniacza, czyli ‘as a result of the introduction’, wiersz 12 ‘thanks to technical progress happened in recent years’ należy skorygować do ‘thanks to technical progress happening in recent years’ lub ‘...which has happened...’. Akapit 3 wiersz 2 ‘makes’ należy skorygować do ‘make’ ze względu na podmiot w liczbie mnogiej.

Należy z kolei podkreślić, że rozdziały 2-4 zawierające wyniki rozprawy są zredagowano znacznie bardziej starannie i błędy w pisowni czy stylistyczne są rzadkie.

Do usterek redakcyjnych pracy należą również niepotrzebne powtórzenia, które zwiększają i tak już sporą objętość opracowania. Przykładami powtórzeń są identyczne opisy przygotowania do badań kryształów apatytów na str. 58 i 59, czy rozdziały 3.1.4.1 i 4.1.5.1 na

stronach odpowiednio 79 i 99-100 zawierające opisy przygotowania próbek do badań mikroskopowych.

Lista cytowanych prac jest przygotowana bardzo starannie z wykorzystaniem oprogramowania EndNote, niemniej zalecałbym autorowi podawanie stron przy cytowaniu książek i encyklopedii, co ułatwiłoby czytelnikowi szybkie znalezienie informacji.

Moje powyższe uwagi co do różnych mankamentów redakcyjnych są nie tylko podyktowane obowiązkami recenzenta. Coraz rzadziej piszemy teksty w całości, coraz częściej są one kompilacjami tekstów z publikacji, sprawozdań, materiałów dostępnych w internecie, przygotowywanymi pod presją zbliżających się terminów. Chciałbym zachęcić autora, stojącego na początku samodzielnej drogi badawczej, do poświęcania więcej czasu na pracę nad tekstami, gdyż nawet świetnym osiągnięciom badawczym, ale niestarannie zredagowanym, będzie trudniej przebić się w określonej społeczności naukowej. Opisane mankamenty redakcyjne rozprawy nie zmniejszyły jednak mojej przyjemności w jej czytaniu, jak już zaznaczyłem powyżej, ze względu na klarowną strukturę i budzącą zainteresowanie czytelnika narrację.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Damiana Walaszka prezentuje wysoki poziom jeżeli chodzi o jakość i znaczenie otrzymanych wyników. Wnosi ona istotny wkład do rozwoju metod analizy obiektów zabytkowych, w szczególności archeologicznych, stąd ma duże znaczenie praktyczne w archeometrii.

Stwierdzam, że rozprawa mgr. Damiana Walaszka spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 4 lutego 2013.



Warszawa, 14 lutego, 2013

Dr hab. Mikołaj Donten
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Damiana Walaszka pod tytułem:
Calibration strategies for LA-ICPMS direct elemental analysis of ancient objects.

Przedstawiona do recenzji, napisana w języku angielskim, praca mgr Damiana Walaszka zatytułowana „Calibration strategies for LA-ICPMS direct elemental analysis of ancient objects” to obszerny materiał opisujący wieloletnie badania nad udoskonaleniem metodyki pomiarowej dotyczącej coraz bardziej rozpowszechnionej, chociaż moim zdaniem niełatwej techniki analizy elementarnej metodą spektrometrii masowej z jonizacją analitu w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej analizowanej próbki LA-ICPMS. Rozprawa to 116 stron gęstszego niż standardowy maszynopisu, zawierających 20 rysunków i 20 tabel. Kolejne 17 stron to spis wykorzystanych w pracy publikacji i materiałów źródłowych, zawierający 236 pozycji, lista tabel i rysunków (bardzo pomocna w szybkim odnajdywaniu konkretnych informacji) oraz spis rozwinięć użytych skrótów. Recenzowana praca doktorska powstała w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej pod kierunkiem profesor doktor habilitowanej Ewy Bulskiej.

