

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**ANALITIKAI MÓDSZERFEJLESZTÉS GEOLÓGIAI ÉS
BIOLÓGIAI MINTÁK PÁSZTÁZÓ ELVŰ LÉZER ABLÁCIÓS
SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATÁHOZ**

Janovszky Patrick Martin

Témavezető: Prof. Dr. Galbács Gábor

Környezettudományi Doktori Iskola

Kémiai Intézet, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

SZTE TTIK



Szeged

2023

1. Bevezetés

A lézer indukált plazma spektroszkópia (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) elődjének tekintendő „laser spark” néven illetett jelenséget már a hatvanas évek elején lejegyezte Cross és Brench, viszont azt csak a technológia fejlődését követően az elektronika, számítástechnika fejlődése, valamint a korszerűbb lézer fényforrások térnyerését követően kezdték alkalmazni analitikai célokra. Innentől kezdve indult el a mára már igen dinamikus fejlődése ennek a lézeres elemanalitikai módszernek, amelynek működése egy nagy intenzitású lézerimpulzussal a minta felszínén (fluid minta esetén annak belsejében) létrehozott mikroplazma emissziójának megfigyelésén alapszik.

A technika különlegessége, hogy az nem, vagy csak minimális mintaelőkészítést igényel, így közvetlenül alkalmas a minták nagy térbeli felbontású, távoli, illetve akár terepen végrehajtható analízisére is. Segítségével a periódusos rendszer legtöbb eleme nyomelemanalitikai kimutatási határok mellett mérhető, több nagyságrendnyi széles dinamikus tartománnyal. Előnye, hogy az olyan könnyű elemek is, mint például az alkálifémek, alkáliföldfémek szintén jól detektálhatók LIBS segítségével. A technika mikrodestruktívnak tekinthető, hiszen akár néhány mikrométer nagyságú foltmérettel is történhet a mérés, így alkalmassá téve a LIBS-et értékes műkincsek, régészeti leletek vagy rendkívül kis méretű minták, bűnügyi bizonyítékok analízisére is.

A LIBS-hez hasonlóan lézer ablációs elvű, rokon laboratóriumi mérés technika az LA-ICP-MS, vagyis a lézer ablációs mintabevitelű induktív csatolású plazma tömegspektrometria, mely lehetőséget biztosít arra, hogy közvetlenül, mintaelőkészítés nélkül vizsgáljuk szilárd minták elemösszetételét, izotópeloszlását. Kutatások során főképp nehezebb fémes elemek kimutatására alkalmazzák ultra-

nyomelemanalitikai méréseknél, geológiai vagy archeológiai minták vizsgálatakor.

Biológiai mintákkal LIBS és LA-ICP-MS mérései eredményeivel kapcsolatosan eddig megjelent tudományos közlemények leginkább kvalitatív elemeloszlás adatokat mutattak be, ugyanis az olyan analitikai kihívások, mint a pontról-pontra mátrixazonos kalibrációval végzett koncentráció eloszlás térképek kidolgozása egy komplex feladat. A mintatípusok biológiai sajátágaiknál fogva eleve kényes mintáknak minősülnek, melyek kezelése szintén nem triviális. Egy olyan eljárásrend kidolgozása, mely segítségével kellő megbízhatóságú, mátrixazonos kalibráción nyugvó koncentráció eloszlás térképek készíthetők több komponensű biológiai eredetű mintákról egy olyan feladat, mely a tudományos közösséget számos megválaszolendő kérdés elé állítja.

Az egyes mintatípusok, komplex mintákat felépítő mátrixok típus azonosítása elengedhetetlen az előbbieken leírtak kidolgozása során. A modern, nagy hatékonyságú, robusztus kemometriai eljárások nélkül azt az adatmennyiséget, mely egy pár négyzetcentiméter nagyságú, kellően jó laterális felbontást biztosító elemtérképezés során keletkezik ezen osztályozó technikák nélkül nem lehet elvégezni. Megjegyzendő az is, hogy a megfelelő kemometriai technika helyes megválasztása, illetve annak finomhangolása, betanítása szintén nem triviális.

