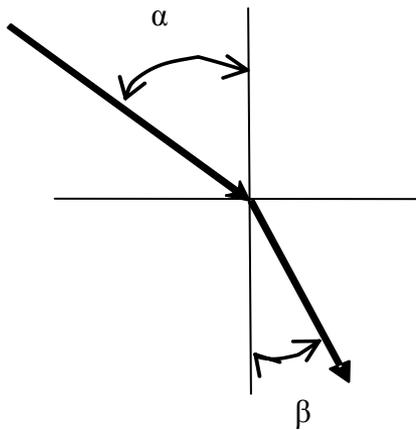


Интерферометрические методы анализа

Интерферометрические методы анализа основаны на определении показателя преломления исследуемого вещества



Показателем преломления (n) называют отношение синуса угла падения луча света (α) к синусу угла его преломления (β)

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Если луч света переходит из среды, более преломляющей, в среду, менее преломляющую, то:

$$\frac{1}{n} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

При 20°C показатель преломления белого света равен:

$$n_{H_2O_{\text{IP}}} = 1,3322987$$

$$n_{D_2O} = 1,328300$$

$$n_{H_2^{18}O} = 1,333327$$

$$\Delta n_{D_2O - H_2O_{\text{IP}}} = -0,004687$$

$$\Delta n_{H_2^{18}O - H_2O_{\text{IP}}} = 0,000340$$



Рефрактометрия

При увеличении угла падения изменяется соотношение между долей световой энергии, переходящей в другую среду, и долей световой энергии, отраженной от поверхности раздела.

Угол падения	10°	20°	30°	39°	40°
Угол преломления	15°40′	32°	51°	79°	90°
Доля отраженного света, %	4,7	5,0	6,8	36,0	100,0

При $\alpha' \geq 40^\circ$ луч полностью отражается и этот угол называют углом полного внутреннего отражения.

$$\sin \alpha' = \frac{1}{n}$$

Рефрактометры Аббе или Пульфрика построены на эффекте полного внутреннего отражения света в призме, соприкасающейся одной из своих плоскостей со слоем исследуемой жидкости.

Рефрактометрия позволяет определять **показатель преломления** вещества.

Интерферометрия

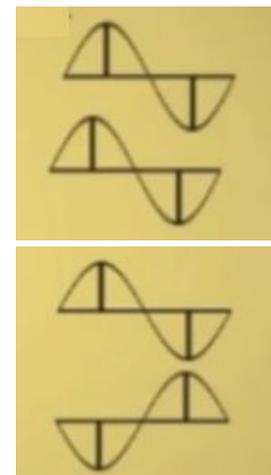
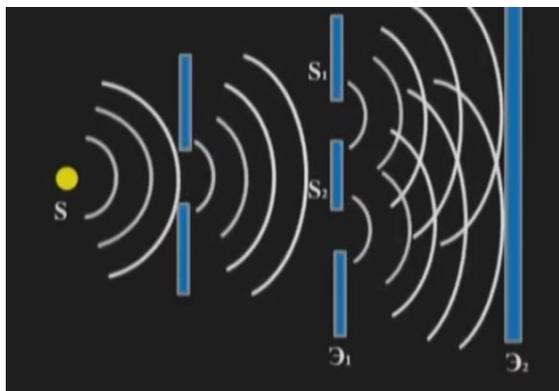
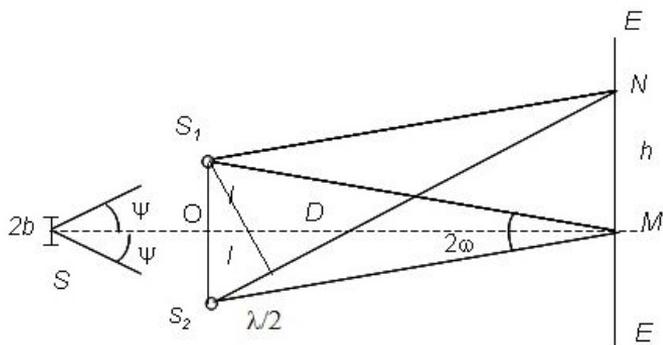
В основе интерферометра Рэлея лежит явление интерференции света, т. е. ослабление или усиление интенсивности света в зависимости от соотношения фаз световых волн, наблюдаемое при наложении когерентных волн, линейно поляризованных в одной плоскости.

Для монохроматического света при $S_1 S_2 = 2l$ и $OM = D$ ($D \gg 2l$):

$$I = I_0 \cdot \cos^2 \frac{2\pi l}{\lambda D} h$$

max - при $h = m \frac{\lambda D}{2l}$

min - при $h = (2m + 1) \frac{\lambda D}{4l}$



m – целое число, называемое порядком интерференции,
 I_0 – интенсивность в точке M



Картина в монохроматическом свете

Для полихроматического света с длинами волн от λ до $\lambda + \Delta\lambda$:

