

01

## Определение отношения Mn/Fe в железомарганцевых конкрециях с помощью безэталонной лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

© Т.Ф. Ахметжанов<sup>1</sup>, Т.А. Лабутин<sup>1</sup>, С.М. Зайцев<sup>1</sup>, А.Н. Дроздова<sup>2</sup>, А.М. Попов<sup>1,¶</sup><sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234 Москва, Россия<sup>2</sup> Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, 117997 Москва, Россия

¶ e-mail: popov@laser.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 24.10.2018 г.

В окончательной редакции 14.12.2018 г.

Принята к публикации 18.12.2018 г.

Для определения отношения Mn/Fe в железомарганцевых конкрециях применен метод безэталонной лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии, основанный на использовании только температуры и электронной плотности плазмы и интенсивностей аналитических линий марганца и железа (Mn I 447.28 и 447.93 nm, Fe I 447.65 nm). Температура плазмы была определена по методу двух линий (Mn I 447.28 и 447.93 nm), а ее электронная плотность — по штарковскому уширению линии Mg I 517.26 nm. Для исследования использовался как набор стандартных образцов состава (серия ООПЕ), так и образцы железомарганцевых конкреций, отобранные в ходе экспедиций в Карское море и море Лаптевых. Продемонстрирована возможность полуколичественного определения отношения Mn/Fe в диапазоне значений от 0.2 до 4.2, что достаточно для определения данного отношения в большинстве типов конкреций различного географического происхождения. Данные безэталонного анализа коррелируют с результатами атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой.

DOI: 10.21883/OS.2019.04.47506.310-18

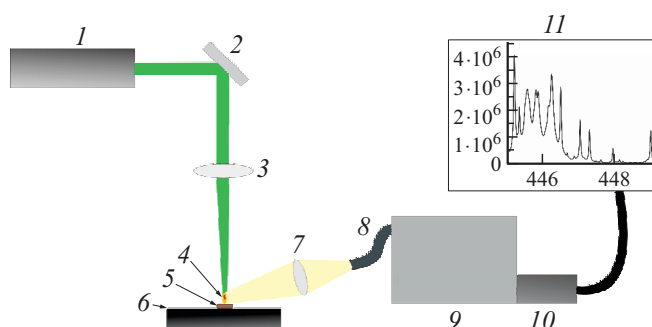
### Введение

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является одним из наиболее перспективных методов прямого экспресс-анализа твердых, жидких и газообразных образцов [1]: металлов [2], включая легкие сплавы [3], метеоритов [4], почв и руд [5,6], растительных образцов [7]. Применение экспрессных методов элементного анализа исключительно актуально для оптимизации процедуры поиска и отбора проб пелагических отложений во время морских экспедиций. Помимо этого, мониторинг содержания токсичных элементов (Pb, Hg, Cu, Zn и др.) в акваториях арктических морей необходим для осуществления экологического контроля [8]. Принципиальная возможность проведения ЛИЭС-анализа донных отложений на борту корабля продемонстрирована во время XVI итальянской экспедиции в Антарктике [9]. Однако неоднородность железомарганцевых конкреций (ЖМК) [10] исключает применение традиционного градуировочного графика из-за влияния матричных эффектов на параметры лазерной плазмы. Поскольку ЛИЭС позволяет проводить многоэлементный анализ без использования стандартных образцов сравнения (безэталонная ЛИЭС) [11,12], использование подобного подхода при анализе ЖМК предпочтительно. Отношение Mn/Fe является маркером содержания в ЖМК редкоземельных и ряда других цветных металлов, что

позволяет судить о „ценности“ конкреций, отобранных в каждом отдельно взятом регионе. Таким образом, задачей нашей работы было исследование возможности определения отношения Mn/Fe в образцах ЖМК методом безэталонной ЛИЭС.

### Эксперимент

Измерения проводились на экспериментальной установке (рис. 1), подробное описание которой дано в [13]. Излучение второй гармоники Nd:АИГ-лазера с лампо-



**Рис. 1.** Схематическое представление установки ЛИЭС: 1 — лазер, 2 — система зеркал, 3, 7 — собирающие линзы, 4 — плазма, 5 — образец, 6 — подложка, 8 — оптоволокно, 9 — спектрограф, 10 — детектор, 11 — система вывода.

