

Válaszok Dr. Nagy Dénes Lajos

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

Megköszönöm Dr. Nagy Dénes Lajosnak 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. *A 4. oldalon olvasható a következő mondat: „A térbeli felbontás ilyen jelentős mértékű növekedésén túl a legújabb generációs szinkrotron sugárforrásokkal extrém rövid időtartamú röntgenimpulzusokkal lehet besugárzást végezni (European XFEL)”. Való igaz, hogy a legújabb (részben még épülő) negyedik generációs szinkrotronok (MAX-IV, ESRF-EBS, SPring-8-II, HEPS, PETRA-IV, ALS-U, SKIF, stb.) számos más kedvező tulajdonságuk mellett abban is különböznek elődeiktől, hogy elektroncsomagjaik azokénál kompaktabbak, időben rövidebbek. A European XFEL azonban femtoszekundumos impulzusai ellenére nem szinkrotron, hanem röntgen-szabadelektronlézer.*

Teljesen igaza van a bírálónak, ez a mondat egy figyelmetlen megfogalmazás volt a részemről.

2. *Ugyancsak a 4. oldalon a következő bekezdés is tartalmaz egy apró pontatlanságot: nem az ott hivatkozott 1997-es Pathfinder volt az első Mars-expedíció, sőt még csak az első olyan Mars-expedíció sem, amely nagyobb mennyiségű tudományos adatot továbbított a Földre; ezt ugyanis már az USA 1976-ban felbocsátott, majd utána több mint hat éven át működő Viking 1 szondája is megtette.”*

Egyetértek a bíráló megjegyzésével, valóban nem a Pathfinder volt az első olyan Mars-expedíció, amelyik in-situ XRF elemzést végzett a bolygó felszínén, hanem a Viking 1, amelybe beépített XRF spektrométer ^{55}Fe és ^{109}Cd radioaktív forrásokat és gáztöltésű proporcionális detektort használt (Icarus, 20, 153-178, 1973). A helyes megfogalmazás az lett volna, hogy a Pathfinder volt az első olyan marsi felszínre juttatott eszköz, amelyre már a mai technikai színvonalnak megfelelő XRF spektrométert is elhelyeztek. A Pathfinderben elhelyezett gerjesztő forrás ^{244}Cm alfasugárzó izotóp volt a talajmintákban lévő kémiai elemek gerjesztésére, kiegészítve az AMPTEK cég XR-100T röntgenspektrométerével (J. Geophys. Res., 102, E2, 4027, 1997).

3. *Az 5. oldalon fordul elő először az értekezésben számos további alkalommal is használt „SD” rövidítés. A rövidítésjegyzékben az SDD (Silicon Drift Detector) szerepel. Ez még a kisebbik probléma lenne, mert ebből az SD jelentése (silicon drift) értelemszerűen következik, de a 12. oldalon előforduló „Si-SD detektor” már végképp tautológia.”*

Egyetértek a bírálóval, fölösleges és zavaró a nem következetes szóhasználat.

4. *A 10. oldalon, a 3.1.1. ábra alatti bekezdésben kerülnek említésre egy felsorolásban a kézi, hordozható és laboratóriumi röntgenanalizátorok, Kérem a jelöltet, pontosítsa, hogy mi a különbség a kézi és a hordozható röntgenanalizátorok között!*

A kézi XRF spektrométer egy teljesen kompakt a röntgensövet, detektort, a vezérlő elektronikát, a mikroszámítógépet, az eredményeket megjelenítő panelt és az elektromos energiát biztosító akkumulátort is magában foglaló berendezés, amit egy kézzel tartva lehet használni, akár terepi körülmények között is (pl. geológiai, hulladék anyagok gyors elemzésére). A hordozható XRF spektrométerek megjelölésére nincs teljesen egyértelmű definíció, de általában olyan berendezéseket szoktak érteni e megnevezés alatt, amelyek nem teljesen kompakt kivitelűek, mint a kézi változatok, ezért laboratóriumban, vagy terepi körülmények között mozgó laborokban használhatók. A működésükhöz többnyire nincs

szükség helyhez kötött műszeres telepítésre, és egyedi működési feltételekre, pl. vízhűtésre, viszont méretük, tömegük és műszaki kivitelük nem teszi alkalmassá ezeket a készülékeket az egyszerű „kézi” használatra. Szokásos elnevezés erre a spektrométer típusra a „benchtop” elnevezés is. Az alábbi fotók illusztrálják e két XRF berendezés típusát.



