

Válasz Posta Józsefnek, a kémiai tudomány doktorának opponensi véleményére

Hálásan köszönöm Posta József professzor úrnak értekezésem részletes és alapos bírálatát, valamint eredményeim elismerését tükröző méltató megjegyzéseit. A megfogalmazott megjegyzésekre és kérdésekre a bírálatban alkalmazott rendszerben, oldalszám szerint haladva adom meg válaszaimat.

4. oldal: Köszönöm az észrevételeket a MALDI kifejezéssel és a szóismétléssel kapcsolatban.

A „kritikus sűrűség” kifejezést a lézer ablációs irodalom arra használja, hogy kifejezze, - más körülmények fennállása mellett - csak az ablált anyagfelhő egy bizonyos koncentrációja felett fordul elő plazmaképződés. A „sűrűség” kifejezés a kémiai szövegek környezetben valóban furcsán hat, azonban a fizikusok által dominált angol nyelvű fundamentális ablációs irodalomban ez terjedt el („number density”).

6. oldal: A „szabad elektronok fényelnyelése” szakkifejezés arra a jelenségre utal, hogy a szabad elektronok folytonos spektrumú energiát képesek felvenni a fotonoktól, aminek eredménye az elektronok kinetikus energiájának növekedése. Ennek a folyamatnak fontos szerepe van a hosszabb (ns vagy még hosszabb) lézer impulzusokkal kivitelezett lézer abláció tulajdonságainak kialakításában.

Az „... amennyiben az ablációt gázatmoszférában hozzuk létre ...” kifejezést a lézer ablációs bevezetőben használtam, az ismertetés általános jellegének megőrzése érdekében. Míg a lézer abláció egy speciális esetét, a lézer indukált plazma spektrometriát ugyanis a gyakorlatban valóban csak gázatmoszférában alkalmazzák, addig a lézer abláció fizikai és műszaki alkalmazásai igen gyakran történnek vákuumban (például felületmegmunkálás vagy vékonyrétegek leválasztása, stb.).

A lézer ablációs irodalomban számos kísérleti bizonyíték található (pl.: S. Fähler et. al. Appl. Surf. Sci. 109-110 (1997) 433-436.; J.H. Yoo et al., J. Appl. Phys. 88 (2000) 1638-1649.; R.E. Russo et al., Appl. Phys. A. 69 (1999) S887-S894; stb.) arra vonatkozóan, hogy az abláció során mikro- és nanométer tartományba eső méretű cseppek keletkeznek. Ezek részben a gőzök kondenzációja révén, részben az olvadt mintafelületből folyadékcspek kilökődése révén keletkeznek. Természetesen a cseppek további lehűlése végül valóban kristályokat eredményez, amelyek az ablációs kráter környékére rakódnak le.

Fluencia alatt lézer ablációban azt - a leggyakrabban J/cm^2 egységekben kifejezett - felületi energiasűrűséget értjük, amit az abláció során a lézerimpulzus hoz létre a minta felszínén. Az abláció folyamatának energia szemléletű tárgyalásakor a fluencia általában egy központi fogalom; ennek függvényében szokás a kísérleti megfigyeléseket értelmezni. Ennek értelmében a „magas fluencia” kifejezés egy nagy energiájú és kis területre fókuszált lézernyaláb használatára utal.

7. oldal: Köszönöm a gépelési hibára vonatkozó észrevételt.

9. oldal: Köszönöm az észrevételt a ppm és ppb mértékegységekkel kapcsolatban.

10. oldal: Köszönöm az észrevételt a „magas plazmahőmérséklet” kifejezés használatával kapcsolatban.

Nem, a szilárd testek több szintű inhomogenitásának figyelembevételére tudomásom szerint nincs mód az analitikai LIBS spektrometriában. A mérések során mindössze az inhomogenitás fennállására utaló, közvetett kísérleti információkhoz juthatunk; ilyen lehet például az analitikai jel emelkedett szórása vagy az ablációs kráterek változó morfológiája. A probléma lényegében minden szilárdmintás mikroanalitikai módszert érint.

