

Tárgy: válaszok Galbács Gábor bírálatára

Tisztelt Galbács Gábor!

Mindenekelőtt engedje meg, hogy köszönetemet fejezzem ki, amiért elvállalta az értekezésem bírálatát, és hasznos megjegyzéseivel rámutatott a még tisztázandó pontokra.

Ami az irodalmi bevezető hiányosságait illeti, elfogadom a megjegyzéseit, de kompromisszumot kellett kötnöm a méretet illetően. Ennek esett áldozatul pl. a magyarországi LIBS kutatások bemutatása. Az is tény, hogy egyes, a dolgozatban bemutatott területeket is – pl. üvegek lézerablációs technikákkal való megmunkálása és vizsgálata – lehetett volna még részletesebben és nagyobb terjedelemben tárgyalni, de mindez már az olvashatóság rovására ment volna.

A pontokba szedett részletes megjegyzéseket külön köszönöm. Engedje meg, hogy a részletekben nem elveszve, néhány szóban reagáljak, és egy-két hiányosságot (hiányzó adatot vagy leírást) pótoljak, esetleg félreértést eloszlassak.

- 1) Az adat valóban lemaradt, 10-lövéses spektrum szórását számoltam.
- 2) Itt valóban nagyon összetett folyamatokról van szó, a minta pozicionálása mellett szerepet kap az alkalmazott hullámhossz és sok más tényező is. A kvalitatív végeredmény mégis az lesz, hogy a plazma emissziójában változik a hasznos (vizsgált mintához köthető) és nem hasznos (levegőhöz köthető) összetevők aránya, méghozzá minden vizsgált hullámhossznál kifelé mozgatva a fókusz a levegőé nő.
- 5) Az irodalom egy részét feldolgoztam, az egészet nem volt lehetséges. A roncsolási küszöbök kevés relevanciával bírnak, mert a kísérleteimben jóval a roncsolási küszöb fölött mozogtam. Leghasznosabbnak a lézeres anyagmegmunkálás irodalmát találtam, ez azonban jellemzően a kis energia – nagy ismétlési frekvencia eseteivel foglalkozik, ami nem adott nekem közvetlen támpontot.
- 6) Mintamozgatónak Parker Hannifin Daedal gyártmányú mikrométerorsókat használtam, ezek beállítási pontossága 0,01mm, a mintákat egy keretnek támasztottam a lézer felé néző felületükkel, így valószínűtlen, hogy a minta pozicionálási hibák miatt kikerült volna a fókuszról. Felületi struktúrákról sem hiszem, hogy különösebb gondot okoztak volna. Bár a felület minőségét számszerű mérésekkel, pl. interferometriával nem ellenőriztem, mikroszkóp alatt vizsgálva megfelelőnek tűnt. Ezzel szemben egy 30-100 μ m-es skálán egyenetlen felület már szabad szemmel sem látszik jó minőségűnek, sőt kézzel tapinthatóan is érdes. A 30 μ m hozzávetőlegesen egy 1000-es csiszolópapír érdességének felel meg.
- 8) Itt elsősorban nem is magának hullámhossznak a közvetlen hatásáról van szó (bár ennek is van jelentősége), hanem a minta abszorpciója hullámhosszfüggésének, valamint a fókuszpozíciónak. Így, bár az egyik üvegfajtán mért eredményeket nem lehet közvetlenül a másokra átvinni, a szerzett tapasztalatok jól használhatóak, ahogyan azt pl. a rubídiumgőz cellának a vizsgálata és tisztítása is mutatja. (A cella nem sérült meg a kísérletek során.) Az 5. fejezetben megvizsgált és fokozott roncsolást okozó beállítások esetén lehet arra számítani, hogy más üvegeknél is gondot fognak okozni.
- 10) 2 μ s hűtési és 5 μ s integrálási idővel, ez sajnos kimaradt a mérés leírásából.
- 11) A kísérlet előkészítését természetesen azzal kezdtem, hogy megpróbáltam a kalibráló mintákat kereskedelmi forrásból beszerezni. A NIST is szóba jött, mint megbízható gyártó. Nekem azonban nem egyszerűen hitelesített, lítiumtartalmú üvegekre volt szükségem, hanem 6-

8 azonos mátrixú mintára, százalékos nagyságrendbe eső lítiumkoncentrációval. A NIST katalógust újra fellapozva az üveg minták között 3 alkalmasat találtam: 1412a típusú standard mintát (112.3 táblázatból) és a nyomelemek üvegben sorozat (112.4 táblázat) 612 és 613 sz. mintáit (melyek ugyanakkora, 40ppm lítiumkoncentrációval bírnak). Ez így nem elegendő a kalibrációhoz. A véletlenszerű nátronüvegdarabok vizsgálata is felmerült, ezt a mátrixhatások és a lítium diffúziója miatt vettem el. Nagyon kicsi az esélye (bár kétségtől nem lehetetlen) egy mátrixillesztett sorozatot találni. Ugyanakkor régi, ismeretlen előéletű üvegek esetén a tömbben és a felületen eltérő lehet a lítium koncentrációja.