5. A (3.1.1) képlet ebben a formában és ezen a helyen nem ad könnyen használható eszközt az olvasó kezébe. Melyek a (3.1.2) képlet utáni bekezdésben említett egyszerűsítő körülmények? A K szorzófaktor tényleges értéke sem állapítható meg az itt szereplő információk alapján (a későbbiekből kiderül, hogy általában illesztett paraméter).

A 3.1.1. egyenletek előtt található „egyszerűsítő körülmények” alatt olyan a mérési geometriára és a mintára vonatkozó feltételezéseket kell érteni, mint 1. A minta anyaga homogén eloszlású, 2. a minta besugárzott felülete sík, 3. ha a minta vastagsága az abszorpció szempontjából véges, akkor mindkét határoló felülete sík és párhuzamosak, 4. a gerjesztő röntgennyaláb fluxussűrűsége homogén, 5. a mintából a detektorba jutó másodlagos sugárzás közel kollimált nyalábnak tekinthető, 6. a gerjesztő röntgennyaláb energiaeloszlása ismert, 7. a detektálási hatásfok energiafüggése ismert. A K -faktor értéke valóban illesztett paraméter, ami az olyan geometriai körülményeket vesz figyelembe, amelyek belefoglalhatók egyetlen proporcionális tényezőbe ilyen például a gerjesztő sugárzás intenzitása.

6. A (3.1.1) egyenletrendszer forrásaként két közlemény van megadva: T. Shiraiwa és N. Fujino cikke (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 5, 886, 1966), az értekezés [15] hivatkozása, valamint a jelölt már korábban is említett 1991-es cikke (*X-Ray Spectrom.*, 20, 297, 1991), az értekezés [20] hivatkozása. A Shiraiwa–Fujino-cikkre (téves, 1968-as évszámmal) a jelölt 1991-es cikke is hivatkozik. Ez utóbbi a lényegében ekvivalens (1) egyenletrendszer ismertetésekor viszont nemcsak a Shiraiwa–Fujino-cikket említi forrásként, hanem J.W. Criss és L.S. Birks 1968-as cikkét is (*Anal. Chem.*, 40, 1080, 1968), az értekezés [14] hivatkozása, és amely elsőként használta a Fundamental Parameter Method fogalmát. Kérem a jelöltet, fejtse ki, hogy a (3.1.1) egyenletrendszer milyen közelítéseket tartalmaz. Kérem, vázolja fel, hogy a (3.1.1) egyenletrendszernek ebben a formában való felírhatóságát a felsorolt publikációk mennyiben alapozták meg.

Köszönöm a bíráló észrevételét, ami sajnos a dolgozat egyik legfontosabb kiindulópontjában okozott félreértést az általam hibásan idézett publikációval. Utólagosan meg kell állapítanom, hogy a fentiekben említett két megalapozó publikáció mellett hasznos lett volna említeni a J. Sherman, (*Spectrochim. Acta*, 7, 283, 1955) publikációját is és együtt értékelni a T. Shiraiwa, N. Fujino (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 5, 886, 1966) és a J.W. Criss, L.S. Birks (*Anal. Chem.*, 40, 7, 1080, 1968) cikkeket. A Sherman-féle közlemény mai szemmel nézve eléggé körülményes módját mutatja be a felírt egyenletek numerikus megoldására, ami bizonyára a kor korlátozott numerikus számítási lehetőségeinek a következménye. A Shiraiwa-Fujino-féle (SF) modell adja a legteljesebb matematikai leírását az XRF FPM reprezentációnak, még a harmadrendű gerjesztési folyamatokra is