**Таблица 1.** Состав стандартных образцов пелагических осадков (wt. %)

| Индекс образца           | ООПЕ 601   | ООПЕ 602    | ООПЕ 603   | ООПЕ 604     |
|--------------------------|------------|-------------|------------|--------------|
| Тип пелагического осадка | ЖМК        | ЖМК         | ЖМК        | корка рудная |
| Mn                       | 23.0 ± 0.2 | 27.0 ± 0.2  | 19.4 ± 0.2 | 15.3 ± 0.2   |
| Fe                       | 12.1 ± 0.1 | 6.50 ± 0.05 | 17.4 ± 0.2 | 15.5 ± 0.1   |

вой накачкой „LOTIS LS-2134 UTF“ (532 nm, энергия импульса 80.1 mJ, длительность 6 ns, частота 5 Hz) фокусировали на поверхность образца с помощью ахроматического дублета с  $f = 150$  mm. Излучение лазерно-индуцированной плазмы с помощью асферической кварцевой линзы с  $f = 30$  mm собирали на торец оптоволоконной линия-линия. Спектры регистрировали с помощью широкоапертурного ( $f/4$ ) спектрометра типа Черни-Тернера „HR 320“ (ISA, США), оснащенного ПЗС-камерой с усилителем яркости. Дифракционная решетка 3600 l/mm и входная щель шириной 25 μm обеспечивали высокое спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0.02-0.12$  Å в диапазоне 440–520 nm. Для увеличения отношения сигнал/шум накопление эмиссионных спектров проводили по 10 импульсам. Анализируемый образец перемещали в горизонтальном направлении с помощью трансляционного столика, чтобы уменьшить вариации эмиссионного сигнала от импульса к импульсу. Кроме того, для снижения влияния неоднородности проб проводилось 20 параллельных измерений. Отнесение линий проводили на основании разработанного нами алгоритма [14] с использованием базы спектральных данных NIST [15]. Этот алгоритм основан на сравнении спектра, моделируемого для определенных параметров плазмы (температура и электронная плотность), и экспериментального, и позволяет найти линии определяемых элементов с минимальными спектральными помехами со стороны других линий. Контуры спектральных линий за вычетом непрерывного фона — сплошного спектра испускания плазмы — аппроксимировали лоренцевым профилем с помощью программного пакета OriginPro 8.1. Интенсивностью линии служила площадь контура линии, в то время как полная ширина на полувысоте принималась за ширину для расчета электронной плотности.