13. oldal: A Q-kapcsoló feladata az impulzusüzemű lézerekben megoldani, hogy a rezonátorban a fényerősítés révén felgyülemelő fotonok egy rövid idejű, igen nagy intenzitású (nagy csúcsteljesítményű) impulzus formájában hagyják el a lézert. Ilyen eszköz kialakítására többféle megoldás is ismeretes (pl. Pockels vagy Kerr cella, forgó tükör, stb.), amelyek között aktív és passzív (külső beavatkozást/vezérlést nem igénylőek) is találhatók. A passzív Q-kapcsoló általában egy alkalmas kristály, amely a lézer emissziós hullámhosszán jelentős fényabszorpcióval rendelkezik. Ez a kristály a lézer emissziójának jelentős részét elnyeli mindaddig, amíg a fotonfluxus el nem éri a telítődési szintet (az összes kristálybeli, adott hullámhosszúságú fotonokkal gerjeszthető elektron gerjesztett állapotba kerül), amikortól kezdve a kristály optikailag átlátszóvá válik, fényelnyelése megszűnik, vagyis a Q-kapcsoló "kinyit".

14. oldal: Igen, a „szilika” optikai szál alatt ömlesztett kvarc („fused silica”) anyagú optikai szálát értettem.

A 4. és 6. ábrán bemutatott impulzus struktúra egyenetlen időközeli a használt villanólámpás pumpálással működő, passzív Q-kapcsolóval felszerelt lézerek sajátossága. Ezeknél a lézereknél az impulzuskövetési időt nem lehet közvetlenül szabályozni. Ennek ellenére ezek a lézerek a többimpulzusos LIBS spektrometriai (MP-LIBS) kutatások számára igen értékes fényforrások, ugyanis más lézertípussal nem lehet hasonlóan rövid (10-50 μ s) impulzuskövetési időket elérni nagy impulzusenergia mellett. Egyenletes (azonos) impulzuskövetési idők mellett is az értekezésben leírtakhoz hasonló megfigyelések lennének várhatók.

17. oldal: Köszönöm az „interakció” és „normalizált” szavak használatával kapcsolatos észrevételeket.

18. oldal: Valóban, a táblázatok számozására egy, a publikációkban viszonylag ritkán alkalmazott megoldást alkalmaztam; nevezetesen azokat a grafikonokkal folytonosan sorsámoztam és feliratoztam. Ezt az egységes megjelenés és az illusztrációk könnyebb azonosíthatósága érdekében tettem. Meggyőződésem ugyanis, hogy a táblázatok külön sorsámozása csak a rövid tudományos publikációkban működik hatékonyan, ahol néhány oldalon mindössze néhány ábra és táblázat között kell navigálnia az olvasónak. A hosszabb szövegekben, mint amilyen egy értekezés vagy könyvfejezet, a grafikonok általában sokkal gyakoribbak, mint a táblázatok, így a dupla sorsámozás miatt egy jelentősen korábbi vagy későbbi táblázatra való hivatkozást másképpen nehézkes lenne követni. Elismerem ugyanakkor, hogy az a megoldás, miszerint egyes esetekben egyetlen ábrafelirat alatt 2-3 különböző illusztrációt (akár grafikonokat és táblázatokat is

vegyesen) szerepeltetem, kissé zsúfolttá tette ezeket (pl. az egyik későbbi megjegyzéssel érintett 74. ábra).

19-21. oldal: Köszönöm az elismerő megjegyzést az ismételhetőség vizsgálatára irányuló kísérletekre vonatkozóan.

36. oldal: A kísérleti kamrában az ózonkoncentrációt a leírt módon, a 255 nm-es Hartley sávon mért fényabszorpció mérésével követtem az idő függvényében. Az abszorpcióból a küvetta hossz ismeretében és az abszorpciókoefficiens irodalomból vett értékének felhasználásával számítottam ki a koncentrációt.