kiterjesztik a számításokat. A 2 évvel később megjelent Criss-Birks-féle (CB) publikáció ennek a modellnek egy egyszerűbb változata, amit a szerzők már az alapvető paraméterek módszerének neveztek. A SF reprezentációban egy elméleti formulával írják le a gerjesztő röntgennyaláb hullámhossz-függő intenzitáseloszlását, míg a CB szerzőpáros egy közvetlenül megmért intenzitáseloszlást használtak a számításokhoz. Az FPM modellt leíró 3.1.1 egyenletrendszer a (SF) féle hullámhossz-diszperzív elméleti leírásra alapozva vezettem le a ma elterjedten használatos energiadiszperzív reprezentációba. Ez a modell számos közelítő feltételt tartalmaz a mintára és mérési összeállításra, amiket az 5. sz. válaszban soroltam fel. Mivel a harmadrendű belső gerjesztési folyamatok SF számításai szerint is maximum 1-2 százalékos hozzájárulást adnak a detektálható karakterisztikus intenzitásokhoz, így a harmadrendű korrekciókat annak meglehetősen bonyolult számítási módja miatt mellőztem. A harmadrendű korrekció hatása csak olyan ötvözet mintákban éri el ezt a nagyságot, ahol nagy koncentrációkban fordulnak elő egyes kémiai elemek (30-90 m/m%). A 3.1.1 egyenletek szerinti számítások véges mintavastagságra vonatkoznak, míg az eredeti SF modell végtelen vastagságot feltételez. Az SF és a CB modelleket fémötvözetekre alkalmazták és igazolták a működőképességüket. A 3.1.1. egyenletek szerinti modell az eredeti FPM modelleknek már egy lényegesen kiterjesztett változata, ami nemcsak az egyszerűbb analitikai problémát jelentő ötvözetek, hanem a sötétmátrixot is tartalmazó minták analízisét is lehetővé teszi.

5. *Kis formai hibát jelentenek a (3.1.2) egyenletben benne maradt angol „if” szavak.*

Egyetértek a bírálóval, sajnos ez a hiba elkerülte a figyelmemet az ismételt ellenőrzések során.

6. *A 3.1.2. ábrán bemutatott példával kapcsolatban szeretném megkérdezni, hogy mi a valódi növénytani relevanciája az ott bemutatott példának, vagyis hogy mire lehet ténylegesen használni az uborka hipokotiljából (egy csírázó palánta szárából) készült, liofilizált mintán végzett mérésekből származó adatokat. Kérdésem természetesen vonatkozik a 8. fejezetben, a 75. oldalon található 8.4.1. ábrára is.*

A 3.1.2. ábrával azt a jelenséget mutattam be, hogy egy nagyjából könnyű elemekből álló mátrixban (biológiai anyagok) hogyan módosul egy monokromatikus gerjesztő röntgennyaláb energieloszlása a minta anyagában bekövetkező rugalmas és rugalmatlan szórás jelenségek hatására, illetve hogyan néz ez kis a detektált spektrumban. A két szórás járulékos intenzitásarányából becsülhető a minta effektív rendszáma. A 8.4.1. ábra egy hipokotil mintán az in-vivo μ XRF-CT vagy μ XRF-CI mérések egyik alapvető nehézségét az élő minta nyálbékárosodását mutatja be.

A gyökerek által felvett ionok a hipokotil különböző részeiben koncentrálnak, aminek eloszlásából növényélettani folyamatokra lehet következtetni. A hipokotilban számos olyan élettani hatású biokémiai folyamat zajlik le, amely során a növény a talajból felvett anyagok kémiai felépítésük átalakításával számára felhasználható formákat hozhat létre. Így olyan kémiai átalakulások is bekövetkezhetnek a hipokotilban, amelyek eredménye csökkenti a talajból felvett vegyületek esetleges toxikus hatását. Ha a növény fejlődéséhez kedvező körülmények állnak fenn (fény, tápanyag a talajban, vagy tápoldatban, hőmérséklet stb.) a csírázás kezdete után, akkor a hipokotil a 7-9 napok időszakában éri el a teljes kifejlettséget, amikor már kialakulnak a szállító csatornák. Normál esetben a xylem csatornában kellene lennie a talajból felvett pl. arzén nagy részének. Ezt a tényt legmegbízhatóbban tomográfia típusú röntgen mikroanalitikai módszerrel lehet kideríteni. Fontos kérdés az is, hogy milyen kémiai formában van a toxicitást okozó kémiai elem.

7. *A 3.1.3. ábra valóban meggyőzően mutatja, hogy a fiktív közet abszorpciós együtthatójának a második módszerrel történt meghatározása kitűnően közelíti a valódi összetételhez tartozó értékeket. Ugyanakkor feltűnő, hogy a narancssárga színű görbén látható*

kismértékű eltérés határozottan nagyobb 2 keV alatt, mint magasabb energiáknál. Mi lehet ennek oka?

