



Искровой разряд

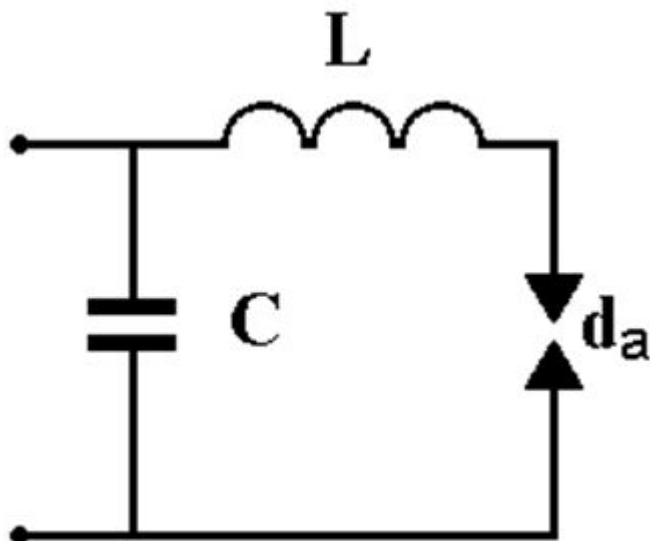
Колебательный контур

Искра, в основном, применяется для анализа металлов и их сплавов. Анализируемый образец используют в качестве одного из электродов.

В АЭСА используют **конденсированный** искровой разряд.

Для его получения **разрядный аналитический промежуток d_a** (промежуток между электродами), включается в **колебательный контур**, состоящий из **конденсатора С** и **катушки индуктивности L**.

Колебательный контур.

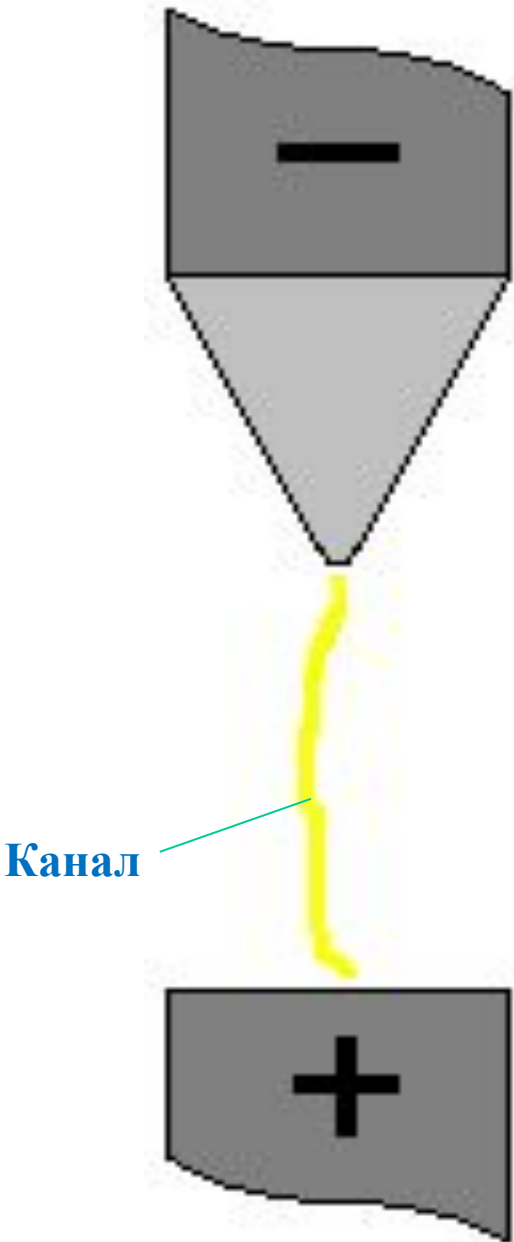


При включении внешнего источника тока одновременно растет напряжение на конденсаторе «С» и электродах. Пока напряжение меньше напряжения пробоя d_a через аналитический промежуток ток не идет, происходит зарядка конденсатора.

На конденсаторе накапливается энергия.

$$E_{эл} = \frac{C \cdot U^2}{2}$$

С - емкость конденсатора;
U - напряжение на его обкладках.

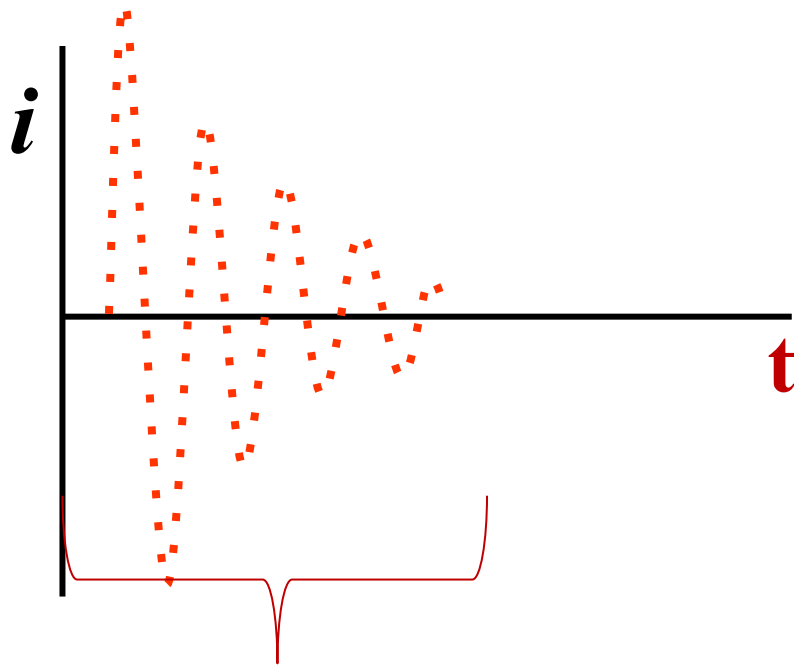


При подаче на электроды напряжения, равного напряжению возникновения разряда, происходит пробой воздуха. Между электродами образуется узкий канал, проводящий электрический ток. Через аналитический промежуток идет электрический ток, и конденсатор разряжается.