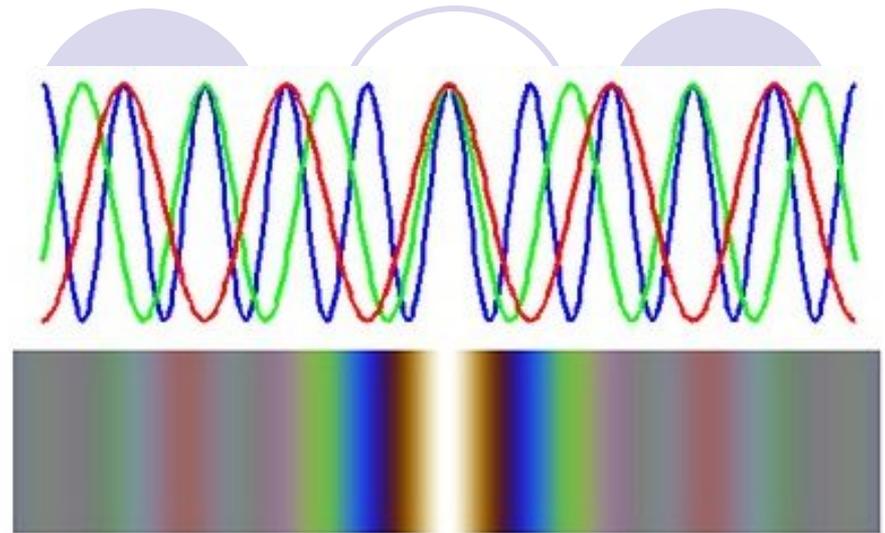
Первый максимум – общий для всех длин волн, далее – ряд окрашенных полос, переходящих в равномерно освещенное поле. Окраска полос обусловлена несовпадением интерференционных максимумов для отдельных цветов.

Интерференционная картина полностью размывается, когда совпадают интерференционные максимумы :

$$(m + 1)\lambda = m(\lambda + \Delta\lambda)$$

Определение разницы показателей преломления интерферометрическим методом основано на измерении величины сдвига интерференционной картины, вызванного разницей в длине оптических путей двух лучей.

Если на пути одного из интерферирующих лучей поместить прозрачную среду (кювету с жидкостью), то из-за уменьшения скорости распространения света в ней, длина оптического пути возрастет.

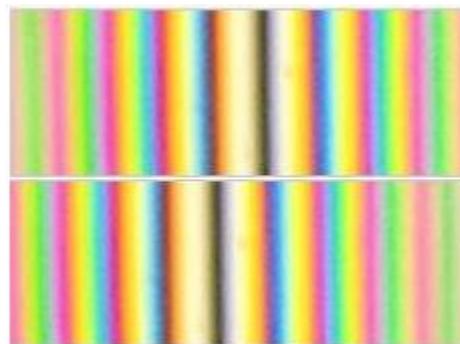


Интерферометрическая картина для полихроматического света

Если на пути одного из интерферирующих лучей поместить прозрачную среду (кювету с жидкостью), то из-за уменьшения скорости распространения света в ней, длина оптического пути возрастет. :

Для двух сред с одинаковой толщиной слоя и разными показателями преломления n_1 и n_2 :

$$\frac{(n_1 - 1) \cdot l}{\lambda} = N_1 \quad \frac{(n_2 - 1) \cdot l}{\lambda} = N_2$$



Среда с n_2

Среда с n_1

При замене в кювете среды с показателем преломления n_1 на среду с n_2 :

$$l \cdot \Delta n = \Delta N \cdot \lambda$$

- основное уравнение количественного интерферометрического анализа.

где l - длина пути света в кювете; Δn – разница показателей преломления; ΔN – число полос, на которое смещается интерференционная картина;

λ - длина волны используемого света (для белого света $\lambda=580$ нм).

Точность метода:

✓ рефрактометр Пульфрика - $\Delta n = \pm 2 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \Delta[D] = \pm 0,4$ ат.%.

✓ интерферометр при $l=8$ см и подсчете числа полос с точностью $\pm 0,02$ полосы - $\Delta(\Delta n) = \pm 10^{-7} \Rightarrow \Delta[D] = \pm 0,002$ ат.%.

ПОЛНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ВОДЫ

При проведении изотопного анализа воды денсиметрическими методами следует иметь в виду, что повышенная плотность анализируемой пробы по сравнению со стандартной водой может быть обусловлена измененным изотопным составом водорода, кислорода или обоих элементов сразу.

Отличие в плотностях различных изотопных форм воды:

$$\left(\delta d_4^t\right)_{H_2O_{СТ}-H_2^{16}O} = 232\gamma$$

из них:

$$[D] = 0,0149 \text{ ат.\%} \rightarrow 16\gamma$$

$$[^{18}O] = 0,21 \text{ ат.\%} \rightarrow 216\gamma$$

Без дополнительных оговорок о возможном изменении изотопного состава анализируемой пробы, по экспериментально измеренной величине изотопный состав водорода и кислорода в пробе невозможно даже оценить, так как близки между собой разницы значений плотностей:

$$\left(\delta d_4^t\right)_{D_2O-H_2O_{СТ}} = 0,10739\text{Г/мл}$$

$$\left(\delta d_4^t\right)_{H_2^{18}O-H_2O_{СТ}} = 0,11230\text{Г/мл}$$

Метод двух констант

Сочетание денсиметрического и интерферометрического методов.

В основе метода лежит значительно различающаяся зависимость показателя преломления пробы от ее изотопного состава по кислороду и водороду.

