

Warszawa, 11.03.2019

Olga Syta
Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

AUTOREFERAT PRACY DOKTORSKIEJ

„Niejednorodność chemiczna ciał stałych w badaniach archeometrycznych metodami spektralnymi ze szczególnym uwzględnieniem metody LA-ICP-MS”

promotor: dr hab. Barbara Wagner

Współczesna chemia analityczna pozwala nie tylko na wyznaczenie średnich zawartości pierwiastków, ale również na jednoczesne poznanie sposobu ich rozmieszczenia w próbkach stałych. Opracowanie koncepcji badań umożliwiających szczegółową analizę chemiczną niejednorodnych próbek nieorganicznych ciał stałych bez przeprowadzania ich do roztworu, w taki sposób aby zachować wyjściowe informacje o ich zmienności fizyko-chemicznej stanowiło cel niniejszej pracy doktorskiej. Podczas realizacji pracy doktorskiej przebadano obiekty zabytkowe reprezentujące średniowieczne nubijskie malowidła ściennie w formie trzech typów próbek: transferów, mniejszych fragmentów malowideł i przekrojów stratygraficznych.

Struktura warstwowa, niejednorodność na poziomie mikroskopowym, a także konieczność pamiętania o zabytkowym charakterze analizowanych obiektów miały wpływ na dobór metod instrumentalnych (nieinwazyjne i nieniszczące lub mikroniszczące) wykorzystanych w badaniach oraz kolejność ich stosowania: (1) fluorescencja rentgenowska (XRF) w układzie przenośnym, (2) spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie po ablacji laserowej (LA-ICP-MS) w układzie pojedynczym ($\lambda=213\text{nm}$), (3) spektroskopia Ramana, (4) LA-ICP-MS ($\lambda=266\text{nm}$) w układzie tandemowym ze spektroskopią emisyjną ze wzbudzeniem laserowym (LIBS).

Zastosowanie metody XRF w połączeniu z obliczeniem widm różnicowych na podstawie pomiarów zarejestrowanych dla obszarów transferów i fragmentów malowideł pokrytych warstwą malarską i pozbawionych warstwy pigmentu umożliwiło wydobycie informacji

o składzie pierwiastkowym jedynie cienkich warstw powierzchniowych badanych obiektów w sposób nieinwazyjny i nieniszczący.

Wykorzystanie metody LA-ICP-MS w badaniach przekrojów stratygraficznych pozwoliło na analizę rozmieszczenia pierwiastków w poszczególnych warstwach obiektów oraz uzyskanie miarodajnych informacji o składzie wierzchnich warstw, nawet wówczas, kiedy stanowiły mieszaninę różnych związków chemicznych.

W badaniach metodą LA-ICP-MS heterogeniczną próbkę potraktowano jak zbiór obszarów jednorodnych. Każdemu z nich przypisano homogeniczne materiały odniesienia o wysokim podobieństwie fizyko-chemicznym do określonych fragmentów przekrojów stratygraficznych. Mapowanie rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni tak niejednorodnych ciał stałych było możliwe dzięki odpowiedniemu zoptymalizowaniu parametrów pracy układu pomiarowego. Dla każdego materiału wzorcowego przeprowadzono optymalizację warunków ablacji liniowej, a parametry końcowe wykorzystywane podczas obrazowania niejednorodności chemicznej próbek stanowiły kompromis między wartościami uzyskanymi w powyższej procedurze analitycznej.

Przekroczenie progu ablacji dla wszystkich materiałów budujących badane malowidła, w tym także dla przezroczystych, twardych inkluzji mineralnych w warstwie tynku, było możliwe wówczas, gdy zmieniona została długość fali lasera emitującego wiązkę promieniowania z $\lambda=213\text{nm}$ na $\lambda=266\text{nm}$ i zastosowano większą gęstość energii promieniowania. W ten sposób otrzymano dostęp do informacji na temat zróżnicowania składu pierwiastkowego przekrojów stratygraficznych na całej ich powierzchni i możliwość przeprowadzenia jednoczesnych pomiarów LA-ICP-MS (266) i LIBS. W niniejszej pracy doktorskiej tandemowy układ LA/LIBS pojawia się po raz pierwszy w kontekście problematyki archeometrycznej, gdyż do tej pory nie był wykorzystany w analizie próbek zabytkowych.

W ramach pracy doktorskiej zbadano również możliwości analityczne metody LA-ICP-MS w ilościowym obrazowaniu rozmieszczenia pierwiastków w niejednorodnych próbkach stałych. Jedną strategię kalibracji oparto o właściwości fizyczne oznaczanych pierwiastków: naturalną zawartość izotopu w przyrodzie oraz pierwszy potencjał jonizacji; drugą jedynie o jeden wzorzec

zewewnętrzny (NIST 610). W obydwu sposobach kalibracji zastosowano normalizację zawartości wszystkich oznaczanych tlenków pierwiastków do 100%wag.

Dokładność ilościowego obrazowania rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni przekrojów z zastosowaniem kalibracji wzorcowej oszacowano na podstawie wyników analiz materiałów szklanych (Corning B), ceramicznych (NIST 98b, NIST 679) i wapniowych (NIST 1400, NIST 1486), charakteryzujących się podobnymi właściwościami fizycznymi oraz składem chemicznym do poszczególnych obszarów badanych ciał stałych. Przed przystąpieniem do walidacji tej procedury analitycznej, zoptymalizowano liczbę punktów poddawanych ablacji na powierzchni powyższych materiałów, stosując analizę kombinatoryczną.

Uzyskana wysoka dokładność oznaczeń składu pierwiastkowego materiałów odniesienia niezależnie od stopnia dopasowania matrycy wzorca do matrycy próbki wyraźnie wskazuje, że w przypadku badań niejednorodnych ciał stałych, konieczność poszukiwania wzorców dopasowanych ściśle matrycowo do matrycy badanych próbek nie jest konieczna do uzyskania dokładnych wyników oznaczeń składu pierwiastkowego metodą LA-ICP-MS. Stwierdzenie to można uznać za kontrowersyjne w świetle prowadzonych badań nad koniecznością ścisłego dopasowania matrycowego wzorców i próbek analizowanych tą metodą.