

БЕЗЭТАЛОННОЕ ЛИЭС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ Mn/Fe В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРТАТИВНОГО ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА С ДИОДНОЙ НАКАЧКОЙ

Т. Ф. Ахметжанов¹, А. Н. Дроздова², А. М. Попов^{1*}

УДК 543.42:621.375.826

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-463-469>

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, Россия; e-mail: popov@laser.chem.msu.ru

² Институт океанологии им. П. П. Ширшова Российской АН, Москва, Россия

(Поступила 18 апреля 2022)

Отношение Mn/Fe, служащее маркером содержания редкоземельных элементов и элементов платиновой группы в железомарганцевых конкрециях, определено в образцах, отобранных в ходе экспедиций в Карское море и море Лаптевых, а также в наборе стандартных образцов (ООПЕ 601—604). Анализ проведен методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии без построения градуировочного графика, основанном на использовании только параметров плазмы и интенсивностей аналитических линий марганца и железа (Mn I 542.04 нм и Fe I 539.71 нм). Температура плазмы определена по графику Больцмана, ее электронная плотность — по штарковскому уширению линии Fe I 538.34 нм. Показана возможность определения отношения Mn/Fe в диапазоне от 0.2 до 4.2 в конкрециях различного географического происхождения. Достигнут высокий коэффициент линейной детерминации ($R^2 = 0.938$) и пропорциональности между результатами лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой (1:0.99).

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, железомарганцевые конкреции, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой.

The Mn/Fe ratio, which serves as a marker of the content of rare earth elements and the platinum group elements in ferromanganese nodules, was determined in samples taken during expeditions to the Kara Sea and the Laptev Sea, as well as in a set of certified reference materials (OOPE 601—604). The analysis was carried out by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, based on the use of plasma parameters and intensities of analytical lines of manganese and iron (Mn I 542.04 nm and Fe I 539.71 nm). Boltzmann plot was used to determine the plasma temperature and Stark broadening of Fe I line 538.34 nm was used to determine electron density. We have shown the possibility of determining the Mn/Fe ratio in range from 0.2 to 4.2 in ferromanganese nodules of various geographic origin. A high coefficient of linear determination ($R^2 = 0.938$) and proportionality between the results of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (1:0.99) were achieved.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, ferromanganese nodules, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Введение. Морские железомарганцевые конкреции (ЖМК) встречаются на глубоководных равнинах и представляют собой оксиды железа и марганца концентрической структуры [1]. Конкреции образуются при различных условиях, в частности, оксиды железа и марганца, выпавшие в осадок из богатой кислородом морской воды, называются гидрогенными, а оксиды из поровой воды в осадках

CALIBRATION FREE LIBS FOR THE DETERMINATION OF Mn/Fe RATIO IN FERROMANGANESE NODULES WITH PORTABLE DIODE PUMPED SOLID STATE LASER

T. F. Akhmetzhanov¹, A. N. Drozdova², A. M. Popov^{1*} (¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; e-mail: popov@laser.chem.msu.ru; ² P. P. Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia)

— диагенетическими [2]. Рост ЖМК в обоих случаях сопровождается сорбцией редкоземельных элементов (РЗЭ) на оксидах Fe и Mn [3]. Морские ЖМК рассматриваются как перспективный источник РЗЭ и других ценных металлов (Co, Ni, Al, Ga, Nb, Ti, Y и т. д.) [2]. Маркером/индикатором степени обогащения ЖМК металлами является отношение основных компонентов конкреций (~5—30 мас.%) Mn/Fe, в частности, преобладание Fe в конкрециях коррелирует с высоким содержанием РЗЭ [4] и элементов платиновой группы [5]. Ввиду относительно низкого содержания РЗЭ в ЖМК для точного определения применяют метод атомно-эмиссионной спектроскопии или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС/МС) [6, 7], требующий длительного разложения конкреций. Для проведения экспресс-анализа на борту корабля с целью сортировки предпочтительны методы, в которых используется минимальная пробоподготовка (измельчение, прессование).

