

## Válaszok Dr. Kiss Ádám

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

Megköszönöm Dr. Kiss Ádámnak 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. *Megítélésem szerint a disszertáció színvonalát emelte volna, ha a szerző rövid bevezető után külön fejezetben áttekintette volna kutatásai eredményeit hasznosítani tudó gyakorlati módszerek fő vonásait, ezek egymáshoz való kapcsolatait, az eredmények bemutatási és rendszerezési szempontjait. — Ez a megjegyzés érinti a dolgozat szerkezetét is, hiszen egy ilyen összefoglaló fejezet hiányában az egymástól távoli, szakmailag laza kapcsolatban lévő eredmény bemutatására csak a több fejezetet alkalmazó szerkesztési megoldás maradt. Ez a szerkesztés pedig nem segítette a kutatómunka egységes szellemiségének bemutatását, amely ilyen szerteágazó elméleti és kísérleti elemek ismertetésénél segíthette volna a dolgozat értékelését.*

Egyetértek a bíráló megjegyzésével, hogy célszerűbb lett volna részletesebben feltárni az egyes fejezetek közötti tartalmi kapcsolatot. Szándékom szerint a disszertáció fő rendezési elve a különböző FPM modellek létrehozása az XRF vizsgálatok különböző típusaira és azok analitikai alkalmazhatóságának rövid bemutatása volt.

2. *Kérem a jelöltet, hogy a dolgozat nyilvános vitáján foglalja össze az eredmények bizonytalansága meghatározásánál alkalmazott elveit és ténylegesen alkalmazott módszereit! — Helyesnek tartanám, ha a dolgozat védésén a dolgozatban szereplő – mondjuk általa kiválasztott – két kísérleti munkájánál a jelölt végig menne a legfontosabb paramétereket terhelő bizonytalanságokon és így mutatná be módszerei alkalmazásának megbízhatóságát.*

Az XRF analitika alkalmazása különböző típusú empirikus és matematikai módszerekkel, illetve sokféle anyagfajta vizsgálati lehetőségeivel számos bizonytalansági forrással rendelkezik, amit több fő csoportba lehet (érdemes) sorolni az alábbiak szerint:

1. **Méréstechnika:** Az XRF mérések technikai-műszaki körülményeit létre lehet hozni olyan stabil mechanikai szerkezetként, aminek a geometriai bizonytalansága a teljes analízis végeredményére, azaz a számított koncentrációkra gyakorolt hatása nem jelentős, így a hibajáruléka a legtöbb esetben az egyéb bizonytalansági forráshoz képest elhanyagolható nagyságú. Mikroanalitikai vizsgálatok esetén az ilyen jellegű hiba lehetőségét és nagyságát érdemes megvizsgálni. Egy ilyen hibaelemzés leírása található a 7. tézishez tartozó 3D XRF spektrométer pozícionálási bizonytalanságának meghatározására, amely a megvilágított (elemzett) mintafelület területére volt hatással.
2. **Minta:** Hibaforrás lehet a minta geometriai, fizikai-kémiai tulajdonságainak bizonytalansága: mintaanyag inhomogenitása a kémiai összetételben, a sűrűségben, a porozitásban, a szemcseméretben, illetve szilárd minták esetén azok geometriai alakja, analizált felülete. Ilyen eredetű bizonytalanságok szisztematikus csökkentésére az XRF elemzésekhez kifejlesztett mintapreparációs módszereket lehet alkalmazni, amire néhány példa: tabletták préselése pormintákból (1. tézis, talajminták elemzése), vékony minták a mátrix- és belső gerjesztési jelenségek hatásának csökkentésére (7. tézis, polikapilláris transzmissziós függvényének meghatározása polimer rétegre felvitt vékony minta elemzésével), borátos ömlesztés, addíciós és hígítási módszer stb.. A minta és a hordozó felület érdesége (TXRF elemzés az 1. tézisben). Mikro, vagy makro

XRF elemzésnél jelentősen befolyásolhatja a gerjesztő hatás nagyságát, ha a megvilágított mintafelület nem sík.