Если сопротивление в контуре достаточно мало,

$$R < 2 \sqrt{L/C},$$

то в промежутке d возникает переменный ток
высокой частоты, затухающий во времени.

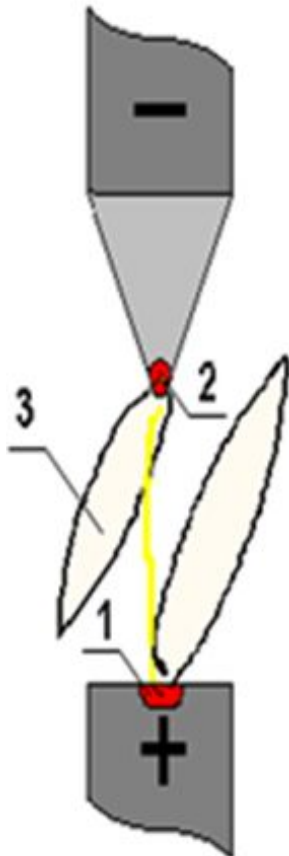


ЦУГ

Совокупность всех
колебаний тока,
протекающих за один
пробой, называют *цугом
колебаний*

В местах электродов, на которые опирается канал, происходит быстрое плавление материала электродов и взрывоподобный выброс его паров в виде *факелов*.

Факел имеет высокую температуру и дополнительно разогревается, соприкасаясь с высокотемпературным каналом.



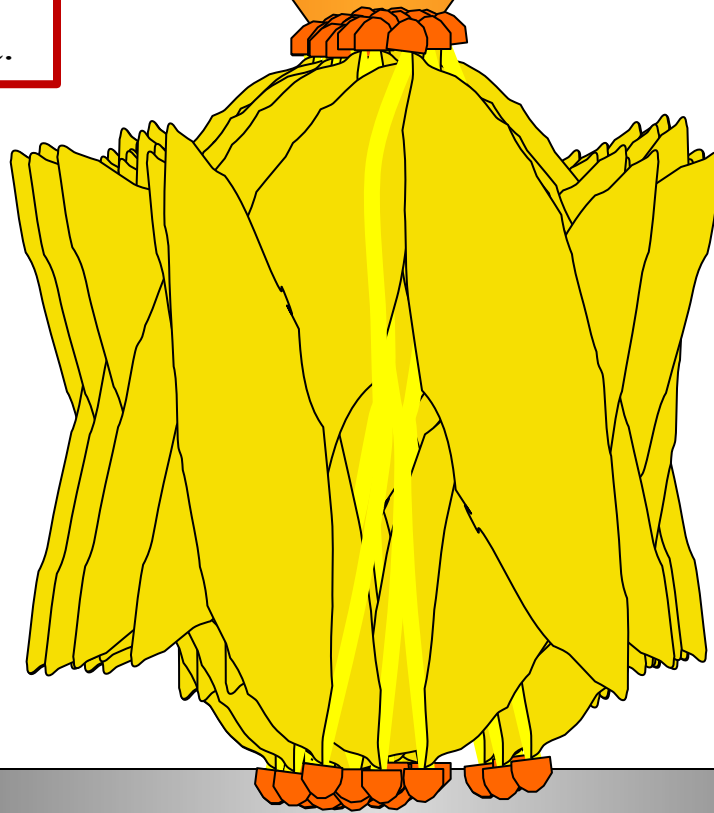
После прекращения тока в цуге необходимо вновь приложить к электродам напряжение, равное $U_{в.р.}$, а на конденсаторе накопить энергию.

После каждого пробоя почти вся энергия, накопленная на конденсаторе, расходуется на испарение материала электродов, атомизацию, ионизацию, возбуждение атомов и ионов, находящихся в межэлектродном промежутке.

