

Válaszok Dr. Kertész Zsófia

*Az emissziós röntgenspektrometria fizikai folyamatainak modellezése és analitikai fejlesztése*  
című MTA doktori értekezésem bírálatára

Megköszönöm Dr. Kertész Zsófiának az MTA Doktori értekezésem bírálatát, annak tartalmáról kialakított pozitív véleményét, hogy felhívta a figyelmem a pontosítást igénylő részletekre. A feltett kérdésekre és megjegyzésekre azok sorrendjében válaszolok. A bíráló megjegyzéseit és kérdéseit dőlt betűvel tüntettem fel.

1. 2. oldal, 3. bekezdés: *A 7. fejezet (5. tézispont) specializált modellszámításokkal foglalkozik biológiai és geológia minták analizisére. .... Az egyetlen összekötő kapocs talán az FPM modell alkalmazása. Az itt bemutatott alkalmazások és eredmények nagyon érdekesek és értékesek, azonban számomra nem derült ki, hogy mi alapján tartoznak ezek a nagyon különböző témák egy fejezetbe. Jó lett volna egy bekezdés erről a fejezetcím után.*

Eredeti szándékom szerint az értekezésben az egyes fejezetek közötti fő tartalmi kapcsolatot az FPM típusú modellalkotás és az azokkal végzett analitikai számítások jelentik. A bírálónak igaza van, tényleg érdemes lett volna egy pár mondatban összefoglalni az 5. tézisponthoz tartozó fejezetben bemutatott kutatási témákat összekötő elvet. Tömören összefoglalva ez a fejezet 2 fő téma köré épült: 1. az FPM modell széleskörű alkalmazási kiterjeszhetőséggel rendelkezik a technikailag egymástól távolabb álló XRF elemzési módszerekben, 2. az FPM minél hatékonyabb alkalmazásához szükség van az XRF analitikai eljárások módszertani-technikai fejlesztésére is a minél kisebb méretű minták elemezhetőségéhez és minél jobb kimutatási határ eléréséhez.

A továbbiakban a dolgozattal kapcsolatos megjegyzésekre és kérdésekre (3. és 4. oldal) adott válaszaim következnek.

2. *A dolgozat felépítésével kapcsolatos az első megjegyzésem: a 3. fejezet mindenféle átvezetés nélkül követi a 2., módszereket ismertető fejezetet. Olvasás közben számomra nem volt egyből egyértelmű, hogy itt már az eredmények kerülnek bemutatásra.*

A dolgozat felépítésében próbáltam követni a több éven áthúzódó kutatási tevékenységet bemutató tematikát, ezért a kutatásaim motivációja és az általános módszertani ismertetés után következett az első vizsgálati csoport az FPM modell bemutatása, majd ennek néhány adaptált változata klasszikusnak mondható XRF analitikai típusokra. Átgondolva a bíráló 3. fejezetre vonatkozó megjegyzését, egyetértek, hogy mindenképpen hasznos lett volna a fejezet elején egy rövid leírás, összefoglaló áttekintés a 3. fő fejezet tartalmáról és céljáról.

3. *Amint említettem, a 7. fejezet nagyon heterogén, egymástól nagyon távoli témák kerültek egy fejezetbe, és nem derült ki számomra, hogy mi köti össze őket, miközben az elektrokémiai alkalmazások külön fejezetet kapott (ha mégoly rövidet is).*

A bíráló ezt a kérdést már részben érintette a 2. oldal, 3. bekezdésben. A 7. fejezetben az összekötő kapocs az empirikus kalibrációt kiváltó FPM modell kiterjesztési lehetőségeinek bemutatása. Így kerültek a látszólag egymástól távol álló módszerek ugyanabba a fejezetbe: 1. FPM modell alkalmazhatósága a kemény röntgentartományban, 2. nagy rendszámú kémiai elemek (Pt, Pb) kvantitatív analízise a K-vonalak mono- és polikromatikus gerjesztésével, 3. az FPM technika alkalmazhatósága kombinált  $\mu$ XRF-CT és EPMA módszerek alkalmazása üledékreszecskek elemzésében, 4. vizsgálatok gyémántok zárványaira SR  $\mu$ XRF-CT+ $\mu$ XRF-CI+Raman módszerekkel. Ez utóbbi vizsgálatok során szerzett tapasztalatok is motiválták a 9.1 fejezetben bemutatott, a  $\mu$ XRF-CI elemzéshez kifejlesztett új FPM modell létrehozását. A szinkrotronos mérések leírásához és értelmezhetőségéhez szükség volt az XRF CT és CI módszerek rövid bemutatására is.