A feltételezett közetben lévő H, O, Na és Mg elemek karakterisztikus röntgenvonalai Be ablakkal rendelkező Si detektorokkal nem detektálhatók, vagy csak nagyon kis hatásokkal. A sötétmátrixot alkotó elemeket egyetlen fiktív kémiai elemmel helyettesítve közelítőleg számítható a minta anyagának abszorpciós függvénye a mintában lévő összes kémiai elem karakterisztikus röntgensugárzása által lefedett energiatartományban. A valódi sötétmátrixot helyettesítő fiktív kémiai elem effektív rendszámához rendelhető abszorpciós függvény energiafüggő értékeit közelítőleg ki lehet számítani a valóságos kémiai elemekhez tartozó energia- és rendszámfüggő abszorpciós függvények interpolációjával. Az így végzett közelítő számítás pontatlanságát növeli a sötétmátrixban lévő valódi kémiai elemekhez tartozó abszorpciós élek, amit az effektív rendszám bevezetésével nem lehet figyelembe venni. Ez a számítási mód lehet a forrása a sötétmátrix effektív rendszámmal és a valódi mátrix tényleges összetétele alapján meghatározott abszorpciós értékek közötti kis eltérésnek az $E < 2 \text{ keV}$ energiatartományban.

8. *A 25. oldalon, a 3.5. alfejezet első bekezdésében olvasható, hogy „A legtöbb anyag törésmutatójának értéke a röntgensugárzás energiatartományában kisebb, mint 1.” A nukleáris rezonanciaszórás ide nyilván nem tartozó esetét figyelmen kívül hagyva, számomra egyetlen anyag sem ismert, amelynek törésmutatója a röntgentartományban ne lenne 1-nél kisebb. Miért „a legtöbb”, miért nem „minden”?*

Ez egy hibás megfogalmazás volt részemről, egyetértve a bírálóval a „minden” kifejezés lett volna a helyes.

9. *A 27. oldal (28. oldalra is áthúzódó) utolsó bekezdésében esik szó arról, hogy a jelölt az FPM számítások ellenőrzéséhez és a teljes eljárás empirikus hitelesítéséhez standard oldatokból álló sorozatot készített a K, Sc, V, Mn, Co és Cu elemek esetére; itt bizonyára ezen elemek valamilyen sóinak oldatairól van szó. Az anion nem befolyásolja a hitelesítési eljárást?*

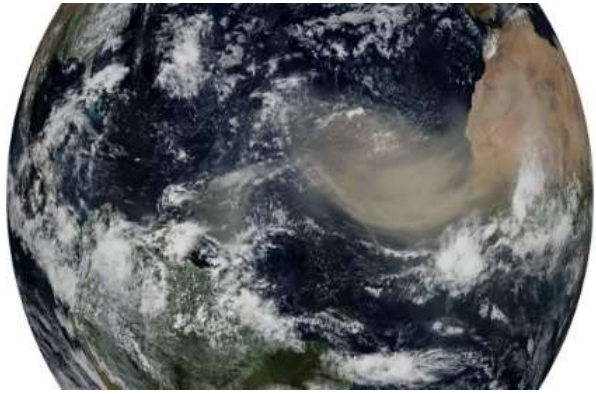
Az etalon mintasorozatot a RIGAKU által is elfogadott, TXRF elemzések kalibrációs műveleteihez rendszeresen használt, hiteles törzsoldatokból készítettük a K, Sc, V, Mn, Co és Cu kémiai elemekre, amelyek az oldatban nitrát formában voltak jelen. A TXRF spektrométerben Be ablakos Si(Li) detektorral a mintában lévő könnyű elemek ($Z < 13$) karakterisztikus röntgensugárzását csak kis hatásokkal, vagy egyáltalán nem lehet detektálni. Azonban a jelenlétük a mintában észlelhető az elsődleges és másodlagos röntgensugárzásra kifejtett abszorpciós hatás révén, amely jelenséget az FPM TXRF modellel figyelembe lehet venni. A TXRF mintákban lévő könnyű elemek abszorpciója a hitelesítéshez használt fémekhez képest majd egy nagyságrenddel kisebb értékű az abszorbeáló kémiai elem rendszámától és a röntgenenergiától függően.