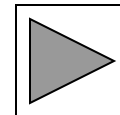
1,2 – Расплавленные участки электродов

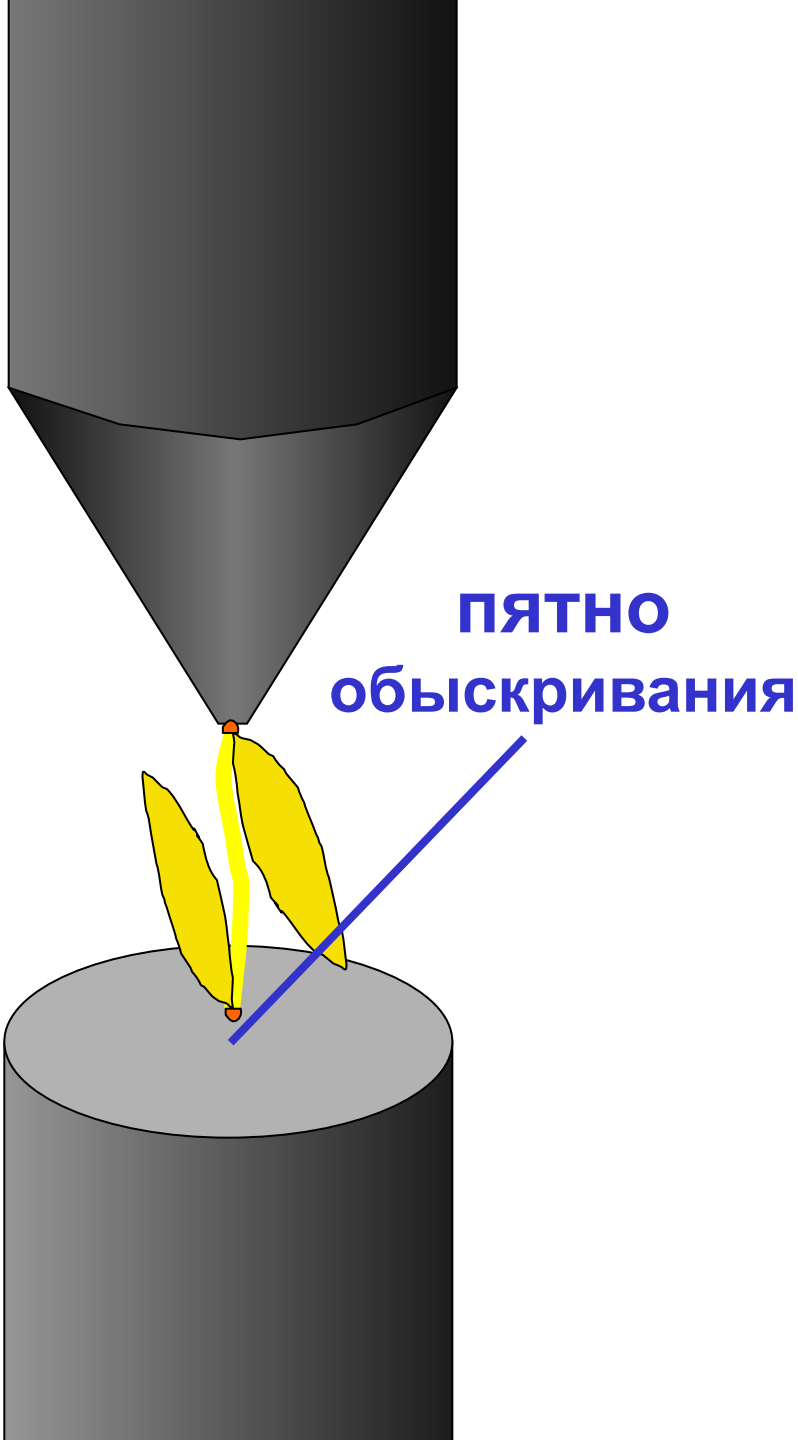
3 - факелы

Взрывоподобному выбросу вещества сопутствует ударная волна, образующаяся при каждом пробое аналитического промежутка.



Факел содержит пары вещества электродов и лишь в незначительном количестве в него попадают атомы атмосферы.





В центральной части факела, где температура наиболее высока, происходит практически полная атомизация молекул вещества. В периферийных участках могут существовать и недиссоциированные молекулы.

При каждом пробое канал перемещается по поверхности электродов. За время регистрации спектра, канал обегает определенную площадь на каждом электроде и получается “**пятно обыскривания**”, состоящее из многих кратеров.

Каждая точка пятна обрабатывается искрой многократно. Размеры пятна зависят от величины промежутка и от формы и размеров поверхности электродов.

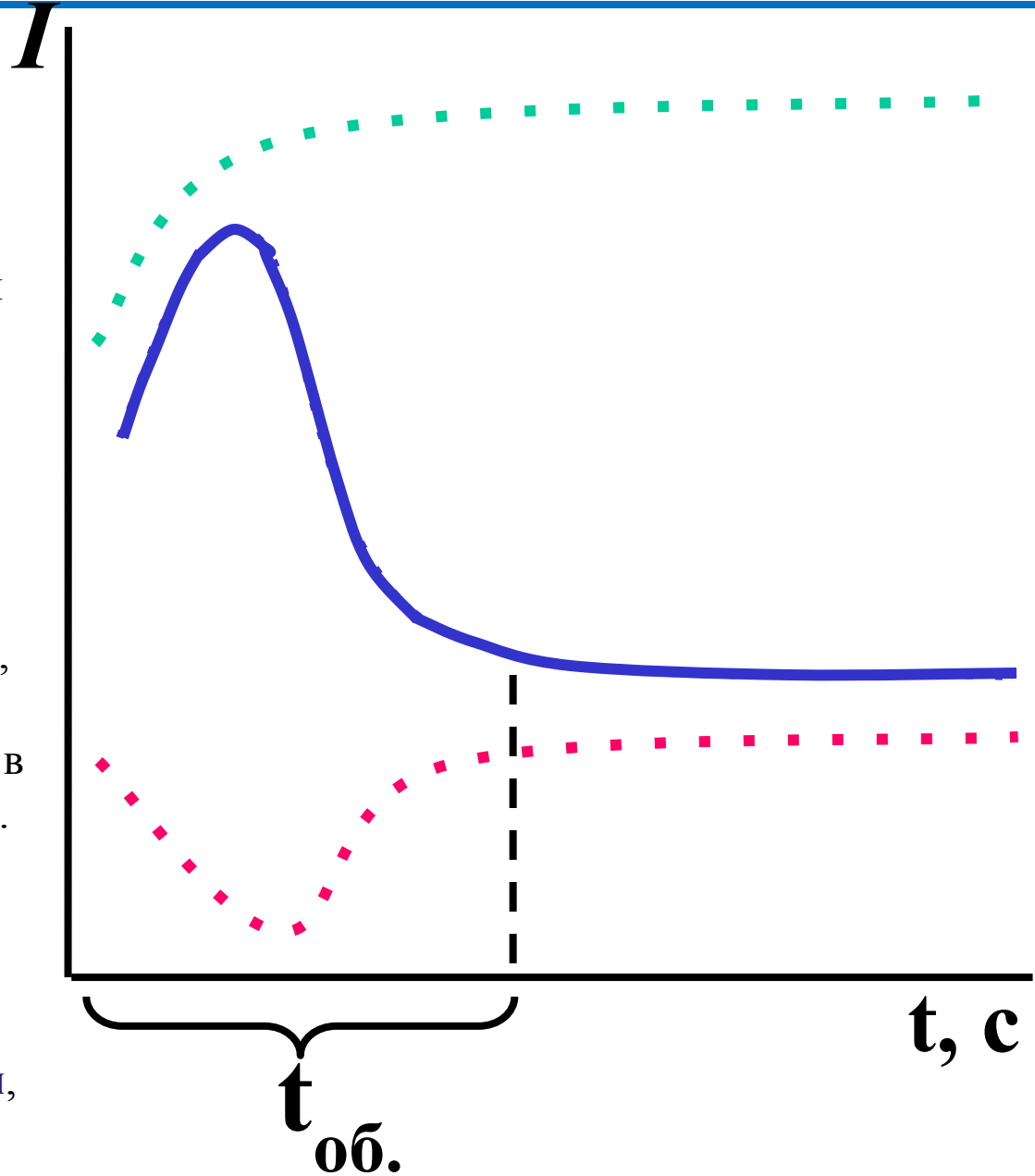
Например, пятно обыскривания меньше для электродов, заточенных на острие чем - на плоскость. В обычных условиях спектрального анализа диаметр пятна равен примерно 1 - 3 мм.