4. *A 9.1 fejezet véleményem szerint inkább a 8. fejezethez tartozik.*

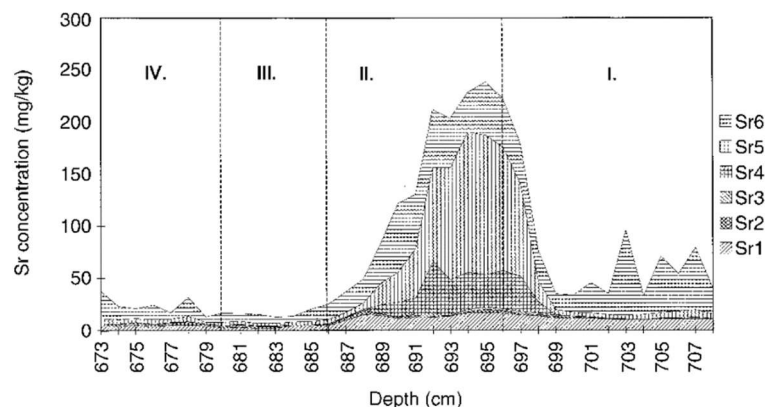
A bíráló javaslatát olvasva utólag nekem is úgy tűnik, hogy a 9.1. fejezet tartalmilag inkább a 8. fejezethez áll közelebb.

5. *Az alkalmazások ismertetésénél (pl. 3.2, 4.3, 5.2, 7.3.2 fejezetek) általában maradt hiányérzetem, mivel csak egy-két részeredmény lett felvillantva. A 64-es publikáció esetében (aeroszol – műemlék kölcsönhatása) még ennyi sem szerepel, csak egy bekezdés.*

A bíráló által felsorolt alfejezetek csak egy-egy rövid ismertetést tartalmaznak bővebb kifejtés helyett, aminek az oka elsősorban a dolgozatra elvárt (javasolt) oldalszám-korlát volt. Ezért úgy véltem, hogy a hivatkozott publikációk talán megfelelő információforrást adhatnak ahhoz, ha az olvasó esetleg további részleteket szeretne megtudni a kísérletekről és azok eredményeiről, ilyen eset az említett 64. sorszámú publikáció is.

6. *A 3.2. fejezet megemlíti, hogy az FPM alkalmazásának tipikus példája a Keleméri Kis-Mohos tóból származó üledék elemösszetételének meghatározása a mélység függvényében. Szerepel még leírás a területről és hogy miért érdekes vizsgálni, majd ezek után a mérések eredményéről semmit nem tudunk meg.*

A különböző kémiai elemek kivonása a mintákból öt szekvenciálisan végzett extrakcióval történt, amelyekből származó minták elemi koncentrációját ICP-OES technikával határoztuk meg a projektben részt vevő vegyész munkatársammal. Az extrakciós műveletek után megmaradt szilárd fázisú anyagot két röntgenforrásra kifejlesztett EDXRF FPM technikával analizáltam, amely módszert standard mintákra végezett elemzéssel teszteltem, és aminek az eredményét bemutattam a dolgozatban. Az ICP-OES és az EDXRF FPM eredmények egyesítésével létrejött adathalmazon főkomponens-analízist végezve 4 klaszterre lehetett a mintavételi mélység függvényében az egyes kémiai elemeknek a mintában lévő előfordulási gyakoriságát meghatározni, amit az alábbi ábra is szemléltet (*X-Ray Spectrom.*, 28, 399 - 405, 1999).



Az így kapott görbékben lehetett következtetéseket levonni a talaj biológiai szempontból lényeges tulajdonságainak időfüggő változására és annak hosszútávú biológiai következményeire.