10. *Az elektronsugaras mikroanalízis módszerének részleteiben jártassággal nem rendelkező olvasót megzavarja a ZAF rövidítés, amely sem a doktori műben korábban, sem annak rövidítésjegyzékében nem szerepel (a rövidítés feloldása a Z rendszám, az A abszorpció és az F fluoreszcenciagerjesztés).*

Egyetértek a bírálóval, valóban szükség lett volna a rövidítés feloldására, de véletlenül kimaradt a rövidítésjegyzékből.

11. *A 4.3.1. ábrával kapcsolatban szeretném megkérdezni, hogy az a NaCl április 7-én, de különösen március 26-án megfigyelhető hirtelen feldúsulása köthető volt-e valamilyen azonosítható meteorológiai eseményhez.”*

A trópusi összeáramlási zónában felemelkedő levegő (ITZC= InterTropical Convergence Zone) a Szahara felett lesüllyed, és délnyugati irányban áramlik tovább miközben nagy mennyiségű porrészecske jut a légkörbe. Így az Atlanti-óceán felett áramló levegő a Szahara térségéből aeroszol részecskéket szállít Brazília légterébe. Ha ehhez hozzáadódik egy déli irányba mozgó anticiklon, akkor ez az egyenlítő felé irányuló légmozgást erősíti. Az óceán feletti légáramlás során az aeroszol részecskék felületére a légkörbe jutott sós vízcseppek kicsapódhatnak, ami a NaCl feldúsulását eredményezi a részecskékben (Atmos. Environ. 41, 9217, 2007). Ezt a légköri folyamatot szemlélteti a 4.3.2b. ábrán látható műholdról készített NASA felvétel.



12. *Igen komoly problémának látom, hogy ebben a fejezetben a jelölt nem tisztázza egyértelműen saját szerepét az ismertetett munkában: „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...”. Ezért a 2. tézispontot csak abban az esetben tudom új tudományos eredménynek elfogadni, amennyiben azt a jelölt úgy fogalmazza át, hogy abból szerepe az elvégzett munkában teljesen világosan azonosítható legyen.*

A bíráló által idézett fenti két mondat a tézisfüzet bevezető „3. Vizsgálati módszerek” c. fejezetének 3.2. alfejezetében található, aminek a címe „Fordított Monte-Carlo szimulációs modell egyedi részecskék elektronsugaras gerjesztéssel végzett analízisére”. A tézisfüzet bevezető részében (6. oldal) bemutattam az általam végzett egyes kutatási területek alkalmazott módszereit, a kutatás technikai és kutatói körülményeit és az elérendő célt. Az Antwerpeni Egyetemen végzett több mint 1 éves kutató-fejlesztő munkámat egy 3 főből álló nemzetközi kutatócsoportban végeztük az egyes részfeladatok egymástól teljesen elkülönített megosztásával a csoport tagjai között. Ezen a területen végzett saját kutatásokat és annak eredményeit elkülönítetten, a 2. tézisben soroltam fel, amelyben kizárólag csak az általam elvégzett kutatási munkát és az azzal elért eredményeket írtam le egyes szám első személyben megfogalmazva.

2. tézis: „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 intenzitásjáromok. 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.”

Úgy vélem, hogy a 2. tézisben eléggé egyértelműen, a projektben résztvevő munkatársak kutatási tevékenységétől jól elhatárolt módon, egyesszám első személy megfogalmazással írtam le az általam végzett kutatásokat és azok eredményeiből levont következtetéseket. A fent említett két munkatársam hozta létre egy kanadai kutatócsoport által írt CASINO szimulációs kód továbbfejlesztett és módosított változatát [Ro-1999]. Az én kizárólagos feladatom a projektben az RMC algoritmus elméleti modellje és annak numerikus megoldásának kidolgozása volt, valamint az azt megvalósító, automatikus működésű kód létrehozása volt PASCAL programozási környezetben. Az RMC algoritmus és kód beépített eljárásaként tartalmazta az adaptált CASINO kódot. Mivel a szimulációs kód nem tartalmazta a mintában lejátszódó másodlagos foton-foton belső gerjesztési folyamatok hatásának számítását, ennek a jelenségnek a matematikai leírását és megoldó algoritmusát én fejlesztettem ki és építettem be az általam létrehozott RMC vezérlő kódba. A kutatócsoportunknak volt egy magyar résztvevője is, aki írásban nyilatkozott a hozzám rendelhető tudományos eredményekről, amely dokumentumot a doktori pályázatomban mellékleteként benyújtottam.