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) — один из наиболее перспективных методов прямого экспресс-анализа геологических образцов, в частности почв и руд [8, 9]. Принципиальная возможность проведения анализа осадков методом ЛИЭС на борту корабля показана во время XVI экспедиции в Антарктике [10]. Для учета влияния неоднородности конкреций на изменение параметров лазерной плазмы от образца к образцу (матричных эффектов) наиболее перспективно использование ЛИЭС-анализа без построения градуировочного графика [11, 12]. Неоднородность поверхности каждого образца в отдельности можно учесть, используя твердотельный лазер с диодной накачкой (ТЛДН), высокая частота повторения импульсов (100 Гц по сравнению с 5 Гц для лазера с ламповой накачкой [13]) которого может снизить негативное влияние неоднородности поверхности образца на правильность анализа при сохранении его экспрессности. В работе [14] показана пригодность ТЛДН для ЛИЭС-анализа и выделены достоинства ТЛДН — низкая стоимость, компактные размеры, небольшой вес, высокая надежность, длительный срок службы, а также указано на применимость этих лазеров на промышленных предприятиях с экспрессным поточным анализом. Использование компактного ТЛДН-лазера важно также с точки зрения миниатюризации ЛИЭС-установки.

Цель настоящей работы — исследование возможности определения отношения Mn/Fe в образцах железомарганцевых конкреций методом ЛИЭС без построения градуировочного графика с применением ТЛДН с высокой частотой повторения импульсов.

Эксперимент. Использован твердотельный лазер с диодной накачкой “ТЕСН-527 Advanced” (“Лазер-компакт”, Россия) с Nd:YVO-кристаллом ($\lambda = 527$ нм, $\tau = 7$ нс, $E = 0.35$ мДж/импульс при частоте следования 100 Гц, TEM_{00} $M^2 < 1.2$, диаметр пучка ~0.6 мм). Излучение лазера направляли на специально разработанную систему из трех линз (N-BK7), которые располагались в следующем порядке: плосковыпуклая ($f = 30$ мм), плосковогнутая ($f = -6$ мм), плосковыпуклая ($f = 300$ мм). Расстояния между линзами 16.5 и 290 мм. Расширенный в 13 раз пучок, прошедший через систему дихроичных зеркал, перпендикулярно фокусировался на поверхность образцов сферической кварцевой линзой ($f = 150$ мм). Образец перемещался на вращающемся столике с постоянной скоростью, что позволяло накапливать больше информации об элементном составе поверхности образца для повышения правильности анализа. Излучение лазерной плазмы асферической кварцевой линзой ($f = 30$ мм) через кварцевый оптоволоконный кабель проецировалось на щель (25 мкм) спектрографа Черни-Тернера $f/4$ HR320 (ISA Instruments, США). Его фокусное расстояние 320 мм, увеличение 1:1, дифракционная решетка 1800 штр./мм, спектральное разрешение ~0.5 Å. Спектрограф оснащен ПЗС-камерой с усилителем яркости “Наногейт-3В” (“Наноскан”, Россия) [15], синхронизированной с лазером двухканальным генератором импульсов Г5-56 (Россия).

Исследованы четыре аттестованных стандартных образца пелагических отложений (серия ООПЕ 601—604), содержания Fe и Mn представлены в табл. 1. В ходе 129-го рейса научно-исследовательского судна (НИС) “Профессор Штокман” (ПШ-129, 2014 г.) и 63-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” (АМК-63, 2015 г.) собрано 22 ЖМК в результате восьми тралений морского дна. Образцы дисковидного и чашеобразного морфологических типов отобраны с глубин от 19 м на ст. 35, расположенной к западу от полуострова Ямал, до 230 м на р. Желоб, ст. 5239. Диаметр конкреций 2—14 см. Цвет поверхности варьировался от светло-оранжевого, типичного для слоев оксидов железа, до черного (оксигидроксиды марганца) и не зависел от размера и/или формы конкреции, аналогичной образцам из северо-восточной части Карского моря [16]. Конкреции высушивали при 60 °С, растирали в агатовой ступке и хранили в полиэтиленовых пакетах до дальнейшего анализа. Содержание Mn и Fe определяли методом ИСП-ОЭС (iCAP-6500, Thermo Scientific, США) после разложения 100 мг материала горячей смесью четырех кислот ($HClO_4$, HF, HNO_3 , HCl), что подробно описано в [17].