A minél jobb és részletesebb elemeloszlás térképek kidolgozása érdekében érdemes jelerősítő technikák bevetése is. Az NELIBS, mely a mintafelületre felvitt nanorészecskék által kiváltott jelerősítő hatás révén növeli a LIBS analitikai teljesítőképességét, lokális pontszerű méréseknél már bizonyított, viszont az eljárás elemeloszlás térképek készítésére történő átdolgozása még nem tisztázott, kiforratlan.

A Dr. Galbács Gábor vezette Lézer és plazma spektroszkópiai kutatócsoport több, mint két évtizede foglalkozik LIBS kutatásokkal, és

mintegy tíz éve már az LA-ICP-MS mérés technika is elérhető a csoportban. Az itt folyó, hosszú múltra visszatekintő munkába volt szerencsém becsatlakozni még kémia alapszakos hallgatóként.

2. Célkitűzés

Célul tűztük ki olyan új, nagyobb részben LIBS, kisebb részben LA-ICP-MS alapú módszerek fejlesztését, amelyek alkalmazása geokémiai, illetve biológiai eredetű szilárd minták vizsgálata során nagyobb analitikai teljesítőképességet tesznek lehetővé. Ezen fejlesztések során főként arra törekedtünk, hogy javítsuk a mérések érzékenységét, a kvantitatív adatok pontosságát, segítsük a mérések automatizálhatóságát és térbeli felbontású kémiai információk kinyerését. Jelentős figyelmet kívántunk szentelni az adatkiértékelési megoldások kombinálására, amely révén javíthatóak lehetnek a kvalitatív diszkriminációs képességek.

3. Alkalmazott módszerek és műszerek

Számos eltérő mérés technikát és minta előkészítési analitikai módszert alkalmaztam, szem előtt tartva, hogy a célnak megfelelő és rendelkezésünkre álló műszerek közül mindig a legalkalmasabbat használjam az adott feladat végrehajtására. A következőkben ezek közül csak a legfontosabbakat sorolom fel, az egyes munkafolyamatok, mintatípusok vizsgálatokor aktuálisan használt készülékek és azok optimált paraméterei, beállításai részletes ismertetést értekezésem fejezetei tartalmazzák.

Munkám döntő többségét a precíziós célzást és fókuszálást igénylő elemeloszlás térképezési feladatok kivitelezését lehetővé tevő, Applied Spectra által gyártott, J-200 típusú LIBS spektrométerrel hajtottam

vége. A rendszer segítségével viszonylag gyors mérések kivitelezése is lehetséges, mivel másodpercenként akár 20 darab, legfeljebb 17 mJ (változtatható) energiájú és 6 ns hosszúságú impulzust vagyunk képesek a mintafelzárásra juttatni. A készülék által kibocsátott 266 nm hullámhosszúságú lézerpulzusok 5-200 μm között állítható méretű foltba fókuszálhatók. A rögzített spektrumok rendkívül információgazdagok, hiszen átlagosan 0,07 nm felbontással rögzítettük a teljes spektrumot a 190 és 1040 nm közötti tartományon a készülék hatsatornás CCD spektrométere segítségével. A kísérletek végrehajtásakor a készülék beépített többfunkciós optikai mikroszkópját, kamerarendszerét, programozottan mozgatott mikrométeres felbontású x-y-z tárgyasztalát, valamint optikai és lézeres autofókusz rendszerét is kihasználtam.

Az izotópeloszlás, valamint geokronológiai vizsgálataink alkalmával LA-ICP-MS méréseket végeztem. Ezen kísérleteink egy részében ehhez a kutatócsoport saját laborjában megtalálható, fenti J-200 műszer lézert és Agilent 7700x ICP-MS műszert használtam, egy másik részében pedig az ATOMKI partnereink laboratóriumában található ESI NWR 213 típusú lézer ablációs egységet és egy Agilent 8800 ICP-MS készüléket alkalmaztam.

Az állati szövetekhez kapcsolódó méréseket a Bécsi Műszaki Egyetem egy partnerlaboratóriumában, egy Thermo iCAP Q ICP-MS, valamint iCAP 6500 RAD (Thermo Scientific) ICP-OES készülékekkel történtek. A zooplankton minták Raman szórás spektrumait az Ásványtani, Geokémiai és Közöttani Tanszék Thermo DXR Raman mikroszkópjával (Thermo Scientific) vettem fel, 780 nm gerjesztési hullámhossz és 1-2 μm foltméret mellett.