Кривые обыскривания

При введении в искровой разряд монолитного образца интенсивность спектральных линий заметно изменяется во времени.

Эффект обыскривания объясняется относительно медленным по сравнению с импульсом тока изменением физических свойств и химического состава поверхности электрода под действием искры

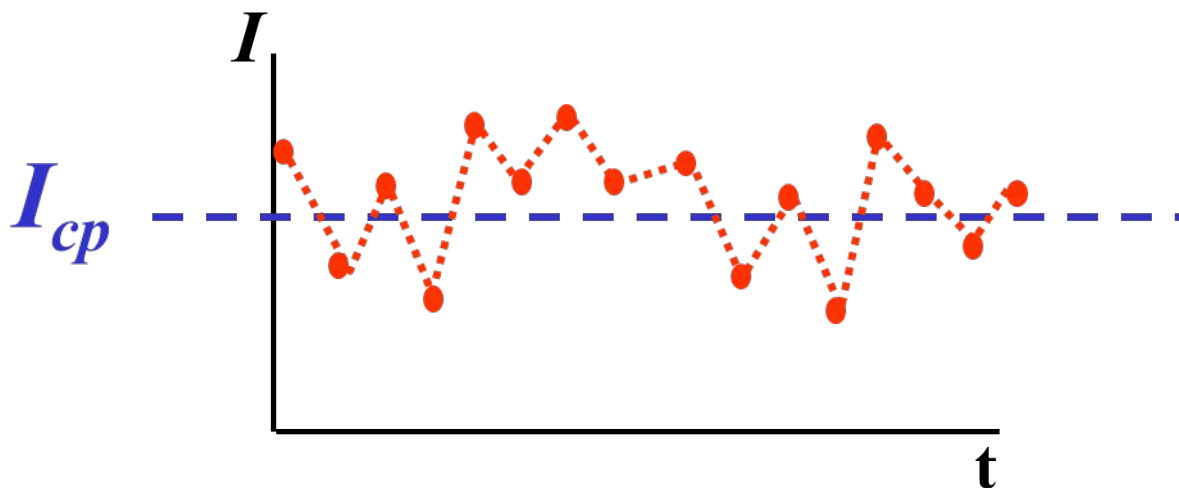
Для количественного анализа важно, чтобы интенсивность линии была одной и той же, независимо от того, в какой момент времени она измерена. Поэтому, надо выждать время до установления постоянной интенсивности и после этого начать регистрацию спектра. Это время называют **временем обыскривания**,



Флуктуации интенсивности спектральных линий

После обесквивания могут иметь место случайные, неконтролируемые изменения интенсивности линий во времени.

Связаны они либо со случайными изменениями условий атомизации и возбуждения, либо с перемещением плазмы в пространстве.



Разновидности искр

$$E_{эл} = \frac{C \cdot U^2}{2}$$

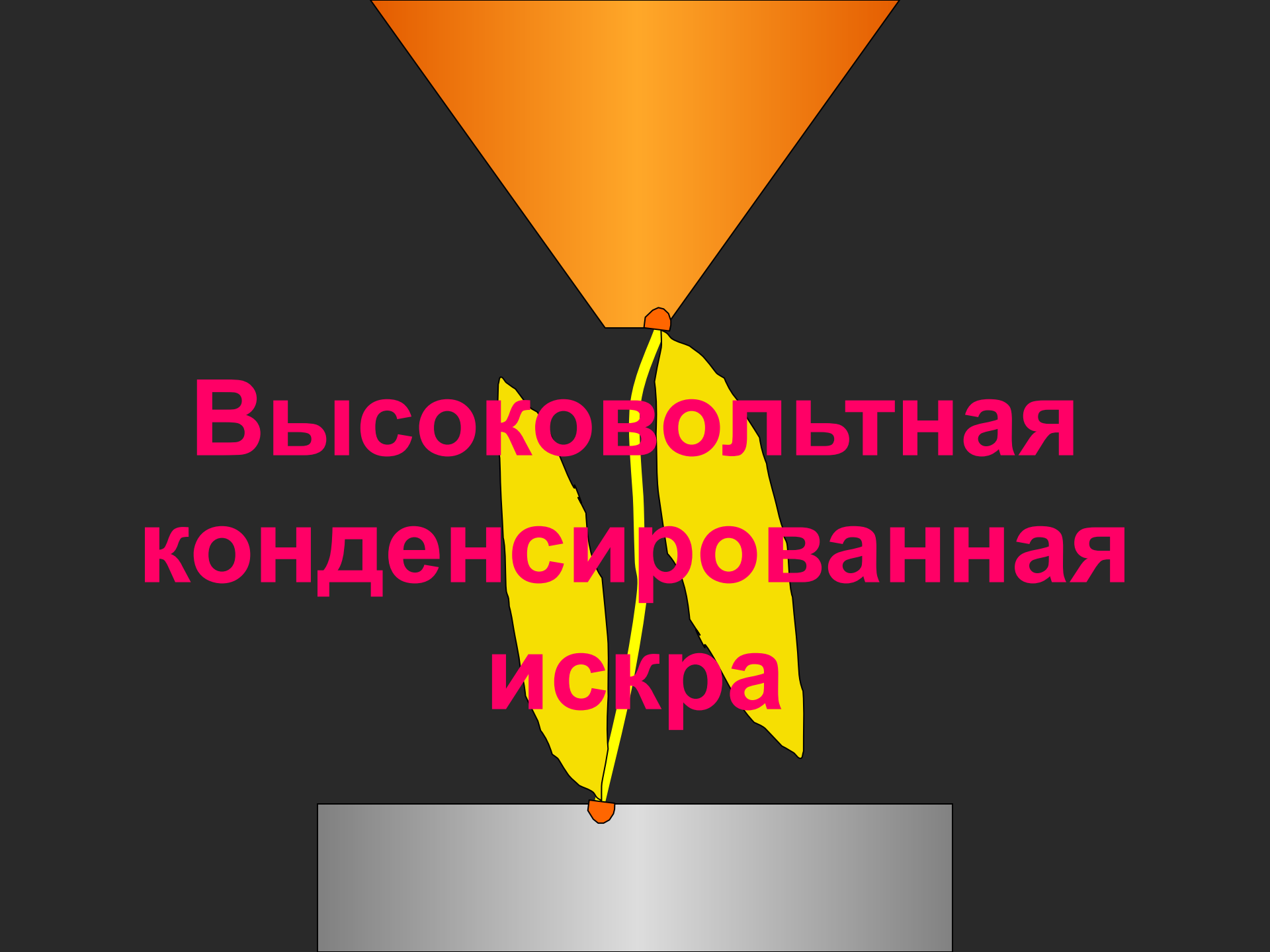
Энергию, необходимую для разряда, можно накопить на конденсаторе двумя способами - при сравнительно небольшой емкости конденсатора и высоком напряжении на его обкладках или при напряжении сети 220 В, но включив в схему конденсатор большой емкости. В соответствии с этим существуют:

высоковольтная конденсированная искра - **ВВКИ**

низковольтная конденсированная искра - **НВКИ**

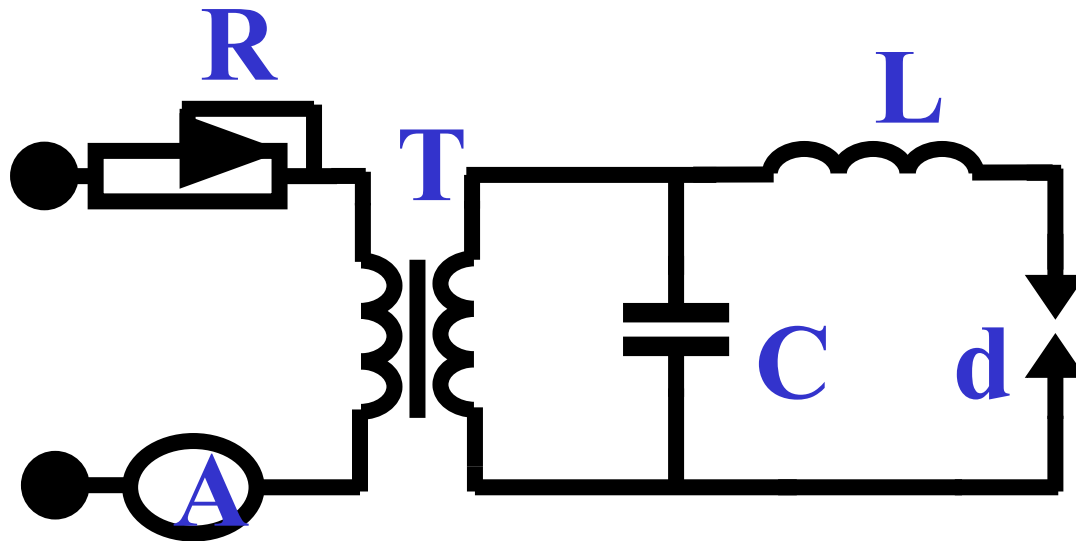
маломощная искра - **ММИ**

импульсная (мощная) искра - **ИИ**



**Высоковольтная
конденсированная
искра**

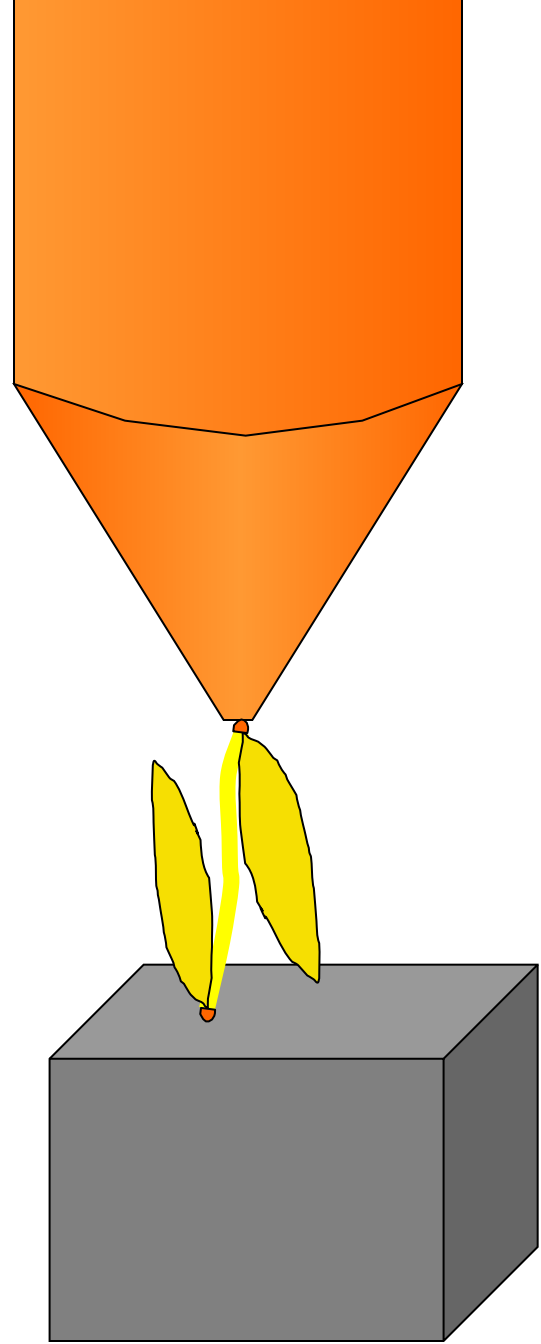
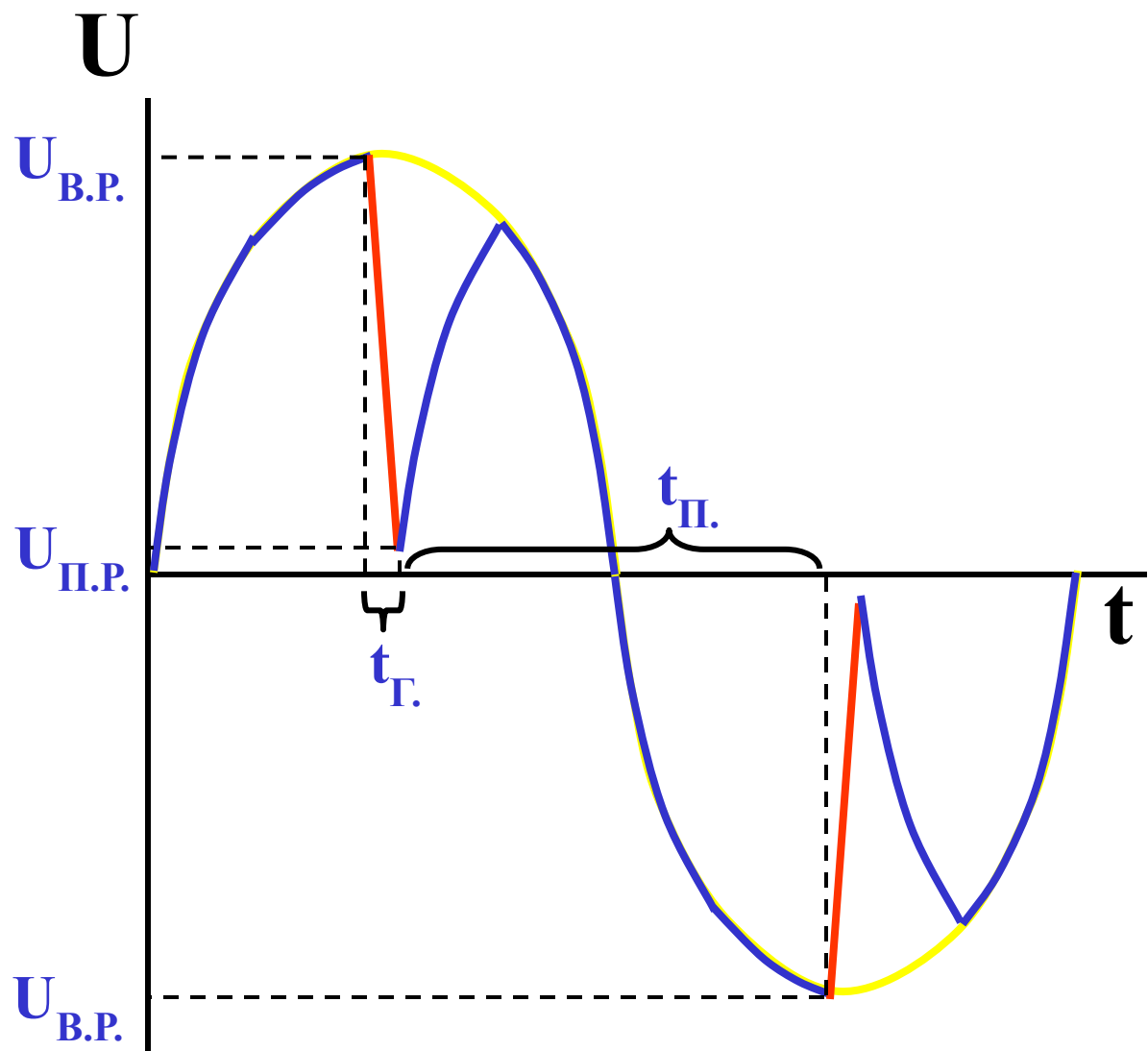
Простая схема ВВКИ



На конденсатор колебательного контура C подается высокое напряжение со вторичной обмотки трансформатора T . Питание трансформатора осуществляется от сети переменного тока частотой 50 Гц, напряжением 220 В.