3. Röntgenspektrum kiértékelése: A tapasztalatok szerint a detektált röntgenspektrumok energiafüggő profiljából és annak matematikai kiértékeléséből eredő bizonytalanságok adják a legnagyobb hibajárulékot az XRF elemzésekben, amelyeket jelentősen befolyásolhatnak az alábbi tényezők:
  - a minta rendszámfüggő összetételétele,
  - a minta gerjesztésének típusa (radioizotóp, röntgenső, szinkrotronsugárzás),
  - a mintában és annak környezetében lejátszódó szórási folyamatok, valamint a fékezési sugárzás spektrumjáruléka,
  - a spektrális háttér intenzitása a kis területű karakterisztikus csúcsok környezetében,
  - a detektált röntgenspektrumok numerikus kiértékelése, ami legtöbbször analitikus függvények illesztésével: Gauss- és esetlegesen lépcsős függvények, spektrális háttér illesztése polinomokkal (lineáris, exponenciális, ortogonális), valamint a kiszökési- és az összegescsúcsok (1. tézis, 3.4.1.b. ábra) figyelembe vétele.
4. Koncentrációsámítás: Az FPM számítások szintén eredményezhetnek hibaforrást a mintában lévő atomok gerjesztése és relaxációja energiafüggő paramétereinek bizonytalanságából eredően: röntgenvonalak intenzitásarányai, abszorpciós ugrásviszony, energia- és rendszámfüggő abszorpció, a fluoreszcenciahozam és a sugárzásmentes átmenetek hatáskeresztmetszete (ez utóbbi különösen L vonalak esetén bonyolítja el a számításokat, *Spectrochim. Acta B*, 66, 776, 2011). A gerjesztő és a másodlagos röntgennyalábok energiafüggő intenzitáseloszlását befolyásolják a kollimátorok, az abszorpciós szűrők, vákuum, He vagy levegő atmoszféra az energiadiszipatív detektor típusa és annak elektronikus beállításai (7. tézis, 9.4.1.1 ábra, *X-Ray Spectrom.*, 46, 6, 497, 2017).
5. Kimutatási határ: Egy adott mérési összeállításhoz és mintatípushoz tartozó egyik fontos analitikai jellemző a kimutatási határ (5. tézis, *Phys. Med. Biol.*, 44, 1245, 1999, 8. tézis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 1652, 2019), aminek rendszámfüggő értékét a spektrális háttérhez rendelhető  $2\sigma$  megbízhatósági sáv energiafüggő szélességéből és az adott kémiai elemhez tartozó elemi érzékenységből lehet meghatározni. Mindkét paramétert az XRF spektrométertől, a vizsgált minta összetételétől és anyagi tulajdonságaitól, az egyes kémiai elemek rendszámától függő gerjeszthetősége értékei és a detektálás fizikai feltételei határozzák meg.
6. Monte-Carlo alapú számítások során a forrásból indított fotonokkal/elektronokkal létrehozott atomfizikai események sorozatának egy része a detektorban fejeződik be. A detektált röntgenspektrum csatornatartalmainak bizonytalanságát a beütésszám Poisson-eloszlása alapján lehetett számítani, amit az FPM számításokban is alkalmazott módszerhez hasonlóan fel lehet használni a számított koncentrációk hibájának becsléséhez (7. tézis, *X-Ray Spectrom.*, 49, 587, 2020).

A bíráló által kért két kísérleti munkára vonatkozó hibabecslés.

1. Elektrokémiai számításokban viszonylag egyszerűbb matematikai összefüggések alapján lehetett az elektródafelületen adszorbeálódott röntgensugárzó radioizotópok aktivitását, azaz az elektródán létrejövő felületi többletkoncentrációt számítani. A felületi koncentráció hibájának értékét Gauss-féle hibaterjedéssel (4. tézis, 6.2.2 egyenlet) lehetett meghatározni, amelyhez felhasznált összefüggés több, véletlen eredetű hibával rendelkező, méréssel meghatározott paramétert tartalmazott.
2. Az általam bemutatott FPM modellek nagy többségében a gerjesztő röntgensugárzás intenzitáseloszlásának energiafüggése, az FPM egyenletrendszer egyenletei nem-

lineáris, csatolt, implicit és integrálegyenleti tulajdonsága miatt meglehetősen bonyolult és hosszadalmas számításokat eredményező művelet lett volna a minden változóhoz és paraméterhez rendelhető összes hibaforrásra kiterjedő, energiafüggő bizonytalansági vizsgálat. Tovább bonyolítja ezt a hibaszámítást a csatolt FPM egyenletekben leírt mátrixhatás és a belső gerjesztési jelenségek, különösen abban az esetben, ha a mintában lévő kémiai elemekhez tartozó több röntgenvonalra kell a belső gerjesztési járulékokat számítani. Tekintve, hogy a végeredmény, azaz a kémiai elemek koncentrációja, bizonytalanságának döntő részét a detektált spektrumokban lévő csúcsokhoz rendelhető véletlen hiba jelenti, így a koncentrációk hibájának becslésénél az esetek többségében csak a mért karakterisztikus csúcsokhoz kiszámított hibákat vettem figyelembe.

