

ВОДА КАК ВНУТРЕННИЙ СТАНДАРТ ПРИ АНАЛИЗЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Р.Ю.Орлов

МГУ им. М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64132)

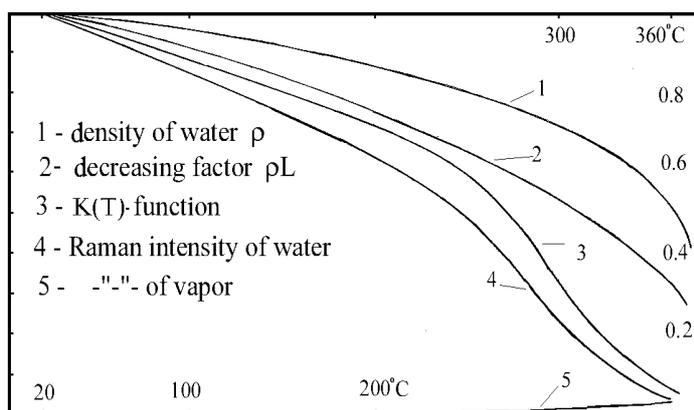
Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/hydroterm26

Экспериментальное исследование гидротермальных систем с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) получило широкое распространение. Максимально возможные температуры и давления ограничены лишь стойкостью оптических окон спектроскопической ячейки. В большинстве случаев опубликованные результаты носят качественный характер. Спектроскопия КР становится количественным методом при использовании линии КР валентных колебаний воды в качестве внутреннего стандарта.

Предполагается при этом, что сечение КР исследуемых компонентов существенно не зависит от температуры раствора, а их концентрации пропорциональны площади соответствующих линий. Напротив, полоса валентных колебаний

воды ($3000-3600\text{см}^{-1}$), являющаяся результатом наложения нескольких линий КР, испытывает сильную зависимость интегральной интенсивности (I) от температуры (см. рис.). Наблюдаемое уменьшение ее интенсивности происходит быстрее, нежели падение плотности жидкой воды $\rho(T)$, так как вызывается не только уменьшением концентрации рассеивающих частиц, но и уменьшением ее диэлектрической проницаемости $n^2(T)$ и связанного с нею фактора Лоренца $L(T) = [(n^2+2)/3]^4$, уменьшением числа водородных связей в структуре воды и связанного с ними ангармонизма деформационных колебаний, дающих вклад на частоте обертона в области валентных колебаний.



Для определения молярной концентрации i -го компонента при высокой температуре в жидкой фазе необходимо предварительно определить при нормальных условиях калибровочную постоянную для раствора этого компонента $A_i = (I_{\text{H}_2\text{O}}^0/I_i^0) \cdot m_i$, где I - интенсивность линии, m_i - концентрация эталона в моль/кг H_2O . Необходимо также учесть зависимость нормированной интенсивности КР и плотности воды от температуры: $K(T) = (r^0/r^T)(I^T/r^T)$. Молярная концентрация i -го компонента при температуре T тогда определяется выражением:

$$m_i^T = A_i \cdot (I_i^T / I_{\text{H}_2\text{O}}^T) \cdot K(T).$$

Функция $K(T)$ в первом приближении не зависит от параметров экспериментальной установки, тогда как калибровочные постоянные A_i зависят от геометрии рассеяния, частоты возбуждающего излучения, спектральных характеристик прибора, т.е. не являются универсальными константами.

Для определения молярной концентрации компонент в паровой фазе используется калибровка по линии КР водяного пара. Как следует из эксперимента интегральная интенсивность этой линии вплоть до 360°C растет с температурой практически пропорционально плотности пара. Таким образом, для пара $K(T)=1$. Постоянную A_i находят из табличных данных [1], как отношение сечения КР воды к сечению исследуемого компонента: $A_i = \sigma_{\text{H}_2\text{O}}/\sigma_i$, либо выполнив калибровку по смеси газов известного состава. Для этого водный раствор с известным содержанием летучего компонента помещается в автоклав и затем нагревается до полного испарения жидкой фазы. Константа A_i определяется как отношение площадей линий КР уже в газовой фазе.

1. Немец В.М., Петров А.А., Соловьев А.А. Применение спектроскопии КР в анализе неорганических газов // ЖПС. 1987. Т.47. N 4. С.536-549.