Az ablációs krátereket kontakt profilometriás műszerrel (Veeco Dektak 8 Advanced Development Profiler) vizsgáltam, 2,5 μm görbületi sugarú szondával. A műszerhez hozzáférést az Optika és Kvantumelektronika Tanszék biztosított.

Nanorészecskékkel preparált szilárd minták felszínét pásztázó elektronmikroszkópiás mérésekkel végeztem, egy Hitachi S-4700 FE-SEM készülékkel, amely a Kémiai Intézet területén működik.

A kísérletek során gyűjtött adatok kiértékelése szoftveresen történt, a spektrumvonal azonosításához a LIBS műszer szoftverét (Clarity) és a NIST ASD adatbázist használtam. A kemometriai kiértékelések során az Origin programot, valamint a kutatócsoportunk által QBasic, illetve R programnyelven készített célszoftvereket alkalmaztam. Az elemeloszlási térképek összetett és nagy mennyiségű adatainak kezelése és megjelenítése az Epina ImageLab adatkiértékelő szoftverrel történt. Egyes képfeldolgozási feladatokra az ImageJ szoftvert használtam.

4. Új tudományos eredmények

(szögletes zárójelben a kapcsolódó publikációk sorszámával)

1. Gránitos kőzetmintákon sikeresen demonstráltam, hogy a LIBS, illetve LA-ICP-MS módszerekkel, optimált körülmények között felvett elemeloszlás térképek adatainak megfelelő kemometriai kiértékelése révén kőzetminták ásványszemcséi (pl. földpát, biotit, kvarc, amfibol, cirkon) nagy pontossággal (92%+) és nagy laterális térbeli felbontással (akár 5 μm) azonosíthatók és lokalizálhatók. Részletesen vizsgáltam a lézer ablációs kísérleti paraméterek, valamint a minta tulajdonságainak hatását az analitikai adatok minőségére és összehasonlítottam többféle kemometriai megközelítés (pl. indikátor spektrumvonalas, osztályozási fa, véletlen erdő és lineáris diszkriminancia analízis) teljesítőképességét. Megmutattam, hogy eredményeink nem csak az ércek bányászatához szükséges kvantitatív geokémiai prospekció, hanem a geokronológiai kormeghatározás területén is eredményesen alkalmazhatók,

hozzájárulva ezen vizsgálatok automatizálásához és gyorsításához [1, 2, 12, 16, 19, 21].

2. Megmutattam, hogy optimált kialakítású szubsztrát és mintafelviteli eljárás segítségével folyadékminták nanorészecskékkel jelerősített LIBS (NELIBS) analízise is sikeresen megvalósítható. A kísérletek során ezüst nanorészecskékkel dekorált ittrium-ón-oxid (ITO) üveg szubsztrátok és szórással (spray-coating) történő folyadékminta felvitellel értem el a legjobb eredményeket. A szakirodalomban korábban felvetődött kételyeket eloszlatva demonstráltam, hogy a LIBS mérések ismételtetősége nem romlik az NELIBS megközelítés alkalmazása során. Multieleemes oldatok alkalmazásával több elemre (Mn, Zn, Cr) is bemutattam, hogy az érzékenységben és kimutatási határookban számottevő, mintegy háromszoros javulás érhető el [5, 18, 20].
3. Sikeresen alkalmaztam új adatkiértékelési technikákat biológiai minták típusának LIBS mérési adatok alapján történő felismerése céljából. Két kísérletsorozatban, öt zooplankton faj, illetve hét sertés szövet mintán, többféle diszkriminációs kemometriai eljárás tesztelését követően megállapítottam, hogy a LIBS spektrumok alapján nagyon hatékony osztályozás lehetséges. Bár összetettebb kemometriai eljárások is érdekes eredményeket szolgáltattak, azonban a legtöbb esetben a lineáris diszkriminancia analízis (LDA) és főkomponens analízis (PCA) eljárás is megfelelő eredményt adott; például a sertés szövetminták esetében az osztályozás 96%-nál nagyobb pontosságot ért el LDA eljárással [4, 6, 14, 17, 23].

