

**MTA Doktori Értekezés Tézisei**

**Az emissziós röntgenspektrometria  
fizikai folyamatainak modellezése  
és analitikai fejlesztése**

**Szalóki Imre**

**Nukleáris Technikai Intézet**

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem**

**Budapest**

**2021**



## 1. A kutatások előzményei

Az emissziós röntgenspektrometria az elmúlt 20 évben ugrásszerű technikai fejlődésen ment keresztül, amely elsősorban a röntgenforrások sugárzási paramétereinek, a detektorok spektroszkópiai tulajdonságainak javítása, új detektálási eljárások és eszközök kidolgozása, valamint a kapcsolódó számítástechnikai teljesítmény ugrásszerű növekedésének köszönhető. Ezen az analitikai területen a legjelentősebb előrelépést az jelentette, hogy a kétezres évekre 4 kontinensen felépült több mint 50 szinkrotron, amelyek közül egyre több már harmadik generációs típusú, azaz a lágy és a kemény röntgensugárzás energiatarományban is extrém nagy fényességet biztosító undulator mágnesekkel is fel van szerelve. A hagyományosnak számító laboratóriumi röntgensöves és radioaktív preparátumokra alapozott sugárforrásokhoz képest a 10-15 nagyságrenddel nagyobb fényességgel rendelkező új röntgenforrások kiterjesztették a röntgenspektrometria különféle anyagvizsgálati célú alkalmazási lehetőségeit. Így például, fókuszált szinkrotronnyalábokkal már rutinszerűen végezhető röntgenfluoreszcenciás mikroanalízis nyomelemek meghatározására 1-20  $\mu\text{m}$  térbeli felbontásban. Röntgenemissziós mikrotomográfiával és konfokális leképezéssel akár egyetlen biológiai sejtben, annak belső térbeli elemeloszlásának feltérképezése is lehetséges [Verg-2015]. Ezen a területen jelenleg a csúcsteljesítményt a mikrométer alatti méretű tértartományok szerkezeti, kémiai és elemi összetételre vonatkozó vizsgálatok jelentik, elsősorban biológiai és geológiai objektumokban. A térbeli felbontás ilyen jelentős mértékű növekedésén túl a legújabb generációs röntgensugárforrásokkal néhány fs időtartamú röntgenimpulzusokkal is lehet besugárzást végezni, így a 2017. évben átadott European X-Ray Free-Electron Laser segítségével [Hart-2018]. Ma már arra is van analitikai kísérleti lehetőség a technikailag legfejlettebb szinkrotronok nyalábsatornáinál (ESRF, PETRA III), hogy mikrométeres tértartományban meghatározzuk az atomi összetétel és kémiai állapot 2D/3D térbeli, akár időfüggő eloszlását is, például biokémiai reakciók vizsgálatára. A félvezető alapú, energiadiszperzív detektortechnológia alkalmazásával készült, hagyományos Si(Li) és HPGe detektorok mellett, új működési elveken alapuló érzékelő eszközök is megjelentek a röntgenspektrometriában. Így, a kriogén hűtésű detektorok mellett bővítik a választékot a termoelektromos hűtéssel rendelkező SD detektorok, és a pixeles szerkezetű energiadiszperzív röntgenkamerák [Tack-2014], valamint az extrém energiafelbontást lehetővé tevő [West-2017] szupravezető röntgendetektorok. A röntgensugárzás detektor-technológiai fejlődésének egyik fontos motivációs

hajtóereje az űrkutatás, ami az ehhez szükséges, szélsőséges fizikai körülmények között is működő detektorok kifejlesztését eredményezte, így az első Mars-expedíció [Pan-2010], illetve a világűrbe telepített röntgen távcsövek [Weis-2002] számára. A röntgenspektroszkópia technikai lehetőségeinek és alkalmazási területeinek ez a látványos bővülése volt az egyik ösztönzője az olyan kvantitatív modellek kidolgozásának, amelyek a röntgensugárzás és anyag alapvető kölcsönhatásai, elsősorban az emissziós és a szórási folyamatok matematikai leírásán alapulnak. Az új modellek egyik nagy előnye, hogy kiválthatják a bonyolult és időigényes empirikus kalibrációs módszereket. A röntgenspektrometriai mérésekből nyert adatokkal végzett modellszámítások eredményeiből következtetni lehet az anyag belső fizikai és kémiai tulajdonságaira, szerkezetére, valamint ezek háromdimenziós eloszlására. Megfelelő kísérleti körülmények esetén rekonstruálható az anyagok elemi összetételének térbeli eloszlása is.

Az elmúlt 25 évben a röntgenspektrometria mérés technikai eszközeiben, módszereiben és az alkalmazott modellekben végbement fejlődésről folyamatosan áttekintést ad az *Analytical Chemistry* [Szal-2004] és a *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* folyóiratok által két évente közzé tett, a Review számokban megjelenő *X-Ray Spectrometry* c. publikációk.

## 2. Célkitűzések

A tézisekben összefoglalt, új eredményeket adó kutatások célja az anyagokban külső gerjesztő hatásokkal létrehozott röntgenfluoreszcencia folyamatból eredő fotonemisszió és annak detektálására alapozott analitikai módszerek fejlesztése, az XRF elemzés atomfizikai folyamatainak matematikai modellezése és ezek gyakorlati spektroszkópiai alkalmazása volt. A röntgenemisszió felhasználásával végezhető analitikai vizsgálatoknak többféle változata ismert, és ezért többnyire széleskörűen alkalmazott eljárás az anyagok elemi összetételének meghatározásában. Az egyes analitikai diszciplínák között részben az anyag atomjainak gerjesztését végző elektron, proton, röntgensugárzás alapján, vagy a gerjesztő nyaláb előállítási módja szerint (radioizotóp, röntgenszó, szinkrotron), illetve a detektálás eszközei (energiadiszperzív vagy hullámhossz-diszperzív) szerint lehet különbséget tenni. A többféle gerjesztési technika és a közelmúltban elterjedt új típusú energiadiszperzív detektorok kombinációja egyre bővülő analitikai lehetőséget eredményez a különféle felhasználási területek számára a vizsgálható anyagok körében és az elérhető kimutatási határokon belül. A gyors fejlődési tendencia

különösen érvényes a szinkrotronsugárzással végzett, speciális kísérleti feltételekhez illeszkedő mérés technikai megvalósításokra, ahol elsőrendű szempont a nagy detektálási sebesség, a mikro-méretű, intenzív röntgennyalábok előállítására a kisméretű minták két-, vagy háromdimenziós kvantitatív elemzésére.

A röntgenfluoreszcenciára alapozott analitikai módszerek egyik központi problémája a vizsgált anyagok elemi összetételének kvantitatív meghatározása. A röntgenfluoreszcencia jelenséggel végezhető analízis kezdeti kvantitatív alkalmazásai során a kalibrációt elsősorban empirikus eljárásokkal és összehasonlító etalonokkal végezték, ami a vizsgálatok tárgyát képező sokféle típusú és összetételű anyag esetére egyedi etalonsorozatokot tett szükségessé. Minden egyes röntgenanalitikai vizsgálathoz külön összehasonlító standard mintákat előállítani költséges és meglehetősen bonyolult feladat, különösen a mikroszkópikus méretű térfogatelemekben szinkrotron mikro-nyalábokkal végzett elemzések esetén. Ezért, a röntgenspektrometria analitikai fejlesztésével foglalkozó kutatók a kezdetektől fogva komoly erőfeszítéseket tettek az etalon minták nélkül is megvalósítható kalibráció kifejlesztésére. Ennek a problémának a legkézenfekvőbb megoldását a röntgenspektrometriai folyamatok fizikai-matematikai leírásával létrehozott determinisztikus, vagy a Monte-Carlo alapú modellezése kínálja. Ez a törekvés még inkább előtérbe került az elmúlt 10 évben megjelent hordozható, mini röntgenspektrométerek elterjedésével és terepi, régészeti és művészettörténeti analitikai feladatokra történő alkalmazásával. Az empirikus kalibrációk kiváltásának céljára az első egyszerű elméleti modelleket az ötvenes években publikálták. Ezek továbbfejlesztése és az újabb mérés technikai körülményekhez a mai időkben használatos, lényegesen fejlettebb számítástechnikai eszközökhöz történő adaptálása jelenleg is egy intenzíven művelt kutatási területet.