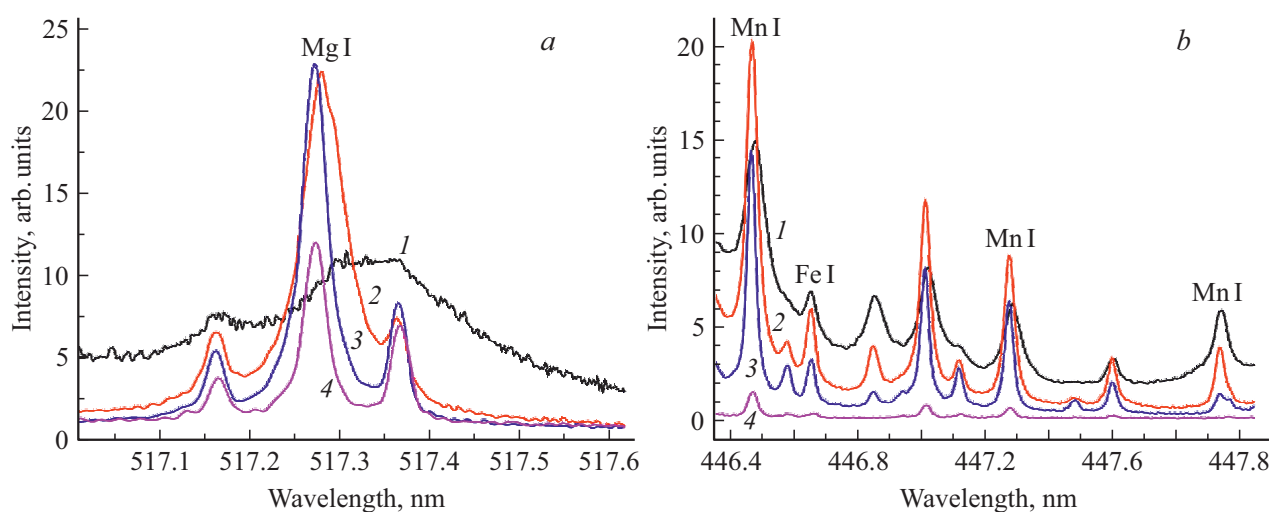
## Образцы

Двенадцать образцов ЖМК были отобраны в 22 точках сбора со дна Карского моря и моря Лаптевых в ходе двух арктических экспедиций: 129-го рейса НИС „Профессор Штокман“ (2014, ПШ-129) и 63-го рейса

**Таблица 2.** Идентифицированные линии, наблюдаемые в спектрах конкреций

| $\lambda$ , nm | Element | $E$ , eV | $g$ | $A$ , s <sup>-1</sup>  |
|----------------|---------|----------|-----|------------------------|
| 446.47         | Mn I    | 5.696    | 6   | 4.39 · 10 <sup>7</sup> |
| 446.58         | Ti I    | 4.515    | 7   | 3.28 · 10 <sup>7</sup> |
| 446.66         | Fe I    | 5.607    | 7   | 1.20 · 10 <sup>7</sup> |
| 446.85         | Ti II   | 3.905    | 8   | 1.0 · 10 <sup>7</sup>  |
| 446.94         | Fe I    | 6.427    | 7   | 1.59 · 10 <sup>7</sup> |
| 447.02         | Mn I    | 5.714    | 4   | 3.00 · 10 <sup>7</sup> |
| 447.12         | Ti I    | 4.506    | 5   | 5.26 · 10 <sup>7</sup> |
| 447.28         | Mn I    | 5.724    | 2   | 4.35 · 10 <sup>7</sup> |
| 447.48         | Ti I    | 4.873    | 9   | 9.77 · 10 <sup>5</sup> |
|                | Ti I    | 4.213    | 5   | 9.77 · 10 <sup>5</sup> |
| 447.60         | Fe I    | 5.615    | 5   | 1.01 · 10 <sup>7</sup> |
|                | Fe I    | 6.456    | 5   | 3.39 · 10 <sup>7</sup> |
| 447.93         | Mn I    | 7.879    | 10  | 3.40 · 10 <sup>7</sup> |
| 447.97         | Ti I    | 4.501    | 3   | 2.95 · 10 <sup>7</sup> |
| 517.16         | Fe I    | 3.882    | 9   | 4.46 · 10 <sup>5</sup> |
| 517.29         | Mg I    | 5.108    | 3   | 3.37 · 10 <sup>7</sup> |
| 517.37         | Ti I    | 2.396    | 5   | 4.23 · 10 <sup>6</sup> |

НИС „Академик Мстислав Келдыш“ (2015, АМК-63). Образцы дисковидной и чашевидной форм были извлечены с глубин от 19 m на станции 35, расположенной к западу от полуострова Ямал, до 230 m во впадине Воронина (станция 5239). Диаметр конкреций варьировал от 2 до 14 cm. Цвет ЖМК варьировал от светло-оранжевого, типичного для слоев оксидов железа, до черного, обусловленного присутствием оксигидроксидов марганца. Было установлено, что цвет ЖМК не зависит от размера и формы конкреции подобно образцам, отобранным из северо-восточной части Карского моря [16]. Образцы высушивали при 60°C, истирали в агатовой ступке, просеивали через сито с размером ячейки 50 μm и хранили в полиэтиленовых пакетах для дальнейшего анализа. Содержание железа и марганца в образцах ЖМК было определено с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП, iCAP-6500, Thermo Scientific, США) после разложения 100 mg образца в смеси четырех кислот. Кроме того, использовался ряд стандартных образцов комплекта ООПЕ — осадочные отложения пелагические — наиболее близких по составу и физическим характеристикам к отобраным пробам. Содержание железа и марганца в образцах ООПЕ приведено в табл. 1 согласно паспортным данным. Средний размер частиц в порошкообразном материале стандартных



**Рис. 2.** Эмиссионные спектры лазерной плазмы для образца ООПЕ 603 в области линии Mg I 517.26 nm (a) и в области аналитических линий железа и марганца (b) для разных времен задержки: 1 (1), 2.5 (2), 5 (3), 10  $\mu$ s (4).