Т а б л и ц а 1. Состав (мас.%) стандартных образцов (серия ООПЕ) и конкреций, отобранных в Карском море (ПШ-129 и АМК-63)

Образец	Fe	Mn	Mn/Fe
ООПЕ 604 (корка рудная)	15.48±0.13	15.4±0.2	0.99±0.02
ООПЕ 603 (ЖМК)	17.39±0.15	19.5±0.2	1.12±0.02
ООПЕ 602 (ЖМК)	6.49±0.05	27.2±0.2	4.19±0.07
ООПЕ 601 (ЖМК)	12.04±0.12	23.2±0.2	1.93±0.04
ПШ-129, станция 35	23.5±1.0	8.3±0.4	0.35±0.04
ПШ-129, станция 40	10.7±0.5	18.2±0.9	1.7±0.2
ПШ-129, станция 64	9.6±0.5	21±1	2.2±0.2
ПШ-129, станция 74	18.4±0.9	4.3±0.2	0.24±0.02
ПШ-129, станция 89	16.2±0.8	11.9±0.6	0.73±0.7
ПШ-129, станция 90	15.6±0.8	10.2±0.5	0.65±0.07
ПШ-129, станция 94	8.9±0.4	10.4±0.5	1.2±0.1
АМК-63, станция 5239	9.8±0.5	1.9±0.1	0.20±0.02

Диагностика лазерной плазмы. Определение электронной плотности проводили с использованием штарковского уширения линии Fe I 538.34 нм. Как видно из рис. 1, а, при задержке 200 нс между лазерным импульсом и началом регистрации сигнала на детекторе эта линия наиболее интенсивна и имеет максимальную ширину (~240 пм). Более надежный вариант — линия H I 656.28 нм, однако даже при задержке 200 нс ее сигнал не регистрируется (рис. 1, б). Зависимость штарковской ширины от электронной плотности имеет вид:

$$w(N_e, T) = 2w_s(T)10^{-16} N_e \left\{ 1 + 1.75(1 - 0.75R)\alpha(T)N_e^{1/4}10^{-4} \right\}, \quad (1)$$

где R — параметр дебаевского экранирования; N_e — электронная плотность; $\alpha(T)$ — параметр, учитывающий вклад ионов в уширение [18]; электронный ударный параметр $w_s = 0.194 \pm 0.01$ нм при 10^{17} см^{-3} взят из [19] для линии Fe I 538.34 нм. Дебаевским экранированием положительно заряженных ионов пренебрегали, поэтому (1) преобразуется к виду