Metoda LA-ICPMS pomimo związanych z nią trudności jest bardzo atrakcyjna, zwłaszcza gdy jednym z najistotniejszych parametrów staje się czas oznaczenia. Związane jest to przede wszystkim z praktycznym wyeliminowaniem uciążliwych i czasochłonnych procedur wstępnego przygotowania badanego materiału do ostatecznej analizy oraz możliwością jednoczesnego oznaczenia zawartości wielu pierwiastków. Dodatkowymi atutami metody są minimalne zniszczenia dokonywane w analizowanym obiekcie oraz badania bardzo mała objętość próbek niezbędnych do wykonania wielopierwiastkowego oznaczenia. Jednak te atrakcyjne cechy metody związane są z wieloma zagrożeniami powiązanymi z niezbędną automatyzacją metod pomiarowych. Coraz częściej w praktyce analitycznej bywa tak, że każde udogodnienie okupione jest mniejszymi lub większymi problemami z właściwą interpretacją otrzymanych wyników. W warunkach, kiedy analityk dysponuje bardzo zaawansowanym technologicznie sprzętem pomiarowym automatycznie

wykonującym pomiar i przetwarzającym dane niezwykle ważne jest opracowanie optymalnej strategii eksperymentu i właściwych procedur analitycznych. Niestety coraz łatwiej otrzymuje się wynik nieprawdziwy, a powszechny pośpiech i uśpiona czujność, czasami też małe doświadczenie operatora sprzętu nie sprzyja wychwyceniu błędu. Jedyną metodą przeciwdziałania takim niepożądanym efektom jest optymalizacja warunków przygotowania próbki, doboru wzorca i wykonania pomiaru. Dlatego też szczególnego znaczenia nabierają prace poświęcone doskonaleniu metodyk prowadzenia eksperymentów i podejmujące zagadnienia związane z oceną uzyskiwanych wyników. Tego typu zagadnienia stanowią główną część dysertacji mgra Damiana Walaszka. Autor postawił sobie za cel sprawdzenie i optymalizację metodyki pomiarowej w technice LA ICPMS dla dwóch grup często spotykanych, archeologicznych materiałów: kości i stopów miedzi. Podczas prac nad uzyskaniem najdokładniejszych wyników, maksymalnie zbliżonych do rzeczywistego składu analizowanych materiałów mgr Walaszek starał się także minimalizować mikrozniszczenia związane z laserową ablacją. W ostatnim rozdziale części eksperymentalnej Autor wykazał przydatność opracowanych procedur w wielopierwiastkowej analizie próbek antycznych brązów.

Z formalnego punktu widzenia przedstawiona praca ma logiczną, tradycyjną konstrukcję dzielącą całość na dwie części. Pierwsza z nich dotyczy zagadnień związanych z budową i działaniem stosowanej w pracy aparatury oraz charakterystyki analizowanych materiałów to znaczy kości, zębów i stopów miedzi otrzymywanych w różnych metodach technologicznych.

Ta część pracy, choć czasami zbyt lakoniczna, dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia opisane w części eksperymentalnej. W większości stanowi wystarczający wstęp ułatwiający zrozumienie istoty i ważności przeprowadzonych przez autora eksperymentów. Jednak ze względu na podjęty w pracy temat - analizę składu po ablacji laserowej, w części literaturowej należało więcej miejsca poświęcić zagadnieniom związanym z mechanizmami ablacji laserowej. Wpływ sposobu ablacji, porównanie wad i zalet ablacji liniowej i punktowej, przedyskutowanie wpływu mocy wiązki laserowej na efektywność ablacji różnego typu materiałów powinno moim zdaniem być szerzej omówione. Tym bardziej, że w części eksperymentalnej opis technicznych parametrów ablacji jest również bardzo lakoniczny.

Pewnym mankamentem jest moim zdaniem nadmierne rozczłonkowanie materiału opisanego w pierwszej części pracy. Próby podziału informacji na bardzo wąskie tematycznie, krótkie podrozdziały zaburza płynność prezentacji i utrudnia odbiór kierowanego do

czytelnika przesłania. Dobrym przykładem niepotrzebnego podziału może być wydzielenie osobnego podrozdziału 1.4.4 Corrosion, stanowiącego wstęp do kolejnego (jedyne) podrozdziału 1.4.4.1 – Copper corrosion. Pierwszy - „Corrosion” nie wyczerpuje zagadnień związanych ze zjawiskiem korozji i jest ograniczony zaledwie do zasygnalizowania wybranych efektów występujących w korozji metali. Drugi jest ograniczony do zaledwie wymienienia potencjalnych produktów korozji miedzi i brązu nawet bez podziału na środowisko korozyjne (gleba, woda lub powietrze). Ten fragment części literaturowej sprawia wrażenie dodanego bez głębszego przemyślenia i nie jest dobrym wprowadzeniem do zagadnień związanych z analizą stopów miedzi opisaną w części eksperymentalnej. Takie wrażenie utrwała się podczas czytania części eksperymentalnej, w której Autor nie zajmuje się badaniem produktów korozji stopów miedzi, lecz bada tylko skład oczyszczonych, metalicznych fragmentów próbek.