образцов варьировал от 30 до 90  $\mu$ m. Все образцы ЖМК и ООПЕ были спрессованы в таблетки диаметром 15 mm с помощью гидравлического пресса при давлении 5 mpa.

## Диагностика плазмы

Линии, идентифицированные в спектрах конкреций (диапазоны 446.4–448 и 517.0–517.8 nm), приведены в табл. 2. Электронную плотность определяли по штарковскому уширению линии Mg I 517.26 nm, электронный ударный параметр которой известен с хорошей точностью — 6.56  $\mu$ m при  $n_e = 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  и  $T = 10^4$  K [17]. На рис. 2, a демонстрируется эволюция профиля линии Mg I 517.26 nm для разных времен задержки. Как видно, для коротких задержек контур линии имеет большую ширину и смещен в красную область, что согласуется с нашими предыдущими исследованиями при испарении алюминиевых сплавов [18]. Как видно из рис. 2, a, наблюдаемая ширина линии магния составляет более 50  $\mu$ m, поэтому доплеровской ( $\sim 0.4$   $\mu$ m при  $T = 10^4$  K) и инструментальной (2.5  $\mu$ m при 517 nm) ширинами контура линии мы пренебрегали. Отсутствие заметной асимметрии контура линии магния позволяет использовать ее для определения электронной плотности плазмы. Для квадратичного эффекта Штарка полная ширина на полувысоте определяется [17] из уравнения

$$w(n_e, T) = 2w_s(T)[1 + gA(T)10^{-4}]n_e10^{-16}, \quad (1)$$

где  $g = 1.75(1 - 0.75a)$ ,  $n_e$  — электронная плотность,  $w_s$  — электронный ударный параметр,  $A(T)$  — параметр ионного уширения,  $a$  — дебаевский радиус. Пренебрегая дебаевским экранированием положительных ионов, (1)

можно представить в виде

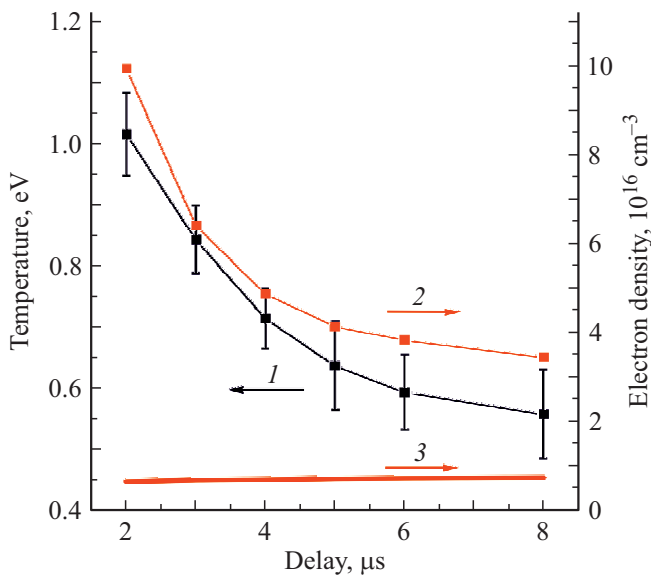
$$n_e = \frac{w(n_e, T)}{2w_s(T)10^{-16}}. \quad (2)$$

Температуру плазмы определяли по уравнению

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k} \left( \ln \frac{A_2 g_2 I_1 \lambda_1}{A_1 g_1 I_2 \lambda_2} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где  $E$ ,  $A$ ,  $g$ ,  $I$ ,  $\lambda$  — энергия верхнего уровня, коэффициент Эйнштейна, статистический вес верхнего уровня, интенсивность линии и ее длина волны соответственно. Для этого использовали две линии марганца Mn I 447.28 и 447.93 nm, параметры которых приведены в табл. 2 в соответствии с данными из базы атомных линий NIST [15]. Данные линии Mn I (447.28 и 447.93 nm) были выбраны нами в соответствии со следующими соображениями. Во-первых, как видно из рис. 2, b эти линии достаточно интенсивны, т.е. погрешность, вносимая фоном, пренебрежимо мала. Во-вторых, для максимального уменьшения погрешности эксперимента мы выбрали линии с наибольшей разницей энергий верхних уровней (2.155 eV).