A tudományos kutatómunkám alapvető célja az emissziós röntgenspektrometria alapuló analitikai módszerek fizikai-matematikai modellezése, speciális mérés technikai eszközök és eljárások kifejlesztése, valamint ezek gyakorlati adaptálási problémáinak megoldása volt. A kutató-fejlesztő munkámban az anyagok röntgenspektrometriai elemzésére olyan valóság-hű, számítási modellek kidolgozását tűztem ki célul, amelyek lehetővé teszik a különféle röntgenspektrometriai mérési eljárások (EDXRF, WDXRF, TXRF, TW-EPMA,  $\mu$ XRF-CI,  $\mu$ XRF-CT) analitikai teljesítőképességének kiterjesztését és az empirikus kalibrációs technikák mellőzését. Az új számítási modellnek le kell tudniuk írni az újabb fejlesztésű detektálási, gerjesztési és

röntgenoptikai eszközök spektroszkópiai tulajdonságait is, hogy a vizsgált anyagokban minél kisebb mintatömegben, minél kisebb atomi koncentrációk is meghatározhatók legyenek. Különösen fontos cél a kvantitatív elemzés modellszámításainak kiterjesztése a szinkrotronsugárzásból létrehozott monokromatikus mikronyalábokkal végzett egyre jobb térbeli felbontást produkáló 2D/3D elemtérképek számítására.

### **3. Vizsgálati módszerek**

#### **3.1. Az emissziós röntgenspektrometria analitikai modellezése**

Az emissziós röntgenspektrometrián alapuló kvantitatív elemvizelés az anyagok széles körében alkalmazható, olyan roncsolásmentes analitikai eljárás, amely képes az elemi összetétel, illetve annak sík- vagy térbeli eloszlásának meghatározására, esetleg a kémiai állapot minőségének jellemzésére. Az anyag atomjainak gerjesztésére alkalmazott eljárások, továbbá a mérésekhez alkalmazott méréseszközök és a másodlagos röntgensugárzás detektálásának módja szerint az emissziós röntgenspektrometriának többféle ága alakult ki. Ezen technikai eljárások kvantitatív analitikai alkalmazása során az elemi összetétel számítására két fő irányzat jött létre: empirikus és matematikai módszerek. Az első csoportba tartozó módszerek kidolgozása során a fő szempont, hogy a vizsgált mintához összetételben és fizikai szerkezetben nagyon hasonló etalon anyagoknak a valódi mintákhoz hasonló körülmények között végzett vizsgálatával meghatározható legyen a mintákban lévő kémiai elemek koncentrációja. A matematikai módszerek magját képező, a koncentrációértékeket számító modellek kulcsproblémája a gerjesztő röntgen-, vagy részecskenyaláb és a vizsgált anyag atomjai között fellépő fizikai kölcsönhatások valóságos fizikai-matematikai leírása. A modellnek számot kell tudni adni a mintában lévő atomok által emittált karakterisztikus röntgensugárzás, a szórt röntgenfotonok, valamint ezek által keltett másodlagos röntgensugárzás mennyiségi viszonyairól és detektálásáról.

A röntgensugárzással végzett gerjesztésen alapuló analízis minden számítási modellje abból a feltételezésből indul ki, hogy a röntgenfluoreszcens emisszióból és a szórási folyamatokból származó röntgensugárzás intenzitásvizonyai matematikailag valóságos módon leírhatók az elméletileg vagy kísérleti úton származtatott alapvető atomi adatok felhasználásával. Az alapvető paraméterek (FP = Fundamental Parameters): abszorpció energiatartóssága, a fluoreszcencia hozam, rugalmas és rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszetek, a kémiai elemekhez tartozó abszorpciók élkülviszonyai, sugárzásmentes

átmenetek valószínűségei. A mérési körülményektől, a gerjesztés és a detektálás technikai megvalósításától függően megadható egy nem lineáris integrálegyenletekből álló rendszer, ami matematikai kapcsolatot ad a besugárzott anyag által emittált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitásai és a mintabeli kémiai elemek koncentrációi között. Ennek, az ún. FPM (Alapvető Paraméterek Módszere) modellnek a bemenő paraméterei az elektronburokban bekövetkező gerjesztési és relaxációs folyamatok valószínűségei, az analizált minta elmeinek abszorpciós együtthatói, különböző geometriai- és detektálási paraméterek. A különféle típusú röntgenfluoreszcencia (XRF) elemzésekhez alkalmas FPM modell aktuális matematikai alakja természetesen jelentős mértékben függ az adott geometriai, gerjesztési, detektálási feltételektől, de tetszőlegesen adaptálható különböző kísérleti körülményekhez: monokromatikus vagy polikromatikus gerjesztés szinkrotron sugárzással, energiadiszperzív vagy hullámhossz-diszperzív detektálás, totálreflexiós mérési geometria, röntgen mikronyalábbal történő gerjesztés véges kiterjedésű mintában, fluoreszcens mikrotomográfia, konfokális detektálási geometria stb.. Megmutatható, hogy az FPM modellt reprezentáló nemlineáris egyenletrendszer általános gerjesztési és detektálási feltételek esetén is rendelkezik egyértelmű megoldással. A matematikai megoldás megkeresésében a legnagyobb nehézséget a különböző alkalmazások esetén elsősorban, a detektálás határfokának energia-korlátozottsága okozza. A hagyományos Be ablakkal ellátott félvezető detektorok még vákuumban sem használhatók a mátrix könnyű elemei karakterisztikus sugárzásának detektálására a detektorablak nagy abszorpciója miatt, azaz ha a sötétmátrixot alkotó (nem detektálható) kémiai elemek rendszáma kisebb, mint 12. A probléma egyik lehetséges megoldása, hogy az ismeretlen összetételű sötétmátrix elemeinek az emittált röntgensugárzásra kifejtett abszorpciós hatását a sötétmátrix és a detektálható mátrixrész atomjai által létrehozott rugalmas és rugalmatlan szórás eredményéből a vizsgált, ismeretlen összetételű anyag abszorpciós függvényeinek ekvivalens helyettesítésével, az effektív rendszám bevezetésével vesszük figyelembe. Ez a helyettesítő algoritmus elsősorban a könnyű mátrixszal rendelkező például biológiai eredetű anyagok XRF elemzése esetén alkalmazható sikerrel. A másik lehetséges megoldást az ultra vékony polimer detektorablak és vákuum, vagy He atmoszféra használata jelenti, amivel a detektálható, és ezzel az FPM számításokba bevonható, elemek rendszáma egészen a szénig csökkenthető.

