

Bíráói vélemény

Szalóki Imre „Az emissziós röntgenspektrometria fizikai folyamatainak modellezése és analitikai fejlesztése” c. MTA doktori értekezéséről

Szalóki Imre a benyújtott doktori értekezésben foglalta össze a röntgenemissziós analitika terén végzett kutatómunkájának főbb eredményeit. A röntgenfluoreszcencia spektrometria az egyik legtöbbször alkalmazott módszer legkülönbözőbb minták elemösszetételének és egyéb kémiai jellemzőinek meghatározására. Mivel a módszer nagyon rugalmas, roncsolásmentes, nem igényel különösebb mintapreparálást, viszonylag olcsó és gyors, ezért a megfelelő energiadiszperzív detektorok megjelenésével a kutatás és az ipar számos területén alapvető analitikának számít már 1970-es évektől kezdve. Azonban a kvantifikálás, ami egy analitikai módszernek a lényege, nem egy egyszerű feladat. Egészen az utóbbi néhány évtizedig alapvetően a mintához nagyon hasonlító összetételű referencia anyagokon végzett kalibráció segítségével végezték a minták elemösszetételének kvantitatív meghatározását. A megfelelő standard anyagok beszerzése vagy előállítása nyilvánvalóan megnehezítette vagy épp ellehetetlenítette a vizsgálatokat. Erre kínál megoldást az „alapvető paraméterek módszere” (FPM) amely a röntgenfizikai folyamatok (pl. emisszió és szórás) matematikai leírásán alapul. Egy adott kísérletet modellező nemlineáris integrálegyenletekből álló rendszer felállításához mélyreható ismeretek szükségesek a röntgenemisszióban szerepet játszó alapvető fizikai folyamatról valamint az aktuális mérési paraméterekről. Az FPM alapú számítási modellek fejlesztése és adaptálásuk a folyamatosan fejlődő, egyre összetettebb mérési technikákhoz a modern röntgenanalitika egyik legfontosabb és legaktuálisabb kutatási-fejlesztési területe.

Szalóki Imre a munkája során kifejlesztett egy FPM alapú modellt a minták kvantitatív elemösszetételének meghatározására amely alkalmazható többféle besugárzási és detektálási módban. A modellt tovább fejlesztette és adaptálta többek között elektronmikroszkópos ED-XRF mérésekre, totálreflexiós röntgenspektrometriára, szinkrotron sugárzáson alapuló 2D és 3D kvantitatív képalkotáshoz, valamint kidolgozott és alkalmazott különböző mérési eljárásokat speciális analitikai feladatokhoz különböző mintatípusokra. Ezen kívül kifejlesztett egy laboratóriumi spektrométert amely alkalmas minták elemösszetételének 3D térképezésére 0,5-1 mm térbeli felbontással.

A dolgozat igényesen elkészített, szép külalakú, csak elvétve található benne elírás, pontatlanság. Az ábrák szépek, informatívak, jól értelmezhetőek. A dolgozat összes fejezete a szerző kutatott témákban való mély jártasságáról tanúskodik, amelyet megerősít hogy társzerzője számos review publikációnak ezen szakterület vezető folyóirataiban (ú.m. Analytical Chemistry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry).

A 127 oldalas dolgozat első fejezete tartalmazza a kutatómunka előzményeit, valamint a célkitűzéseit. A második fejezet ad egy rövid áttekintést a röntgenspektrometria vizsgálati módszereiről. A dolgozat következő hét fejezete 105 oldal terjedelemben tartalmazza az eredményeket tézispontok szerinti bontásban. A kutatási eredmények összefoglalása, rövidítések jegyzéke, köszönetnyilvánítás és irodalomjegyzék zárja a doktori értekezést.

A 3. fejezet (1. tézispont) tartalmazza a röntgenfluoreszcencia (XRF) analízishez kifejlesztett FPM modell részletes leírását három féle számítási módban. További alfejezetek foglalkoznak a detektálási határfok energiafüggésének meghatározásával az FPM modellel valamint a modell

kiterjesztésével két röntgenforrással való analízisre, és totálreflexiós XRF módszerre. A módszer alkalmazását üledékminták összetételének meghatározásával demonstrálja. Különösen jelentős eredménynek tartom, hogy megoldást kínál olyan ismeretlen összetételű minták elemkoncentrációinak meghatározására, amikor is a minta összetevőinek egy része nem mérhető (pl. könnyű elem) és ezek koncentrációja nem is ismert.