3. *A bíráló nagy érdeklődéssel olvasta a 7. fejezetben ismertetett, az „Ólom kioldódása kerámiák mázából” című fejezetet és több kérdése is van ehhez. – Milyen elvek alapján válogatták össze a megvizsgált 78 mintát? Szerepet játszott-e itt már az, hogy csak ólom típusú kerámiát szándékoztak vizsgálni?*

A kerámiavizsgálathoz szükséges mintákat a Déri Múzeum néprajzi gyűjteményéből választottuk ki a múzeum szakértő kollégái segítségével. Az alapvető válogatási szempont az volt, hogy a kiválasztandó kollekciónak lehetőleg reprezentálja a Kárpát-medencében, az elmúlt 100-150 évben működött fazekasiskolákat, amelyek többnyire egy-egy szűkebb tájörzethez kötődtek. Az egyik cél az volt, hogy következtetéseket vonhassunk le arra vonatkozóan, hogy az ólomot tartalmazó mázzal borított cserépedények napi rendszerességgel használatával felmerülhet-e egészségügyi kockázat. A kiválasztott időszakban a cserépedények nagy része ólommal kivitelű volt, és múzeumi gyűjteményben csak elvétve lehetett találni ólomot nem tartalmazó mázzal rendelkező edényt.

4. *Azt írja, hogy a minták 8 egyedi jellegű fazekastechnológiával készültek. Miben tértek el ezek a módszerek egymástól?*

A különbségek a cserépedények mázában az edények előállításának és égetési technológiájában, illetve a cserépedények gyártásához a különböző földrajzi helyeken hozzáférhető ásványi anyagok egyedi összetételében voltak. Az ólomkioldódás mértékére, sebességére nagy hatással van a szakaszos égetési eljárás egyes fázisainak időtartama és hőmérséklete. Az egyes fazekastechnológiák részleteit nem vizsgáltuk, csak a teljes kollekciónak meghatározott koncentrációkból létrehozott adathalmazon végzett többváltozós statisztikai elemzés eredményéből levonható általános következtetéseket és a lehetséges biológiai veszély mértékét vizsgáltuk.

5. *Egy-egy minta esetén volt-e különbség az ólomtartalomban attól függően, hogy milyen színű volt a máz? Milyen pontossággal lehetett megbecsülni az ólom koncentrációját az egyes mintákban?*

A máz színét elsősorban nem az ólomtartalom nagysága, hanem a mázanyaghoz adagolt különböző fém oxidok határozzák meg. A nagy ólomtartalom a máz felületi simaságát és fényes megjelenését biztosítja.

A mázban lévő ólom koncentrációjának meghatározási pontosságát több tényező is befolyásolja, így a 7.2.3 és a 7.2.4 egyenletekben előforduló változókhoz, paraméterekhez és függvényekhez rendelhető bizonytalanság. Ennek a kérdésnek a részletesebb elemzése a 2. kérdésre adott válaszban írtam le. A hibaszámítás az olyan energiafüggő változók és függvények, mint az ólom röntgenvonalainak gerjesztési paraméterei, vagy az abszorpciós függvények miatt meglehetősen bonyolult művelet lett volna, ezért a koncentrációk bizonytalanságának becslésénél csak a mért karakterisztikus röntgensúcsok integráljához rendelhető bizonytalanságot vettem figyelembe. Másrészt, az alapvető kutatási cél nem a teljes ólomkioldódás minél pontosabb, egyedi meghatározása volt egy-egy

kerámiaedényre, hanem nagyszámú mintán végezhető statisztikai elemzés a cserépedények használatának biológiai veszélyességének becslése. A különféle edények mázának ólomtartalma a 4 - 50 m/m% koncentrációtartományban, az ezekhez tartozó hiba nagysága pedig 0,1 – 2 m/m% értékek között volt.

6. *A disszertáció említi, hogy a máz vastagságát is megbecsülték. Mekkora vastagságértékek között változott a 78 kiválasztott mintára vonatkozólag a máz vastagságának értéke? A röntgenspektrumokból számított mázvastagság 10 - 200 µm tartományban változott.*

7. *A 7.2.3. ábra a) részében ön típusú máz röntgenspektruma látható. Ezeket is vizsgálták-e esetleg az ön kioldódására? Ha igen, milyen eredményeket kaptak összehasonlítva az ólomhoz képest? Ugyanolyan volt-e a minták kioldódásának időbeli függése? Milyen fő alkotóelemek látszanak még ebben a típusú mázban?*

Az ön-típusú mázban Ca, Ti, Fe, Zn, Sr, Sn és Pb elemek fordultak elő, amint azt a 7.2.3.a ábrán szereplő spektrum is bemutatja. Önt tartalmazó mázas cserépedény mindösszesen 2 darab volt, amely típust a múzeumi kollégák szerint lényegesen ritkábban gyártottak az ólom mázas típusokhoz képest a Kárpát-medence fazekasműhelyeiben. Mivel a fő kutatási cél az ólomkioldódás vizsgálata volt, így ezt a máztípust kihagytuk az oldódási vizsgálatok statisztikai elemzéséből. Az ön-típusú mázból az ön kioldódási jellegének időfüggése nem különbözött lényegesen az ólom-típusú mázakra tapasztaltaktól.