$$N_e = \frac{w(N_e, T)}{2w_s(T)10^{-16}}. \quad (2)$$

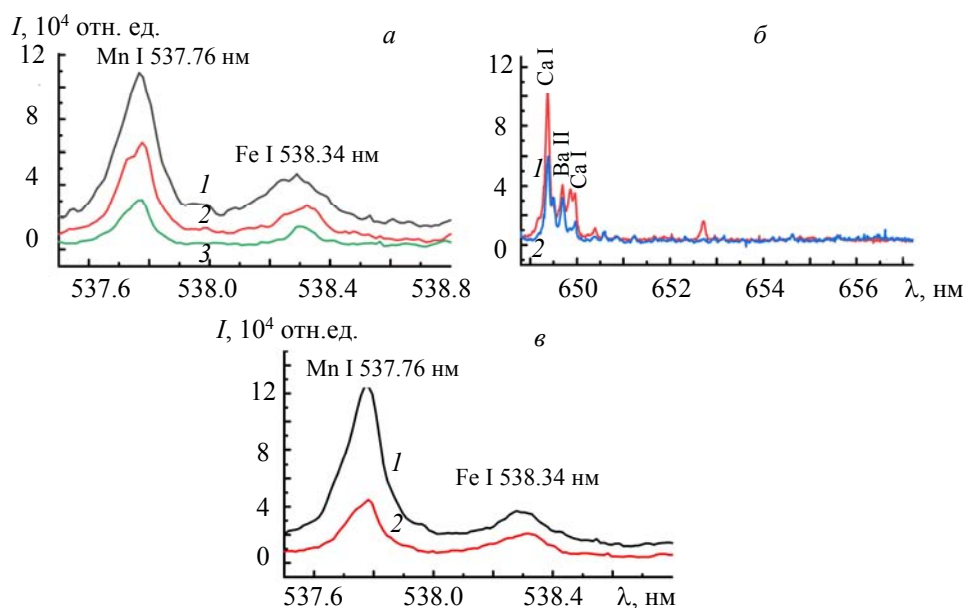


Рис. 1. Эмиссионные спектры железомарганцевых конкреций: а — образца ООПЕ 604 для времен регистрации 200 (1), 250 (2) и 350 нс (3); б — образцов ООПЕ 601 (1) и АМК63, станция 5239 (2) при задержке 200 нс; в — образцов ООПЕ 601 (1) и ПШ-129, станция 94 (2) при задержке 200 нс

Определение электронной плотности выполняли по следующему алгоритму.

1. Экспериментальный контур аппроксимировали профилем Лоренца, используя ширину на полувысоте.
2. Из ширины на полувысоте экспериментального контура вычитали ширину аппаратной функции спектрометра (57 пм при 538 нм). Доплеровским уширением ввиду его малого вклада пренебрегали (~ 4 пм при $T = 0.6$ эВ, $\lambda_{\text{Fe I}} = 538.34$ нм, $M = 55.845$ а.е.м.) [20].
3. Полученное значение использовали для вычисления электронной плотности, выразив ее из (2).
4. Рассчитывали погрешность определения электронной плотности $\Delta n_e / n_e = \sqrt{(\Delta w / w)^2}$.

Температуру плазмы находили из наклона графиков Больцмана. Для их построения использованы линии в соответствии с данными из базы атомных линий NIST [21] и Kurutz [22] (табл. 2). Выбор линий основан на том, что они достаточно интенсивны (погрешность, вносимая фоном, пренебрежимо мала), разница в энергиях верхних уровней между крайними точками на графике Больцмана достаточно велика, а длины волн не соответствуют резонансным переходам (с целью избежать самопоглощенных линий). Линия Fe I 511.04 нм соответствует этим условиям лишь в диапазоне времен регистрации сигнала 200—300 нс, и разница между верхними уровнями составляет ~ 4.2 эВ, после чего снижается до ~ 3.4 эВ при задержке 350—500 нс; линия Mn I 515.09 нм также не соответствует этим условиям при времени регистрации сигнала 500 нс, однако разница между верхними уровнями остается ~ 1.7 эВ. Температуру плазмы определяли следующим образом: находили интенсивности эмиссионных линий с помощью аппроксимации экспериментальных контуров профилем Лоренца; строили зависимость $\ln(I/\lambda g A) = \ln(\alpha h c N / 4 \pi Z) - E/kT$ (из наклона линейной функции вычисляли температуру); погрешность температуры $\Delta T = \Delta b/b^2$ для уравнения $y = a + bx$.

Т а б л и ц а 2. Линии для построения графиков Больцмана и их параметры

Линия	λ , нм	E_v , эВ	A , с^{-1}	g	Литература
Fe I	511.04	2.42543	$4.93 \cdot 10^3$	9	[21]
Mn I	511.79	5.55632	$4.60 \cdot 10^6$	4	[21]
Mn I	515.09	5.54163	$3.90 \cdot 10^6$	6	[21]
Fe I	532.42	5.53924	$1.50 \cdot 10^7$	9	[21]
Mn I	537.76	6.14855	$4.48 \cdot 10^7$	4	[22]
Fe I	538.34*	6.61493	$5.60 \cdot 10^7$	13	[21]
Fe I	539.71**	3.21119	$2.58 \cdot 10^5$	9	[21]
Mn I	539.95	6.14855	$2.95 \cdot 10^7$	4	[22]
Mn I	540.74	4.43491	$5.15 \cdot 10^5$	8	[21]
Mn I	542.04**	4.42944	$1.31 \cdot 10^6$	6	[21]

* Линия для определения электронной плотности плазмы.

