

Recenzja pracy doktorskiej mgr Luizy Krystyny Kępy pt.

„Obrazowanie rozmieszczenia pierwiastków w mikro-próbkach pigmentów historycznych metodą LA-ICP-MS”.

Rozprawa Pani mgr Luizy Krystyny Kępy poświęcona jest wypracowaniu procedury analitycznej opartej o metodę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej i ablacji laserowej do przesiewowych badań składu pierwiastkowego mikro próbek warstw malarskich i dekoracyjnych. Procedura taka miałaby w sposób szybki i ekonomiczny prowadzić do identyfikacji podstawowego składu chemicznego i byłaby złotym środkiem między metodami powszechnie stosowanymi do badania dzieł sztuki, ale dostarczającymi niskiej jakości dane a precyzyjnymi metodami chemii analitycznej, które jednak nie mogą być szeroko stosowane w sektorze dziedzictwa ze względu na wysoki koszt pozyskanych informacji. Chciałem podkreślić, że podjęcie przez Autorkę tak wielodyscyplinarnej tematyki badań, łączących nauki chemiczne oraz humanistyczne zasługuje w moim przekonaniu na uznanie i jest wyrazem wpisania się Autorki we współczesne trendy w nauce światowej.

Rozprawa składa się z dwóch zasadniczych części podzielonych na rozdziały.

W pierwszej części – o charakterze teoretycznym – Autorka w przedstawiła bardzo dogłębnie kompendium wiedzy o pigmentach stosowanych w obszarze dziedzictwa, obejmujące rys historyczny pigmentów nieorganicznych, rozwój metodologii badawczej obiektów dziedzictwa w tym metod identyfikacji pigmentów, koncepcje pobierania próbek ze wszystkimi ograniczeniami natury etycznej specyficznymi dla tego obszaru, oraz dokonała przeglądu literatury dotyczącej badań pigmentów. Autorka szeroko i dokładnie opisała wszystkie istotne elementy i cechy metody LA-ICP-MS. Opis tej jest satysfakcjonujący zarówno dla naukowców-specjalistów w zakresie badań obiektów dziedzictwa, jak również przedstawicieli środowisk konserwatorów i muzealników.

Jako były kierownik Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych LANBOZ w Muzeum Narodowym w Krakowie muszę z dużym szacunkiem wypowiedzieć się o propedeutycznej wartości części teoretycznej rozprawy, która niewątpliwie może być uznana za dobre źródło wiedzy dotyczącej badań pigmentów, w

szczegółności opartych o metodę LA-ICP-MS, dla konserwatorów oraz młodych adeptów nauki o dziedzictwie.

W drugiej części, Autorka koncentruje się na części eksperymentalnej. Dokładnie opisuje wykorzystywaną aparaturę, stosowane materiały i sam materiał badawczy, którymi są zarówno próbki referencyjne, jak i oryginalne próbki pobrane z obrazów wybitnej Polskiej malarki Olgi Boznańskiej.

Istotna część pracy poświęcona jest optymalizacji parametrów pracy układu oraz sekwencji zbierania danych z powierzchni próbki. Choć Autorka włożyła duży wysiłek w opracowanie procedury optymalizacji, a następnie ją przeprowadziła to muszę przyznać, że ta część rozprawy wzbudziła moje największe wątpliwości i postawiła pytanie czy rzeczywiście procedura optymalizacji jest dostatecznie przemyślana, i w konsekwencji najbardziej optymalna. Ale o tym za chwilę.

Najbardziej rozbudowana i tym samym stanowiąca największy wkład Autorki w rozwój metod analizy chemicznej zastosowanej do analizy obiektów dziedzictwa, jest część poświęcona opracowaniu procedury tworzenia map rozmieszczenia pierwiastków w próbkach oraz stworzenie macierzy korelacji pierwiastkowych. Opracowane narzędzia zostały z przetestowane na dwóch próbkach: o jednorodnym rozkładzie bieli oraz próbkę, która w obrazie mikroskopowym wykazywała znaczny stopień niejednorodności wskazujący, że jest ona mieszaniną kilku pigmentów. Przeprowadzone testy wykazały, że procedura analityczna umożliwia identyfikację pigmentów, co nie byłoby możliwe lub co najmniej nie byłoby jednoznaczne w przypadku użycia wartości średnich lub pojedynczego pomiaru. Pewnym zaskoczeniem jest fakt, że dotyczyło to także jednorodnej próbki bieli, która poza tlenkiem cynku zawierała bardzo niewielkie domieszki skorelowanych ze sobą pierwiastków: miedzi i arsenu. Użyteczność proponowanych procedur jest jeszcze bardziej oczywista w przypadku badania próbek, które są niejednorodne chemicznie. Autorka, w celu weryfikacji postawionych hipotez badawczych, wykorzystwała spektrometrię Ramana, która w pełni potwierdziła ich poprawność. Może pewien niedosyt budzi mała ilość przeprowadzonych testów weryfikacyjnych, ale wynika to zapewne z dużej czasochłonności prowadzonych badań co jeszcze bardziej rozbudowałoby już i tak obszerny zakres prac eksperymentalnych.