8. *A disszertáció 8. fejezetének első része ismerteti a szinkrotronsugárzással a *dafnia magna* (DM – nagy vízibolha) szervezetében lévő  $Z > 19$  kémiai elemek eloszlásának megállapítása céljából végzett 2D/3D mikroanalitikai vizsgálatok látványos eredményeit. Maga a vizsgált szervezet a 8.1.1. ábra szerint 2-3 mm-es lineáris méretű és ez a kép egy egyeden végrehajtott vizsgálatok eredményeit mutatja. Volt-e utalás arra, hogy víztartalom eltávolítására végrehajtott a preparációs eljárás alatt a kémiai elemek szervezetben való eloszlása változatlan maradt-e? Hiszen később említi, hogy bizonyos egyedeken a mérésekre való preparáció során zsugorodás történt?*

A 8.2.1. ábra mutat be kriogén hűtéssel és HMDS technikával preparált mintákon szinkrotronnyalábbal végzett  $\mu$ XRF vizsgálatok eredményét, amely elemtérképekből kitűnik, hogy a HMDS módszerrel kezelt minta belső szerkezete eldúsodottabb, kicsit torzult és kevésbé kontrasztos, mint a kriogén módszerrel hűtött DM esetén. Korábbi tapasztalatok szerint a DM mintákon végzett HMDS mintapreparációs technika eredményesen használható SEM képek készítéséhez (*Arch. Hydro. Biol.* 149, 587, 2000). Arra nem volt utalás, hogy a HMDS mintapreparáció megváltoztatta volna a belső elemeloszlást a mintában. A további kísérletekben a kriogén hűtéssel végzett 2D vizsgálataink alapján viszont nem látszott észrevehető torzulás a szervezetben így feltételezhető, hogy az eredeti elemeloszlás sem változott meg.

9. *A 8.1.1. ábra aláírásából nem világos, hogy az ábra bal oldala nem-szennyezett, vagy Zn-et tartalmazó tápanyaggal előkészített egyedre vonatkozó eredményeket mutat-e be? A 69. oldalon azt írja, hogy „az egyes mérési pontokhoz a Ca, Fe és Zn elemekre kiszámítottuk a koncentráció félempirikus kalibrációját az elemi érzékenység (3.1.13) egyenlet szerinti közelítő meghatározásával”. Mekkora értékeket kaptak a koncentrációkra?*

A 8.1.1. ábra bal oldalán nem szennyezett DM mintáról készült elemi térképek láthatók, amelyek közül a (b) részára egy abszorpciós CT felvétel, a (d) pedig a Ca, Fe és Zn elemek egyesített eloszlási térképe egyesítve a (b) részábrával. A bal oldali (e) ábrán az (1.) jelölésű, egymás alatti részábrák nem szennyezett DM egyedek, míg a (2.) jelölésű 120 µg/dm<sup>3</sup> koncentrációval Ca és Zn elemekkel szennyezett vízben tartott DM egyedekre vonatkoznak. A bal oldalon látható színskála jelzi az egyes elemek felület szerinti koncentrációját (Zn 0-30 µg/cm<sup>2</sup>, Ca 0-7 mg/cm<sup>2</sup>).

10. A 8.2.1. ábra ismét egy DM egyedre vonatkozó mérésből származó eredményeket mutat. Az ábra (a) részén Cu-ra vonatkozó eredmények láthatók. Miért nem láthatók a Cu-ra vonatkozó eredmények a 8.1.1. ábrán? Vagy esetleg téves a Cu jelölés ez utóbbi ábrán? – Kérem a jelöltet, hogy a védegen röviden mutassa be a DM szervezetre vonatkozó, szinkrotron sugarakkal végrehajtott méréseit a lényeges eredmények hangsúlyozásával!

A 8.2.1. ábra a kriogén hűtéssel mért és a HMDS technikával preparált minták eredményeit hasonlítja össze, illetve mutatja be az LN2 gőzzel történő hűtés és a két SD detektorral végzett mérések (Zn, Cu és Br) megvalósítását (*Powder Diffraction*, 25, (2), 169, 2010), amelyekből a rézre vonatkozó részeredményt mutattam be. A 8.1.1. ábra egy másik nyálábidő során, egy másik részprojekt keretében végzett mérések eredményeit tartalmazza, ahol a különböző  $\mu$ XRF módszerek és az abszorpciós XRF-CT adatok egyesítésével előállítható 3D koncentrációeloszlások együttes ábrázolásának előnyeit mutatja be. Ez utóbbi vizsgálatsorozat elsődleges célja a két-detektoros technika alkalmazhatóságának vizsgálata volt, ami lényegesen (felére) csökkentette az XRF-CT vizsgálatok mérési idejét.