Для белого света:

$$(\delta n)_{D_2O-H_2O_{CT}} = -0,004687 \quad (\delta n)_{H_2^{18}O-H_2O_{CT}} = 0,000340$$

При [D] и [^{18}O] меньше 10 ат.% и больше 90 ат.%

$$(\delta d_4^t)_{\text{ПР}} = (\delta d_4^t)_{D_2O-H_2O_{CT}} \cdot [D_2O] \quad (\delta d_4^t)_{\text{ПР}} = (\delta d_4^t)_{H_2O^{18}-H_2O_{CT}} \cdot [H_2O^{18}]$$

Если в пробе обозначить **избыток** по сравнению с природным составом [D]=x; [^{18}O]=y

$$\left\{ \begin{array}{l} (\delta d_4^t)_{\text{ПР}} = (\delta d_4^t)_{D_2O-H_2O_{CT}} \cdot x + (\delta d_4^t)_{H_2O^{18}-H_2O_{CT}} \cdot y \\ (\delta n)_{\text{ПР}} = (\delta n)_{D_2O-H_2O_{CT}} \cdot x + (\delta n)_{H_2O^{18}-H_2O_{CT}} \cdot y \end{array} \right.$$

Комбинация денсиметрического и спектрального методов

Если в пробе обозначить **избыток** по сравнению с природным составом $[D]=x$; $[^{18}\text{O}]=y$

Денсиметрическим методом определяем $(\delta d_4^t)_{\text{ПР}}$

$$(\delta d_4^t)_{\text{ПР}} = (\delta d_4^t)_{D_2O-H_2O_{\text{СТ}}} \cdot x + (\delta d_4^t)_{H_2O^{18}-H_2O_{\text{СТ}}} \cdot y$$

Спектральным методом определяем, например $[D]=x$

Тогда:

$$y = \frac{(\delta d_4^t)_{\text{ПР}} - (\delta d_4^t)_{D_2O-H_2O_{\text{СТ}}} \cdot x}{(\delta d_4^t)_{H_2O^{18}-H_2O_{\text{СТ}}}}$$

АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДЫ НА ПРИРОДНОМ УРОВНЕ

Природная вода представляет собой многокомпонентную смесь изотопомеров. Содержание самого лёгкого изотопомера в ней значительно превосходит концентрацию всех остальных вместе взятых.

В природных водах в 1 000 000 молекул в среднем содержится 997 284 молекул ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$; 311 молекул ${}^1\text{HD}{}^{16}\text{O}$; 390 молекул ${}^1\text{H}_2{}^{17}\text{O}$ и около 2005 молекул ${}^1\text{H}_2{}^{18}\text{O}$.

Концентрация молекул воды, содержащих тяжёлые изотопы D, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$, в природной воде колеблется в пределах, зафиксированных в основных стандартах изотопного состава гидросферы SMOW и SLAP.

Стандарты воды

- Стандарт SMOW (Standard Mean Ocean Water) соответствует глубинной воде Мирового океана, которая весьма стабильна по изотопному составу, с содержанием лёгкого изотопомера $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, равным 997,0325 г/кг (99,73 мол. %).
- Стандарт SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) соответствует природной воде из Антарктики, в которой доля самого лёгкого изотопомера составляет 997,3179 г/кг (99,76 мол. %).

По международному стандарту SMOW абсолютное содержание дейтерия и кислорода-18 в океанической воде составляет:

$$\frac{\text{D}_{\text{SMOW}}}{^1\text{H}_{\text{SMOW}}} = (155,76 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}, \text{ или } 155,76 \text{ ppm}$$
$$\frac{^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}}{^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}} = (2005,20 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}, \text{ или } 2005 \text{ ppm}.$$

Для стандарта SLAP концентрации в воде составляют:

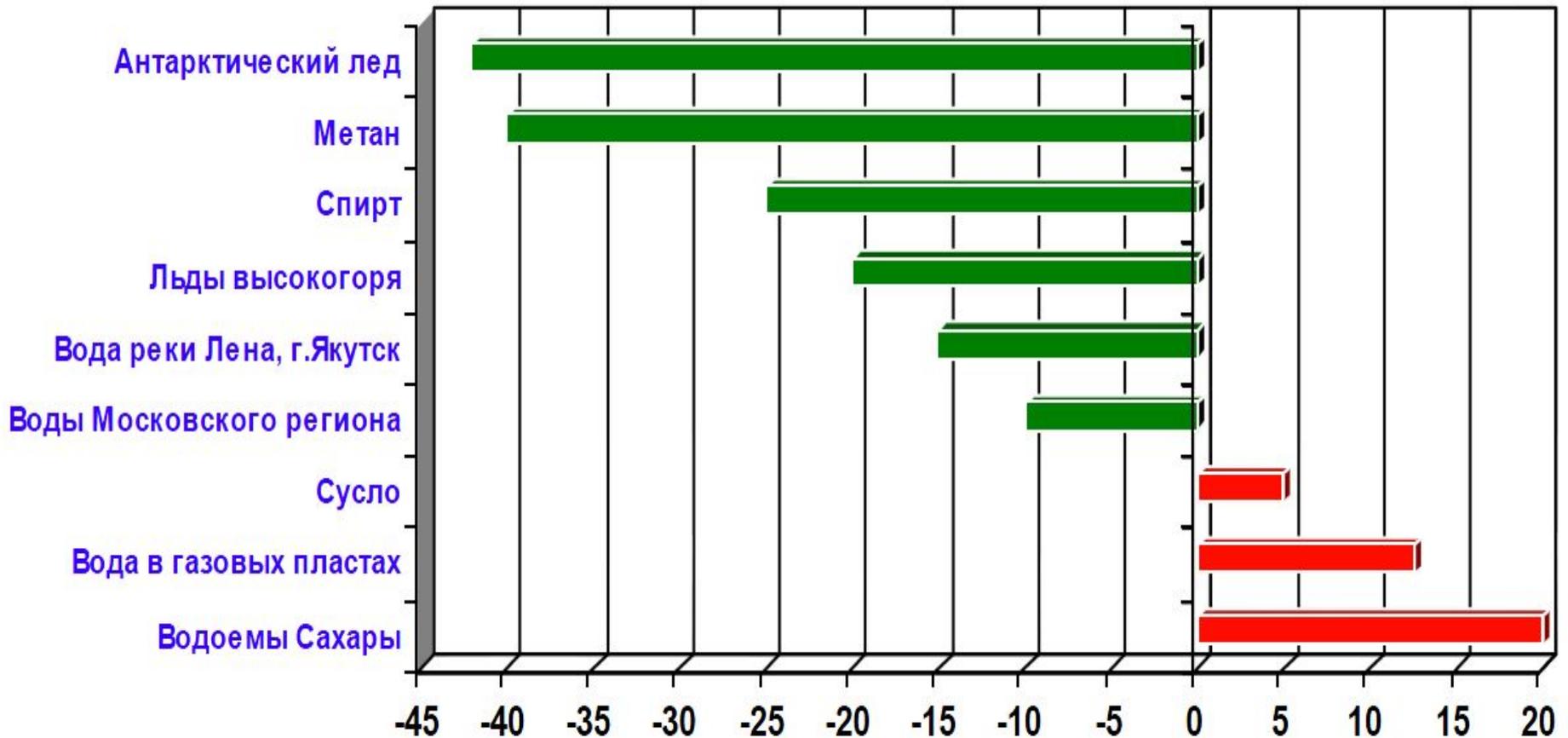
дейтерия $\text{D}/\text{H} = 89 \cdot 10^{-6}$ или 89 ppm,

кислорода-18 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 1894 \cdot 10^{-6}$ или 1894 ppm.