Az ózonképződés folyamatának fontos lépése az oxigén molekula fotolitikus bomlása, ami oxigéngyök képződéséhez vezet. A fotolitikus kötés hasításához tartozó határ hullámhossz - a 36. oldalon említett módon - kb. 242 nm, vagyis csak ennél rövidebb hullámhosszúságú fotonok rendelkeznek a reakcióhoz elegendő energiával. A plazmakeltés céltárgyaként szolgáló fém anyagi minősége ezért elsősorban a keletkező plazma által szolgáltatott, oxigénbontásra alkalmas fotonfluxus révén befolyásolja az ózonképződés sebességét.

37. oldal: Köszönöm az észrevételt a 30. ábra jobb oldali diagramjának felirataival kapcsolatban; a NO₂ görbe felirata valóban rossz helyre került.

40. oldal: Köszönöm az „ezen” mutató névmás használatára vonatkozó szíves észrevételt.

A 40. oldal alján szereplő táblázat összetartozó illusztráció a 41. oldal tetején látható görbékkel. A két illusztráció csak együtt értelmezhető, ezért közös ábrafeliratot és sorszámot kaptak. Szétválásuk két oldalra csak a szerencsétlen oldaltörés miatt következett be.

42. oldal: Elismerem, hogy az értekezésben használt „erős atomvonal” kifejezés, bár az az angol nyelvű publikációkban is gyakorta előfordul, laborzsargon kifejezésnek számít.

44. oldal: A 38. ábrán a sötétzöld háttér előtt a fekete betűs skála valóban nem eléggé kontrasztosan jelenik meg a nyomtatásban. Szerencsére ez a skála csak a cseppkő metszetek valódi méretének érzékeltetése miatt került be, a tárgyalásban nincs szerepe.

45. oldal: Opponensem megjegyzésével teljesen egyetértek, a cseppkövek „in-situ” LIBS vizsgálata elsősorban elvi lehetőség, a metszetmintákhoz tényleges mintavételezésre van szükség.

54. oldal: Köszönöm az észrevételt, amellyel egyetértek. Az „elektroda” kifejezés használata csak a fizikai és műszaki irodalomban általános, a kémiai irodalomban a helyes elnevezés valóban „elektrod”.

57. oldal: Köszönöm a gépelési hibára utaló észrevételt.