В зависимости от сопротивления R , напряжение на вторичной обмотке трансформатора T может достигать нескольких десятков киловольт.

Одновременно с изменением напряжения на вторичной обмотке трансформатора и с той же частотой изменяется напряжение на обкладках конденсатора C и электродах разрядного промежутка d . В момент, когда напряжение на конденсаторе и электродах достигает напряжения возникновения разряда, через аналитический промежуток пойдет ток.



Простая схема ВВКИ работает **нестабильно**.

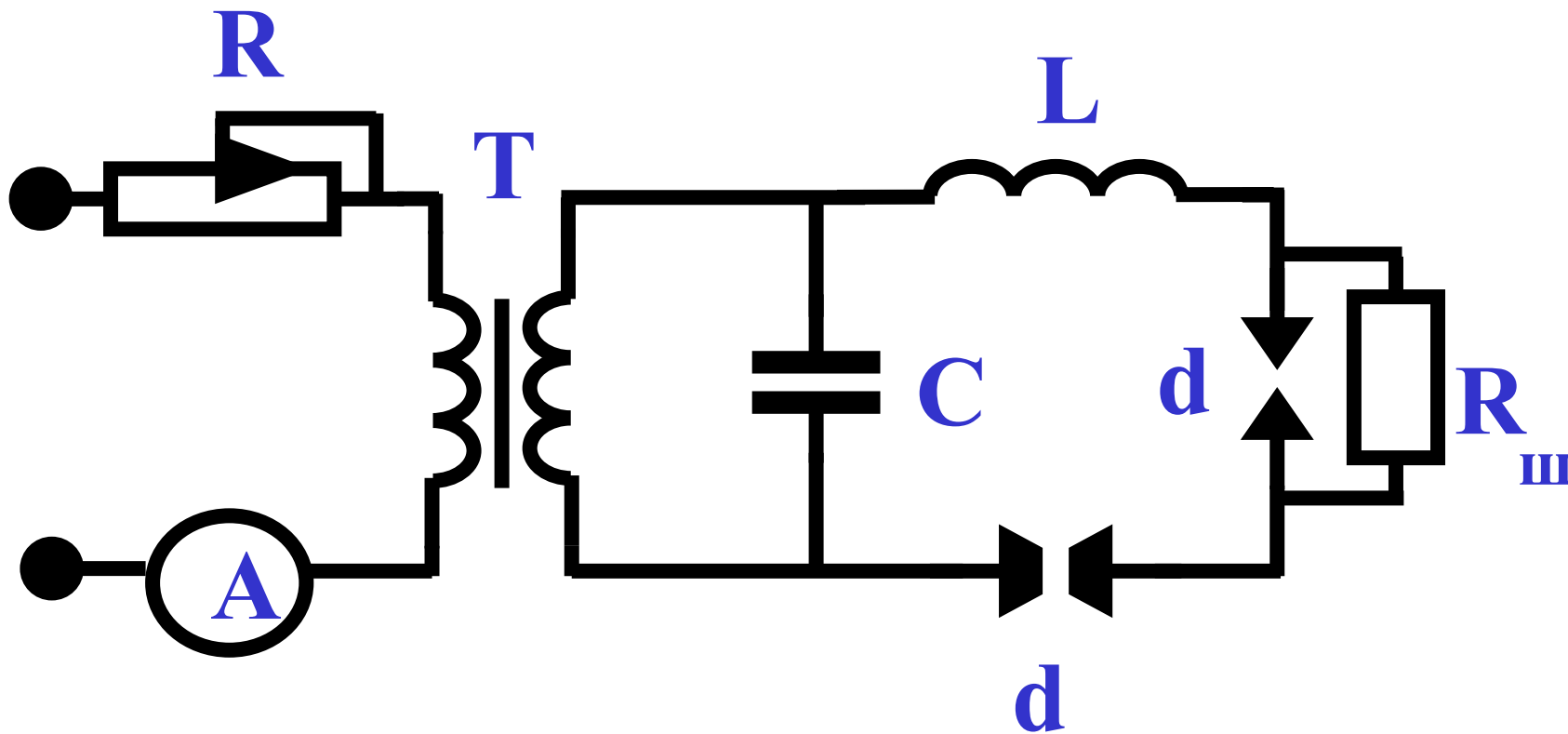
Энергия, накопленная на конденсаторе к моменту пробоя, зависит от напряжения возникновения разряда **аналитического промежутка**.