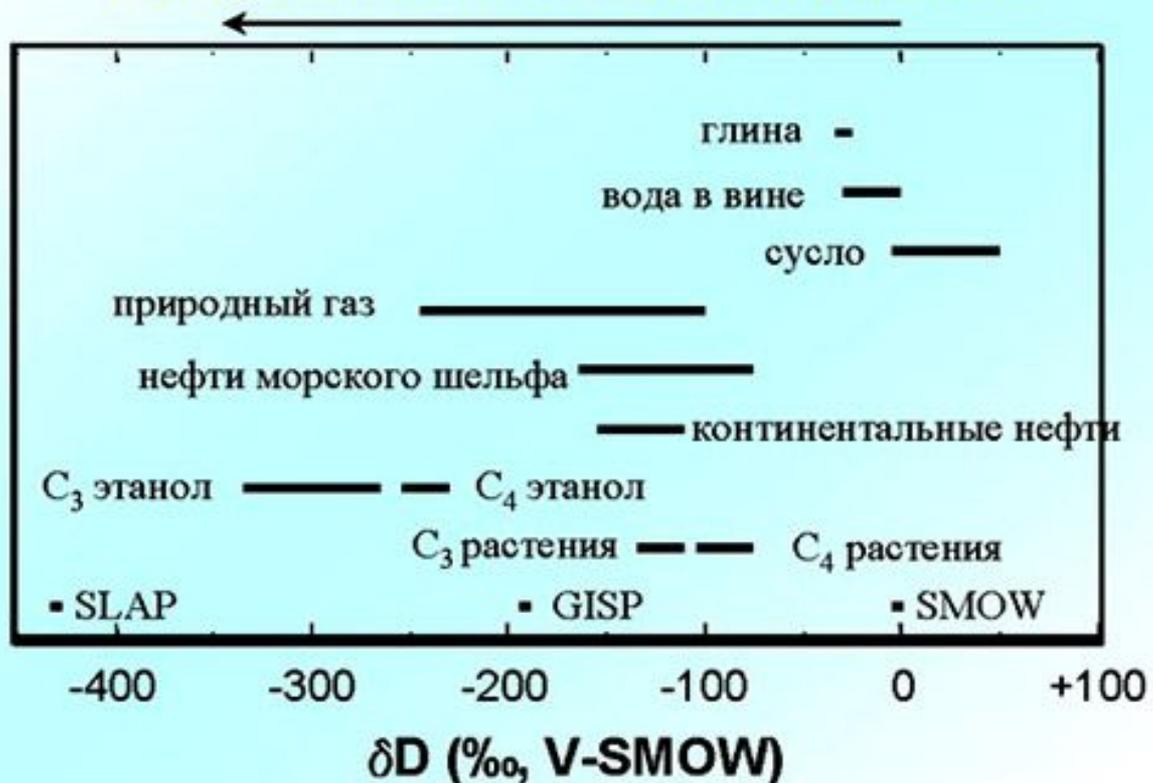
Водород

Природные изотопные вариации

Отклонение от SMOW, %



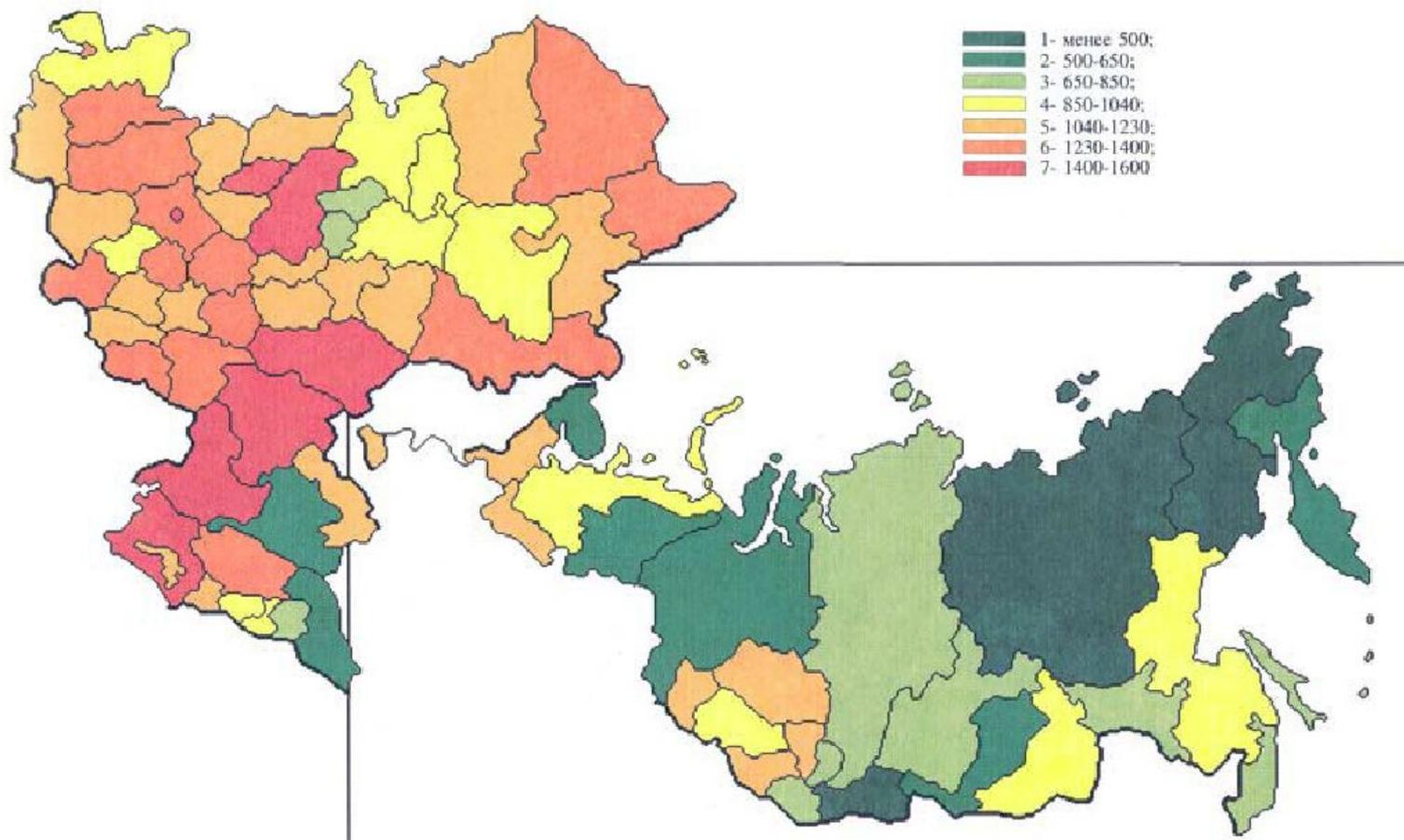
Природные изотопные вариации



Графическая иллюстрация вариаций изотопного состава водорода (отношения H/D) в природе: V-SMOW - Венский стандарт океанской воды, GISP - стандарт воды из Гренландского льда, SLAP - стандарт воды из Антарктического льда, C₃, C₄ - типы реакций фотосинтеза растений

Типы вод	Соленость, S, ‰	δD, ‰, SMOW	δ ¹⁸ O, ‰ SMOW
Каспийское море	12 - 13	-28	- 4,8
Тирренское море	39,6	+2	- 0,6
Средиземное море	42,0	(+2)	(-0,6)
Метеогенные	0,08 – 0,25	-428 - -50	-55,5 - -6,5
Река Волга, устье	1,5	-105	-12
Морские и океанические	12 – 43	-30 - +3,5	-4,5 - +1,4
Подземные воды	15 - 620	-74 - +2	-18,9 - +6,2

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО ЗАБОЛЕВАНИЙ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ НОВООБРАЗОВАНИЯМИ (ВСЕГО БОЛЬНЫХ НА 100 ТЫС. НАСЕЛЕНИЯ) В 1990-91 ГОДАХ



Огромное влияние окружающей среды, структуры питания и качества воды на здоровье человека убедительно демонстрируют данные по заболеваемости раком в различных регионах России – они колеблются от 500 до 1600 больных на 100 тыс. населения (данные 1990-1991 гг.).