13) Az iparban a tömegszázalék az elterjedt mértékegység. A 6-2. táblázatban világosan feltüntettem, hogy minden koncentrációt ebben fejeztem ki. A lítiumkarbonát bomlási folyamata és beépülése az üvegmátrixba önmagában is egy roppant összetett kérdés, pl. Shi et al. szerint (Shi, L., Qu, T., Liu, D., Deng, Y., Yang, B., Dai, Y. (2020). Process of Thermal Decomposition of Lithium Carbonate. In: Lee, J., Wagstaff, S., Lambotte, G., Allanore, A., Tesfaye, F. (eds) Materials Processing Fundamentals 2020. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36556-1_10) számíthatunk rá, hogy 1000°C-on a lítiumkarbonát majdnem teljesen elbomlik, hiszen a szerzők a bomlás 2 lépcsőjére 1000K és 1147K hőmérsékletet adnak meg, ami jóval kevesebb, mint az olvasztási hőmérsékletem. Nem gondolom, hogy a cikk megállapításai egy az egyben alkalmazhatók az általam használt kísérleti körülményekre, de feltételezhető, hogy a lítiumkarbonát zöme a hőkezelés során elbomlott.

14) Az üvegpogácsák vizsgálata során 0,6mm-es kráterátmérőket mértem, ami egyszersmind jó becslés a laterális felbontásra, így a vizsgálat semmiképpen sem tekinthető mikroanalízisnek. Ez (a nagy vizsgált felület) csökkenti a minták inhomogenitásából adódó hibákat, bár nem kérdés, hogy jobb minőségű, homogénebb mintákkal kisebb szórásra számíhattam volna.

15) A Mechelle-5000 jó minőségű, nem is olcsó készülék, amit általános LIBS alkalmazásokra ajánlanak. Természetesen jó lett volna kiegészíteni egy nagyobb felbontású típussal, de erre nem volt lehetőségem. A vizsgált üveg szerencsére szegény volt céziumban és vasban is, ezek legalább nem zavarták a mérést.

16) Áttekintést kívántam adni a vizsgált színekpvonalakról és környezetükről.

A kérdésekre adott válaszok:

1. 5-1. ábra: Nem értelmezhető az y tengely "külső transzmittancia" felirata. Kérem, magyarázza el, mit ért ez alatt!

A műszer által közvetlenül mért transzmittancia érték, amelybe a két felület reflexiója is beleszámít.

2. Az 5.2. fejezetben elhelyezett egy rövid fejtegetést arról, hogy a Rayleigh-hossz (mélységélesség) mekkora volt, azonban nem adta meg a nyaláb fókuszfoltjának méretét, amit nem egyszerű, de nem is lehetetlen megmérni és mindenképpen szükséges, hiszen enélkül nem is lehet a számolást elvégezni. Itt mindenképpen pontos és hullámhossz-függő adatokat kellett volna megadnia, hiszen csak ezekkel összefüggésben lettek volna értelmezhetők az 5.3. fejezet eredményei, pl. az 5-1. és 5-2. táblázatok adatai. Kérem, hogy ezeket az adatokat válaszában pótolja!

1024nm-re 0,1mm, 532nm-re 0,05mm és 355nm-re 0,03mm; a fókuszfoltok számított átmérőit az 5-1. táblázat tartalmazza ($12\mu\text{m}$, $6\mu\text{m}$ és $4\mu\text{m}$ $1/e^2$ alapján). Egyébiránt való igaz, hogy pontos adatokat a foltméret mért értékéből lehetett volna számítani, sőt, a fókuszfolt intenzitáseloszlását sem ártott volna mérni a még pontosabb számításokhoz. Céлом a mérés mélységélességének

nagyságrendi skálán való elhelyezése volt, erre a célra megfelelőnek tartottam egy becslést a lencse és a lézer paramétereiből kiindulva.