W ostatniej części pracy, Autorka opisała wykorzystanie opracowanej procedury i narzędzi wizualizacyjnych do analizy 109 próbek pobranych z 12 obrazów Olgi Boznańskiej

pochodzących z 47 lat twórczości artystki. Ta część pracy została podzielona na podrozdziały związane z kolorem próbki w tym: biele, czernie, zielenie, błękity, czerwienie i róże oraz żółcienie, brązy i ugry. Uzyskane dane zostały poddane analizie metodami statystycznej obróbki danych, co uwiarygodniło zaproponowane przez Autorkę interpretacje wyników. Poza niewątpliwym walorem badawczym z zakresu nauk chemicznych, ta część pracy będzie tworzy znaczący wkład w rozwój nauk o sztuce i wiedzy o twórczości artystki. Niewątpliwie przekłada się to na rozwój narzędzi analitycznych i baz danych potrzebnych do opartej o narzędzia naukowe autentykacji dzieł sztuki. Uzyskane wyniki zostały porównane z badaniami nad składem chemicznym palety Olgi Boznańskiej wykonanymi przy użyciu metody fluorescencji rentgenowskiej oraz spektrometrii fourierowskiej w podczerwieni w Muzeum Narodowym w Krakowie. Porównanie wykazało stuprocentową zgodność wyników uzyskanymi różnymi metodami. Cenne dla użytkownika okazały się rysunki i wykresy macierzy korelacji pierwiastkowych próbek pigmentów pobranych z obrazów artystki zawarte w suplementach 1 i 2.

Już na podstawie powyższego krótkiego omówienia pracy, mogę stwierdzić, że mimo iż nie jest ona przełomowa w sensie rozwiązania palącego problemu naukowego, a raczej jest naukową optymalizacją warsztatu naukowca starającego się wesprzeć narzędziami nauk chemicznych odpowiedzi na pytania stawiane przez humanistykę reprezentowane przez konserwację i historię sztuki, to praca to w pełni spełnia kryteria, którym powinna odpowiadać praca na stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie nauk chemicznych.

Autorka pracy:

- wykazała się znajomością literatury fachowej z zakresu metod analizy chemicznej w obiektów dziedzictwa, a w szczególności literatury dotyczącej metod identyfikacji pigmentów nieorganicznych metodą LA-ICP-MS,
- samodzielnie zaproponowała procedurę szybkich badań przesiewowych badań składu pierwiastkowego mikro próbek warstw malarskich i dekoracyjnych, oraz zoptymalizowała warunki pracy układu pomiarowego,
- rozwinęła narzędzia do wizualizacji wyników w celu uczytelnienia rozkładu pierwiastków głównych, towarzyszących jak i pierwiastków śladowych,

- wykazała się umiejętnością pracy z zaawansowanymi technikami badawczymi,
- wykazała praktyczną przydatność zaproponowanej procedury do identyfikacji pigmentów w mikro próbkach, nawet tych będących mieszaniną kilku pigmentów, poprzez porównanie wyzyskanych wyników z metodą referencyjną, którą była spektroskopia Ramana,
- zastosowała opracowaną procedurę i narzędzia do wizualizacji wyników do analizy grupy 109 mikro próbek z obrazów Olgi Boznańskiej,
- znacząco poszerzyła wiedzę o paletce malarskiej Olgi Boznańskiej, co stanowi ważny wkład do stworzenia chronologicznego katalogu stosowanych przez artystkę pigmentów będącego podstawą do rzetelnych badań autentyczności obrazów.

Do obowiązków recenzenta należy jednak nie tylko wskazanie na zalety pracy, ale również zwrócenie uwagi na możliwe dalsze udoskonalenia proponowanej techniki pomiarowej, a także wskazanie na niektóre mankamenty rozprawy.

Jak już wspominałem wcześniej największe wątpliwości wzbudziła we mnie procedura optymalizacji parametrów pracy układu do ablacji laserowej.

Wydaje się, że rozpoczęcie optymalizacji powinno zacząć się od jawnej definicji kryteriów optymalizacji, czego w tej pracy zabrakło. Czytelnik może się jedynie domyślać jakich kryteriów autorka używała, ale w przypadku konkurencyjnych zależności należałoby wskazać, co najmniej jakościowo, jaka była ich hierarchia.

Zrozumiałym jest też, że Autorka optymalizowała parametry pracy układu, które miała dostępne w „panelu sterowania”, ale czy nie należałoby wyjść od analizy fizyki procesu. Częstotliwość repetycji impulsów laserowych, rozmiar plamki/krateru ablacyjnego oraz szybkości przesuwu wpływają na ilość uderzeń wiązki w to samo miejsce, a to chyba jest parametr kluczowy, jeżeli chce się uniknąć pobrania materiału podkładu. Wobec tego czy procedura optymalizacyjna nie powinna być normalizowana do tej samej ilości uderzeń w to samo miejsce? Porównanie obrazów poablacyjnych na rysunku 15 (3) i (5) wskazuje, że wielokrotne uderzenie wiązką w to samo miejsce jest najbardziej skorelowane z ilością odparowanego materiału. W tym przypadku gęstość mocy jest przecież większa dla ustawień (5) a ilość pobranego materiału jest mniejsza niż dla ustawień (3). Wskazywałoby to na efekt wpływu podgrzewania danego miejsca przez impulsy laserowe. Gdyby tak było to powstaje