13. *Az 5.1.4. ábrával kapcsolatban kérdezem, hogy azon miért szerepelnek a C-Ka β és a O-Ka β jelölések, jóllehet K β sugárzásról csak a periódusos rendszer harmadik sorától, a Na-tól kezdve beszélhetünk. Ugyanez a kérdés vonatkozik a folyó szövegben a 41. oldal alján, az 5.1.3. ábrától jobbra a már említetteken kívül található N-Ka β jelölésre is. A C-Ka β , N-Ka β és O-Ka β problémája ismét megjelenik a 44. oldal első bekezdésében, az O-Ka β az 5.1.8. ábra aláírásában, stb.*

Sajnos ez az eléggé súlyos hiba annak a szövegszerkesztési gyakorlatnak a következménye, hogy az egyszer már megírt olyan kifejezéstípust, amiben különböző csoportokhoz tartozó karakterek vannak (pl. görög és latin) a leggyorsabb megoldást a „vágás és beillesztés” technikája adja, amely kifejezés egyetlen karakterének cseréjével létre lehet hozni az új kifejezést. A szükséges módosítást későbbi időpontra hagyva és elfelejtve a javítást a hibás jelölés maradt a szövegben.

14. *A 6.1.1. ábrán bemutatott elrendezéssel kapcsolatban kérdezem: hogyan biztosították az elektrolízis során a ⁶⁵Zn oldat egyenletes laterális eloszlását? Felmerült-e esetleg ennek céljából az elektrolit folyamatos vagy szakaszos keverése?”*

A kísérleteket a „fólia módszer” nevű mérési összeállítással végeztük, amely során a nyomjelző izotópot tartalmazó elektrolit folyadékréteg vastagsága nem tette lehetővé a folyamatos keverést. Valóban kialakulhat helyi bedúsulás a folyadékban, amit részben kompenzálni lehet az elektrolithoz adagolt egyéb vegyületekkel a vezetőképesség megfelelő szinten tartására. A 6. fejezetben leírt modellszámítás annak a kérdésnek a megválaszolását célozta meg, röntgenspektroszkópiai méréssel és számításokkal hogyan lehet meghatározni a fólia-elektrodán lévő Au rétegre adszorbeálódott röntgensugárzó radioizotópok mennyiségét.

15. *Apró formai hiba a 6.2.2. ábra abszcisszájának feliratában szereplő V-Ka β a helyes V-Ka β helyett.*

Sajnos ez is egy gépelési hiba volt.

16. *A 7.1.1. ábrán számomra nem világos a függőleges apertúrasorozat alsó belépő ablakának szerkezete. Milyen anyag van az Al alatt? Miért nem lehetett itt is Mo/Al apertúrát alkalmazni?*

A kísérletekhez szükséges Mo apertúra lemez csak a 7.1.1. ábrán látható darabszámban állt rendelkezésre, és nem volt lehetőség újabb Mo szerkezeti elem készítésére, ezért a primer nyaláb kisenergiájú szűrésére csak alumínium lemezt tudtam használni.

17. *Az ólom a cserépedények mázából történő kioldódásának időfüggését megadó (7.2.1) képlettel kapcsolatban kérdezem: rendelhető-e külön-külön fizikai folyamat az empirikus formula két tagjához?*

Többféle függvényt teszteltem az időfüggő koncentrációadatok empirikus közelítésére. A különböző cserépedények oldási viselkedésének összehasonlíthatósága érdekében azt a függvénytypust fogadtam el, amelyik a legjobban illeszkedett a minták többségének időfüggő oldódási adatsorára. Az elfogadott függvénytypus paraméterei és az oldódási folyamat fizikai-kémiai jellemzői között nem találtam értelmezhető összefüggést.

18. *A μ XRF-CT és μ XRF-CI módszerekkel végzett elemanalitika vizsgálatokkal kapcsolatos kérdésem: hozott-e, illetőleg fog-e a jövőben azok felbontóképességében és hatékonyságában változást hozni az ESRF Upgrade közelmúltban lezárult második fázisa, az ESRF Extremely Brilliant Source (ESRF-EBS)?*

Az ESRF-EBS létrehozása mindenképpen egy nagy előrelépés a röntgensugaras képalkotási mikroanalitikai módszerek minőségének javulásában is. A nyalábfényesség 2 nagyságrendet javult a fejlesztés előtti állapothoz képest, a nyaláb fókuszáltsága elérheti a $d < 10$ nm átmérőt, ami egészen kisméretű szerkezeti struktúrák leképezését is lehetővé teszi, így egyedi biológiai sejtek elemterképének a létrehozását. Csökkent a nyaláb divergenciája és javult a koherencia, ez utóbbi paraméterek legalább egy nagyságrenddel javítják a különböző képalkotásra alapozott mikroelemzések térbeli felbontását. A besugárzási paraméterek több nagyságrendű javulása mindenképpen változást eredményez a biológiai mintákon végezhető 2D, 3D elemzések felbontóképességében.