За время, нужное для регистрации спектра, это напряжение изменяется, так электроды обгорают, меняются расстояние между ними и их форма, поверхность электродов покрывается оксидной пленкой и т.д.

Изменения напряжения вызывают неконтролируемые изменения **энергии разряда**, что приводит к изменению условий испарения, атомизации и возбуждения, к изменению интенсивности линий.

В результате - **случайные погрешности в количественном анализе**.

Схема Райского (сложная схема)



В цепь стабилизированной ВВКИ включен второй разрядный промежуток - задающий d_3 со стабильными параметрами. Электроды - два массивных параллельных диска из тугоплавкого, трудно окисляющегося металла - вольфрама. Расстояние между дисками постоянно, рабочие поверхности хорошо обработаны, от электродов непрерывно отводится теплота. Напряжение возникновения разряда d_3 постоянно..



Принцип действия стабилизированной высоковольтной искры

До пробоя d_3 все напряжение, падает на этом промежутке. Когда напряжение достигает $U_{в.р}$ задающего промежутка, происходит его пробой.

Сопротивление d_3 резко падает и становится меньше сопротивления шунта $R_{ш}$.

Теперь практически все напряжение приложено к шунту.

Сразу после пробоя d_3 происходит пробой аналитического промежутка d_a

После пробоя сопротивление аналитического промежутка становится меньше сопротивления шунта, и ток проходит только через аналитический разрядный промежуток.

С момента пробоя d_a энергия, накопленная на конденсаторе, расходуется одновременно на двух промежутках.

Так как энергия разряда зависит только от напряжения пробоя d_3 разряд стабилен. Но - искра в d_a оказывается почти вдвое менее интенсивной, чем в цепи, собранной по простой схеме.

Если для надежной регистрации интенсивности не хватает, то приходится отказываться от стабильности и мириться со случайными погрешностями.

Спектральные и аналитические характеристики высоковольтной конденсированной искры

Температура плазмы. Увеличение напряжения и уменьшение индуктивности в контуре способствуют повышению температуры. При малой индуктивности средняя температура искры в горячих ее участках достигает 10000 - 12000 К.

В **искре возбуждаются** практически **все элементы** периодической системы Д.И. Менделеева, в том числе и трудновозбудимые (сера, фосфор, углерод, кислород, азот), и происходит заметная ионизация даже атомов с высокой энергией ионизации. Степень ионизации атомов щелочных и щелочноземельных металлов приближается к 100%.

В плазме искры существуют нейтральные атомы, одно-, двух- и даже трехзарядные ионы элементов. Помимо линий элементов пробы в искровом спектре появляются и линии элементов, находящиеся в окружающей атмосфере.

Ионные линии принято называть **искровыми**.

Температура электродов и расход материала электродов . Вследствие кратковременности импульса тока ($\sim 10^{-4}$ с) и длительных пауз ($\sim 10^{-2}$ с) высоковольтной искры, электроды разогреваются слабо и расход материала мал.

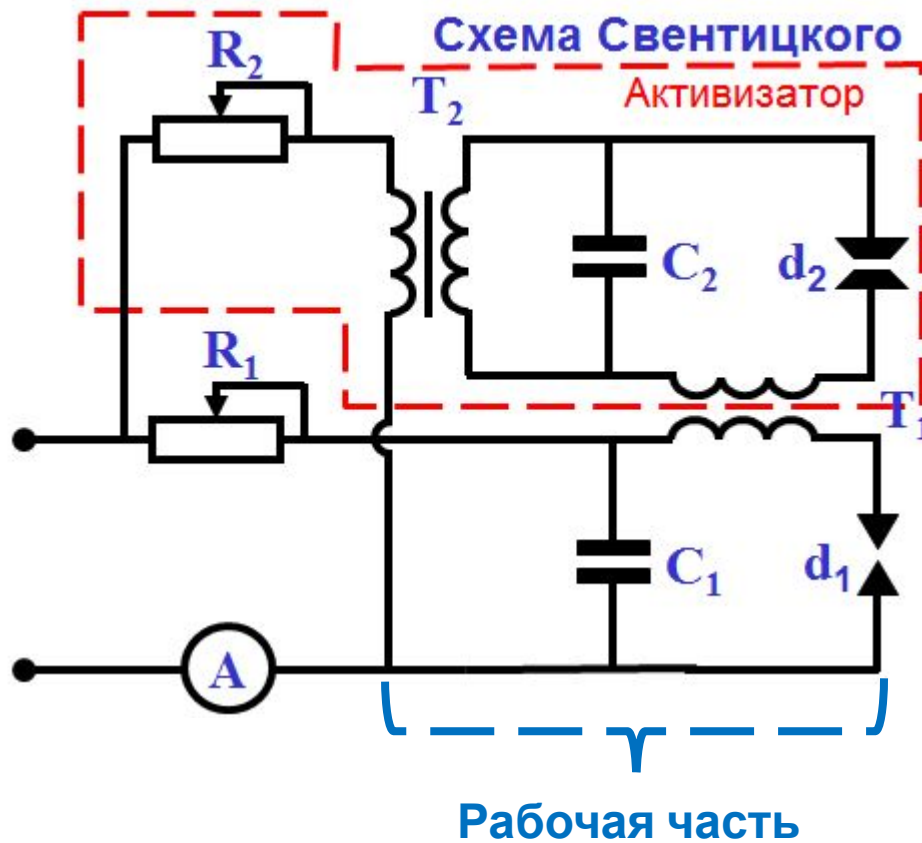
Предел обнаружения для большинства элементов 10^{-2} - 10^{-3} % и редко достигает 10^{-4} %.