На долю воды приходится около 60% массы тела взрослого человека

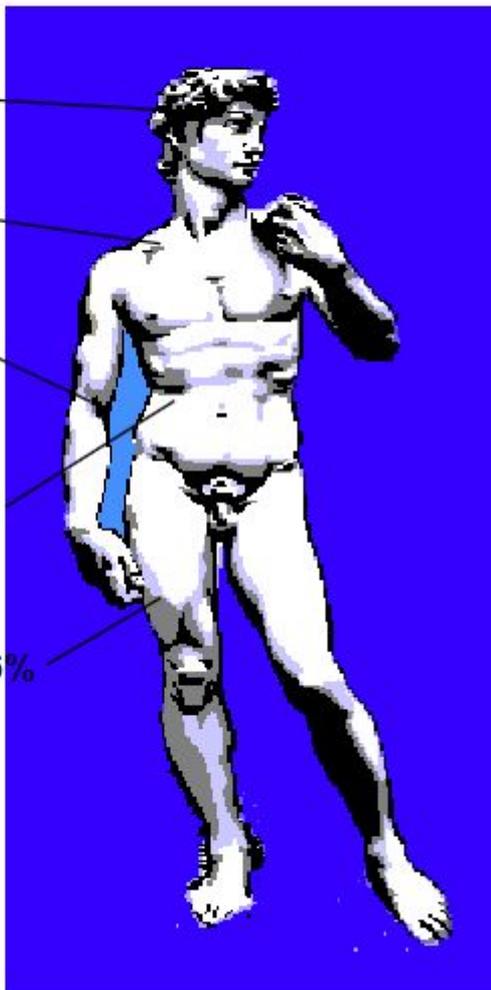
мозг – 74,5%

кости – 22%

кровь – 83%

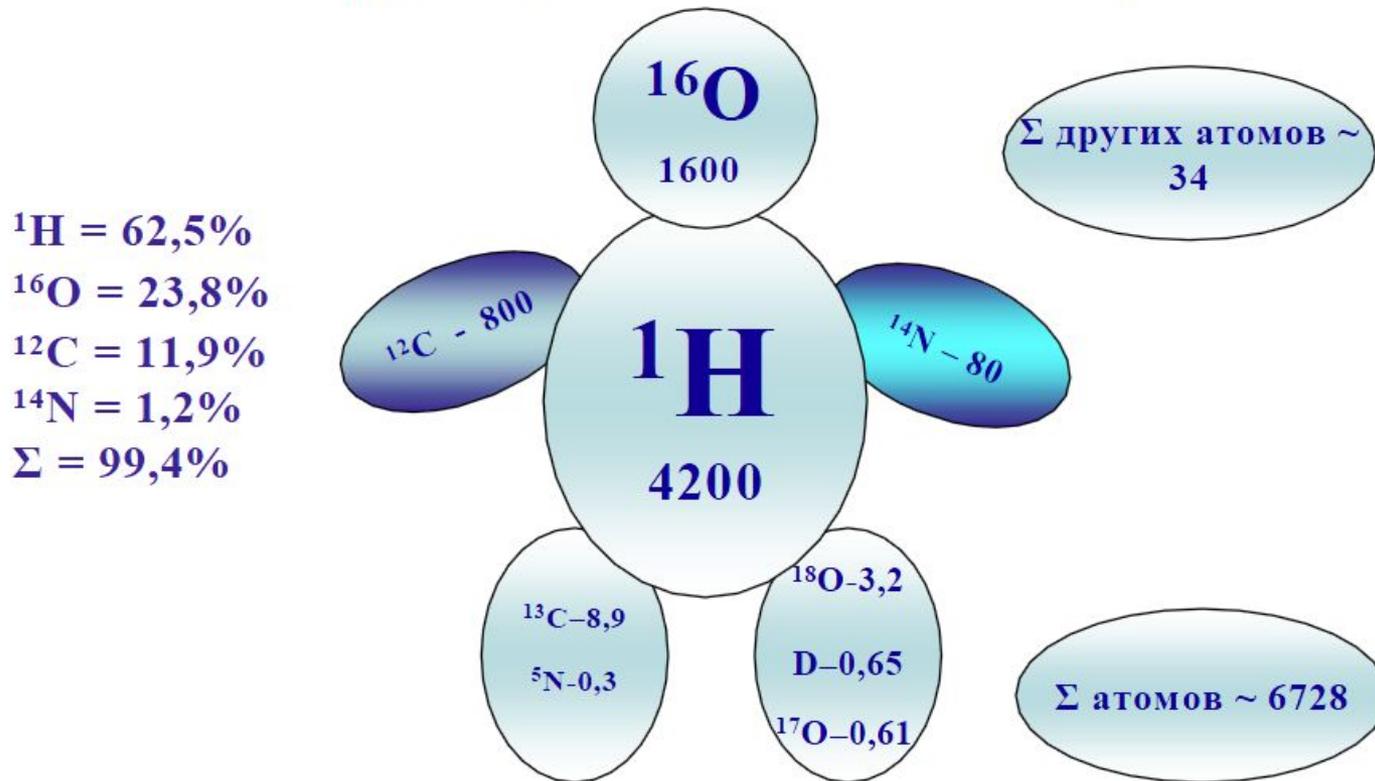
почка – 82,7%

мышцы – 75,6%



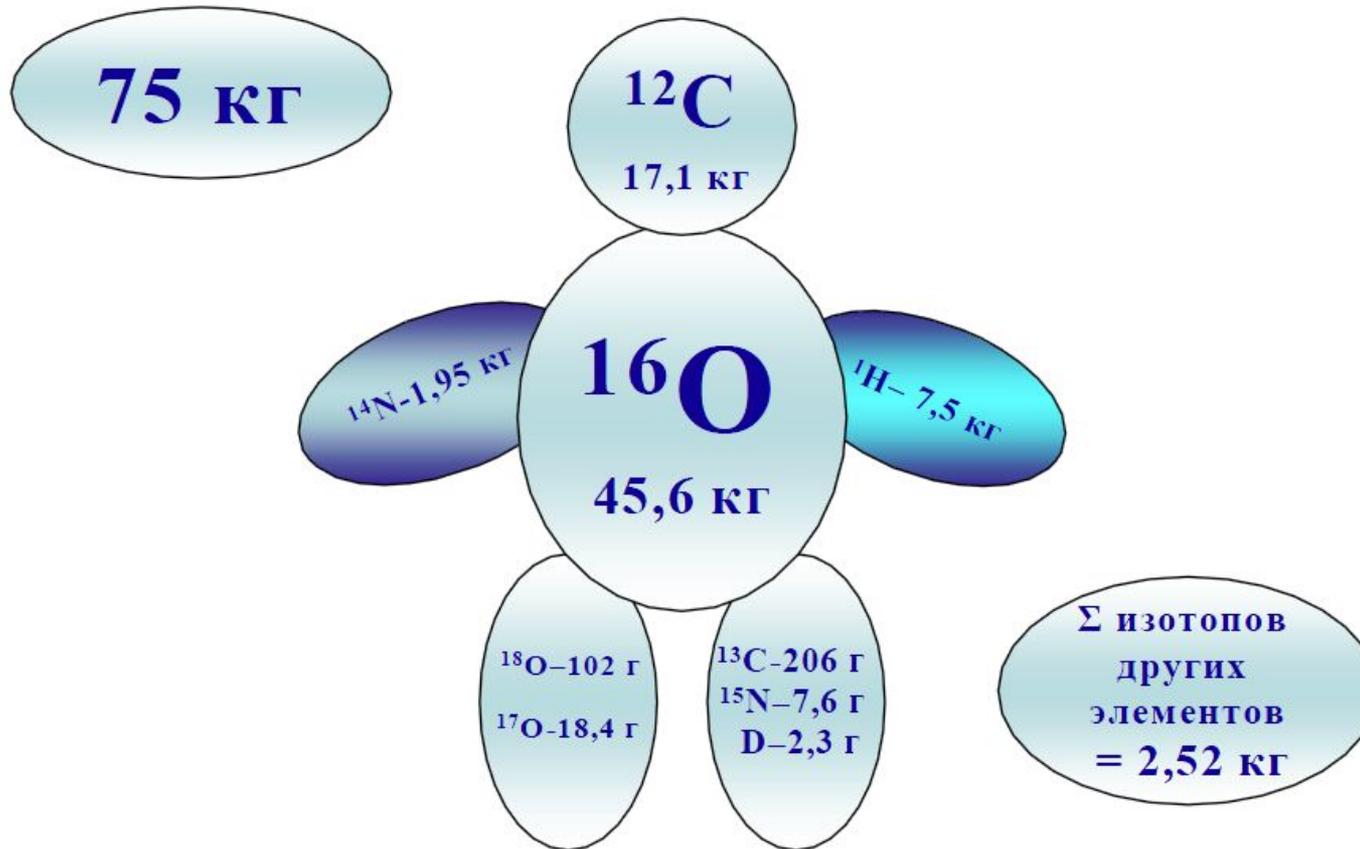
**«Биология забыла о воде или никогда не думала о ней.»
А. Сцент-Дьерди**

Изотопный состав человека по числу атомов образующих его тело элементов (единица – число атомов $\times 10^{24}$)



Поскольку водород входит в состав не только воды но и макромолекул, из которых состоят белки жиры и углеводы, можно уверенно предположить, что эти колебания не могут оставаться незамеченными организмом. Тем более, что по числу атомов в теле человека водород уверенно занимает первое место.

Изотопный состав человека



Для повышения жизненных сил и мобилизации их на борьбу с неблагоприятными внешними воздействиями, нам необходимо очищать организм от тяжелых изотопов биогенных элементов так же, как мы очищаем его от химических шлаков.