A 4. és 5. fejezetben (2. és 3. tézispontok) az Antwerpeni Egyetemen, René Van Grieken professzor kutatócsoportjában aeroszol részecskék elektronmikroszkóppal (SEM) végzett ED-XRF analíziséhez kapcsolódó munkáját írja le. A változatos alakú, méretű és összetételű aeroszol (és egyéb) részecskék kvantitatív analízisének problémáját fordított Monte Carlo szimuláció és az FPM modell kombinálásával oldja meg. A méréseket egy ultravékony polimer ablakú röntgendetektorral végezték, amely lehetőséget ad a $Z > 5$ rendszámú elemek mérésére. Innovatív megoldás az, hogy a mintatartóból/mintahordozóból származó röntgenvonalakat is felhasználja a számításokhoz valamint következtet a minta valódi méretére is. Az elektronnyalábbal való mérések egyik problémája, hogy a nyaláb hatására a minta roncsolódik, és egyes alkotók szelektíven távoznak akár néhány másodperc alatt is. Erre kínál megoldást a hűtött mintatartó valamint a vezető anyagú mintahordozók alkalmazása. A kifejlesztett módszereket amazóniai valamint Északi-tengeri aeroszol részecskék analíziséhez alkalmazza, amely vizsgálatokból felvillant egy-egy eredményt.

A 6. fejezet (4. tézispont) röviden foglalja össze az elektrokémiai alkalmazásokhoz végzett modellszámításokat és módszerfejlesztéseket.

A 7 fejezet (5. tézispont) specializált modellszámításokkal foglalkozik biológiai és geológia minták analízisére. Ez egy nagyon heterogén fejezet, sokféle alkalmazást mutat be, szerteágazó gerjesztései, detektálási és képalkotási technikákkal. Szó van kemény röntgensugárzással Pt koncentrációjának meghatározásáról humán fantomban, (amely modellezi a daganatos szöveteket), ólom kioldódásának meghatározásáról mázas kerámiákban gyűrű alakú ^{125}I radioaktív forrással valamint szinkrotronból származó monokromatikus, fókuszált nyalábbal végzett mikroXRF-CT és konfokális mikroXRF 2D és 3D képalkotási eljárások kifejlesztéséről és ezek alkalmazásáról geológiai mintákban. 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.

A 8. fejezet (6. tézispont) részletesen foglalkozik szinkrotronsugárzással végzett 2D és 3D mikroanalitikai módszereinek fejlesztésével biológiai minták analíziséhez. A szinkrotronos vizsgálatok a Hamburgi Szinkrotronsugárzási Laboratóriumban (HASYLAB) történtek. A fejezet első része a nagy vízibolha 3D elemzéséhez végzett fejlesztéseket írja le. A komplex vizsgálat többféle mikroanalitikai módszerre épül ($\mu\text{XRF-CT}$, μXRF , abszorpciós mikrotomográfia, SEM), amelyek egymást kiegészítve, együttesen adnak információt az egyes elemek eloszlásáról az állaton vagy annak szervein, szövetein belül. Biológiai minták vizsgálatánál több probléma is felmerül: egyrészt érzékenyek a sugárzásra, valamint ha in-vivo érvényes elemeloszlást akarunk vizsgálni, akkor a mintapreparálásra is nagyon oda kell figyelni. Erre kínál megoldást a 8.2 alfejezetben leírt gyorsfagyasztás és a mérés közbeni folyamatos hűtés. A mérés technikai és modellszámítási fejlesztéseknek köszönhetően konfokális geometriában megvalósított μXRF képalkotással ($\mu\text{XRF-CI}$) nagyon jó térbeli feloldást sikerült elérniük nagyon jó érzékenység mellett. A fejezet elején említésre kerül, hogy a teljes 3D elemzéshez csak az FPM technika nyújt megoldást, azonban annak leírása rejtélyes módon a 9. fejezetben jelenik meg. Ahhoz, hogy

megvalósítható legyen egy nem homogén összetételű objektum elemösszetételének és koncentráció eloszlásának 3D rekonstrukciója létre kellett hozni egy új FPM alapú modellt. Egy ilyen 3D rekonstrukció esetenként több 10000 röntgenspektrumból történik. A 8. fejezet második része növényi minták (elsősorban uborka hipokotiljának) elemeloszlás vizsgálatával foglalkozik a fent említett μ XRF-CT, μ XRF-CI eljárásokkal. Ez esetben kifejlesztettek egy in-vivo mérési eljárást hogy minél pontosabban lehessen követni a valós elemeloszlásokat, valamint optimalizálták a mérési eljárást csökkentve ezáltal a mérési időt és ezzel együtt a minta roncsolódásnak mértékét. A minta As tartalmának oxidációs állapotát XANES módszerrel határozták meg, amihez különleges mérési összeállítást kellett létrehozni.