Расход материала электродов при каждом импульсе тока можно немного увеличить, повысив емкость конденсатора.

Вследствие высокой стабильности высоковольтной искры, полученной с помощью схемы Райского, **результаты анализа характеризуются хорошей повторяемостью и воспроизводимостью.**

**Низковольтная
конденсированная
искра**

Схема с активизатором Свентицкого.



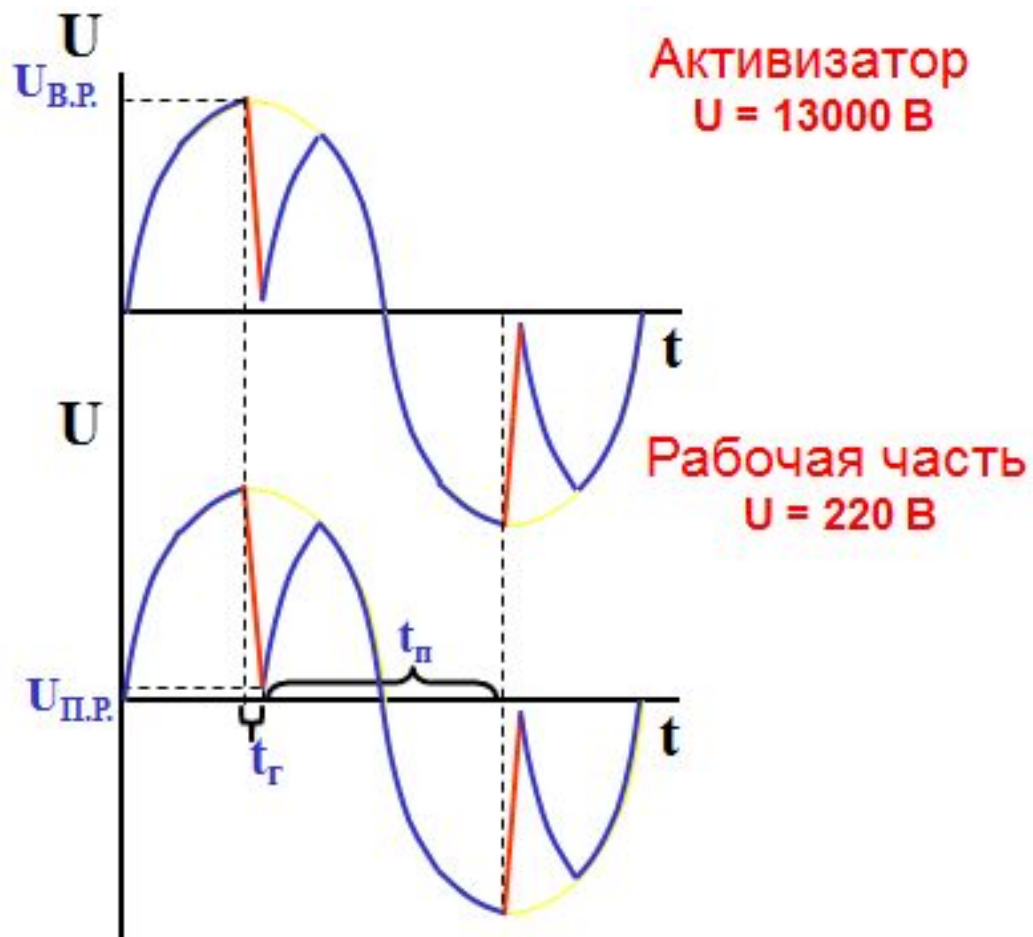
Рабочая часть схемы - колебательный контур, питающийся от сети напряжением 220 В.

Необходимая энергия накапливается на конденсаторе C_1 большой емкости 10 - 100 мкФ.

Но напряжение 220 В недостаточно для возникновения разряда в аналитическом промежутке. Необходимое для пробоя d_1 напряжение, периодически создает активизатор.

Сразу после пробоя конденсатор C_1 начинает разряжаться через аналитический промежуток d_1 . Накопленная энергия расходуется на испарение, атомизацию, ионизацию и возбуждение атомов и ионов.

Изменение напряжения во времени в цепи низковольтной искры.



Продолжительность импульса низковольтной искры примерно в 10 раз меньше высоковольтной искры.

При одной и той же энергии, накопленной на конденсаторе, средняя мощность низковольтной искры ниже, чем высоковольтной. Ниже и средняя температура факела.

В первые мгновения импульса тока температура факела весьма высока.

В ней возбуждаются все элементы периодической системы Д.И.Менделеева, включая и трудновозбудимые (водород, кислород, сера и др.).

В спектре наблюдаются атомные и ионные линии.

Общая интенсивность спектров низковольтной искры более высокая, чем высоковольтной. Пределы обнаружения многих элементов ниже.

Низковольтная искра применяется для анализа металлов и сплавов, в том числе и тугоплавких, на содержание трудновозбудимых элементов - углерода, серы, фосфора. Низкие пределы обнаружения достигнуты с помощью низковольтной искры и при анализе сухого остатка с торца медного электрода.



Дуга