** Аналитические линии.

Как видно из рис. 2, для задержки 200 нс имеется хорошее совпадение полученных значений температуры лазерной плазмы, определенных для железа и марганца, а графики линейны. Это свидетельствует о том, что плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия [23], а самопоглощение выбранных линий пренебрежимо мало в условиях эксперимента.

На рис. 3, а сравниваются зависимости изменения температуры плазмы (кривая 1) и ее электронной плотности (кривая 2) от времени задержки. Видно, что температура плазмы снижается в ~ 1.3 раза, в то время как электронная плотность в 10 раз. Для проверки выполнения необходимого условия для существования в лазерной плазме локального термодинамического равновесия использован критерий Уиртера-Хэя [12]:

$$N_e > \frac{2.55 \cdot 10^{11}}{\bar{g}} T^{1/2} (\Delta E)^3, \quad (3)$$

где T — температура плазмы (К); $\bar{g}$ — безразмерный фактор Гаунта; ΔE — разность энергий верхнего и нижнего уровней (эВ). Для использованной задержки (200 нс) электронные плотности значительно превосходят критические (рис. 3, а, кривая 3). Это подтверждает обоснованность выбора эмиссионных линий для проведения ЛИЭС-анализа без образцов сравнения.

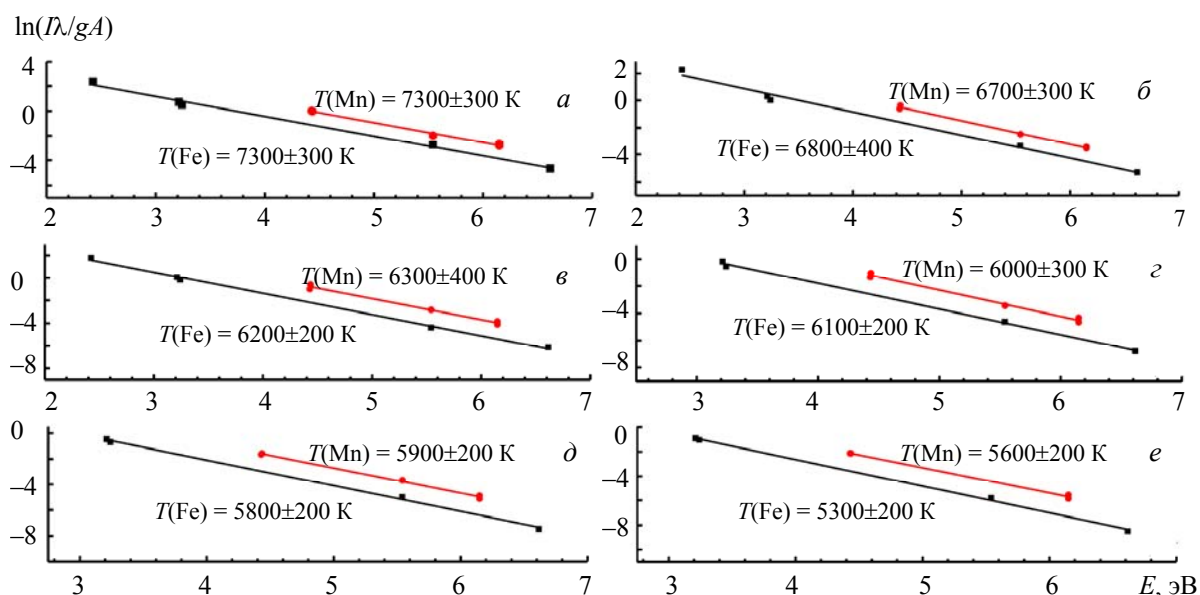


Рис. 2. Зависимости Больцмана для времен задержки между лазерным импульсом и началом регистрации сигнала 200 (а), 250 (б), 300 (в), 350 (г), 400 (д) и 500 нс (е) для образца железомарганцевой конкреции ООПЕ 604