4. Lézer ablációs, profilometriás és kalibrációs kísérletek, valamint ICP-OES referencia mérések segítségével megmutattam, hogy az összetett (mikroheterogén) kőzet és biológiai minták esetében is a mátrixazonos standardekkel kivitelezett kalibráció az egyetlen, ami megfelelő analitikai pontosság elérését teszi lehetővé. Gránit kőzetminta vastagsziszolatok és sertés agyszövet vékony metszet minták segítségével bebizonyítottam, hogy ez a megközelítés a LIBS diszkriminációs képességének kihasználásával előnyösen alkalmazható az intenzitás alapú elemeloszlási térképek pontos kvantitatív térképekké való konverziójára, lehetővé téve a mátrixazonos kalibráció ponttrópontra történő automatikus végrehajtását [1, 2, 6].

5. Új mintaelőkészítési módszereket fejlesztettem növényi minták nyomelemeloszlásának LIBS alapú vizsgálatára. Többféle módszer összehasonlításával megállapítottam, hogy epoxi gyantába ágyazás és aggregált többrétegű lézeres abláció alkalmazásával érhető el a legjobb érzékenység és laterális felbontás. A kifejlesztett módszerrel sikeresen vettem fel többféle repce, terna, csüdfű és mustár növényfaj egyedeinek elemeloszlás térképeit. A kifejlesztett LIBS mérési metodológiánk értékes analitikai adatokat szolgáltatott növénybiológiai vizsgálatok számára, amelyek célja nanorészecskék felszívódásának, illetve növények nyomelem stressztűrő képességének vizsgálata volt [2, 3, 7, 17].

5. Summary

My research described in the dissertation focused on the development of new analytical methodologies for laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), with special attention paid to their application to samples of geological and biological origin.

I successfully demonstrated that mineral grains in rocks (e.g. feldspar, biotite, quartz, amphibole, zircon in granitoid rocks) can be localized with high lateral resolution (up to 5 μm) and can be identified with high accuracy (92%+) based on the chemometric evaluation of LIBS and LA-ICP-MS data. I also showed that, via the examples of Li and Be, that quantitative estimation of the elemental content of minerals and rocks can also be obtained by employing matrix-matched external calibration. These approaches can be advantageously used in e.g. prospecting or geochronological dating.

I also described a novel methodology for the conversion of LIBS spectral intensity distribution maps to quantitative elemental maps, based on the use of external calibration with automatic matrix recognition based on machine learning (e.g. linear discriminant analysis). The approach was successfully applied to organic tissue samples and geological samples. My work revealed that due to matrix and signal suppression effects, the actual concentration maps are significantly different from the signal intensity maps, therefore the conversion is always suggested if concentration data is to be obtained (e.g. for diagnostic purposes).

The classification of various biological sample types, including zooplankton species and swine tissue samples, based on their LIBS spectra was also successfully performed using various advanced chemometric techniques.

I demonstrated that the nanoparticle-enhanced LIBS (NE-LIBS) method can be advantageously applied not only to solid, but also liquid samples, if a proper substrate and sample deposition technique are employed. The best results were obtained with yttrium-tin-oxide (ITO) glass substrates decorated with silver nanoparticles in optimized surface concentration and spray-coating sample deposition. This approach allowed for a three-fold improvement in the limits of detection for several elements tested (e.g. Mn, Zn, Cr).

Last, but not least, new sample preparation and data collection methodologies were developed for the LIBS-based examination of the trace element distribution and nanoparticle uptake of plant samples (Alyssum, Sinapis and Brassica types). It was demonstrated that this methodology can provide useful distribution information for plant physiology studies.