3. *Kérem, hogy részletesebben elemezze/értelmezze a 6-10. és 6-11. ábrák tartalmát! Érdemes figyelembevenni, hogy a szövegben okként megjelölt Ca interferencia valójában nem okozhatja a Li I 610.4 nm vonal intenzitásának viselkedését a Li koncentráció függvényében, hiszen a Ca mennyisége közel állandó az üveg mintákban. A 6-11. ábra indokoltságát is jó lenne megmagyarázni, hiszen a spektrális zavarást már a 6-10. ábra is jól mutatja. Kérem, hogy azt is magyarázza meg, hogy a 6-11. ábra hibásávjait (szórások) hogyan számították, hiszen a hibaterjedés szabályai alapján azoknak nagyobbak kellene lenniük, mint a 6-9. és 6-10. ábrák szórásai!*

A feldolgozott irodalomból kiderül, hogy a 610,4nm-es lítiumvonalat csak a kalcium hiányában hasznosítják, míg a kalcium jelenlétében nem (ezt meg is hivatkoztam az értekezésben). Bár megfelelő magyarázatot nem fűznek hozzá, ez jól egybevág a saját tapasztalataimmal. Ugyanakkor a nevezett csúcs viselkedését kalcium nélkül nem állt módomban vizsgálni. A jelenség mögött igen összetett plazmafizikai folyamatok lehetnek, nincsen tudomásom olyan kutatásról, ami a Ca és a Li kölcsönhatását vizsgálná plazmában. A 6-11. ábra a dolgozat lényege szempontjából valóban nélkülözhető, mint ahogyan a teljes 6.7. Kitekintés alfejezet is. A 6-10. ábrához képest azonban tartalmaz többletinformációt. A 6-8. és 6-10. ábra összevetéséből valóban látszik, hogy a két lítium csúcs intenzitása közti összefüggés nem lehet lineáris, de érdekesnek láttam ezt a megfigyelést külön hangsúlyozni, különösen azért, mert a nemlineáris függés önmagában nem kell, hogy valamilyen kereszteffektust jelentsen. Hogy a vizsgált koncentrációtartomány mindkét végén fölfelé tér el az egyenes arányosságtól, és a két intenzitás egymásnak nem kölcsönösen egyértelmű függvénye, ez egy merőben szokatlan viselkedés, és nézetem szerint ez az oka annak, hogy a Ca jelenlétében a 610,4nm-es lítium csúcs az analízisre kevésbé alkalmas. A 6-11. ábrán látható arányokat a nyers spektrumokból képeztem (minden egyes spektrum esetében külön-külön osztottam), és már maguknak az arányoknak a hibáját számítottam. Vagyis nem független mérési adatokkal dolgoztam (pl. a plazma fényességének fluktuációja ugyanabba az irányba befolyásolta mindkét intenzitást), így a hányadosok hibája lehet kisebb, mint a kiinduló adatoké.

4. *Nem adott semmilyen értelmezést az 5-12. ábrához. Kérem, hogy válaszában ezt pótolja!*

A berendezés analitikai képességeit jól lehet jellemezni az egyes beállításhoz tartozó jel / zaj viszonytal, valamint a mért értékek szórásával. Az előbbi a kimutatási határokkal, utóbbi pedig az esetleges mennyiségi meghatározás pontosságával függ össze. Értelemszerűen jel / zaj viszonyból nagyobb, szórásból pedig kisebb értékek kívánatosak. Az 5-12. ábra ezen a síkon ábrázolja az egyes méréseket, melyen jobbra és lefelé haladva az analitikai képességek javulása várható.

5. *Megfigyelései alapján milyen laterális felbontással tartja elvégezhetőnek üvegminták LIBS analízisét?*

Laterális felbontásnak első közelítésben a kráter átmérőjét venném, ez az általam javasolt mérési beállítással 10 lövés esetén kb. 150 μ m, 100 lövés esetén 200 μ m.

6. *Az értekezésben a lézernyaláb üvegfelület elé való fókuszálását javasolja a LIBS mérések elvégzésére a minél kisebb mértékű roncsolódás érdekében. Ezzel kapcsolatban két analitikai vonatkozású kérdés vetődik fel:*
- Javaslatom egyértelműen a mérés érzékenysége csökkenésével (a kimutatási határok növekedésével) jár. Véleménye szerint ezzel a megközelítéssel lehetséges-e nyomanalitikai mérés (ppm koncentrációk) meghatározása üveg mintákban?*
 - Mit gondol, hogyan változnak az értekezés vonatkozó megállapításai, ha az üveg minta nem tiszta levegőben, hanem pl. He vagy Ar gázban, esetleg aeroszol részecskéket tartalmazó gázkörnyezetben helyezkedik el?*

Az a) kérdésre a válasz egyértelmű igen: a lítium meghatározásánál az előző fejezetben ismertetett mérési protokollt használtam a minták elé fókuszálva a lézernyalábot, és (fém) lítiumra 1,3ppm kimutatási határ jött ki. A b) kérdést illetően nincsen saját, közvetlen tapasztalatom, de úgy vélem, hogy a megállapításaim alkalmazhatóak a levegőtől eltérő, inert gázkörnyezetre. Jóval óvatosabbnak kell lenni aeroszolok esetén: a plazma anyagának jelentős része a környező atmoszférából származik, így a mérés pontosságát ronthatják az aeroszol összetevői.

Gádoros Patrik

Bp. 2024. 12. 13.