Wyniki eksperymentów zaprezentowane w pracy dotyczą dwóch grup bardzo różniących się materiałów: apatytów i stopów miedzi i zostały przedstawione w oddzielnych rozdziałach. Przyjęcie takiego porządku prezentacji jest jak najbardziej uzasadnione.

Pierwszy rozdział tej części dotyczy analizy apatytów i oceny przydatności tych minerałów jako wzorców w analizie składu archeologicznych kości. Autor przeprowadził w niej analizę pięciu apatytów pochodzących z różnych złóż tego minerału. Celem badań miało być określenie przydatności apatytów, a właściwie jednej z klas tego minerału – hydroksy apatytów jako materiału referencyjnego. W rozdziale tym zawarty jest szczegółowy opis problemów analitycznych wynikających z niedoskonałej homogeniczności potencjalnego wzorca. Po określeniu składu minerałów metodami ICPMS i ICPOES, próbki tych samych minerałów zostały poddane analizie z zastosowaniem ablacji laserowej dokonywanej w różnych warunkach: z użyciem wiązki kierowanej w jedno miejsce i wiązki liniowo skanującej powierzchnię. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu tych dwóch technik ablacji porównano ze składem próbki określonym metodą „objętościowej” (analiza po przeprowadzeniu próbki do roztworu). Porównania przedstawione na rysunku 2.2 jednoznacznie wskazują, że ablacja próbki apatytu ze stałego obszaru daje wyniki bardziej odtwarzalne. W przypadku analizy materiału referencyjnego NIST 610 wniosek nie jest tak oczywisty. Wydaje się, że duży wpływ na wynik eksperymentu ma jednorodność badanego materiału lub sposób przygotowania powierzchni bezpośrednio przed oznaczeniem. Wybór techniki miejscowej ablacji, a nie metody liniowego skanu wydaje się uzasadniony w przypadku analizy apatytu. Jednak bardzo duże różnice precyzji (RSD) oznaczeń widoczne dla próbek NIST 610 i A1-LA w metodzie z liniową ablacją zasługują na dłuższy komentarz,

niż ten zaprezentowany na stronie 63, związany z rysunkiem 2.3. Tym bardziej, że uzyskane wyniki nie są zgodne z intuicją analityka podpowiadającą, że uśrednienie wyniku z większej powierzchni materiału jest mniej podatne na lokalne niejednorodności składu. Zgadzam się ze stwierdzeniem Autora ze strony 66 i konkluzjami z odnośnika 226, że większa liczba powtórzeń analizy małych obszarów zwykle prowadzi do otrzymania wyniku lepiej odzwierciedlającego skład średni analizowanej próbki, szczególnie wtedy, gdy nie jest ona idealnie homogeniczna. No i ponownie pojawia się pytanie, dlaczego skan liniowy, podczas którego wiązka lasera skrawa większą powierzchnię materiału daje większy rozrzut wyników? Przy okazji chciałbym, aby Autor wyjaśnił, czy używane w tekście określenie „crystal” oznacza monokryształ? Jeśli tak, to czy było to w jakiś sposób weryfikowane.

Powracając do intuicyjnie zrozumiałej dla każdego analityka zasady: więcej powtórzeń - pewniejszy wynik, muszę nadmienić, że pewnym mankamentem niektórych przeprowadzonych porównań jest bardzo skromna liczba wyników poddawanych analizie statystycznej. W pewnych przypadkach (np. dane z wykresów - rys. 2.2) jest to zaledwie trzykrotne powtórzenie analizy, czyli absolutne minimum wyników, jakie można opracowywać statystycznie.