pytanie czy ustawianie większej częstości repetycji i szybkości przesuwu nie skutkowałoby większą efektywnością pobierania materiału przy jednoczesnym braku docierania do podłoża. Wskazuje na to też rysunek 16, gdzie nieproporcjonalność wielkości sygnału od częstotliwości repetycji jest oczywista. Dlatego wydaje mi się, że przyjęta procedura optymalizacyjna oparta na oddzielnej optymalizacji każdego parametru nie była optymalna.

Nie rozumiem też w jaki sposób Autorka chciała powiązać czas pomiaru (str. 95) z rozdzielczością zarejestrowanych danych. Przecież przestrzenna zdolność rozdzielcza, poniżej krytycznej prędkości przesuwu zależy od wielkości krateru/średnicy wiązki. Łatwo obliczyć, że przy częstości 10Hz i szybkości przesuwu $10\mu\text{m/s}$ to między dwoma impulsami przesunięcie wynosi $1\mu\text{m}$. Jednak średnica wiązki to $50\mu\text{m}$ i to ona determinuje przestrzenną zdolność rozdzielczą.

Nie do końca zrozumiała wydaje się decyzja Autorki by w rozdziale 8.3, w którym obliczane są korelacje między sygnałami metodą r-Pearsona użyć ultramaryny. Przecież granica wykrywalności krzemu jest najwyższa spośród badanych pierwiastków i wynosi 8,2%.

Praca byłaby bardziej kompletna gdyby Autorka:

- Określiła precyzyjniej co ma na myśli podając średnicę wiązki (czy jest to szerokość gaussowskiego rozkładu mocy w połowie maksimum?) i określiła jaka jest średnica krateru ablacyjnego.
- Dość pobieżna wydaje się interpretacja wyników przedstawionych na rysunku 17. Jedno z narzucających się pytań dotyczy przyczyn przedstawionych tendencji intensywności sygnału od odległości w przypadku szybkości przesuwu 20 i $10\mu\text{m/s}$. Czy jest to wynik powtarzalny?
- Wyjaśniła bardziej dogłębnie twierdzenie pojawiające się na stronie 76, że ilość pobranego materiału zależy od twardości próbki. Czy nie jest tak, że ilość odparowanego materiału powinna zależeć raczej od odporności na pękanie (ang. fracture toughness), która może być interpretowana jako ilość energii potrzebnej do rozwoju pęknięcia o jednostkowej powierzchni.
- Podała jaka jest długość impulsu laserowego – strona 85, rozdział 7.1.

- Podała wielkość plamki wiązki laserowej w używanym spektrometrze ramanowskim.
- Poparła swoją opinię o bardziej stabilnym charakterze przebiegu sygnału w zależności od częstotliwości repetycji miarami statystycznymi np. podając wielkość parametru RMS – strona 95.
- Podała jaki algorytm stoi za eliminacją wyskoków, bo dość trudno jest zrozumieć jak otrzymano rysunek 21 na stronie 105.
- Lepiej uzasadniła w jaki sposób dokonywana jest interpolacja między liniami na stronie 110. Nie jest jasne jak otrzymano wartości dla drugiej linii rys. 23 (e). Czy nie powinno być tak, że wartość pomiędzy kolorem białym a ciemnoniebieskim interpoluje się do koloru jasnoniebieskiego. Tymczasem wartość w drugiej linii dla współrzędnej na osi poziomej odpowiadającej najniższej zawartości wybranego pierwiastka w pierwszej linii i wysokiej zawartości tego pierwiastka w trzeciej linii, oznaczona jest kolorem białym.

Autorka nie ustrzegła się również pewnej niewielkiej liczby uchybień natury redakcyjnej, ale ogólnie praca pod względem redakcyjnym jest na bardzo wysokim poziomie. Oto kilka przykładów:

- strona 20 – autorka używa „wyższa długość” a powinno być „większa długość”,
- strona, ostatni wiersz – autorka używa skrótu INAA, który nie został zdefiniowany w liście używanych skrótów,
- strona, wiersz 2 – jest „...na rysunkuRysunek 36”, powinno być „rysunku 36”,
- strona 135, wiersz 5 – jest „czerwono”, powinno być „czerwonych”,
- strona 138, wiersz 14 – jest „tabeliTabela 5” powinno być „tabeli 5”.

Przedstawiona wyżej lista drobnych uchybień nie wpływa jednak decydująco na całościową ocenę pracy. Stwierdzam, że rozprawa „*Obrazowanie rozmieszczenia pierwiastków w mikro-próbkach pigmentów historycznych metodą LA-ICP-MS*” spełnia wymogi stawiane w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i

tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki t.j. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Na tej podstawie wnoszę do Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Luizy Krystyny Kępy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Łukasz Bratasz
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera PAN

Kraków 26.06.2023.