7. *A 4.1.3 ábrán a részecske átmérője nyilván 815 nm nem 815  $\mu$ m.*

Köszönöm a bíráló észrevételét, természetesen a helyes érték 815 nm, ahogy az a téziszhez tartozó saját publikációban is szerepel (*Spectrochim. Acta B*, 55, 1017-1030, 2000).

8. *4. és 5. fejezet: Kérdésem, hogy az RMC-FPM modell segítségével mennyire pontos a C koncentráció meghatározása? Tapasztalatom szerint mérés közben mindig visz fel szentet a mintára az elektronnyaláb (még elvileg olajmentes rendszerben is). Ez mennyire befolyásolta a részecskék C tartalmát, vagy a mérést? Milyen mintapreparálást alkalmaztak az aeroszol részecskék EPMA analízisének (pl. kellett-e bevinni valamilyen vezető réteggel a mintát?).*

A mérésekhez alkalmazott JEOL-733 típusú elektronmikroszkóp diffúziós vákuum-szivattyúval volt felszerelve (1999), ami időnként okozott kismértékű szénzennyezést a minták felületén. Egy másik lehetséges szénzennyezési forrás a szerves anyagú részecskék besugárzása során felszabaduló szén, amely lerakódhat a mintafelületeken. A jelenség intenzitásának csökkentésére alkalmasnak bizonyult a mintahordozó hűtése cseppfolyós nitrogén gőzével, amely lényegesen redukálta a szén felszabadulását a mintából és lerakódását. Mindezeket megerősíti, hogy a 4.2.1. táblázatban bemutatott, szén is tartalmazó szervesetlen standard részecskéken végzett RMC-FPM módszerrel végzett koncentrációsámítás eredménye szénre is elfogadható egyezést adott a nominális koncentrációkkal.

Az impaktorban a részecskemintákat olyan hordozófelületre gyűjtöttük be, ami az EPMA mérés mintartója is volt, és lehetőség szerint rendelkezett elektromos vezetőképességgel. Mivel a részecskék átmérője többnyire kisebb volt, mint 10  $\mu\text{m}$  így az elektronnalábbal bevitt töltéstöbbletet a mintahordozó elvezette, ami egyben azt is jelentette, hogy nem kellett a mintafelületet vezető réteggel (szén) bevonni. Erre a műveletre csak egyszer volt szükség, amely mérés során olyan tengeri üledékrészecskéket vizsgáltam, amelyek átlagos mérete 30-80  $\mu\text{m}$  körüli értéktartományban volt és a részecskék az elektromos feltöltődés miatt az elektronbesugárzás közben elmozdultak a mintahordozó felületéről.

9. *5.2. fejezet: Az aeroszol mintavétel impaktorral történt Be, Al, Si és Ag hordozókra. Kérdésem, hogy ha a hordozó felülete nem volt kezelve/bevonva, mi garantálta, hogy a mintázott részecskék egy része nem „pergett le” a felületről, és vészelt el az analízis számára? Az 5.2.1. táblázatban megadott adatok, részecskeosztályok az egyes impaktor fokozatokhoz tartoznak, vagy pedig az összes vizsgált részecske lett besorolva? Az 5.2.1. táblázatban nem szerepel Ag hordozó (47. oldal), csak az 5.2.2 táblázatban. Nem egészen egyértelmű számomra, hogy az egyes hordozók esetében megjelenő azonos számmal jelölt részecskeosztályok ugyanazok-e? Ha igen, mi okozta a jelentős méretbeli és gyakoriságbeli eltéréseket?*