A 9. fejezet (7. tézispont) első része a μ XRF-CI rekonstrukciós számításhoz fejlesztett FPM alapú modell leírása, amely véleményem szerint inkább az előző fejezethez és tézisponthoz kapcsolódik. A fejezet második fele foglalkozik a kutatómunka során kifejlesztett kombinált makro-XRF – Raman laboratóriumi spektrométer valamint egy makro-XRF-CI spektrométer leírásával. A Raman és az XRF egyidejű alkalmazása a minta komplex kémiai elemzését teszi lehetővé. A spektrométer alkalmas folyadék és szilárd minták analízisére. A makro-XRF-CI spektrométer alkalmas 2D és 3D térképezésre 0,5-1 mm térbeli feloldással. Ötletes megoldás a 3D nyomtató vázára épített spektrométer valamint a változtatható kollimátor a detektor előtt. Különösen értékes eredmény, hogy mélységi elemzést is sikerült elvégezni a spektrométerrel kettős rétegekben. Érdekes eredmény még az RMC alapú modell bevezetése az XRF-CI méréshez.

A dolgozattal kapcsolatos megjegyzéseim, kérdéseim a következők:

- 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. 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 9.1 fejezet véleményem szerint inkább a 8. fejezethez tartozik. 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 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 4.1.3 ábrán a részecske átmérője nyilván 815 nm nem 815 μ m.
- 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 bevonni valamilyen vezető réteggel a mintát?).
- 5.2. fejezet: Az aeroszol mintavétel impaktossal 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 veszett 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?

- 7.1.1 ábrán nem látszik, hogy a Pt-K α jelölés mire vonatkozik. A szövegben hibásan szerepel a Pt K α vonalának értéke.
- 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?
- 8.4. fejezet. Nagyon érdekesnek találtam az uborka hipokotilján és gyökerén végzett μ 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 sokkal egyszerűbb megfelelő mintaelőkészítési módszerrel keresztmetszet sorozatokat készíteni a mintákból és azokon végezni az SR-XRF analízist?
- 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.
- 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.
- A 9.3.1. táblázatban néhány elem esetében az FPM modellel számolt koncentráció jelentősen eltér a referencia értéktől. Kérdésem, hogy mi okozhatja az eltérést?

Ezek a kérések, megjegyzések a doktori értekezés megítélését nem befolyásolják.

A bemutatott munka az emissziós röntgenspektrometria szinte valamennyi területét felöleli a mérés metodikai fejlesztésétől kezdve az FPM alapú kvantifikáláson keresztül a széles körű multidiszciplináris alkalmazásokig, legyen szó akár „egyszerű” radioaktív forrásokkal dolgozó laboratóriumai asztali spektrométerekről, elektronmikroszondákról vagy szinkrotron alapú mikroXRF-CT-ről. A kifejlesztett FPM modell univerzalitását mutatja, hogy egyaránt adaptálható a legkülönbözőbb gerjesztő forrásokhoz, detektálási módokhoz és képalkotási eljárásokhoz.

A fentebb leírtak mutatják, hogy Szalóki Imre az emissziós röntgenspektroszkópia egyik legaktuálisabb kutatási területén jelentős új tudományos eredményeket ért el. Az eredményeket a szakterület neves, vezető folyóirataiban publikálta. A tézisekhez társított 30 cikkből 13-ban első szerző amely bizonyítja a jelölt vezető szerepét a bemutatott kutatási témákban. A kutatási eredményei széles körben hasznosulnak.

Valamennyi tézispontot a jelölt saját új tudományos eredményének ismerem el.

Mindezek alapján az értekezést a nyilvános vitára alkalmasnak tartom és sikeres védelem esetén javaslom a jelöltnek az MTA doktora cím megítélését.

Debrecen, 2022. december 30.



Dr. Kertész Zsófia