На рис. 3 сравниваются эволюция температуры плазмы (кривая 1) и ее электронная плотность (кривая 2). Как видно, оба параметра уменьшаются экспоненциально, причем электронная плотность уменьшается в  $\sim 10$  раз, в то время как температура плазмы в  $\sim 2$  раза. Полученные нами значения  $T$  и  $N_e$  в пределах погрешности согласуются с литературными данными по лазерно-индуцированному испарению почв [19,20]. Это может косвенно подтвердить отсутствие самопоглощения и обоснованность выбора данных линий для расчетов. Для проверки выполнения необходимых условий для существования локального термодинамического равновесия



**Рис. 3.** Эволюция температуры (1, левая шкала), электронной плотности (2, правая шкала) и критического значения электронной плотности плазмы по критерию МакУиртера-Хэя (3, правая шкала) для образца ООПЕ 603.

(ЛТР) в лазерной плазме мы использовали критерий МакУиртера-Хэя [21]

$$n_e > \frac{2.55 \cdot 10^{11}}{\langle \bar{g} \rangle} T^{1/2} (\Delta E)^3, \quad (4)$$

где  $\Delta E$  — разность между верхним и нижним уровнями линии Mg I 517.26 nm, а  $\langle \bar{g} \rangle$  — безразмерный фактор Гаунта. Как видно из рис. 3 (кривая 3), значения электронной плотности сильно превосходят критические значения по указанному критерию.

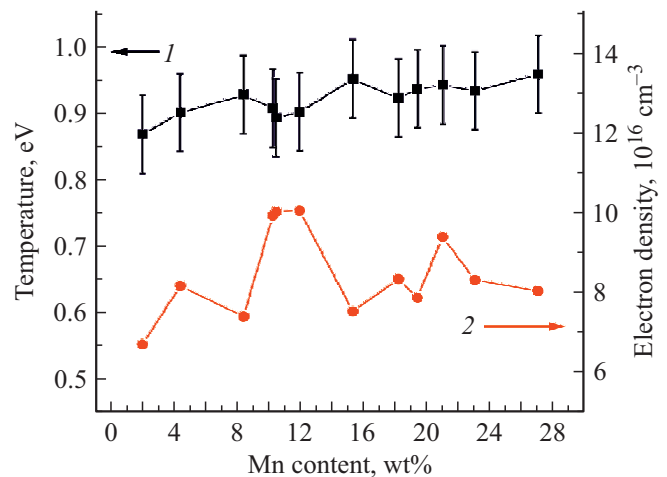
## Результаты

Основной проблемой применения ЛИЭС для количественного анализа сложных объектов являются матричные эффекты, которые проявляются значительными вариациями параметров плазмы от образца к образцу. На рис. 4 представлена температура (кривая 1) и электронная плотность (кривая 2) плазмы для всех образцов: если температура варьирует незначительно (в пределах 0.85–0.95 eV), то электронная плотность меняется существенно сильнее. Такого рода эффекты оказывают значительное влияние при построении градуировочной зависимости, что приводит в конечном счете к большой систематической погрешности аналитических измерений. Недавно похожий эффект наблюдался для почв и руд [22]. Тем не менее отметим, что величина электронной плотности оказывает меньшее влияние на результаты безэталонного анализа, чем значения температуры [1,12].

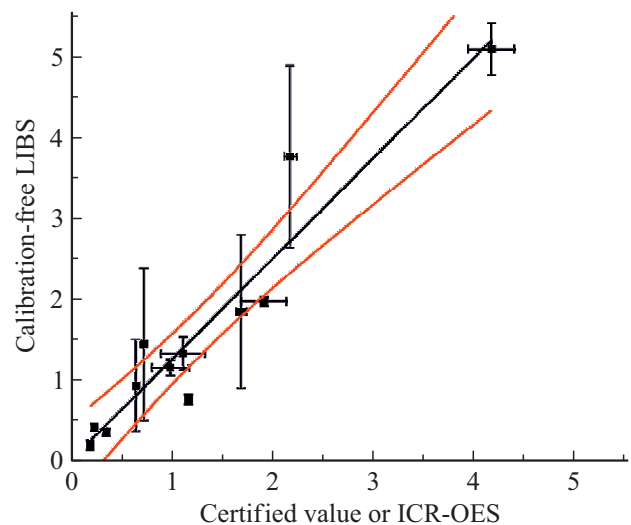
Одним из способов нивелирования матричных эффектов являются методы безэталонного ЛИЭС. Интенсивность эмиссионной линии  $I$  можно записать следующим образом [11]:

$$I = \alpha \frac{hc}{\lambda} \frac{N}{Z(T)} g_j A \exp(-E_j/kT), \quad (5)$$

где  $\alpha$  — экспериментальный параметр, учитывающий эффективность сбора излучения,  $N$  — число частиц,  $Z(T)$  — сумма по состояниям,  $g_j$  и  $E_j$  — статистический вес и энергия верхнего уровня для данного перехода,  $h$ ,  $k$  и  $c$  — постоянные Планка, Больцмана и скорость света соответственно. Для учета ионизации атомов в плазме соотношение атомов (верхний индекс  $I$ ) и ионов



**Рис. 4.** Зависимость температуры (1, левая шкала) и электронной плотности (2, правая шкала) плазмы от содержания марганца в образцах конкреций.



**Рис. 5.** Сравнение результатов определения отношения Mn/Fe, полученных с помощью безэталонного варианта ЛИЭС и ИСП-АЭС или сертифицированными значениями. Границы доверительного интервала ( $P = 0.95$ ) обозначены красными линиями.  $R^2 = 0.907$ .

(верхний индекс  $I$ ) можно определить из уравнения Саха [11]:

$$\frac{N^{II}}{N^I} = \frac{1}{n_e} 2 \frac{Z^{II}(T)}{Z^I(T)} \left( \frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $m_e$  — масса электрона и  $E_\infty$  — потенциал ионизации. Отношение массовых долей железа и марганца в образце будет тогда определяться исходя из отношения интенсивностей атомных линий следующим выражением:

$$\frac{\omega_{Mn}}{\omega_{Fe}} = \frac{M_{Mn} I_{Mn} Z_{Mn}^I(T)}{M_{Fe} I_{Fe} Z_{Fe}^I(T)} \frac{g_{Fe} A_{Fe}}{g_{Mn} A_{Mn}} \times \exp\left(\frac{E_{Mn} - E_{Fe}}{kT}\right) \frac{\left(1 + \frac{N_{Mn}^{II}}{N_{Mn}^I}\right)}{\left(1 + \frac{N_{Fe}^{II}}{N_{Fe}^I}\right)}, \quad (7)$$

а отношения ионов к атомам определяется по уравнению (6).

Используя полученные значения температуры и электронной плотности для  $t = 2.5 \mu s$  для каждого образца, мы определили отношение Mn/Fe в 12 образцах ЖМК по уравнению (7). На рис. 5 сравниваются полученные значения с данными АЭС-ИСП-анализа и паспортными содержаниями железа и марганца в стандартных образцах. Линейная аппроксимация

$$ac_{\text{АЭС-ИСП}} + b = c_{\text{CF-LIBS}}$$

имеет высокий коэффициент линейной корреляции ( $R^2 = 0.907$ ) с полным отсутствием аддитивной систематической погрешности ( $b = 0.0 \pm 0.1$ ). Тем не менее четыре образца имеют высокие погрешности определения отношения Mn/Fe ( $> 30\%$ ). Причиной этого может быть в первую очередь неоднородная слоистая структура некоторых конкреций. Поскольку тангенс угла наклона прямой отклоняется от единицы ( $a = 1.25 \pm 0.1$ ), можно говорить о наличии мультипликативной погрешности, которая, вероятнее всего, вызвана сильными спектральными помехами линий Mn I 446.22 и 446.47 nm, на крыле которых находится аналитическая линия железа, как видно из рис. 2.