Проблема влияния матричных эффектов на ЛИЭС-анализ имеет место для образцов, матрицы которых сложны по химическому и минеральному составу [24]. Видны значительные колебания температуры плазмы от образца к образцу (6000—7500 К), электронная плотность изменяется в диапазоне $(6\text{—}13) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3, б). Таким образом, при построении градуировочной зависимости матричные эффекты могут негативно влиять на правильность, приводя к значительной систематической погрешности. Отметим, что вариации температуры оказывают более существенное влияние на результаты ЛИЭС-анализа без образцов сравнения, чем колебания электронной плотности [12].

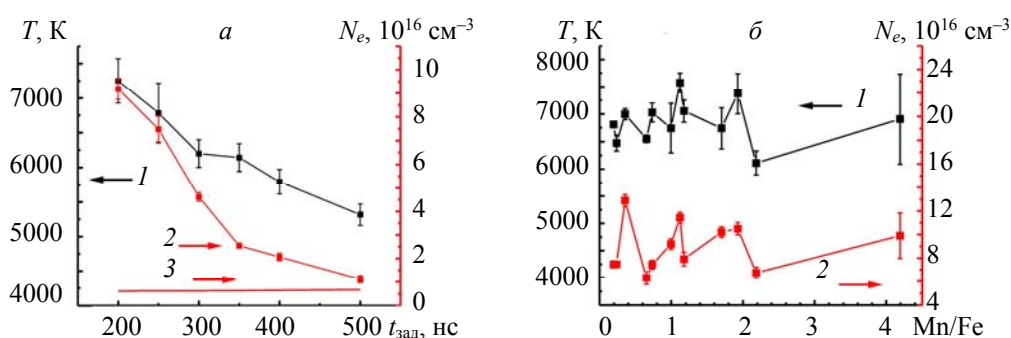


Рис. 3. Зависимости температуры (1) и электронной плотности (2) лазерно-индуцированной плазмы от времени задержки для образца железомарганцевой конкреции ООПЕ 604 и критические значения электронной плотности по критерию Уиртера-Хэя (3) (а); зависимости температуры (1) и электронной плотности (2) от отношения Mn/Fe в образцах железомарганцевых конкреций (б)

Результаты и их обсуждение. Снижение влияния матричных эффектов, связанных с изменением параметров лазерной плазмы от образца к образцу, возможно при использовании ЛИЭС-анализа без построения градуировочного графика. Для расчетов использовали температуру и электронную плотность, определенные для всех образцов при задержке 200 нс. Интенсивность эмиссионной линии при нахождении лазерной плазмы в состоянии локального термодинамического равновесия рассчитывается следующим образом:

$$I = \alpha \frac{hc}{\lambda} \frac{N}{Z(T)} g_j A \exp(-E_j / T), \quad (4)$$

где α — параметр условий сбора излучения; h — постоянная Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с); c — скорость света (м/с); λ — длина волны (м); N — число частиц, испускающих с этой интенсивностью; g — статистический вес верхнего уровня; A — вероятность перехода (с^{-1}); E_j — энергия верхнего уровня (эВ); T — температура плазмы; $Z(T)$ — сумма по состояниям. Для учета ионизации Mn и Fe соотношение атомов (N^0) и ионов (N^+) определяли с помощью уравнения Саха:

$$N^+ / N^0 = \frac{1}{N_e} 2 \frac{Z^+(T)}{Z^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_{\text{ион}}/T}, \quad (5)$$