### 3.2. Fordított Monte-Carlo szimulációs modell egyedi részecskék elektronsugaras gerjesztéssel végzett analizisére

Energiadiszperzív vagy hullámhossz-diszperzív röntgendetektorral kiegészített pásztázó elektron-mikroszkóp (SEM) lehetővé teszi a 0,5 - 100  $\mu\text{m}$  mérettartományba eső átmérővel rendelkező szilárd részecskék szerkezeti vizsgálatát és a kémiai elemek szerinti mennyiségi meghatározását. Az egyedi aeroszol és üledék részecskék összetételének elemzésére az egyik legalkalmasabb eljárás az elektronsugaras gerjesztéssel végzett röntgenfluoreszcencia mikroanalízis (EPMA). Ennek során a legnagyobb nehézséget a részecskékben lévő kémiai elemek, igen gyakran előforduló, inhomogén kémiai eloszlása okozza, ami többnyire a vizsgált részecske szabálytalan geometriai alakjával is társul. Egy részecske teljes atomi összetételét megadó analizishez detektálni kell a sötétmátrixnak az  $5 \leq Z \leq 12$  rendszám-tartományba eső elemeit is, amire a hagyományos Be ablakkal felszerelt félvezető detektorok nem adnak lehetőséget. A probléma megoldására fejlesztették ki az elmúlt 20 évben a 100 - 200 nm vastagságú polimer belépő ablakkal felszerelt félvezető (Si(Li), SD) detektorokat. Ez a detektálási technika azzal az előnnyel jár a hagyományos, 8 - 25  $\mu\text{m}$  vastag Be ablak alkalmazásával szemben, hogy ez utóbbi detektorablak esetén az alumíniumtól kisebb rendszámú elemek is „érzékelhetővé” válnak az energiadiszperzív röntgendetektálás számára. Ezt az új detektálási technikát alkalmaztuk aeroszol részecskék analitikai vizsgálatára az Antwerpeni Egyetem Kémiai Tanszékén egy nemzetközi kutatócsoporttal. Az elektronsugárral végzett röntgenfluoreszcens gerjesztés körülményeire egy új sztochasztikus számítási modellt és annak iteratív megoldási algoritmusát dolgoztuk ki az elektron-atom kölcsönhatási folyamatokból eredő karakterisztikus és a folytonos spektrummal rendelkező fékezési röntgensugárzás intenzitása energiaeloszlásának számítására. Az eljárás egy olyan Monte-Carlo szimulációs algoritmuson alapult, amelyet egy kanadai kutatócsoport szimulációs kódjának (CASINO) további fejlesztésével, illetve a TW-EPMA mérés-technikai körülményeihez adaptálásával lehetett megvalósítani. A számítások numerikus elvégzésére egy új algoritmust és az azt megvalósító szoftvert fejlesztettem ki, amely alkalmas egy sík hordozó felületen elhelyezkedő, egyedi, szabályos alakú részecskék elektronokkal történő karakterisztikus röntgensugárzás emissziójával járó gerjesztési folyamatainak a leírására egy vékony polimer ablakkal rendelkező Si(Li) detektor alkalmazásával. Az eljárás használható tetszőleges típusú, vékony ablakkal felszerelt energiadiszperzív detektorral ellátott SEM



berendezéshez, ami lehetőséget teremt egyedi aeroszol részecskék kémiai elemek szerinti összetételének automatizált mennyiségi analízisére is. Az aeroszolkutatásban az egyik alapvető cél nagyszámú egyedi részecske mennyiségi összetételének meghatározása és azok kémiai tulajdonságainak vizsgálata. Az elemzések eredményein statisztikai módszerekkel végzett számítások kimenő adataiból légkörfizikai következtetéseket lehet levonni.

### **3.3. Röntgenspektrometriai modellszámítások az elektrokémiában**

A szilárd/folyékony anyagi rendszerek határfelületein lejátszódó szorpciós jelenségek szisztematikus tanulmányozásához gyakran használnak röntgensugárzó radioaktív izotópokat, mint nyomjelző anyagot. Ebből a célból végzett elektrokémiai vizsgálatok során arra a kérdésre kell választ adni, hogy a folyamatban résztvevő, az elektródafelületeken adszorbeálódott kémiai elemek, molekulák vagy gyökök időfüggő és felületi eloszlása, valamint sűrűsége hogyan függ a kémiai környezettől: elektromos potenciál, folyadék kémiai összetétele, alkotóelemeinek koncentrációja és a folyadék pH értéke. Az elektrokémiai szorpciós vizsgálatok eredményei feltárhatják a korróziós folyamatok kémiai természetét, így lényeges szerepük lehet felületvédelmi problémák megoldásában, illetve a vékony védőbevonattal ellátott szerkezeti anyagok felületi kémiai viselkedésének szisztematikus felderítésében. A nyomjelzéses elektrokémiai vizsgálatokat a Veszprémi Egyetem Radiokémiai Tanszéke kutatócsoportjával az elektrokémiai laboratóriumukban végeztük az ún. "fólia-módszer" alkalmazásával. A kísérletek során, a vizsgált oldatba bevitt röntgensugárzó nyomjelző radioizotópok kirakódtak a röntgendetektor előtt elhelyezett fólia-elektródára az elektrokémiai körülményektől és a beállított kísérleti paramétereiktől függő mértékben. A teljes mérési elrendezést és a röntgensugárzás mérési geometriáját úgy alakítottuk ki, hogy a szorpciós felület közelébe helyezett félvezető PIN detektorral folyamatosan, megfelelő statisztikai megbízhatósággal mérhető legyen az elektróda felületén adszorbeálódott radioizotópok karakterisztikus röntgenvonalainak intenzitása az idő függvényében. Ennek a kutatásnak a célja egy olyan új számítási modell kidolgozása és hitelesítése volt, amivel a detektált karakterisztikus röntgenvonalak intenzitásaiból meghatározható az elektródafelületen adszorbeálódott röntgensugárzó nyomjelző izotópok radioaktivitása és ebből az inaktív izotópok felületi többletkoncentrációja. A modellszámítások eredményeit empirikus úton igazoltuk etalon oldatok felhasználásával. Az új

modellre alapozott mérés technikai módszer alkalmasnak bizonyult további, radioaktív nyomjelzőkkel végzett elektrokémiai vizsgálatokhoz.