19. *A 8.2. alfejezetben nem találtam semmilyen, arra vonatkozó utalást, hogy ezek a vizsgálatok milyen biológiai mintákon történtek. Ugye a 8.2.1. ábra is DM-en készült felvételeket mutat?*

Igen a 8.2.1. ábrán is egy DM egyedről készült felvételek láthatók.

20. *A liofilizált uborka hipokotilján végzett mérések relevanciájáról teljes mértékben továbbra sem vagyok meggyőződve, hiszen – mint az értekezés 75. oldalának utolsó bekezdésében is szerepel – a liofilizálási művelet során nem minden esetben sikerült elérni, hogy a minta belső biológiai szerkezete ne változzék meg valamilyen mértékben. Ez különösen fontos tény annak fényében, hogy a rizsszemek szinkrotronsugárzással végzett 2D- μ XRF-CI eljárással végzett elemzése során semmilyen nyalábhatást nem lehetett megfigyelni, és a minták hűtésére sem volt szükség.*

A biológiai minták szinkrotronsugaras elemzése során szerzett tapasztalataim szerint a minták sugárkárosodásának mértéke összefüggést mutatott annak víztartalmával. Így a liofilizálás nélküli „élő” hipokotil minták nem hűtött körülmények közötti besugárzása rövid időn belül jelentős szerkezeti károsodással járt. Ezzel ellentétben a közel nulla víztartalommal rendelkező rizsszemeken hűtés nélkül végzett μ XRF mérések során egyszer sem következett be ilyen mértékű elváltozás. A biológiai anyagok szerkezetének kismértékű, vagy szerkezetváltozással nem járó liofilizálását a tapasztalatok szerint el lehet érni a művelet paramétereinek a minta biológiai jellemzőihez jól illeszkedő érzékeny beállításával. Ezt szemlélteti a 8.4.1.2. ábra is, ahol két liofilizált minta (a) μ XRF-CT és (c) μ XRF-CI leképezéssel létrehozott metszeti képe látható összehasonlítva egy in-vivo metszet optikai képével (b). Sajnos kezdetben a kellő tapasztalat hiánya eredményezte a torzultan kiszáritott szerkezetet. Ettől sikeresebbnek bizonyult (kisebb szerkezeti

elváltozás) a DM minták esetében alkalmazott HMDS mintapreparációs technika, illetve az in-vivo mérés közbeni hűtés LN2 gőzzel.

21. *A 8.5. alfejezetben változik a módszer: itt kerül sor az uborka hipokotilnak az arzén oxidációs állapota meghatározása céljából végzett in-vivo XANES-mérések ismertetésére. Valódi in-vivo mérésre a nyalábhatás miatt végül is nem nyílt lehetőség, a lefagyasztott mintákon végzett kvázi in-vivo mérések növénytani relevanciája viszont kétségbe vonható. — Kérdésem: lát-e a jelölt egyáltalán lehetőséget növéymintákon valódi in-vivo XANES-mérésekre, vagy ez elvileg kizárt?*

A szinkrotronsugárzás a mintákban bekövetkező roncsoló hatásának csökkentésére egy apertúrákkal megformázott, 1,5-2 mm átmérőjű nyalábot használtunk, így egy mikronyalábbal összehasonlítva (10-20 μm) a besugárzott felületen elnyelt energiasűrűség jóval kisebb volt, aminek következtében roncsolódás sem volt tapasztalható. A XANES vizsgálatokhoz fontos tapasztalat volt, hogy a hűtött mintákban és a kalibrációs céllal besugárzott standard oldatokban lévő arzén kémiai állapotának időbeni állandóságát hosszabb (10-20 perces) besugárzási idővel ellenőriztem és nem találtam észrevehető változást a XANES spektrumokban.

