

Recenzja

rozprawy doktorskiej pani mgr Agnieszki Kuli

pt. „Kompleksowa analiza czarnych atramentów drukarkowych dla celów kryminalistycznej ekspertyzy dokumentów”

Współczesny wymiar sprawiedliwości w coraz to szerszym zakresie wykorzystuje dowody rzeczowe, mając na uwadze subiektywny charakter zeznań świadków, niedoskonałość postrzegania zmysłowego człowieka, łatwość ulegania sugestii i inne czynniki, które nakazują największą ostrożność w ocenie tzw. dowodów osobowych. Dzięki szybkiemu rozwojowi nowych technik analitycznych pojawiły się nowe możliwości badania dowodów rzeczowych dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości i organów ścigania. W prowadzonych dla celów sądowych technicznych badaniach dokumentów dokonuje się identyfikacji i porównania materiałów użytych do ich sporządzenia, a więc papieru i materiałów pisarskich takich jak atramenty, pasty długopisowe, żele czy tonery. W analizie tych materiałów stosowanych jest wiele metod analitycznych zarówno niszczących, jak i nienaruszających stanu pierwotnego badanego dokumentu. Metody te cechuje czułość, dokładność i precyzja, krótki czas analizy i prostota obsługi stosowanej aparatury.

W przekazanej do recenzji pracy Autorka podjęła się zadania mającego na celu opracowanie oryginalnej metodyki chemicznej analizy czarnych atramentów drukarkowych z wykorzystaniem dwóch metod analitycznych, tj. spektrometrii laserowo indukowanego rozpadu (LIBS) oraz elektroforezy kapilarnej (CE), na potrzeby technicznych badań dokumentów. Postawiony cel opiniowanej pracy ma zarówno akcenty aplikacyjne, jak i naukowo – poznawcze. Stanowi duże wyzwanie i już na samym wstępie muszą podkreślić z uznaniem, że Doktorantka osiągnęła założone cele.

Praca ma typowy układ przyjęty dla dysertacji doktorskich, jakkolwiek jej objętość ponad 200 stron przekracza standardy tego typu opracowań. Część teoretyczna rozprawy doktorskiej mgr Kuli świadczy o jej dogłębnej wiedzy z zakresu realizowanych badań. Zawiera syntetycznie przedstawione informacje na temat atramentów drukarkowych i metod ich badania, które stanowią ważny element pozwalający czytelnikowi na zrozumienie prowadzonych przez Doktorantkę badań. Z szerokiej części dotyczącej kryminalistycznych aspektów badania śladów lakierowych, napisanej w oparciu o bogate piśmiennictwo naukowe, wynika nie tylko dobra znajomość tematu, ale i pasja Autorki do fizykochemicznych badań kryminalistycznych.

Ze względu na stopień skomplikowania uzyskanych wyników (konieczność porównania widm, elektrografów) rozdział poświęcony możliwościom matematycznego opracowania uzyskanych wyników wydaje się być nieodzowny.

Podsumowując część literaturową należy stwierdzić, że napisana jest ona w oparciu o najnowszą literaturę tematu i stanowi bardzo dobre wprowadzenie do części eksperymentalnej.

Materiałem badawczym były zarówno czyste atramenty drukarkowe pobierane wprost z zasobników drukarek pięciu producentów, jak i wydruki sporządzone na papierze. Autorka wytypowała do badań dwie techniki: LIBS i CE, gdyż jej zdaniem rokowały możliwość uzyskania najlepszych wyników na polu różnicowania materiałów pisarskich, dobrze rozdzielając typowe dla nich barwniki. Dokonała koniecznej modyfikacji i optymalizacji metod, a następnie przeprowadziła ich walidację dla potwierdzenia wiarygodności wyników otrzymywanych za ich pomocą. W końcu zastosowała opracowaną procedurę w badaniu rzeczywistych materiałów, wykazując na stosunkowo dużej liczbie próbek, że proponowana technika może stanowić skuteczne narzędzie w praktyce badania dokumentów dla celów sądowych. Zastosowana metoda badania składu pierwiastkowego próbek techniką LIBS umożliwiła Doktorantce szybką analizę atramentów naniesionych na podłoże papierowe w minimalnym stopniu uszkadzając badany obiekt. Zaobserwowała ona jednak znaczną fluktuację wyników pomiarowych (natężenia linii emisyjnych), spowodowaną zapewne niejednorodnością próbki. Przyczyną mogło być nierównomierne rozłożenie składników atramentu na powierzchni papieru oraz różnica w proporcjach atrament/papier ulegających ablacji. Autorka mimo to uznała, że jest to metoda dobra do zastosowania na potrzeby kryminalistycznych badań dokumentów, co budzi moje wątpliwości.

O ile metoda LIBS umożliwiła różnicowanie atramentów na podstawie zawartości w nich takich pierwiastków jak bar, miedź, żelazo, lit, mangan, cynk oraz sadzy technicznej, to druga z metod, elektroforeza kapilarna, umożliwiła zaobserwowanie występowania charakterystycznych dla danego producenta niektórych rozkładów wartości m/z na widmach masowych dla cząsteczek obojętnych. Na tej podstawie Autorka wskazywała konkretnego producenta atramentu bądź ich wąską grupę. Natomiast różnicowanie atramentów w obrębie wyrobów tego samego producenta odbywało się na podstawie obecności lub braku niezidentyfikowanych związków.