6. Publikációk

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10062651

6.1. Az értekezés alapjául szolgáló referált folyóirat közlemények

- [1] **P. Janovszky**, K. Jancsek, D. J. Palásti, J. Kopniczky, B. Hopp, T. M. Tóth, G. Galbács, Classification of minerals and the assessment of lithium and beryllium content in granitoid rocks by laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 36 (2021) 813. Impakt faktor: 4,02 (Q1)
- [2] A. Limbeck, L. Brunnbauer, H. Lohninger, P. Porízka, P. Modlitbová, J. Kaiser, **P. Janovszky**, A. Kéri, G. Galbács, Methodology and applications of elemental mapping by laser induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 1147 (2021) 72. Impakt faktor: 6,38 (Q1)

- [3] Á. Molnár, S. Kondak, P. Benkő, **P. Janovszky**, K. Kovács, R. Szöllősi, O.K. Göndörné, D. Oláh, K. Gémes, G. Galbács, T. Janda, Zs. Kolbert, Limited Zn supply affects nutrient distribution, carbon metabolism and causes nitro-oxidative stress in sensitive *Brassica napus*,
Environ. Exp. Bot., 202 (2022) 105032. Impakt faktor: 6,03 (Q1)
- [4] N.I. Sushkov, G. Galbács, **P. Janovszky**, N.V. Lobus, T.A. Labutin, Towards an automated classification of zooplankton by using combination of laser spectral techniques and advanced chemometrics,
Sensors, 22 (2022) 8234. Impakt faktor: 3,84 (Q1)
- [5] D.J. Palásti, P. Albrycht, **P. Janovszky**, K. Paszkowska, Zs. Geretovszky, G. Galbács, Nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of liquid samples by using modified surface-enhanced Raman scattering substrates,
Spectrochim. Acta B, 166 (2020) 105793. Impakt faktor: 3,64 (Q1)
- [6] **P. Janovszky**, A. Kéri, D. J. Palásti, L. Brunnbauer, F. Domoki, A. Limbeck, G. Galbács, Quantitative elemental mapping of biological tissues by laser-induced breakdown spectroscopy using matrix recognition,
Sci. Reports, (2023) benyújtva
- [7] R. Szöllősi, Á. Molnár, **P. Janovszky**, A. Kéri, M. Dernovics, G. Galbács, Zs. Kolbert, Selenate triggers diverse oxidative responses in *Astragalus* species with diverse selenium tolerance and hyperaccumulation capacity,
Ann. Bot., (2023) benyújtva

Összes impakt faktor: 23,91

6.2. További referált folyóirat közlemények

- [8] M. Pintér, T. Ajtai, G. Kiss-Albert, D. Kiss, N. Utry, **P. Janovszky**, D. Palásti, T. Smausz, A. Kohut, B. Hopp, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya, G. Szabó, Z. Bozóki, Thermo-optical properties of residential coals and combustion aerosols, *Atm. Environ.*, 178 (2018) 118. Impakt faktor: 4,01 (Q1)
- [9] K. Jancsek, **P. Janovszky**, G. Galbács, T. M. Tóth, Granite alteration as the origin of high lithium content of groundwater in south-east Hungary, *Appl. Geochem.*, 149 (2023) 105570. Impakt faktor: 3,61 (Q2)
- [10] G. Wilsch, I.B. Gornushkin, L. Kratochvilová, P. Pořízka, J. Kaiser, S. Millar, G. Galbács, D.J. Palásti, **P.M. Janovszky**, et al., Interlaboratory comparison for quantitative chlorine analysis in cement pastes with laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 202 (2023) 106632. Impakt faktor: 3,75 (Q1)
- [11] G. Galbács, D.J. Palásti, **P.M. Janovszky**, State-of-the-art analytical performance, Chapter 4., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Biological, forensic and materials sciences (ed.: G. Galbács), *Springer* (2022) 101.