11. A jelölt a 18. oldalon írja, hogy a röntgenemissziós elemzés több típusára létrehozott egy-egy megoldó algoritmust és szoftvert PASCAL programozási környezetben. Kérem, sorolja fel, hogy ténylegesen mely típusokra hozott létre megoldó algoritmust és szoftvert!

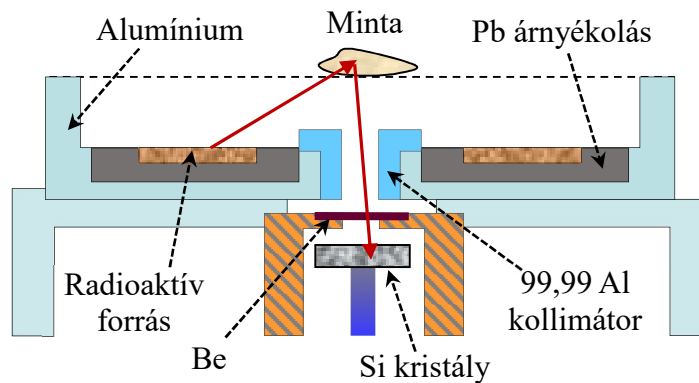
1. Diszkrét energiával rendelkező röntgenforrásokra (radioaktív források, szinkrotronsugárzás) vonatkozó EDXRF típusú FPM elemzés,
2. EDXRF típusú FPM elemzés folytonos energiaeloszlással ( $E < 50$  keV) rendelkező röntgenforrásokkal (röntgencsővek),
3. FPM modell hullámhossz-diszperzív (WXRF) kvantitatív elemzéshez,
3. TXRF elemzés FPM modellje,
4. Elektrokémiai FPM modell az adszorpciós folyamatok kvantitatív elemzésére,
5. Pt tartalom kvantitatív meghatározása fantom mintákban XRF FPM eljárással, nagyenergiájú folytonos röntgenforrással (100-300 kV) végzett gerjesztéssel,
6. FPM modellszámítással kiegészített vezérlő keretszoftver részecskék EPMA elemzésére RMC technikával,
7. Pb tartalom XRF FPM meghatározása  $^{125}\text{I}$  radioaktív forrással besugárzott cserépedény mázakban a Pb L-sorozatú röntgenvonalai intenzitása felhasználásával.

A további 8. és 9. esetekben is én hoztam létre az elméleti modelleket és azt numerikusan megoldó algoritmusokat. Az ezekhez tartozó kódok MATLAB programozási környezetben készültek Dr. Gerényi Anita és Dr. Radócz Gábor munkatársaim közreműködésével, akiknek témavezetője voltam a PhD kutatásaikban.

8. FPM modell a szinkrotronsugárzással létrehozott  $\mu$ XRF-CI röntgenemissziós konfokális leképezés rekonstrukciójára,
9. MAXRF spektrométerekhez kifejlesztett polikromatikus röntgensugárzással végzett analízis FPM modellje és megoldó algoritmus.
10. RMC-XRF modell megoldási algoritmus Monte-Carlo kód felhasználásával.

12. A 3.1.1. ábráról azt írja, hogy a detektor és a szilícium kristály között 5 mm ólom és 3 mm alumínium árnyékolás helyezkedik el. Kérem, hogy egészítse ki az ábrát úgy, hogy az árnyékolás elhelyezését is lehessen látni!

A 3.1.1. ábra az általános elrendezést mutatja be és nem jelzi az egyes árnyékoló rétegek elhelyezkedését. Egy részletesebb metszeti képet mutat be a mérési elrendezésről az alábbi ábra, ahol feltüntettem azt a Pb árnyékoló réteget is, amely elválasztja a gyűrűalakú forrást a detektortól.



13. Miért nem jelenik meg a 3.4.1. ábra (a) részében az Ag-K $\alpha$  vonal a 25 kV-os anódfeszültséghez tartozó görbén?

Az ezüst K elektronhéjának kötési energiája 25,516 keV, ezért nem jelennek meg a 25 kV-os anódfeszültség esetén detektált spektrumban a K $\alpha$  és a K $\beta$  karakterisztikus csúcsok.