Badając techniką LIBS krzyżujące się linie na dokumencie w celu określenia kolejności nałożenia linii druku atramentowego i pisma Doktorantka ustaliła, że mimo różnego składu pierwiastkowego nałożonych materiałów kryjących nie było możliwe

uzyskanie oddzielnych widm dla poszczególnych warstw badanych materiałów. Zbyt cienkie warstwy materiałów kryjących nakładane podczas druku/pisma wyeliminowały więc zastosowanie tej metody w praktyce.

Przeprowadzone badania próbek atramentów drukarkowych metodami LIBS i CE pozwoliły na wyznaczenie zmienności składu chemicznego pomiędzy atramentami poszczególnych producentów, modelami i typami urządzeń drukujących. Wyznaczone wartości siły dyskryminacji dla atramentów oryginalnych i zamienników atramentów były wysokie i mieściły się w granicach 87-97%.

W rozdziale "Badanie próbek rzeczywistych" Autorka jednoznacznie wykazała przydatność opracowanej procedury do analizy prób rzeczywistych. Zalety tej metody zostały potwierdzone w wynikach testów wewnątrzlaboratoryjnych i międzylaboratoryjnych i wykazały, zdaniem Autorki, skuteczność opracowanych metod badawczych.

Porównując między sobą trzy zastosowane techniki elektroforetyczne Doktorantka doszła do wniosku, że użycie spektrometru mas jako detektora pozwoliło zmniejszyć ilość próbki koniecznej do badań. Najlepszą siłą dyskryminacji uzyskała dla tej metody, jednak przy stosunkowo największym zniszczeniu badanych dokumentów.

Przeprowadzone badania doświadczalne zostały zaplanowane logicznie i bardzo dobrze. Wyniki są udokumentowane w wystarczający sposób, bogato ilustrowane elektrografami i widmami, co pozwala na bezpośrednie zapoznanie się z uzyskanymi wynikami badań i stanowi bogatą dokumentację przeprowadzonych eksperymentów. W mojej ocenie praca eksperymentalna jest kompletna, wykonana bardzo starannie, a otrzymane wyniki zinterpretowane w sposób właściwy. Nie ulega więc wątpliwości, że opiniowana praca posiada elementy nowości naukowej wymagane od prac doktorskich. Odznacza się logiczną konstrukcją i przejrzystością. Jest sformułowana jasnym poprawnym językiem. Praca świadczy o tym, że jej Autorka dobrze opanowała szeroki zakres wiadomości i zdobyła praktyczne umiejętności potrzebne do prowadzenia badań naukowych w dziedzinie chemii.

Dostrzegłam szereg błędów stylistycznych i interpunkcyjnych, powstałych najprawdopodobniej na etapie komputerowego poprawiania przygotowywanego tekstu rozprawy. Nie mają one jednak wpływu na wartość merytoryczną rozprawy.

Poniżej zamieszczam kilka uwag i zagadnień do wyjaśnienia i dyskusji podczas obrony pracy:

1. Podstawowym kryterium oceny metody stosowanej w badaniu dokumentów przez eksperta jest jej nieniszczący charakter oraz siła dyskryminacji, która pozwala na skuteczne odróżnianie bardzo podobnych materiałów pisarskich; jak te kryteria spełnia opracowana

metoda w porównaniu do rutynowo stosowanych w badaniach dokumentów np. metod optycznych czy spektrometrii Ramana; dyskusyjna też wydaje się powtarzalność metody jako zależna np. od jednorodności próbki badanej.

2. Słabością opracowanej metody jest zależność jej precyzji od rodzaju urządzenia pomiarowego, czy samych warunków pomiarowych. W jaki sposób można ten stan poprawić, by metoda mogła być stosowana rutynowo w praktyce eksperckiej?

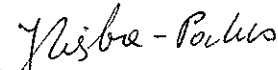
3. Która z użytych metod badawczych jest najodpowiedniejsza w badaniach dokumentów? Jakie warunki powinny być spełnione, by móc identyfikować producenta atramentu?

Dostrzeżone przeze mnie w pracy niedociągnięcia nie obniżają jej wartości w sposób istotny. Zasadnicze zamierzenia badawcze zostały bowiem pomyślnie zrealizowane i przekonywująco zinterpretowane.

Podsumowując należy stwierdzić pełną zasadność podjętych badań, dobre ich zaplanowanie, przeprowadzenie i uzyskanie bardzo wartościowych wyników. Praca ma niewątpliwie wartość aplikacyjną i ważne elementy innowacyjności, ale i dużą wartość naukową. Uzyskane wyniki i forma ich przedstawienia upoważniają mnie do stwierdzenia, że Pani mgr Agnieszka Kula wykazała bardzo dobre przygotowanie do pracy naukowej, zaplanowała i wykonała badania w sposób zgodny z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej, a przedstawiona do recenzji praca spełnia wymagania wymienione w art. 13 *Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule z zakresu sztuki* z dnia 14 marca 2003 roku.

W związku z powyższym składam wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o przyjęcie pracy z wyróżnieniem i dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 29 września 2014 r.


Prof. dr hab. Janina Zięba-Palus
Instytut Ekspertyz Sądowych
w Krakowie