### **3.4. Röntgenfluoreszcenciás mikrotomográfia és konfokális leképezés**

A tomográfia elvű anyagvizsgálat egy igen széles körben alkalmazott olyan analitikai technika, amely lehetőséget ad a szilárd testek belső szerkezetének, összetételének és néhány kémiai, fizikai tulajdonsága térbeli eloszlásának roncsolásmentes meghatározására. Az egyik közismert eljárás az abszorpciós röntgentomográfia, amely a vizsgált test mátrixa abszorpciós paraméterének lokális változásairól ad információt két- vagy háromdimenziós eloszlásban. Az energiafüggő abszorpciós tulajdonság mértéke többnyire szoros korrelációban lehet más anyagi tulajdonságokkal is: kémiai összetétel, sűrűség és egyéb fizikai tulajdonságok. A kilencvenes évek végétől és a kétezres évek kezdetétől a harmadik generációs szinkrotronnyalábok és az új röntgenoptikai eszközök lehetővé teszik a kollimált, mikroméretű, monoenergetikus és nagy fluxussűrűséggel rendelkező gerjesztő röntgennyalábok előállítását és ezáltal a röntgenfluoreszcens emisszió alapuló (XRF-CT) két- vagy háromdimenziós tomográfiai elemanalízist is. Ez a tomográfiai eljárás információt ad a vizsgált anyag kémiai alkotóelemeinek térbeli koncentrációeloszlásáról. Egy ilyen vizsgálat során az objektum egy síkban translációs és rotációs mozgást végez a fókuszált mikro-méretű, nagyjából 0,1 - 20  $\mu\text{m}$  átmérőjű, gerjesztő szinkrotronnyaláb előtt, amelynek hatására a minta gerjesztett kémiai elemei karakterisztikus röntgensugárzást emittálnak a nyaláb által megvilágított kis mintaterfogatból. A minta elemei karakterisztikus röntgensugárzásának spektrális intenzitáseloszlását a minta anyagában történt abszorpció után a közelben elhelyezett energiadiszperzív detektorral lehet mérni. Ez az elemi mérési algoritmus ismétlődik a gerjesztő nyalábnak és a mintának az egymáshoz viszonyított különböző geometriai helyzeteiben, amelyek a minta lineáris mozgásával és egy tetszőlegesen kiválasztott tengely körüli forgatásával érhető el. Az módszer térbeli felbontóképességét a mérési pozíciók számának növelésével, valamint a gerjesztő nyalábméret csökkentésével lehet javítani. Az XRF-CT mérések során nagyszámú ( $\approx 10^4$ ), energiadiszperzív röntgenspektrum keletkezik, amelyekben megjelenő karakterisztikus vonalak számított intenzitásából az inverz Radon-transzformáció segítségével rekonstruálható a karakterisztikus röntgenintenzitások 2D eloszlása. Mivel a röntgenfluoreszcencia alapján detektálható elemek többségének karakterisztikus vonalainak energiája kisebb, mint 50 - 60 keV, a vizsgált objektum anyagának

abszorpciós képességétől függően csak viszonylag kicsi, a 0,1 - 4,0 mm tartományba eső mintaméreték, elsősorban könnyű elemekből álló biológiai, vagy speciális geológiai eredetű mátrixok analizálhatók a röntgenfluoreszcens mikrotomográfiával. Kis effektív rendszámmal rendelkező, 1-5 cm mérettartományba eső mintákban csak a nagy rendszámú elemek (ritkaföldfémek, Pb, Bi, U) határozhatók meg a  $K\alpha$ ,  $K\beta$  röntgenvonalak alapján, mivel a kis rendszámú elemek által emittált karakterisztikus röntgensugárzás a nagy mintaméret miatt szinte teljesen elnyelődnek. Szisztematikus kísérletsorozatot végeztünk biológiai mintákon az XRF-CT eljárás kifejlesztésére a HASYLAB-L nyalábcatornájánál  $E = 71$  keV energiájú,  $10 \times 10 - 400 \times 400 \mu\text{m}$  mérettartományba eső gerjesztő röntgenyalábokkal mesterséges etalon és természetes eredetű kőzetmintákban néhány ritkaföldfém eloszlásának meghatározására. A relatív koncentrációeloszlást a „filtered backprojection algorithm” (FBP) rekonstrukciós eljárással számítottuk ki. Biológiai indíttatású kutatások adták a motivációt, hogy a HASYLAB-L szinkrotronos nyalábcatorna technikai lehetőségeire alapozva kidolgozzuk az XRF-CT mérés technikai alkalmazhatóságát biológiai eredetű minták 3D elemeloszlásának meghatározására közepes és nagy rendszámú kémiai elemekre ( $14 < Z$ ). Több, az EU által finanszírozott szinkrotronos nyalábidő során végeztünk  $10-20 \mu\text{m}$ -es térbeli felbontással röntgenfluoreszcens konfokális leképezést (XRF-CI) különböző biológiai modell egyedeken (Dafnia Magna, uborka hipokotil, rizsszemek) valamilyen geológiai, vagy környezeti problémához kapcsolódó biológiai probléma megoldásához. A szinkrotronsugárzással végzett analitikai vizsgálatokhoz szükség volt több új mérés technikai eljárás és az FPM modellre alapozott tomográfiás modell kifejlesztése.

### 3.5. Kísérleti eszközök és módszerek

Kutatómunkám során a röntgenspektrometria számos gerjesztési és detektálási módszerével dolgoztam az adott analitikai feladat jellegétől függően. Az FPM számításokhoz végzett röntgen-fluoreszcencia kísérletekhez elsősorban radioaktív sugárforrásokat ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^3\text{H/Ti}$ ) és Be ablakos Si(Li), Si-PIN, SD és HPGe detektorokat alkalmaztam. A  $13 \leq Z \leq 92$  rendszám tartományba tartozó kémiai elemek meghatározására kifejlesztett kombinált gerjesztéseket egy Siemens 710K röntgengenerátorral, Mo valamint Cr anóddal rendelkező röntgensövekkel és egy saját fejlesztésű, vákuumozható belső térrel rendelkező kollimátor- rendszerrel kiegészített besugárzó kamrával végeztem. Külföldi és

hazai egyetemeken és kutatóintézetekben végzett vendégkutatói munkáim során több speciális röntgenspektroszkópiai berendezést használtam: Siemens K700H hullámhossz-diszperzív röntgenspektrométer (ETH, Zürich), 150-300 kV anódfeszültséggel működő, speciális sugárkezeléshez kifejlesztett röntgenerátorok és W-anóddal rendelkező röntgensövek (University of Wales, Swansea). Ez utóbbit a rosszindulatú daganatok kezelésére az egyik legeredményesebb, Pt vegyületeket használó, kemoterápiás kezelés hatékonyságának ellenőrzési analitikájának kifejlesztésére használtam. A hatékony terápiás kezeléshez fontos ismerni a tumoros sejtekben összegyűlt Pt vegyület időfüggő koncentrációját. Mivel a humán szövetekben közvetlenül végezhető XRF analízishez nem állt rendelkezésre a vizsgált mintához hasonló összetételű etalon (fantom minta), ezért az analitikai probléma megoldására egy új, FPM alapú számítási modellt dolgoztam ki a Pt mennyiségi meghatározására annak K sorozatú karakterisztikus röntgenvonalai alapján.

A totálreflexiós röntgenfluoreszcencia (TXRF) elemzéssel jó analitikai érzékenységet csak nagy teljesítményű, forgóanódos röntgensövekkel lehet biztosítani. A TXRF analízis számára FPM számításokhoz szükséges kísérleti adatokat a RIGAKU Takatsuki (Japán) laboratóriumában egy forgóanódos (30 kV, 300mA) röntgensóvel felszerelt Rigaku-3750 TXRF spektrométerrel végzett mérésekkel határoztam meg. Az EPMA vizsgálatokat és az ahhoz kapcsolódó mérés technikai fejlesztéseket az Antwerpeni Egyetem JEOL-733 elektronmikroszkópján végeztem, amihez polimer ablakos Si(Li) félvezető detektort, az aeroszol minták begyűjtéséhez Berner-impaktort és feldolgozásához kifejlesztett rutin kémiai laboratóriumi eszközparkot alkalmaztam. Szinkrotronsugárzásra alapozott XRF-CT kísérleteinket az ESRF (Grenoble) ID13 diffrakciós nyalábsatornájánál 13,6 keV energián és a HASYLAB-L, nagyenergiájú nyalábsatornájánál végeztük a  $5 < E < 72$  keV energiatarományban. A szinkrotronra alapozott tomográfiai mérésekhez mono- és polikapilláris fókuszáló röntgenoptikát, precíziós translációs mozgásokat (három térkoordináta) és rotációs mozgást lehetővé tevő mintapozicionáló berendezéseket, SD detektorokat, valamint az XRF-CT mérések céljára kifejlesztett vezérlő szoftvert használtunk. Monte-Carlo eljárással szimuláltuk a gerjesztett XRF-CT röntgenspektrumokat az alapvető anyag-foton kölcsönhatási folyamatok a fluoreszcencia, rugalmas és rugalmatlan szórás és a másodlagos fluoreszcens gerjesztési folyamatok figyelembe vételével. Szinkrotronos kísérletekben a növényi és állati mintákon végzett in-vivo  $\mu$ XRF-CT mérésekhez a nyalábkárosodás hatásának csökkentésére cseppfolyós nitrogénből