где m_e — масса электрона; $E_{\text{ион}}$ — энергия ионизации. Массовые доли определяемых элементов можно вычислить, используя отношение интенсивностей аналитических линий (4), а также соотношение атомов и ионов из уравнения Саха:

$$\omega_{\text{Mn}} / \omega_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Mn}} I_{\text{Mn}} Z_{\text{Mn}}^0(T) \lambda_{\text{Mn}} g_{\text{Fe}} A_{\text{Fe}} (1 + N_{\text{Mn}}^+ / N_{\text{Mn}}^0) e^{\left(\frac{E_{\text{Mn}} - E_{\text{Fe}}}{T}\right)}}{M_{\text{Fe}} I_{\text{Fe}} Z_{\text{Fe}}^0(T) \lambda_{\text{Fe}} g_{\text{Mn}} A_{\text{Mn}} (1 + N_{\text{Fe}}^+ / N_{\text{Fe}}^0)}. \quad (6)$$

Отношение Mn/Fe (6) сравнивается с аттестованными значениями и результатами АЭС-ИСП-анализа (рис. 4). Достигнут высокий коэффициент детерминации ($R^2 = 0.938$) для уравнения $S_{\text{ЛИЭС}} = a C_{\text{АЭС-ИСП}} + b$, и практически полностью отсутствует мультипликативная погрешность ($a = 0.99 \pm 0.08$). Видно, что образец с наибольшим соотношением Mn/Fe имеет наибольшую погрешность. Это связано с тем, что содержание железа в этом образце минимально (6.49 ± 0.05 мас.%), как следствие, возрастает погрешность определения интенсивности аналитической линии. Более интенсивную линию не использовали, чтобы избежать влияния эффекта самопоглощения. Сравнение с результатами [13], полученными с помощью спектрометра большого разрешения (0.02—0.12 Å) и Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм, $E = 80$ мДж/импульс, $\tau = 6$ нс, частота повторения импульсов 5 Гц), показывает улучшение правильности определения отношения Mn/Fe методом ЛИЭС (R^2 изменяется от 0.907 до 0.938, коэффициент пропорциональности от 1:1.25 до 1:0.99) при использовании ТЛДН и высокой частотой повторения импульсов (100 против 5 Гц). Улучшение правильности анализа связано с учетом неоднородности конкреций за счет накопления большей статистики (625 лазерных импульсов в разных точках поверхности образцов усреднялись для получения одного спектра с помощью ТЛДН против 200 для Nd:YAG), а также более точным определением температуры лазерной плазмы с использованием графика Больцмана вместо метода двух линий.

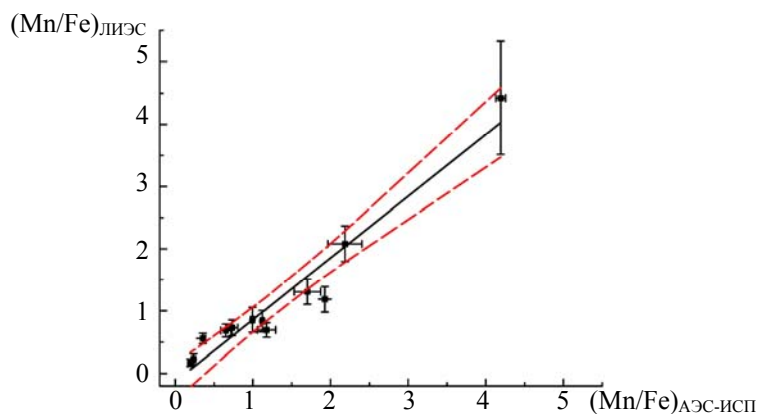


Рис. 4. Сравнение результатов определения отношения Mn/Fe с помощью ЛИЭС-анализа без использования градуировочного графика с АЭС-ИСП или аттестованными значениями; штриховыми линиями обозначены границы доверительного интервала ($P = 0.95$); $R^2 = 0.938$

Заключение. Использование твердотельного лазера с диодной накачкой и высокой частотой повторения импульсов позволяет добиться улучшения правильности определения отношения Mn/Fe (от 0.2 до 4.2) в сложных по химическому и минеральному составу образцах железомарганцевых конкреций методом ЛИЭС без построения градуировочного графика. Сравнение с литературными

данными показывает, что подход, основанный на использовании графиков Больцмана, позволяет определить температуру лазерной плазмы, которая является одним из важнейших параметров при расчете отношения Mn/Fe, более надежно, чем метод двух линий. Правильность определения отношения Mn/Fe позволяет сделать вывод о том, что ЛИЭС-анализ без построения градуировочного графика имеет широкие перспективы использования для экспрессной классификации образцов железомарганцевых конкреций с минимальной пробоподготовкой. Полученные результаты показывают возможность сделать экспериментальную установку более компактной за счет использования твердотельного лазера с диодной накачкой с воздушным охлаждением, а также снизить ее стоимость без снижения качества анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-90242).