A növényi mintákban lévő kis rendszámú kémiai elemek és a gerjesztő röntgensugárzás közötti kölcsönhatás foto- és Auger-elektronok emisszióját eredményezi, amely részecskék energiájának a minta anyagában történő disszipációja során annak molekuláris és a biológiai szerkezete megváltozhat. Más kutatócsoport is vizsgálta az LN2 hűtés nélküli XANES mérések lehetőségét, amely során egy élő növény félbevágott hipokotiljából kifolyó folyadékot összegyűjtve végeztek XANES vizsgálatot. Ez a preparációs technika csak akkor célravezető, ha a hipokotil folyadék nem érintkezik oxigénnel, ami nagytisztaságú argon gázban végzett mintapreparációt tesz szükségessé.

A nyalábkárosodás modellezésére végzett elméleti számítások szerint extrém rövid és nagy dózisu röntgenimpulzusokat alkalmazva a mikroszerkezeti információ kinyerhető mielőtt a biológiai szerkezet véglegesen eltűnik (*Nature*, 406, 752, 2000), ezért az ilyen kísérletekhez várhatóan alkalmas lesz a szabadelektron-lézerekkel előállított nyaláb.

Az LN2 mintahűtéssel járó jegesedési jelenség kizárása, vagy legalábbis csökkentése eredményezhet detektálási javulást. Ehhez a PETRA-6 nyalábcsatornán kifejlesztettek egy vákuumozott térrészben működő LN2-vel közvetetten hűtött mintatartó és mikromozgató szerkezetet.

A fentekben leírt nyalábkárosodást csökkentő kísérleti lehetőségekkel, vagy azok kombinációjával közelíthető a sugárkárosító hatás nélküli XANES vizsgálat, de ennek a jelenségnek a teljes kizárására jelenleg nem látok lehetőséget.

22. *Bár az első bekezdésben említett HPLC (High-performance liquid chromatography) a kémiai elemzésválasztás és a radiokémia jól ismert eljárása, a betűszót célszerű lett volna a rövidítésjegyzékbe is felvenni.*

Egyetértek a bírálóval, célszerű lett volna felvenni ezt a betűszót is a rövidítésjegyzékbe.

23. *Kérdezem a jelöltet: spektrométerfejlesztési tevékenysége során használt-e vagy tervez-e használni mikrofókus-z-röntgenforrást, illetve látja-e ilyen röntgenforrások alkalmazásának valamilyen akadályát?*

A mikrofókus-z-röntgenforrásokat elsősorban abszorpciós CT képalkotásra érdemes használni, a kisméretű forrás és a nagy emissziós térszög miatt (pl. kisállat CT berendezések). Egy mikrofókus-z-forrás röntgensugárzása általában nagy térszöggel rendelkezik, ezért röntgenoptikai eszközökkel végezhető nyalábfókuszálás (pl. mono-, vagy polikapilláris lencsék) nem hatékony módszer kis mintafelület besugárzására. Ezért ez a röntgenforrás-típus nem kifejezetten alkalmas berendezés XRF elemzésekhez. A BME

NTI-ben egy alkalommal kipróbáltam ezt a típusú röntgensövet egy ideiglenesen létrehozott XRF mérési összeállításban. A forrás nagy fluxusa miatt (40-80 W) a környezeti anyagokban szóródott fotonok a szokásosnál többszörös árnyékolására volt szükség, ami eléggé elbonyolította a mérési elrendezés szerkezeti kialakítását. Ezen kívül, két alkalommal volt módom méréseket végezni mikrofókuszos röntgensóval, amikor a mérési cél a kisugárzott röntgennyaláb energiaeloszlásának meghatározása volt: 1. Egy kisállat CT berendezésbe beépített (MEDISO Kft.), 80 W elektromos teljesítményű forrás, amely feladathoz az 5. tételben leírt közvetett szórásos módszert alkalmaztam, 2. Ugyanezt a feladatot egy közvetlen méréssel, apertúrákkal formázott nyalábon, kb. 15 m forrás-detektor távolságban végeztük egy hordozható, vékonyablakos HPGe detektorral egy nagyméretű csarnokban, hogy a környezetről szóródott röntgensugárzás minél kisebb mértékű legyen. A közeljövőben nem tervezek használni mikrofókuszos röntgenforrás XRF analitikai célokra.

Budapest, 2023.03.23



Dr. Szalóki Imre