előállított gőzt használtunk. A növényi gyökérzet által felszívott elemek kvalitatív és kvantitatív eloszlásának feltérképezésére a röntgenfluoreszcens konfokális leképezést alkalmaztuk a gerjesztő szinkrotronnyaláb és a másodlagosan emittált sugárzás polikapilláris lencsékkel történt fókuszálásával. A növények által felvett vegyületek kémiai változását és azok növényélettani hatásait XANES mérés technikával 1 eV energiafelbontást biztosító kristálymonokromátor alkalmazásával végeztük. A radioaktív nyomjelzéssel végzett adszorpció elektrokémiai vizsgálatokhoz  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  és  $^{35}\text{S}$  izotópok különböző vegyületeit használtuk a fólia-módszer és félvezető Si-PIN, illetve szcintillációs detektorok alkalmazásával.

## Új tudományos eredmények

### 1. tézis: Modellszámítások a fotongerjesztéssel végzett röntgenemissziós analitikában

Kidolgoztam egy FPM alapú, röntgenemissziós analitikai modellt anyagok atomi összetételének kvantitatív meghatározására, amely egyidejűleg alkalmazható a vizsgált minta több elemcsoportjának eltérő besugárzási és detektálási feltételek mellett végzett mérésekből származó spektroszkópiai adataik együttes kiértékelésére. Igazoltam, hogy könnyű elemekből ( $Z < 13$ ) álló sötétmátrix abszorpciós függvénye ekvivalensen helyettesíthető az effektív rendszámmal definiált abszorpciós függvénnyel az  $1 < E < 50$  keV energiatarományban. Kifejlesztettem az EDXRF röntgen-spektrométerekkel végezhető elemzésekhez az FPM modell iteratív numerikus megoldását a  $13 \leq Z$  rendszámú kémiai elemek koncentrációjának meghatározására. Létrehoztam egy új TXRF-FPM modellt és megoldási algoritmusát, amelyről bizonyítottam, hogy monokromatikus röntgensugárzással gerjesztett szilícium mintahordozónak a kritikus szöghöz közeli beesési szögeknél mért Si-K $\alpha$  intenzitásának ismeretében kiszámítható a felületi szennyezés mennyiségi összetétele etalon minták alkalmazása nélkül. Az XRF-FPM modell adaptálásával kifejlesztettem egy új eljárást az ED röntgendetektorok energiafüggő detektálási hatásfokfüggvénye meghatározására.

Az 1. tézishez tartozó publikációk:

- [1.1] I. Szalóki, A. Somogyi, M. Braun, A. Tóth, Investigation of Geochemical Composition of Lake Sediments Using EDXRF and ICP-AES Techniques, *X-Ray Spectrom.*, 28, 399-405, 1999.
- [1.2] I. Szalóki, S. Szegedi, K. Varga, M. Braun, J. Osán, R. Van Grieken, Efficiency calibration of energy-dispersive detectors for application in quantitative x- and gamma-ray spectrometry, *X-Ray Spectrom.*, 30, 49-55, 2001.
- [1.3] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Fundamental parameter model for quantification of total reflection X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta B*, 156, 33-41, 2019.

## 2. tézis: Fordított Monte-Carlo (RMC) és FPM modell aeroszol részecskék összetételének elektronsugaras mikroanalízissel (EPMA) végezhető meghatározására

Fordított Monte-Carlo (RMC) algoritmus kidolgozásával bizonyítottam, hogy az EDXRF és a TW-EPMA együttes alkalmazásából származó röntgenemissziós adatokból kiszámítható aeroszol részecskék atomi ( $6 \leq Z$ ) összetétele a szerzőtársaim [Ro-1999] által továbbfejlesztett CASINO szimulációs kód rekurzív végrehajtásával. Kimutattam, hogy az általam javasolt RMC-FPM eljárás a részecske fizikai paramétereitől függetlenül konvergens és kevésbé érzékeny a részecskék alakjára, összetételére, valamint a mintahordozó anyagi összetételére, mint ahogy az Armstrong-Buseck-féle adaptált ZAF modell [Arm-1991], [Arm-1985] alapján várható volt. Bizonyítottam, hogy RMC-FPM számításokkal meghatározható a különböző morfológiai paraméterekkel és kémiai összetétellel rendelkező részecskékben, a mintahordozó anyagában az elsődleges (elektron-foton), valamint a másodlagos (foton-foton) gerjesztési folyamatok által keltett karakterisztikus intenzitásjárulékok. Az RMC-FPM modellt és a megoldására kidolgozott eljárást standard összetételű aeroszol részecskéken végzett TW-EPMA mérések és számítások eredményeivel hitelesítettem. Az etalon részecskékre végzett RMC-FPM számítások eredményeiből megállapítottam, hogy könnyű ( $5 < Z < 13$ ) elemekre a másodlagos gerjesztési folyamatok elhanyagolható korrekciós járulékot adnak a karakterisztikus röntgenvonalak intenzitásaihoz, míg a nagy koncentrációban előforduló, közepes és nehéz rendszámú elemekre a belső gerjesztési korrekció mellőzése már jelentős torzítást eredményezhet a koncentrációsámítás végeredményében.

A 2. téziszhez tartozó publikációk:

- [2.1] I. Szalóki, J. Osán, Chul-Un Ro, R. Van Grieken, Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation, *Spectrochim. Acta B*, 55, 1017-1030, 2000.
- [2.2] C. U. Ro, J. Osán, I. Szalóki, K. Y. Oh, H. K. Kim, R. Van Grieken, Determination of Chemical Species in Individual Aerosol Particles Using Ultrathin Window EPMA, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 14, 3023-3030, 2000.
- [2.3] A. Worobiec, I. Szalóki, J. Osán, W. Maenhaut, E. A. Stefaniak, R. Van Grieken, Characterisation of Amazon Basin aerosols at the individual

dc\_1815\_20

particle level by X-ray microanalytical techniques, *Atmos. Environ.*, 41, 9217–9230, 2007.



### **3. tézis: TW-EPMA és RMC-FPM elemzés mérési, számítási folyamatainak optimalizálása és alkalmazása aeroszol részecskék elemzésében**

Aeroszol részecskéken végzett EPMA mérések időfüggő eredményeiből kimutattam, ha egy részecske könnyen bomló vegyületeket is tartalmaz, a gerjesztő elektronnyaláb a részecske fizikai szétesését és kémiai bomlását eredményezheti. Aeroszol részecskékben az elektronnyaláb által kiváltott károsodási jelenség feltárására és intenzitásának csökkentésére alkalmas módszert dolgoztam ki mesterségesen előállított etalon részecskéken végzett szisztematikus EPMA vizsgálatok eredményei alapján. Aeroszol mintákon, kriogén módon végzett mérések eredményeiből meghatároztam a gerjesztő elektronnyaláb által a részecskékben előidézett roncsolódás mértékének csökkenését eredményező mérési körülményeket. Kísérleti úton igazoltam, hogy optimalizálni lehet a teljes TW-EPMA analitikai folyamatot a mérés technikai paraméterek alkalmas megválasztásával: mintahordozó, gerjesztő elektronenergia, elektronáram, részecske hőmérséklete, részecske típusa, mérési idő és a mintavételi módszer technikája. Egy nemzetközi kutatócsoport tagjaként bizonyítottam, hogy az optimalizált TW-EPMA eljárás eredményesen alkalmazható az aeroszolak vizsgálatával foglalkozó analitikai projektekben.