63. oldal: A lítium vonalprofiljának szélességét oly módon ellenőriztem, hogy az ICP-AES spektrométer nagyfelbontású monokromátora segítségével felvettem egy 10 ppm-es Li oldat 670,78 nm-es emissziós vonalprofilját (ami az abszorpciós profillal azonos), és a diódalézer emissziós profilját is. Ezt az összehasonlítást mutatja be az 53. ábra. A megfigyelések összecsengenek azzal az irodalmi adattal, miszerint egy „szabadon futó” (külső szelektív optikai visszacsatoló elemek nélkül működő) diódalézer sávszélessége jellemzően 0,01-0,02 nm. A Li vonalprofil megfigyelt szélessége – ami a ICP plazma körülményei között kiszélesedett - az alkalmazott diódalézer sávszélességének közel kétszerese. Itt jegyzem meg, hogy noha a spektrométer kb. 5-10 pm optikai felbontása csak közelítő vonalprofil-szélesség meghatározást tett lehetővé, a két profil szélességének azonos körülmények között való összehasonlítására teljesen alkalmas.
64. oldal: Az 54. ábrán paneljein balról jobbra és fentről lefelé haladva történt a kísérleti paraméterek optimalizálása oly módon, hogy az előzetesen optimalizált paraméter(ek) értékeit azok optimális (maximális jelet eredményező) értékein rögzítettem. Ennek eredményeképpen az optimális beállítások a következőknek adódtak: 1000 W plazma RF teljesítmény, 1,4 L/min burkológáz áramlási sebesség, 10 mm megfigyelési magasság.
67. oldal: A többszörös standard addíciós kalibrációval végrehajtott mérések esetén szabályosan jártam el, a kalibrációs grafikon x-tengelyén a hozzáadott anyagmennyiséget tüntettem fel, ezt mutatja be a kérdésben szereplő 57. ábra is (itt jegyzem meg, hogy az analitikai kémiai irodalomban sokszor tévesen koncentráció abszcisszájú ábrázolást alkalmaznak). A mérések természetesen rögzített lombiktér fogat mellett lettek kivitelezve.
68. oldal: A lock-in erősítő működésének elméletét röviden ismertettem a 3.4.1. fejezetben. A kísérletekben ténylegesen használt lock-in erősítő természetesen ugyanilyen elven működött. A fáziskülönbség és az integrációs idő változtatásával kerestem meg a jel stabil maximumát, ami ebben az esetben valóban egy időben állandó érték volt.
72. oldal: Köszönöm a gépelési hibára utaló észrevételt.
- A 61. ábrán a diagram vízszintes tengelyét azért nem feliratoztam, mert annak eredeti skálája GHz volt, ami magyarázat nélkül zavart okozhatott volna (analitikai spektroszkópiában az eltérő osztásközű hullámhossz skála terjedt el). A diagram nem is igényelte az x tengely feliratát, ugyanis az csak az azonos körülmények között felvett két jelalak kvalitatív bemutatásának célját szolgálja.
73. oldal: Köszönöm az atomabszorpciós spektrometria koncentrikus porlasztóinak határfokára vonatkozó kiegészítést. Úgy gondolom azonban, hogy ez nem változtat érdemben eredeti következtetésemre, amely szerint a vizsgált módszerrel a láng WM-DLAAS módszerrel az elértnél akár 2-3 nagyságrenddel alacsonyabb kimutatási határok is elérhetők lehetnek a kísérleti eszközök további optimalizálása révén.
78. oldal: Köszönöm a szóhasználatra vonatkozó észrevételt.

92. oldal: Köszönöm, hogy észrevette, hogy a 71. ábraként jelölt két táblázat sorszáma hibás. Ennek vizsgálata kapcsán észrevettem azt is, hogy hasonló elírás történt a 64. ábra környékén is – a második 64. ábra sorszáma helyesen 65.
94. oldal: A 74. ábra táblázata és a két diagram együtt értelmezhető, ezért mutattam be azokat közös ábraként.
- Az ismertetett LCM és GLCM kalibrációs módszerek sajátossága, hogy válaszelként éppen a lineáris korrelációs együtthatót alkalmazzák, így azok valóban kalibráló görbék.
98. oldal: Köszönöm a gépelési hibára utaló észrevételt.
99. oldal: Köszönöm a gépelési hibára („50%-a”) és a „részecke” szó félreérthetőségére utaló észrevételt.
- Elismerem, hogy a „csúcs alatti terület” kifejezésnek némi szakzsargon íze van, azonban használata véleményem szerint a spektroszkópiában indokolt. A „görbe alatti terület” kifejezés ugyanis matematikailag a teljes spektrum görbéje alatti területre utalna, az analitikai spektroszkópiában pedig nyilvánvalóan csak az egyes spektrumcsúcsok alatti görbeszakaszok területe kerül kiértékelésre. A „csúcs alatti terület” kifejezés tehát pontosító jellegű, többlet információt tartalmaz.
100. oldal: A 78. ábraként jelölt táblázatban szereplő T_{netto} jelölés értelmezését szándékaim szerint a vonatkozó ábraalírás adta meg.
108. oldal: A 86. ábra függőleges tengelyein a hasonlósági tényező értéke szerepel, amint azt a kapcsolódó szövegrész ismerteti. Elismerem ugyanakkor, hogy a Q jelölés feltüntetése lemaradt az ábráról.
109. oldal: Opponensem figyelmét elkerülte, hogy az inkriminált felsorolásban állításomnak megfelelően összesen 7 módszer azonosító szerepel (U_{LC}, U_{SSD}, U_{OI}, M_{LC}, M_{SSD}, M_{OI}, MR_{LC}) tehát valóban ennyi féle módszert próbáltam ki.
110. oldal: A 88. és 89. ábra függőleges tengelyein a hasonlósági tényező (Q) értéke szerepel.
114. oldal: A 90. ábrán nem maradt le a függőleges tengelyek feliratozása, hiszen a skála fel van tüntetve, a mértékegység (mg/kg) pedig a jelmagyarázatban szerepel.
- Elismerem, hogy az „Összes fémtartalom” elnevezés kémiaiilag nem szabatos, azonban az itteni kontextusban (talajkémiai vizsgálatok) ez gyakran szerepel a vonatkozó szabványokban és más irodalmi forrásokban. Ezzel a „relatív” kifejezéssel a talajból agresszív kémiai módszerrel kivonható fémtartalomra szokás utalni, ami felülről becsli a növények számára hozzáférhető vagy enyhe oldószerekkel kioldható fémtartalmat (más szavakkal: ez az adat a talaj fémtartalmának maximális veszélyességének megítélésére alkalmas érték).