A mintahordozók nem voltak előzetesen kezelve, ezért a részecskék egy kis hányada elveszhetett a lepergés miatt. Az 5.2.1. táblázatban szereplő adatok, azaz a részecskeosztályok egy-egy hordozó típusra és impaktorfokozatokra vonatkoznak. Az 5.2.1 táblázat (47. oldal) folytatódik az 5.2.2. táblázatban (48. oldal), az előbbiben Be és Al, az utóbbiban pedig a Si és Ag hordozókra vonatkozó adatok szerepelnek. Mivel az egyes mintahordozók esetében egyedi statisztikai elemzés történt, ezért az egyes részecskeosztályok nem feltétlenül egyeznek a különböző hordozók esetében. A gyakorisági és méretben előforduló eltéréseknek az egyik fő oka, hogy a kis rendszámú kémiai elemek mennyiségét (Al, Si, Mg, Cl, O, C) a hordozó anyagától függően nem, vagy csak nagy bizonytalansággal lehet meghatározni a hordozók intenzív röntgenvonalai miatt (5.1.3. ábra). Ezek átlapolhatnak a részecskékből származó karakterisztikus röntgensúcsokkal egy szűk energiasávban, ami a matematikai módszerrel (AXIL) végzett csúcs-szétválasztás esetén is viszonylag nagy bizonytalanságot eredményezhet. Ennek a problémának a megoldására született egy, a spektrumok kiértékelését matematikai eszközökkel és szimulált spektrumokkal operáló kombinált módszer (J. Osan, J. de Hoog, P. Van Espen, I. Szaloki, C.-U. Ro, R. Van Grieken, Evaluation of energy-dispersive x-ray spectra of low-Z elements from electron-probe microanalysis of individual particles, *X-Ray Spectrom.*, 30, 419-426, 2001).

10. *7.1.1 ábrán nem látszik, hogy a Pt-K $\alpha$  jelölés mire vonatkozik. A szövegben hibásan szerepel a Pt Ka vonalának értéke.*

Az ábrán a Pt-K $\beta$  vonalak láthatók, ezért a Pt-K $\alpha$  jelölés valóban megtévesztő. A Pt-K $\alpha$  energiája hibás gépelés eredménye ( $E_{\text{Pt-K}\alpha} = 56,241 \text{ keV}$ ), a helyes energia  $66,833 \text{ keV}$ .

11. 7.2. fejezet: mind a 7.2.1 és a 7.2.2 ábrán szerepel a 9-es számú edény 0.01 mol citromsav oldatban, azonban az azonos időpontokhoz tartozó koncentráció értékek különböznek. Ugyanarról az edényről van-e szó? Készült-e arra vizsgálat, hogy mennyire volt homogén az ólom és a többi elem eloszlása a cserépedények mázában?

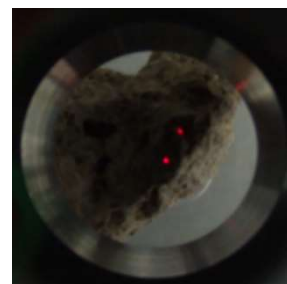
Ugyanarról a 9. sz. edényről van szó, csak különböző kísérletekből származó eredmények láthatók a két ábrán: 1. citromsav 0,01 mol/l,  $\Delta t = 0 - 400$  perc, 2. borkósav 0,01 mol/l,  $\Delta t = 0 - 400$  perc, 3. citromsav 0,01 mol/l,  $\Delta t = 0 - 10^4$  perc, ebben a sorrendben elvégezve. A mázból véges mennyiségű Pb oldódhat ki (7.2.4.a. ábra), amely folyamatnak az időbeni lefolyása állandó feltételek mellett nem lineáris. Ennek következménye, hogy egy kerámiaedényen egymás után ugyanazon kémiai feltételek mellett elvégzett oldási kísérletek nem adnak egymással egyező eredményt a kezdeti időtartamokra. Homogenitásvizsgálatot nem végeztünk a cserépedények mázában lévő kémiai elemek mennyiségére. Figyelembe véve az általános mázkészítési technológiát inhomogenitás a máz vastagságában alakulhatott ki. Az oldási kísérletek során az egyik legfontosabb szempont az volt, hogy a 78 db. különböző alakú és méretekkel rendelkező edény esetén a folyadék-máz érintkezési felület és a hőmérséklet közelítőleg állandó értékű legyen.

12. 8.4. fejezet. Nagyon érdekesnek találtam az uborka hipokotilján és gyökerén végzett  $\mu\text{XRF-CT}$  vizsgálatok leírását, és az ahhoz tartozó mérés technikai valamint számítási fejlesztéseket. Ugyanakkor a fejezet olvasása közben óhatatlanul felmerült bennem, hogy nem lett volna-e sokkal egyszerűbb megfelelő mintaelőkészítési módszerrel keresztmetszet sorozatokat készíteni a mintákból és azokon végezni az SR-XRF analízist?