14. Ismertesse egy példát is bemutatva, hogy mit jelent a 25 oldalon a TXRF eljárásnál említett belső standard módszer!

Tételezzük fel, hogy TXRF technikával vizsgálandó folyékony minta tartalmaz olyan kémiai elemet, amelynek az oldatban lévő koncentrációja ( $C_b$ ) ismert. Ilyen eset lehet, ha egy kémiai elem ismert mennyiségét hozzáadnak a minta oldatához. Ha a TXRF mintát extrém vékonyra készítik, akkor a minta abszorpciója általában kis értékű, ezért el lehet hanyagolni a mátrixhatást és a belső gerjesztési jelenséget, aminek következtében a koncentráció és a karakterisztikus intenzitás ( $I_x$ ,  $I_b$ ) összefüggése lineáris kifejezéssel közelíthető. Ekkor a hozzáadott kémiai elem ismert koncentrációja és annak karakterisztikus csúcsának integráljából a többi kémiai elem koncentrációja ( $C_x$ ) jó közelítéssel kiszámítható az alábbi összefüggések szerint. Az alábbiakban definiált  $g_x$  gerjesztési függvény tartalmazza az adott kémiai elemhez tartozó alapvető paramétereket: fluoreszcenciahozam ( $\omega$ ), legerjesztődési valószínűség ( $R$ ), ugrásviszony ( $J$ ), ionizációs valószínűség ( $\tau$ ), amelyek ismeretében számítható a referenciaelem és az ismeretlen kémiai elemek gerjesztési függvényei. Az  $\varepsilon_x$  és  $\varepsilon_b$  a detektálási hatásfok értéke az adott elem karakterisztikus csúcsának energiájánál.

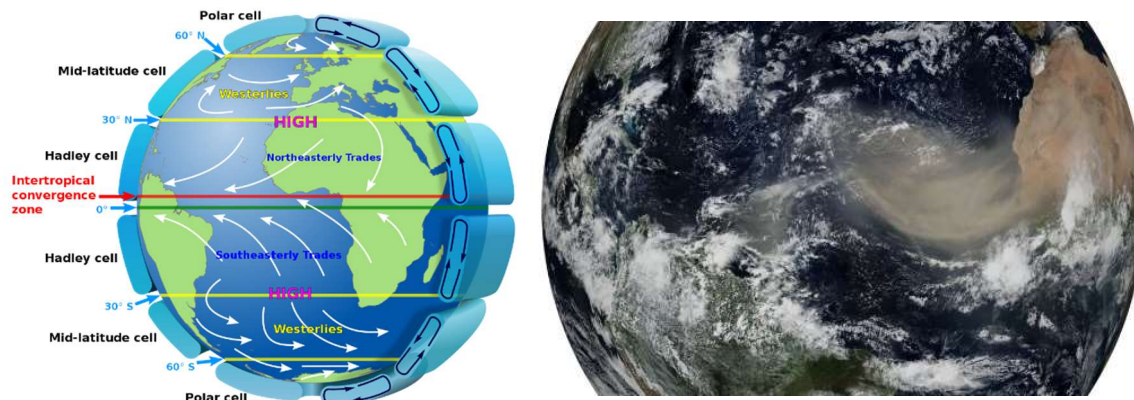
$$g_x \doteq \omega_x R_x J_x \tau_{xE} \quad I_x \approx a \varepsilon_x C_x g_x \quad C_x \approx C_b \frac{I_x \varepsilon_b g_b}{I_b \varepsilon_x g_x}$$

15. A 3.5.3. ábrán a bemutatott mért és számított Si-K $\alpha\beta$  görbék a szög függvényében szépen egyeznek  $\sim 0,2$  fokig. A nagyobb szögekhez tartozó utolsó két pontban eltérés látható. Érdekelne, hogy hogyan néz ki az egyezés még egy kicsit nagyobb, pl. 0,3 fok körül.

A szilícium kritikus szöge  $E = 9,672$  keV energiájú röntgensugárzásra (WL $\beta$ 1)  $\varphi_{krit} \approx 0,190^\circ$ . A kísérletekhez egy tesztelési célokra használt RIGAKU-3750 TXRF berendezés állt rendelkezésre, amelynek a szög szerinti mérés határa kb.  $0,25 - 0,26^\circ$  tartományban volt.

16. Az amazóniai aeroszol részecskék részecskeosztályi gyakorisága jelentősen változott a mintavétel mintegy három hetes, a dolgozatban a 4.3.1. ábrán megjelölt időszakában. A részecskék feltehetően az időjárási viszonyoknak megfelelően Afrikából kerültek a brazil megfigyelési helyre. A 4.3.2. (a) ábra bemutat egy feltételezhető részecskesodródási trajektóriát is. Nehéz elképzelni, hogy az aeroszolok többsége ilyen szorosan vett utat követett. Honnan vette ezeket a számításokat és mennyire tartja ezeket megbízhatónak?" A trópusi összeáramlási zónában (ITCZ= InterTropical Convergence Zone) felemelkedő levegő a Szahara felett lesüllyed, és délnyugati irányban (passzátszél) áramlik tovább

miközben nagy mennyiségű porrészecske jut a légkörbe. Így az Atlanti-óceán felett áramló levegő a Szahara térségéből aeroszol részecskéket szállít, nyugati irányba, így Brazília légterébe is. Az óceán feletti légáramlás során a légkörbe jutott sós vízcseppek kicsapódhatnak az aeroszol részecskék felületére, ami NaCl feldúsulását eredményezi a részecskékben (*Atmos. Environ.* 41, 9217, 2 007).