Egyetértek opponensemmel, hogy nem volt szerencsés a grafikonkészítő szoftver automatikus színkiválasztását elfogadni, és a diagramon a rezet és a krómot csak kissé eltérő kék árnyalattal jelölni.

115. oldal: A 91. ábra színválasztására ugyanazt a választ tudom adni, mint amit fent, a 90. ábrával kapcsolatban: egyetértek opponensemmel, hogy nem volt szerencsés a grafikonkészítő szoftver automatikus színkiválasztását elfogadni.

Opponensemnek igaza van, a szövegből valóban nem derül ki pontosan, hogy a TK1....TK23 jelzetű minták milyen helyről származnak. Ennek az az egyszerű oka, hogy az értekezés terjedelmét nem kívántam tovább növelni azokkal a térképvázlatokkal is, amelyek a mintavételi helyeket mutatják be és amelyek publikációimban megtalálhatók. Amint azt a bevezetőben is jeleztem, a teljes 5. fejezet anyaga valójában egyfajta kivonatosságot áttekintése annak a sokféle induktív csatolású plazma spektroszkópiai analitikai munkának, amelyet az évek során végeztem. Az itt szereplő leírások emiatt rövidítettek; az 5.2.1. és 5.3.1.1. alfejezetek kivételével azokra téziseket sem építettem.

116. oldal: Köszönöm a gépelési hibára utaló észrevételt.

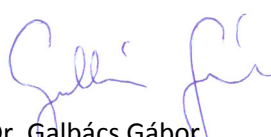
118. oldal: Elfogadom opponensem észrevételét a 95. és 98. ábrákon szereplő adatok értékesjegyeinek számára vonatkozóan.

126. oldal: Köszönöm a gépelési hibára utaló észrevételt.

129. oldal: A „HDPE” elnevezés a nagy sűrűségű polietilént („high density polyethylene”) jelöli.

131. oldal: Az XPS rövidítés értelmezését (röntgen fotoelektron spektroszkópia, „X-ray photoelectron spectroscopy) valóban elfelejtettem az összefoglaló táblázatban megadni.

A P/Ti arány meghatározását kétféle módszerrel is elvégeztük. Az XPS módszer szilárd tömbmintákon vagy pasztillázott szemcséken (mint a jelen vizsgálatban) alkalmazható felületanalitikai módszer, amelynek információs mélysége maximum 10 nm, így azzal a felületen található átlagos atomarány határozható meg bizonyos korrekciós faktorok figyelembevételével. Az ICP-AES módszer oldat (vagy kolloid oldat, mint itt) mintákra alkalmazható és a teljes szemcsékre valamint a diszperziós közegre együttesen jellemző átlagos, pontos koncentrációt adja meg – én ezeket a méréseket végeztem el. Az XPS és ICP-AES eredmények közötti eltérés tehát valószínűleg az eltérő információtartalomtól és mintaalkészítésből adódik.


Dr. Galbács Gábor
a kémiai tudomány kandidátusa

Szeged, 2013. 08. 19.