Z czysto technicznych uwag dotyczących prezentacji danych uzyskanych w tej części pracy, chciałbym zauważyć, że lepiej byłoby trzymać się jednej konwencji podawania składu analizowanego obiektu. Podczas prezentacji wyników dotyczących badanych apatytów, Autor wyrażał zawartość fosforu raz, jako zawartość czystego składnika (rys. 2.4) wyrażoną w g/kg innym razem, jako procentową zawartość P_2O_5 . Taka niespójność prezentacji wyników utrudnia czytelnikowi ich porównanie. Proste przeliczenie zawartości P_2O_5 (42.6%) na czysty fosfor dla próbki A1-S daje wynik około 18.6% P czyli 186 g/kg, a zawartość fosforu odczytana z wykresu (rys 2.4) to około 132 g/kg. Wydaje mi się, że 30% różnica w oznaczanej zawartości głównego składnika wymaga komentarza. Wydaje się, że dane dotyczące prometu zaprezentowane w dolnym rzędzie grafów z rysunku 2.4 mają pomyłki w skali.

Pomimo wskazanych niewielkich, jak sądzę niedociągnięć, tą część pracy uważam za ważną, zawierającą istotne informacje przydatne analitykom pracującym technikami LA-ICPMS. Samo postawienie problemu doboru materiału wzorcowego, wskazanie metod weryfikacji jego jakości, przemyślenia dotyczące metodyki badania i wiarygodności uzyskanych wyników przedstawionych w rozdziale 2 powinny być odpowiednio docenione.

Dwa ostatnie rozdziały opisujące badania metali: miedzi i jej stopów ze względu na moje zawodowe zainteresowania były dla mnie najciekawsze. Opisane w nich badania

i zamieszczone wyniki nie budziły wątpliwości co do poprawności wykonania pomiarów i wiarygodności otrzymanych rezultatów.

Rozdział 3 poświęcony jest wstępnej ocenie homogeniczności wzorców i wpływowi niejednorodności struktury materiału na wyniki analizy. Autor skoncentrował się na wyborze optymalnej metody przenoszenia materiału próbki do analizatora. Wykazał, że liniowa ablacja jest lepszym od ablacji miejscowej sposobem wprowadzania materiału próbki do palnika plazmowego ponieważ poprawia precyzję oznaczenia. Podobny efekt występuje przy zwiększaniu obszaru w metodzie stacjonarnej ablacji. Potwierdzają to wartości relatywnych odchyień standardowych wyników otrzymywanych dla wielu oznaczanych pierwiastków. Taka konkluzja jest zgodna z moimi doświadczeniami z analizy metalicznych próbek metodą mikrosondy elektronowej EDS. Zgadzam się także ze stwierdzeniem sformułowanym w ostatnim akapicie rozdziału 3.2.3.2 (Selection of the ablation mode), że w przypadku niewielkiego pogorszenia precyzji oznaczenia, czasami korzystniejsze jest zastosowanie ablacji miejscowej z większą średnicą wiązki, niż skanowanie powierzchni. Taki kompromis wynika z konieczności minimalizacji uszkodzeń cennych muzealnych obiektów.

Zaprezentowany w tym rozdziale rysunek 3.2 chciałbym szczególnie wyróżnić, jako bardzo poprawnie ilustrujący tendencje zmian precyzji pomiaru. Forma prezentacji, a szczególnie zachowanie jednolitej skali wartości osi Y, bardzo ułatwiło właściwą ocenę tendencji zmian precyzji oznaczenia poszczególnych składników. Jestem przekonany, iż ujednolicenie skal kilku wykresów zaprezentowanych w poprzednim rozdziale (np. rysunki 2.2, 2.3 i 2.4) poprawiłoby czytelność prezentacji wyników.

Rozdział 4 zawiera opis analiz brązów otrzymywanych według antycznych technologii. Opisane w nim eksperymenty skoncentrowane były na opracowaniu strategii minimalizującej uszkodzenia badanych obiektów. Pamiętając własne doświadczenia z negocjacji z kustoszami muzeów udostępniającymi eksponaty do przeprowadzenia badań wiem, że jest to temat niezwykle „gorący”. Często zapewnienie o minimalnym, wręcz niewidocznym, uszkodzeniu eksponatu jest warunkiem jego udostępnienia. Dlatego też doceniam wagę przeprowadzonych przez Autora badań mających na celu doprowadzenie do kompromisu pomiędzy jakością analizy i uszkodzeniem badanego przedmiotu. Zawarte w tej części wyniki mogą posłużyć jako cenne wskazówki przy wykonywaniu analiz rzeczywistych obiektów dostarczanych przez archeologów i muzealników. Szkoda tylko, że Autor nie wykonał się ani jednej analizy rzeczywistej, starej próbki. Wydaje się, że niektóre z tak zwanych zabytkowych obiektów są niemal bezwartościowe (na przykład masowo bite w I Rzeczypospolitej w XVII w miedziane „boratynki”) i mogłyby być świetnym przykładem

praktycznego zastosowania opracowanych procedur niewymagającym użycia cennych eksponatów. Byłaby to przysłowiowa „wisienka na torcie”.