Изменение содержание дейтерия в организме со временем при регулярном потреблении легкой воды

Количество дней	Остаточное содержание дейтерия в воде		
	60ppm	100ppm	100ppm
	Суточное потребление, л.		
	1	1	1,5
1	148,1	148,9	148,4
2	146,3	147,9	146,9
7	139,5	143,6	140,55
14	131,46	138,3	134,07
21	125,96	135,68	129,6
28	122,2	133,9	126,6
35	119,6	132,66	124,52
45	117,3	131,55	122,63

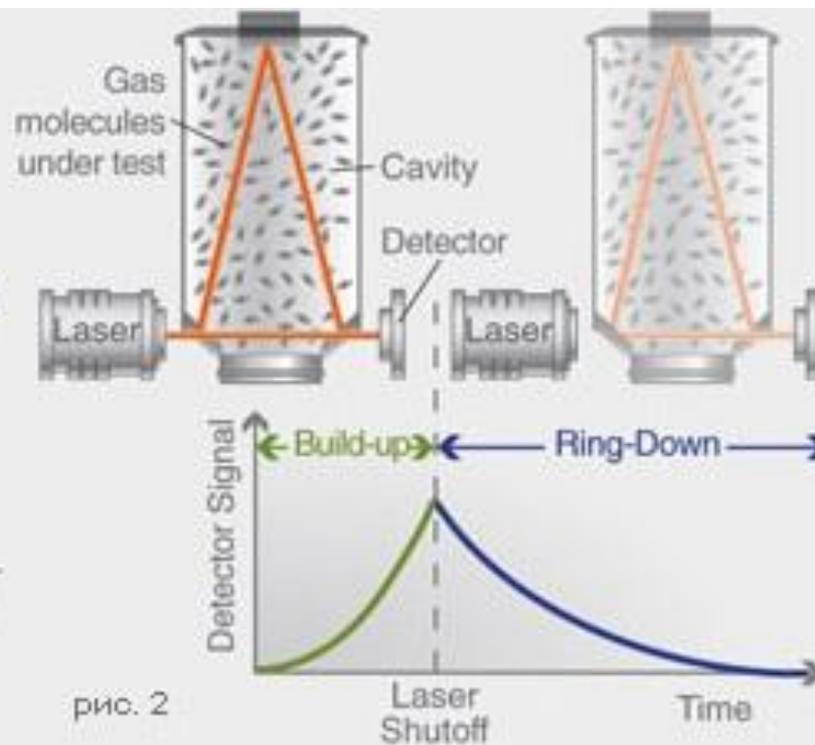
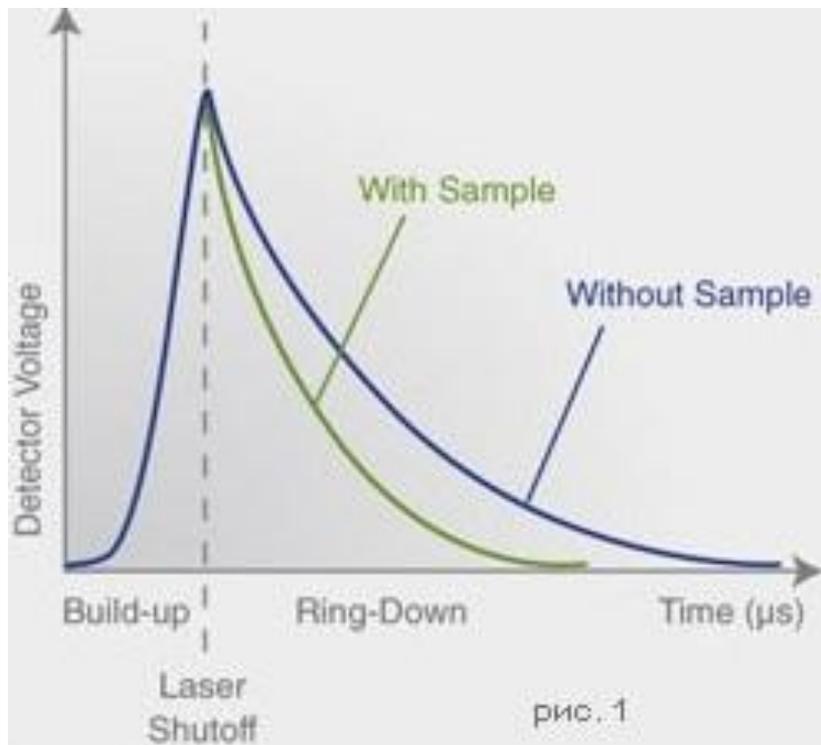
Лазерный анализатор изотопного состава воды Picarro L-2130 i

Picarro L2130-i - анализатор изотопного состава воды (D и ^{18}O), способный также определять концентрацию H_2O в водных образцах в жидкой фазе. Picarro L2130-i также способен проводить измерения содержания D и ^{18}O и концентрацию H_2O в водяных парах.

Этот тип спектроскопии основан на поглощении энергии ИК-лазера малыми молекулами при характеристичных длинах волн. Хорошо известно, что при давлениях ниже атмосферного газы дают спектры в ближней ИК-области, состоящие из хорошо разрешенных, очень узких полос поглощения.



Попеременно идет измерение поглощения «пустой» кюветы (без исследуемого газа) и кюветы с исследуемым газом. Получаемая функция зависимости поглощения от времени, путем математических преобразований затем переводится в спектр.



Диапазон измерений: до 12,500 ppm.

Погрешность измерений: для $\delta^{18}\text{O}$ ($< 0.025 \text{ ‰}$), для δD ($< 0.1 \text{ ‰}$).