Keresztmetszetek készítése felmerült a kísérletek tervezése során, de a jól definiált sík minták készítéséhez szükséges precíziós eszközök hiánya miatt ezt a lehetőséget elvetettük. Másrészt a hipokotil minták rendkívül sérülékeny, lágy szerkezetű és nagy mennyiségű folyadékot tartalmazó szerves anyag, aminek a vágása során és az utána bekövetkező gyors kiszáradása miatt bekövetkező szerkezeti torzulás valószínűleg alkalmatlanná tette volna egy  $\mu\text{XRF}$  méréshez. A  $\mu\text{XRF-CT}$  és CI eljárások kifejlesztése az ilyen drasztikus mintapreparációs műveletek roncsoló hatásának enyhítése, illetve kikerülése érdekében történt, amely módszerek kvázi-in-situ méréseket tettek lehetővé.

13. A 9.2.2.b ábrán a fotó a jobb alsó sarokban van (nem a bal alsó sarokban), azonban sajnos nem lehet látni rajta semmit.

Téves gépelés volt részemről a fotó helyének megjelölése és valóban elég kicsi mérettel sikerült beilleszteni a nagyobb ábra sarkába. Itt látható ennek a nagyított, sajnos nem túl világos és éles megjelenésű változata. A fotó a berendezésbe épített kamerával készült, amelyhez a megvilágítás nem volt optimális. A két pozicionáló lézervolt nem fedti egymást, ami annak a jele, hogy az előzetesen beállított konfokális foltokhoz tartozó lézernyalábok metszési foltja nem a minta felületi darabján helyezkedik el.



14. A 9.3 fejezetben többször szerepel hivatkozás a 3.2.5. ábrára. Ilyen ábra nincs, gondolom, itt a 3.1.1. ábráról van szó. Az ábrán viszont nincs jelölve az abszorpciós szűrő - a  $dx1$  vastagságú elem lesz. A 9.3.1. ábrán jó lett volna látni egy abszorpciós szűrő nélküli gerjesztő spektrumot is, hogy egyértelmű legyen a szűrők hatása.

Sajnos ez a hiba egy elírás, amiért köszönet a bírálónak, hogy észrevette. A 3.2.5. ábra valóban nem létezik a dolgozatban, és a szándékom szerint a 3.4.2. ábrára történt volna az

utalás, ahol a röntgenső emissziós spektrumának méréséhez tartozó elrendezés látható. A hibás ábrahivatkozás a dolgozat fejezeteinek egy drasztikus átrendezése után maradt a szövegben annak előző verziójából. Az abszorpciós szűrő nélküli spektrumok, különböző anód-katód feszültségre a 3.4.1. ábrán láthatók, de érdemes lett volna a 9.3.1. ábrához is betenni erről egy részabrárt a közvetlen összehasonlíthatóság érdekében. Az abszorpciós szűrőlemezeket a röntgenső Be-ablaka elé lehet behelyezni és rögzíteni, amely mechanikai lehetőséget a röntgenső gyártása során alakították ki.

15. *A 9.3.1. táblázatban néhány elem esetében az FPM modellel számolt koncentráció jelentősen eltér a referencia értéktől. Kérdésem, hogy mi okozhatja az eltérést?*

A referenciaminták kvantitatív összetétele az ötvözet etalonok gyártójától származik, amely értékeket egy Szikra Optikai Emissziós Spektrométerrel határoztak meg. Sajnos ehhez az etalonsorozathoz rendelt koncentrációkat megadó listákhoz nem állt rendelkezésre olyan további kiegészítő írásos információ (műbizonylat), amely egyértelműen megbízhatónak minősített volna minden abban közölt adatot és hibabecslést. Az eltérések többsége kis koncentrációértékek esetén következett be, de ebben sem látható egyértelmű szisztematikus viselkedés. A koncentrációk meghatározásához érdemes lett volna hibaszámítást is végezni, de ennek numerikus módszere jelenleg még nincs teljesen kidolgozva az FPM modellszámításhoz.

Budapest, 2023.03.23



Dr. Szalóki Imre