A 3. tézishez tartozó publikációk:

- [3.1] R. Van Grieken, K. Gysels, S. Hoornaert, P. Joos, J. Osan, I. Szaloki and A. Worobiec, Characterisation of individual aerosol particles for atmospheric and cultural heritage studies, *Water Air Soil Poll.*, 123, pp. 215-228, 2000.
- [3.2] I. Szalóki, J. Osán, A. Worobiec, J. de Hoog, R. Van Grieken, Optimization of experimental conditions of thin-window EPMA for light-element analysis of individual environmental particles, *X-Ray Spectrom.*, 30, 143-155, 2001.
- [3.3] A. Worobiec, J. de Hoog, J. Osan, I. Szaloki, C.-U. Ro, R. Van Grieken, Thermal stability of beam sensitive aerosol particles in electron probe microanalysis at liquid nitrogen temperature, *Spectrochim. Acta B*, 58, 479-495, 2003.
- [3.4] J. de Hoog, J. Osán, I. Szalóki, K. Eyckmans, A. Worobiec, C.-U. Ro, R. Van Grieken, Thin-window electron probe X-ray microanalysis of individual atmospheric particles above the North Sea, *Atmos. Environ.*, 39, 3231-3242, 2005.

#### 4. tézis: Röntgenspektrometriai modellszámítások az elektrokémiában

Matematikai modellt dolgoztam ki radioaktív nyomjelzést és „fólia-módszer” mérés technikai eljárást alkalmazó elektrokémiai vizsgálatokhoz az elektródák felületén adszorbeálódott kémiai elemek mennyiségének meghatározására a radioizotópok által kisugárzott röntgenfotonok PIN-diódával végzett detektálásával. A modellel végzett számításokkal és elektrokémiai kísérletekkel bizonyítottam, hogy a kifejlesztett eljárással meghatározható egy vékony, polikristályos Au elektród felületére adszorbeálódott  $^{65}\text{Zn}$  és  $^{51}\text{Cr}$  radioizotópok felületi sűrűsége. Új eljárást dolgoztam ki a szcintillációs detektálással kombinált, elektrokémiai „fólia-módszer”-rel végzett vizsgálatokban alkalmazott  $^{51}\text{Cr}$  magok bomlásából keletkezett V-K $\alpha$  és V-K $\beta$  vonalak összegzett röntgenintenzitásának számítására, ami lehetővé tette a nyomjelzett Cr-tartalmú specíesek felületi többletkoncentrációjának meghatározását. A két elméleti modellel végzett számításokkal kapott eredményeket empirikusan hitelesített, adszorpció mérésekkel teszteltem.

A 4. tézishez tartozó publikációk:

- [4.1] Szalóki I., Varga K., Van Grieken R., Application of energy dispersive X-ray spectrometry for quantitative evaluation of sorption phenomena at solid-liquid interfaces, *Spectrochim. Acta B*, 55, 1031-1038, 2000.
- [4.2] K. Varga, I. Szalóki, A. Somogyi, P. Baradlai, A. Aramata, T. Ohnishi, Y. Noya, In-situ radiotracer and voltammetric study of Zn electroadsorption on noble metal electrodes Part I. A novel method for the evaluation of the surface excess of X-ray emitting species in sub-monolayer coverages, *J. Electroanal. Chem.*, 485, 2, 121-127, 2000.
- [4.3] K. Varga, I. Szalóki, L. Gáncs and R. Marczona, Novel application of an in situ radiotracer method for the study of the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction on a gold electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 524, 168-175, 2002.
- [4.4] R. Marczona, L. Gáncs, I. Szalóki and K. Varga, A novel radiotracer method to study the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction on a gold electrode, *Czech. J. Phys.*, 53, A429-A437, 2003.

## 5. tézis: Specializált FPM modellszámítások biológiai és geológiai anyagok analízisére

Új eljárást dolgoztam ki tengeri üledékben lévő részecskék kémiai elemek szerinti összetétele térbeli eloszlásának vizsgálatára TW-EPMA és  $\mu$ XRF-CT módszerek együttes alkalmazásával. A kísérletek eredményeiből kimutattam, hogy a nehézfém és szerves anyagú szennyezések jelentős része a részecskék felületén kötődött meg. Nemzetközi kutatócsoport tagjaként igazoltam, hogy szinkrotronsugárzással végzett  $\mu$ XRF-CI analízissel meghatározható gyémántokban lévő zárványok 3D kvantitatív elem térképe, amely eredmény támpontot ad a Földképenben lejátszódott geológiai és geokémiai folyamatok értelmezéséhez. Kidolgoztam egy új EDXRF FPM modellt cserépedények máza ólomtartalmának és a máz vastagságának egyidejű számítására. Meghatároztam cserépedények mázában lévő ólom kioldódásának jellegét savas közegekben az idő, hőmérséklet- és az oldatok pH értékének függvényében. Igazoltam, hogy a kioldódásra jellemző idő-koncentráció függvény matematikai alakja nem függ az oldott elem rendszámától, a máz összetételétől és a cserépedény földrajzi eredetétől. Bizonyítottam, hogy 150 - 300 keV energiájú fékezési röntgensugárzással, illetve  $^{99m}\text{Tc}$  radioizotóppal végzett ED-XRF vizsgálat és az FPM számítások kombinációja alkalmas analitikai eljárást eredményez platina koncentrációnak in-vivo meghatározására emberi szövetben. Fantomokon végzett kísérletek eredményeiből kimutattam, hogy könnyű elemekből álló mátrixban a szóródott röntgenfotonok által keltett másodlagos XRF sugárzás a Pt-K $\alpha$  és Pt-K $\beta$  sugárzások intenzitásának 15 - 20 %-os növekedését okozhatja.

Az 5. tézishez tartozó publikációk:

- [5.1] A. Somogyi, I. Szalóki and M. Braun, Investigation of lead transport effect from glazed pottery to liquid medium by EDXRF and ICP-AES methods, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14, 479-482, 1999.
- [5.2] I. Szalóki, D. G. Lewis, K. Ayhan and C. Ogg, In-Vivo X-Ray Fluorescence Analysis of Pt with Application of Fundamental Parameter Method, *Phys. Med. Biol.*, 44, 1245-1255, 1999.
- [5.3] Szalóki I., Braun M., Van Grieken R., Quantitative characterization of the leaching of lead and other elements from glazed surfaces of historical ceramics, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 15, 843-850, 2000.
- [5.4] Jones, K. W., Feng, H., Lindquist, W. B., Adler, P. M., Thovert, J. F., Vekemans, B., Vincze, L., Szalóki, I., Van Grieken, R., Adams, F., Riekell, C. Study of the micro-geometry of porous materials using synchrotron

computed micro-tomography. Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences, *J. Geol. Soc., London*, 215, 39-49, 2003.