## Выводы

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия позволяет проводить полуколичественное определение отношения основных элементов (Mn, Fe) в ЖМК без построения градуировочного графика в диапазоне содержания марганца 1.92–27.02 wt.% и железа 6.5–23.52 wt.%. Среди основных проблем можно выделить как традиционные в эмиссионной спектроскопии спектральные интерференции, так и неоднородность слоистой структуры конкреций. Значения отношения Mn/Fe в ЖМК, полученные безэталонным вариантом ЛИЭС, оказались

несколько завышенными по сравнению с данными традиционного химического анализа АЭС-ИСП. Учитывая коэффициент пропорциональности между результатами двух методов (1:1.25), можно утверждать, что безэталонный вариант ЛИЭС применим для экспрессной классификации ЖМК.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0149-2018-0005 (в части химического анализа ЖМК с помощью АЭС-ИСП) и соглашения № 18-13-00269 с Российским научным фондом (в части диагностики лазерной плазмы).

## Список литературы

- [1] Hahn D.W., Omenetto N. // Appl. Spectrosc. 2012. V. 66. P. 347. doi 10.1366/11-06574
- [2] Noll R. Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals and Applications. Springer-Verlag, 2012. 489 p.
- [3] Lednev V.N., Yakovlev A.V., Labutin T.A. et al. // J. Anal. Chem. 2007. V. 62. P. 1151. doi 10.1134/S106193480712009X
- [4] De Giacomo A., Dell'Aglio M., De Pascale O. et al. // Spectrochim. Acta. B. 2007. V. 62. P. 1606. doi 10.1016/j.sab.2007.10.004
- [5] Лабути Т.А., Попов А.М., Зайцев С.М., Калько И.А., Зоров Н.Б. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. С. 367; Labutin T.A., Popov A.M., Zaytsev S.M., Kal'ko I.A., Zorov N.B. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 121. P. 339. doi 10.1134/S0030400X16080129
- [6] Popov A.M., Labutin T.A., Zaytsev S.M. et al. // J. Anal. Spectrom. 2014. V. 29. P. 1925. doi 10.1039/c4ja00199k
- [7] Nunes L.C., Braga J.W.B., Trevizan L.C. et al. // J. Anal. Spectrom. 2010. V. 25. P. 1453. doi 10.1039/C003620J
- [8] Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане (на ранних стадиях океанского осадкообразования). М.: Наука, 1982. 120 с.
- [9] Barbini R., Colao F., Lazic V. et al. // Spectrochim. Acta. B. 2002. V. 57. P. 1203. doi 10.1016/S0584-8547(02)00055-1
- [10] Kolesnik O.N., Kolesnik A.N. // Russ. Geol. Geophys. 2013. V. 54. P. 653. doi 10.1016/j.rgg.2013.06.001
- [11] Ciucci A., Corsi M., Palleschi V. et al. // Appl. Spectrosc. 1999. V. 53. P. 960. doi 10.1366/0003702991947612
- [12] Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S. et al. // Spectrochim. Acta. B. 2010. V. 65. P. 1. doi 10.1016/j.sab.2009.11.006
- [13] Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B. et al. // J. Instrum. 2014. V. 9. N P06010. doi 10.1088/1748-0221/9/06/P06010
- [14] Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M. // Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 1985. doi 10.1021/ac303270q
- [15] Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3). Электронный ресурс. Режим доступа: <http://physics.nist.gov/asd>
- [16] Shulga N.A., Drozdova A.N., Peresyepkin V.I. // Dokl. Earth Sci. 2017. V. 472. P. 237. doi 10.1134/S1028334X17020246
- [17] Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме. М.: Мир, 1978. 491 с.
- [18] Попов А.М., Лабути Т.А., Зайцев С.М., Зоров Н.Б. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. С. 503; Popov A.M., Labutin T.A., Zaytsev S.M., Zorov N.B. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. P. 521. doi 10.1134/S0030400X17100216

- [19] *Eppler A.S., Cremers D.A., Hickmott D.D. et al. // Appl. Spectrosc.* 1996. V. 50. P. 1175.  
doi 10.1366/0003702963905123
- [20] *Multari R.A., Foster L.E., Cremers D.A. et al. // Appl. Spectrosc.* 1996. V. 50. P. 1483.  
doi 10.1366/0003702963904593
- [21] *Cristoforetti G., De Giacomo A., Dell'Aglio M. et al. // Spectrochim. Acta. B.* 2010. V. 65. P. 86.  
doi 10.1016/j.sab.2009.11.005
- [22] *Popov A.M., Zaytsev S.M., Seliverstova I.V. et al. // Spectrochim. Acta. B.* 2018. V. 148. P. 205.  
doi 10.1016/j.sab.2018.07.00