- [1] **D. S. Cronan.** *Marine Manganese Deposits*, Elsevier, Amsterdam (1977) 11—44
- [2] **T. Kuhn, A. V. Węgorzewski, C. Rühlemann, A. Vink.** In: *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations*, Springer International Publishing, Cham (2017) 23—63
- [3] **M. Bau, K. Schmidt, A. Koschinsky, J. Hein, T. Kuhn, A. Usui.** *Chem. Geol.*, **381** (2014) 1—9
- [4] **V. D. Strakhovenko, S. I. Shkol'nik, I. V. Danilenko.** *Russ. Geol. Geophys.*, **59** (2018) 123—134
- [5] **A. V. Dubinin, E. D. Berezhnaya.** *Geochem. Int.*, **59** (2021) 39—55
- [6] **Y. Liu, D. Xue, W. Li, C. Li.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **35** (2020) 2156—2164
- [7] **S. K. Pradhan, B. Ambade.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **35** (2020) 1395—1404
- [8] **T. A. Labutin, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, I. A. Kal'ko, N. B. Zorov.** *Opt. and Spectrosc.*, **121** (2016) 339—342
- [9] **A. M. Popov, T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, I. V. Seliverstova, N. B. Zorov, I. A. Kal'ko, Y. N. Sidorina, I. A. Bugaev, Y. N. Nikolaev.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **29** (2014) 1925—1933
- [10] **R. Barbini, F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, A. Palucci, M. Angelone.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **57** (2002) 1203—1218
- [11] **A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni.** *Appl. Spectrosc.*, **53** (1999) 960—964
- [12] **G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **65** (2010) 86—95
- [13] **T. F. Akhmetzanov, T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, A. N. Drozdova, A. M. Popov.** *Opt. and Spectrosc.*, **126** (2019) 316—320
- [14] **M. Hoehse, I. Gornushkin, S. Merk, U. Panne.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **26** (2011) 414—424
- [15] **S. M. Zaytsev, A. M. Popov, N. B. Zorov, T. A. Labutin.** *J. Instrum.*, **9** (2014) P06010
- [16] **N. A. Shulga, A. N. Drozdova, V. I. Peresypkin.** *Dokl. Earth Sci.*, **472** (2017) 237—240
- [17] **M. E. Zelenski, T. P. Fischer, J. M. de Moor, B. Marty, L. Zimmermann, D. Ayalew, A. N. Nekrasov, V. K. Karandashev.** *Chem. Geol.*, **357** (2013) 95—116
- [18] **A. M. Popov, T. F. Akhmetzhanov, T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, N. B. Zorov, N. V. Chekalin.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **125** (2016) 43—51
- [19] **J. Bengoechea, C. Aragón, J. A. Aguilera.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **60** (2005) 897—904
- [20] **N. Konjević.** *Phys. Rep.*, **316** (1999) 339—401
- [21] **J. Kramida, A. Ralchenko, Yu. Reader.** *Natl. Inst. Stand. Technol. Gaithersburg, MD* [Online] (2015), <http://physics.nist.gov/asd>
- [22] **R. L. Kurucz.** *At. Line List* (1995). Электронный ресурс. Режим доступа: <https://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [23] **E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller, U. Panne, I. Gornushkin.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **62** (2007) 1287—1302
- [24] **A. M. Popov, S. M. Zaytsev, I. V. Seliverstova, A. S. Zakuskin, T. A. Labutin.** *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **148** (2018) 205—210