- [5.5] Frank E. Brenker, Christian Vollmer, Laszlo Vincze, Bart Vekemans, Anja Szymanski, Koen Janssens, Imre Szaloki, Lutz Nasdala, Werner Joswig, Felix Kaminsky, Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 260, 1-9, 2007.

## **6. tézis: Szinkrotronsugárzással végzett 2D/3D mikroanalitikai és in-vivo XANES vizsgálatok mérés technikai és modellszámítási módszereinek fejlesztése**

Egy nemzetközi kutatócsoport tagjaként, új kísérleti eljárást és adatkiértékelési módszert fejlesztettem ki a HASYLAB-L nyalábcsonna technikai lehetőségeihez adaptálva, mm mérettartományba eső biológiai és geológiai eredetű minták 2D/3D elemi eloszlásának meghatározására  $\mu$ XRF-CT és  $\mu$ XRF-CI módszerekkel. Egyedi mérés technikai eljárást dolgoztam ki a vizsgált objektumokhoz célzottan választott mono- és polikapilláris röntgenoptikai eszközökkel a primer és a szekunder röntgensugárzás fókuszálására, valamint a mérési összeállítás geometriai és gerjesztési paramétereinek optimalizálására. Kísérleti eredményekkel bizonyítottuk, hogy a statikus mérési mód helyett a dinamikus pásztázó eljárást alkalmazva a  $\mu$ XRF-CT/CI elemzések időigénye legalább 30%-kal csökkenthető a térbeli felbontás romlása nélkül. A HASYLAB-L nyalábcsonnánál végzett kísérletek eredményeivel igazoltam, hogy a biológiai minták szerkezetének a szinkrotronsugárzás hatására bekövetkező fizikai-kémiai károsodása jelentősen csökkenthető a minta kriogén hűtésével. Növényi és állati mintákon végzett  $\mu$ XRF-CT és  $\mu$ XRF-CI mérések eredményeiből kimutattam, hogy elvégezhető a nyomelemek mennyiségi meghatározása egy tetszőlegesen kiválasztott síkmetszet mentén az 1-3 mm mérettartományban. In-vivo mérés technikai módszert fejlesztettem ki az ESRF BM26A és a HASYLAB-L nyalábcsonnáknál uborkák hipokotiljában lévő arzén K abszorpciós élén végzett XANES kísérletekhez.

A 6. tézishez tartozó publikációk:

- [6.1] G. Silversmit, B. Vekemans, S. Nikitenko, W. Bras, V. Czech, Gy. Zaray, I. Szalóki, L. Vincze, Polycapillary optics based  $\mu$ -XANES and  $\mu$ -EXAFS at a third generation bending magnet beamline, *J. Synchrotron Rad.*, 16, 237–246, 2009.
- [6.2] B. De Samber, G. Silversmit, K. De Schamphelaere, R. Evens, T. Schoonjans, B. Vekemans, C. Janssen, B. Masschaele, L. Van Hoorebeke, I. Szalóki, F. Vanhaecke, K. Rickers, G. Falkenberg, L. Vincze, Element-to-tissue correlation in biological samples determined by three-dimensional X-ray imaging methods, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 544-553, 2010.
- [6.3] De Samber B, Vanblaere S, Evens R, De Schamphelaere K, Wellenreuther G, Ridoutt F, Silversmit G, Schoonjans T, Vekemans B, Masschaele B,

- Van Hoorebeke L, Rickers K, Falkenberg G, Szaloki I, Janssen C, Vincze L, Dual detection X-ray fluorescence cryotomography and mapping on the model organism *Daphnia magna*, *Powder Diffr.*, 25, 2, 169-174, 2010.
- [6.4] Evens, R; De Schamphelaere, K. A. C.; De Samber, B; Silversmit, G; Schoonjans, T; Vekemans, B; Balcaen, L; Vanhaecke, F; Szaloki, I; Rickers, K; Falkenberg, G; Vincze, L; Janssen, CR, Waterborne versus Dietary Zinc Accumulation and Toxicity in *Daphnia magna*: a Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Imaging Approach, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 2, 1178-1184, 2012.
- [6.5] B. De Samber, R. Evens, K. De Schamphelaere, G. Silversmit, B. Masschaele, T. Schoonjans, B. Vekemans, C. R. Janssen, L. Van Hoorebeke, I. Szalóki, F. Vanhaecke, G. Falkenberg and L. Vincze, A combination of synchrotron and laboratory X-ray techniques for studying tissue-specific trace level metal distributions in *Daphnia magna*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, 829-839, 2008.
- [6.6] A. Gerényi, V. Czech, F. Fodor, L. Vincze, I. Szalóki, In-vivo XANES measuring techniques for studying the arsenic uptake in cucumber plants, *X-Ray Spectrom.*, 46, 143-150, 2017.
- [6.7] I. Szalóki, A. Gerényi, F. Fodor, G. Radócz, V. Czech, L. Vincze, Improved Micro-X-ray Fluorescence Confocal Imaging of Two-Dimensional Distribution of Arsenic Concentration in Cucumber Hypocotyls Using Synchrotron Radiation, *Anal. Chem.*, 93, 11660-11668, 2021.

## **7. tézis: FPM modellek kifejlesztése $\mu$ XRF-CI elemzés rekonstrukciós számításaihoz és saját fejlesztésű laboratóriumi MAXRF spektrométerekhez**

Kidolgoztam egy új FPM alapú  $\mu$ XRF-CI modellt és az elméleti számításokat leíró egyenletrendszer megoldási algoritmusát fókuszált, monoenergetikus szinkrotronsugárzással gerjesztett, milliméteres mérettartományba eső szilárd minták 2D/3D elemeloszlásainak meghatározására, 5 - 20  $\mu$ m térbeli felbontással. Számításokkal bizonyítottam, hogy a modell és a rekurzív numerikus megoldási algoritmus lehetővé teszi  $10^3$  -  $10^4$  számú voxel kémiai elemei koncentrációinak szekvenciális meghatározását. Igazoltam az elméleti modell érvényességét a HASYLAB-L nyalábsatornánál, standard referencia anyagokon végzett  $\mu$ XRF-CI mérések eredményeivel. Terveztem és építettem két, specializált, mennyiségi elemzési célokra alkalmas MAXRF röntgenspektrométert és létrehoztam egy azokhoz adaptált, hitelesített FPM modellt. Kísérleti eredmények felhasználásával rámutattam, hogy az analizálható koncentrációtartomány jelentősen kiterjeszhető az MAXRF és Raman-spektrometria együttes alkalmazásával. Igazoltam, hogy a 3D MAXRF-CI analitikai berendezés alkalmas lehet a  $13 < Z$  rendszámokhoz tartozó elemterképek felvételére 0,5-1,0 mm térbeli felbontással. Bizonyítottam az RMC-EPMA algoritmus kiterjeszhetőségét a MAXRF-CI spektrométerrel végzett kvantitatív elemzésekre, sötétmátrixot nem tartalmazó szilárd anyagok elemi összetételének iteratív meghatározására.

A 7. tézishez tartozó publikációk:

- [7.1] I. Szalóki, A. Gerényi, G. Radócz, A. Lovas, B. De Samber and L. Vincze, FPM model calculation for X-ray fluorescence confocal measuring set-up based on synchrotron beam, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32, 334-344, 2017.
- [7.2] I. Szalóki, T. Pintér, jnr. I. Szalóki, G. Radócz and A. Gerényi, Novel confocal XRF-Raman spectrometer and FPM model for analysis of solid objects and liquid substances, *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 1652-1664, 2019.
- [7.3] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Confocal macro 3DXRF spectrometer on commercial 3D printer, *X-Ray Spectrom.*, 46, 6, 497-506, 2017.
- [7.4] I. Szalóki, A. Gerényi, G. Radócz, Reverse Monte Carlo iterative algorithm for quantification of X-ray fluorescence analysis based on MCNP6 simulation code, *X-Ray Spectrom.*, 49, 587-595, 2020.