Ezt a légköri folyamatot szemlélteti a 4.3.2.b. ábrán látható műholdról készített NASA felvétel. Természetesen az aeroszolok csak egy kisebb hányada jut el az Amazonas-folyó vízgyűjtő területére, amely légköri folyamat erősen függ az éppen aktuális légköri eseményektől, pl. egy-egy nagyobb déli irányba haladó anticiklon felerősítheti ezt a jelenséget. A részecsketranszportot több nemzetközileg elismert, hitelesített terjedési kód is leírja, amelyekhez felhasználják az időjárási légáramlási modellekkel végzett számítások eredményeit. Ilyen például a HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) trajektória modell, <https://www.arl.noaa.gov/hysplit/>.

17. Nem értem, hogy az 5.1.5. ábra (b) részére tekintettel miért mondja, hogy a besugárzott mintadarab teljes egészében elbomlott. Az ábra szerint a minta változott ugyan, azonban teljesen nem bomlott el.

Az idézett mondatban azt szerettem volna kifejezni, hogy a gerjesztő elektronnyaláb által besugárzott mintarész, azaz a vizsgált részecske egy részterülete bomlott el, amely mintadarab a besugárzás végére hiányzott a mintából és ezen a helyen „láthatóvá” vált a mintahordozó szabad felülete.

18. Az 5.2.1. és az 5.2.2. táblázatok azt mutatják, hogy a Be, Al, Si és Ag mintahordozók esetén külön-külön meghatározott részecskeosztályba eső aeroszoloknál az elemek koncentrációi jelentős szórást mutatnak. Milyen következtetést lehet levonni ezekből az eredményekből?

Az 5.2.1. táblázatban szereplő adatok, azaz a részecskeosztályok egy-egy hordozó típusra vonatkoznak. Mivel az egyes mintahordozókra 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 lehetett meghatározni a hordozók intenzív röntgenvonala miatt (5.1.3. ábra), amelyek átlapolják egymást egy meglehetősen szűk energiasávban. A spektrum-kiértékelést 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, 2001) bizonyult részleges megoldásnak a kis rendszámú elemek EPMA analizisében. A kísérletekből és a számításokból levont következtetés elsősorban a hordozóra vonatkozott, azaz melyik



hordozó-anyag alkalmazható a leghatékonyabban az impaktorról begyűjtött részecskék mikroelemzési eredményeire kifejtett minél kisebb mértékű torzító hatással.

19. Mekkora a 6.1.1. ábrán látható berendezés tényleges mérete?

Az ú.n. főliamódszerrel működő elektrokémiai mérési összeállítás egy kb. 60 mm átmérőjű üveghenger volt, amelyhez csiszolt csatlakozással illeszkedtek további kiegészítő üvegből készült elemek az elektródák ohmikus csatlakoztatására.

20. Az 51. oldal tetején írja, hogy a Cu-K $\alpha$  fotonok intenzitását a 6.4.1. függvényekkel lehet megadni. Ilyen számú függvényt nem találtam a dolgozatban.

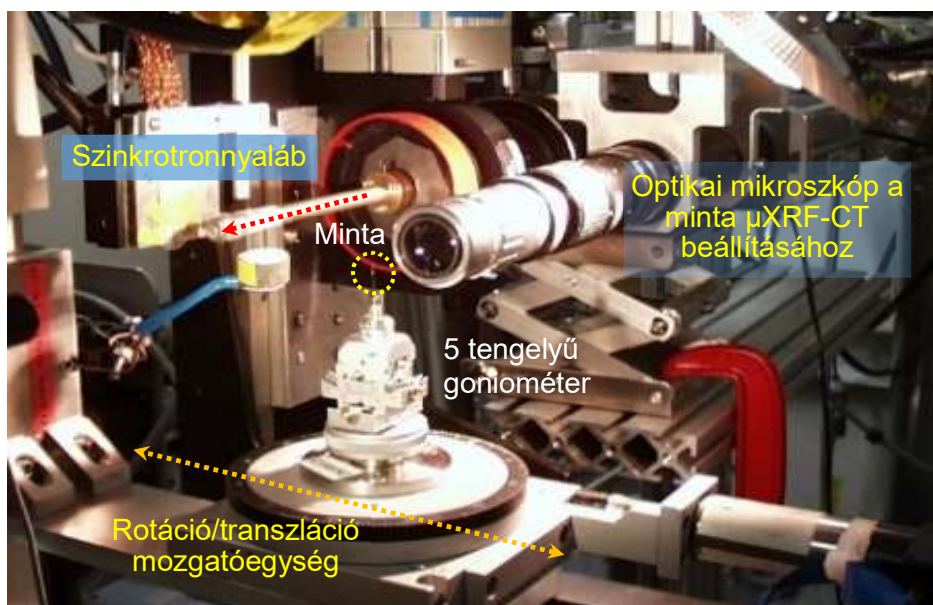
Ez egy gépelési hiba, a helyes mondat: „Ennek megfelelően, a folyadékban végbemenő bomlásokból származó (IL), valamint az arany elektróda felületéről emittált Cu-K $\alpha$  fotonok intenzitását (IS) a (6.1.1) függvényekkel lehet megadni, amelyekben előforduló változók jelentését a 6.1.1. ábra mutatja be.”