Niewielkim mankamentem tego rozdziału jest nadużycie określenia „metalographic analysis”. Wykonane podczas badań obserwacje ograniczały się właściwie do wskazania niejednorodności składu i struktury przekrojów (zglądów) wybranych próbek. Gdyby do pracy dołączyć mapy EDS występowania pierwiastków, lub chociaż liniowe skany EDS badanych obiektów (Autor dysponował przecież odpowiednim sprzętem pomiarowym) oraz proste widma powder-XRD praca uzyskałaby dodatkowy walor, a termin „metalographic analysis” swoje pełne znaczenie. Przy okazji chciałbym zwrócić uwagę, że termin optical microscopy powinien być zastępowany terminem light microscopy, jednoznacznie określającym metodę obserwacji.

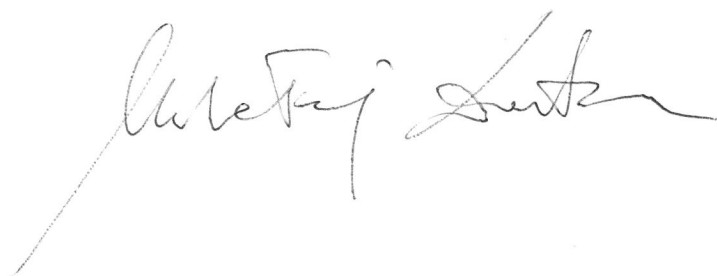
Nieco słabszą stroną pracy są podsumowania poszczególnych rozdziałów i pracy jako całości. Brakuje w nich umiejętnego uwypuklenia dokonań z krytyczną oceną ich ważności. Przypominają one raczej solidną inwentaryzację wykonanych prac niż zachęcającą do przestudiowania pracy trafną pointę. Myślę, iż w czasach, gdy powszechne staje się „wybijanie” najważniejszych lub najbardziej nośnych wiadomości (np. coraz częściej wymagane dopisywanie do publikowanych prac highlights) Autor powinien popracować nad umiejętnym podsumowywaniem przedstawionych wyników.

Edytorsko praca jest poprawna, chociaż niejednorodna. Rysunki zamieszczone w rozdziale 2 są nieuporządkowane, porównywane zależności mają niejednolite skale, markery skali czasami są niejednoznacznie opisane i trudne do odczytania. Poziom edytorski pracy znacznie się poprawia w rozdziałach 3 i 4 i w tym fragmencie jest bardzo dobry.

Praca napisana jest po angielsku, co utrudnia mi jej ocenę językową. Ale i w tym przypadku wydaje mi się, że pod względem poprawności języka rozdziały 3 i 4 są lepiej napisane. Oczywiście w obszernej pracy można znaleźć trochę błędów składniowych i niewłaściwie użytych zwrotów lub słów, ale te błędy lub niezręczności nie utrudniają zrozumienia merytorycznego przesłania. Kilka drobnych potknięć językowych typu użycie sformułowania „alloy compund” zamiast „alloy compnent” (str. 49, w połowie strony) może być efektem działania korektora pisowni zintegrowanego z edytorem tekstu.

Sygnalizowane w recenzji niedociągnięcia i drobne pomyłki nie wpływają istotnie na merytoryczny poziom pracy, którą oceniam jako dobrą. Ocena ta dotyczy zarówno zawartości jak i formy dysertacji. Uważam, że doktorant osiągnął założone cele dotyczące metodyki wzorcowania i optymalizacji procedur analitycznych w technice LA-ICPMS. Zgromadzone w pracy wyniki niewątpliwie wzbogaciły wiedzę chemików analityków dotyczącą

wielopierwiastkowej analizie. Świadczą o tym między innymi publikacje w dobrych czasopismach analitycznych. Przedstawiona do recenzji rozprawa w moim przekonaniu spełnia wszystkie wymogi artykułu 13 „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i w związku z tym wnioskuje o dopuszczenie mgr Damiana Walaszka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Andrzej Szwed". The signature is written in a cursive, flowing style with a long horizontal stroke extending to the right.