## A kutatási eredmények hasznosítása

A röntgenanalitikai kutatásaim eredményei hasznosultak több társtudomány területén és a rutinszerű, napi rendszerességgel végzett röntgenanalitikai gyakorlatban. Az aeroszolk vizsgálataival foglalkozó több egyetem és kutatóintézet elektronmikroszkópos laboratóriumában alkalmazzák a TW-EPMA elemzéshez kifejlesztett Monte-Carlo alapú eljárásunkat és az aeroszolkban lévő kémiai alkotóelemek mennyiségi számítását megvalósító szakértői rendszert, illetve az azt reprezentáló szoftvercsomagot [2.1], [2.3], [3.1], [3.2], [3.4], [Cho-2010], [Ro-2008]. Az FPM modellszámításokkal végzett kalibráción alapuló EDXRF, valamint a XANES vizsgálatok területén végzett röntgenanalitikai fejlesztéseim eredményei több kutatási területen és közvetlenül gyakorlati alkalmazásokban is hasznosultak, így ásványtani, geológiai [1.1], [5.5], biológiai-élettani [6.5], [5.2], [5.3], környezeti [5.4], [6.4] és ipari [1.3], [1.4], [7.2] anyagokon végzett elemzésekben. A hazai nukleáris ipari és biztosítéki ellenőrzések céljaira kifejlesztett és megépített MAXRF-Raman [7.3] és a 3D elemzést is lehetővé tevő MAXRF-CI spektrométerek [7.2] működtetésében központi szerepet kapott az FPM számításokkal végzett kvantitatív elemzési eljárások. A MAXRF-Raman [7.3] spektrométer prototípusát jelenleg is az MVM Paksi Atomerőmű Radiokémiai Laboratóriumában használják ismeretlen összetételű radioaktív izotópokat is tartalmazó szilárd és folyékony anyagok kvantitatív elemzésére. Ez utóbbi fejlesztés kiindulópontja az FPM modellszámítások területén elért kutatási eredmény volt, amelyet műszerfejlesztéssel összekötve az iparban is hasznosítható analitikai berendezést eredményezett. A jövőben keressük a két laboratóriumi spektrométer alkalmazhatóságát a hulladékkezelésben és feldolgozásban különös tekintettel a radioaktív izotópokat is tartalmazó anyagokra. A 7. tézisben bemutatott saját fejlesztésű 3D MAXRF-CI analitikai berendezést hasznosítottuk radioaktív hulladékok inaktív összetételének meghatározására, biztosítéki jellegű és törvényszéki vonatkozású anyagok vizsgálatára (urán fűtőelemasztilák), biológiai, geológiai és kulturális örökség különböző tárgyai, régészeti (honfoglalás kori régészeti leletek), archeológiai eredetű anyagok és tárgyak elemzésében. Szinkrotron nyalábcatornáknál a munkatársaimmal végzett mikroanalitikai fejlesztő munkánk eredményei elsősorban alap- és alkalmazott kutatásokkal foglalkozó intézmények biológiai és környezetvédelmi projekteiben [6.1], [6.2], [6.4], [6.5], [6.6] hasznosultak.



**A tézisfüzetben használt rövidítések jelentése:**

A rövidítések jegyzékében többségében azok angol nyelvű jelentését adtam meg, mivel a szakirodalomban ezek a jelölések terjedtek el.

2D	two Dimensional
3D	three Dimensional
CASINO	Monte Carlo Simulation of electron trajectory in solid
CI	Confocal Imaging
CT	Computer Tomography
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
EPMA	Electron Probe Micro Analysis
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
ED	Energy Dispersive
FBP	Filtered Back Projection
FPM	Fundamental Parameter Method
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HPGe	High Purity Germanium Detector
MAXRF	Macro X-Ray Fluorescence
$\mu$ XRF	Micro X-Ray Fluorescence
PETRA	Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage
RMC	Reverse Monte Carlo
SDD	Silicon Drift Detector
Si(Li)	Silicon Lithium x-ray detector
Si-PIN	Silicon PIN diode
SEM	Scanning Electron Microscope
SRM	Standard Reference Material
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence
TW	Thin Window
WD	Wavelength Dispersive
XRF	X-Ray Fluorescence
XRS	X-Ray Spectrometry
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Structure

## Hivatkozások

---

- [Verg-2015 ] E. Vergucht, T. Brans, F. Beunis, J. Garrevoet, M. De Rijcke, S. Bauters, D. Deruytter, M. Vandegehuchte, I. Van Nieuwenhove, C. Janssen, M. Burghammer, L. Vincze, In vivo X-ray elemental imaging of single cell model organisms manipulated by laser-based optical tweezers, *Sci. Rep.*, 5, 9049, 2015. <https://doi.org/10.1038/srep09049>
- [Hart-2018] N. Hartmann, et al., Attosecond time-energy structure of X-ray free-electron laser pulses, *Nature Photonics*, 12, pp. 215-220, 2018.
- [Tack-2014] Pieter Tack, J. Garrevoet, S. Bauters, B. Vekemans, B. Laforce, E. Van Ranst, D. Banerjee, A. Longo, W. Bras, L. Vincze, Full-Field Fluorescence Mode Micro-XANES Imaging Using a Unique Energy Dispersive CCD Detector, *Anal. Chem.*, 86, 8791-8797, 2014.
- [West-2017] 2017 atomic spectrometry update - a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32, 1629-1649, 2017.
- [Panta-2010] T. Pantazis, J. Pantazis, A. Huber and R. Redus, The historical development of the thermoelectrically cooled X-ray detector and its impact on the portable and hand-held XRF industries, *X-Ray Spectrom.*, 39, 90-97, 2010.
- [Weis-2002] M. C. Weisskopf et al., An Overview of the Performance and Scientific Results from the Chandra X-Ray Observatory, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 114:1-24, 2002.
- [Szal-2004] I. Szaloki, J. Osan, R. E. Van Grieken, X-ray Spectrometry, *Anal. Chem.*, 76, 3445-3470, 2004.
- [Ro-1999] C.-U. Ro, J. Osán, R. Van Grieken, Determination of low-Z elements in individual environmental particles using windowless EPMA, *Anal. Chem.*, 71, 1521-1528, 1999.
- [Arm-1991] J. T. Armstrong, Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments, in: K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury Eds., *Electron Probe Quantitation*, Plenum, New York, pp. 261 - 316, 1991.

- 
- [Arm-1985] J.T. Armstrong, P.R. Buseck, A general characteristic fluorescence correction for the quantitative electron microbeam analysis of thick specimens, thin films and particles, *X-Ray Spectrom.*, 14, pp. 172 - 182, 1985.
- [Cho-2010] M. Choël, K. Deboudt, P. Flament, Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume, *Water Air Soil Pollut.*, 209, 93-107, 2010.
- [Ro-2008] HeeJin Hwang, HyeKyeong Kim, Chul-Un Ro, Single-particle characterization of aerosol samples collected before and during an Asian dust storm in Chuncheon, Korea, *Atmospheric Environ.*, 42, 8738-8746, 2008.