21. Milyen a platina-fantom mérési összeállítás tényleges mérete? A vízben és a levegőben mért fehér spektrumok tényleges arányát mutatja a 7.1.1. belső ábrája?

A fantom mintával végzett mérési összeállításban a víztartály mérete 80x80 mm, a hengersizmetrikus Pt tartály átmérője 30 mm volt. A 7.1.1. ábra belső ábrája a fehérspektrumok tényleges arányát mutatja.

22. A  $\mu$ XRF-CT vizsgálatok kísérleti összeállításáról az ID13 nyalábcatornánál készült és a disszertációban bemutatott 7.3.1.1. fénykép meglehetősen zsúfolt, további magyarázat nélkül nem érthető. Mit látunk az ábrán?

Az alábbi ábrán feltüntettem a vizsgálatok szempontjából lényeges szerkezeti elemeket. A  $\mu$ XRF-CT vizsgálatokhoz a minta térbeli pozícióját előzetesen be kellett állítani, hogy a forgatás során érintett tértartomány mérete (a forgatás tengelyére merőleges, vízszintes síkban) a lehető legkisebb legyen. Ezt a műveletet az optikai mikroszkóp előtt lévő mintával lehet elvégezni a vezérelt rotációs mozgató, valamint az 5 tengelyű kézi beállítású goniométer segítségével. Ezután a mintát a translációs mozgató egységgel el kell juttatni szinkrotronnyalábhöz (bal irányban).



23. A 73. oldalon megjegyzi, hogy biológiai szempontból fontos az az eredmény, hogy a Zn felhalmozódása a petékben jóval nagyobb volt, mint más típusú testszövetekben. Miért van ennek jelentősége és milyen következtetést lehet ebből levonni?



A DM biológiai monitorozásra alkalmas faj, mivel a környezeti szennyezésre érzékeny élőlény. A petékbe a külső vizes környezetből a DM egyedekbe bejutó, majd ott felhalmozódó toxikus anyagok hatással lehetnek a következő nemzedék biológiai jellemzőire. Ezt a kutatási területet biológus kollégák vetették fel, annak érdekében, hogy részletesebben felderíthessék a környezeti hatások élettani folyamatait. A szinkrotronos mikroanalitikai méréseket végző csoportunk alapvető célja a  $\mu$ XRF-CT szinkrotronos méréstechnika módszertanának kifejlesztése, optimalizációja volt.

24. *A 8.4.1.1. ábra bemutatja a K, Mn, Fe, Cu, Zn és As eloszlását az uborka gyökerében. Mi lehet az oka, hogy a rendszámban közeli elemek koncentrációjában ilyen nagy eltérések vannak?*

Az egyes kémiai elemek térbeli eloszlása az uborka hipokotil minták gyökerében elsősorban azok kémiai formájától függ, amely magyarázatot ad az egyes elemek koncentrációjában megfigyelhető jelentős különbségekre. A hipokotilban kialakuló eloszlási jelenség lehetőséget ad a növények élettani folyamatainak a közvetlen észlelésére és megfigyelésére, így például a talajból (tápanyagból) a növénybe jutó toxikus anyagokkal szembeni védekező jellegű biokémiai reakciókra is.

25. *Mennyire volt hatékony a szerző által kifejlesztett MAXRF-Raman spektrométer a gyakorlati felhasználás során? Ismertessen néhány olyan feladatot, amelyet ezzel a berendezéssel oldott meg!*

A MAXRF-Raman spektrométert az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. felkérésére fejlesztettem ki, amely berendezés a tesztelemzések elvégzése után a Paksi Atomerőmű Radiokémiai Laboratóriumába került közvetlen ipari hasznosításra. A berendezés tesztelése során vizsgálatot végeztem dekontaminációs műveletek in-situ ellenőrzésére, valamint az XRF spektrométerhez kifejlesztett FPM modell hitelesítésére (*J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 1652, 2019). Ezen kívül, méréseket végeztem olyan radioaktív hulladékok anyagának kvantitatív elemzésére, és ezzel az osztályozást segítő azonosítására, amelyek az atomerőmű karbantartási időszakában kerültek elő a primerköri üzemi területről.

Budapest, 2023.03.23



Dr. Szalóki Imre