6.3. Konferencia közlemények (kivonat)

- [12] K. Jancsek, **P. Janovszky**, G. Galbács, T. M. Tóth, Quantitative determination of lithium in granite rock-forming minerals by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS),
10th Euro-Mediterranean Symposium on LIBS (2019) Brno
- [13] D.J. Palásti, A. Kéri, L.P. Villy, T. Biro, Á. Béltéki, B. Leits, **P.M. Janovszky**, A. Kohut, É. Kovács-Széles, Zs. Geretovszky, G. Galbács, Nanoparticle analysis by LIBS and ICP-MS in industrial and environmental samples,
10th Euro-Mediterranean Symposium on LIBS (2019) Brno
- [14] N. Sushkov, **P. Janovszky**, D.J. Palásti, G. Galbács, T. Labutin, N. Lobus, K. Fintor, The use of laser spectroscopy techniques in studying zooplankton,
10th Euro-Mediterranean Symposium on LIBS (2019) Brno
- [15] **P. Janovszky**, A. Kéri, L. Brunnbauer, A. Limbeck, G. Galbács, Quantitative multielemental mapping of biological samples by laser-induced breakdown spectroscopy, A case study of pig tissues,
European Winter Conference on Plasma Spectrochem. (2019) Pau
- [16] **P. Janovszky**, F. Schubert, T. M. Tóth, G. Galbács, Investigation of apatite grains in amphibolite rock samples by laser and X-ray spectroscopy methods,
9th EMSLIBS and XL CSI (2017) Pisa
- [17] **P. Janovszky**, A. Kéri, D.J. Palásti, J. Kaiser, T. M. Tóth, G. Galbács, Biológiai és geológiai minták nyomelem és nanorészecske eloszlásának tanulmányozása mikrométeres térbeli felbontású lézer indukált plazma spektroszkópiával,
EFOP-3.6.2-16-2017-00005 zárókonferencia (2021) Szeged

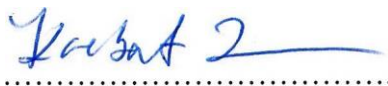
- [18] D.J. Palásti, **P. Janovszky**, L.P. Villy, A. Kohut, Zs. Geretovszky, M. Veres, G. Galbács, A lézer indukált plazma spektroszkópia érzékenységének javítása optikai és plazmonikai eszközökkel, *EFOP-3.6.2-16-2017-00005 zárókonferencia* (2021) Szeged
- [19] **P. Janovszky**, K. Jancsek, D.J. Palásti, J. Kopniczky, B. Hopp, T. M. Tóth, G. Galbács, Identification and Be, Li content assessment of minerals in granitoid rock samples by LIBS, *International Workshop on LIBS* (2020) Szeged
- [20] D.J. Palásti, P. Albrycht, K. Paszkowska, **P. Janovszky**, G. Galbács, Az analitikai jel növelése lézer indukált plazma spektroszkópiában ezüst nanorészecskéket tartalmazó felület-erősített Raman spektroszkópiás szubsztrátok alkalmazásával, *62. Spektrokémiai Vándorgyűlés* (2019) Balatonszárszó
- [21] K. Jancsek, **P. Janovszky**, G. Galbács, T. M. Tóth, Use of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for quantitative determination of lithium in granite rockforming minerals, *25th ISAEP* (2019) Szeged
- [22] **P. Janovszky**, A. Kéri, A. Limbeck, G. Galbács, Quantitative multielemental mapping of biological samples by LIBS: a case study with pig tissues, *XVI HISS* (2018) Budapest
- [23] **P. Janovszky**, A. Limbeck, G. Galbács, Development of an analytical method for the quantitative elemental mapping of thin sections of biological samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Lasers in Medicine and Life Sciences – LAMELIS* (2018) Szeged

Társszerzői nyilatkozat

Alulírott Dr. Kolbert Zsuzsanna hozzájárulok, hogy Janovszky Patrick Martin felhasználja a „Limited Zn supply affects nutrient distribution, carbon metabolism and causes nitro-oxidative stress in sensitive Brassica napus, Á. Molnár, S. Kondak, P. Benkő, **P. Janovszky**, K. Kovács, R. Szöllősi, O.K. Göndörné, D. Oláh, K. Gémes, G. Galbács, T. Janda, Zs. Kolbert, *Environ. Exp. Bot.*, 202 (2022) 105032.” valamint a „Selenate triggers diverse oxidative responses in Astragalus species with diverse selenium tolerance and hyperaccumulation capacity, R. Szöllősi, Á. Molnár, P. Janovszky, A. Kéri, M. Dernovics, G. Galbács, Zs. Kolbert, *Ann. Bot.*, (2023) benyújtva” közös közleményeinkben foglalt LIBS vonatkozású eredményeket a Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskola keretében a PhD fokozat megszerzéséért benyújtott dolgozatában, és egyúttal kijelentem, hogy ezeket az eredményeket nem használtam fel tudományos fokozat megszerzésekor, s ezt a jövőben sem teszem.

Kijelentem, hogy a szóban forgó közleményben a jelölt szerepe meghatározó fontosságú.

2023. április 4.



Ördögné Dr. Kolbert Zsuzsanna