

УДК 543.51

ПОЛЫЙ КАТОД И НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2019 г. А. А. Ганеев^{a, b, *}, А. И. Дробышев^a, А. Р. Губаль^a, Н. Д. Соловьев^a, В. А. Чучина^a,
Н. Б. Иваненко^b, А. С. Кононов^a, А. Д. Титова^a, И. С. Горбунов^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
199034 Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9

^bИнститут токсикологии Федерального медико-биологического агентства
192019 Россия, Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, 1

*e-mail: ganeevaa@lumex.ru

Поступила в редакцию 23.10.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 28.04.2019 г.

Освещена история развития полого катода как варианта разрядной ячейки для оптической эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с тлеющим разрядом. Уделено особое внимание вкладу сотрудников кафедры аналитической химии СПбГУ в исследование, развитие и использование аналитических систем, включающих тлеющий разряд и в том числе разряд в полом катоде. Описаны разработанные на его основе новые аналитические методы и варианты их практического применения, охватывающие прямой элементный и изотопный анализ, профилирование по глубине, определение трудно ионизируемых элементов в твердофазных объектах различной проводимости, а также определение летучих органических соединений в воздухе.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, оптическая эмиссионная спектроскопия, полый катод, тлеющий разряд.

DOI: 10.1134/S0044450219100049

Разряд в полом катоде, являющийся одной из разновидностей тлеющего разряда, в начале своего развития (50–60 лет назад) нашел аналитическое применение в оптической спектроскопии. Большой объем исследований в этой области был проведен в Советском Союзе. Из них в первую очередь следует отметить работы С.Э. Фриша [1], применявшего тлеющий разряд для анализа газов. Использование тлеющего разряда для твердотельного анализа было предложено в 1958 г. Ю.И. Коровиным и Л.В. Липисом [2]. В том же году Л.В. Липис [3] в докладе на Всесоюзном совещании по спектроскопии говорил о преимуществах закрытых источников пониженного давления (в том числе о разряде в полом катоде) перед открытыми. В последующие годы большой объем фундаментальных исследований тлеющего разряда в охлаждаемом полом катоде был проведен А.Г. Жиглинским [4–6], а затем А.И. Дробышевым [7–9]. Следует отметить, что подавляющее большинство изобретений и нововведений в области аналитического тлеющего разряда было сделано именно в спектроскопии, а затем адаптировано для более точной и чувствительной масс-спектрометрии. Так, наиболее используемые в настоящее время типы разрядных ячеек — ячейка с полым катодом и ячейка Гримма — впервые

применены именно в спектроскопии. Разряд в полом катоде предложен Пашеном [10] еще в 1916 г., а в 1935 г. Шулер [11] и Голлнов [12] на его основе разработали источник света для спектрального анализа. При этом полый катод заполнялся анализируемым образцом или сам служил пробой в случае металлических проб. Предложенная система ввода пробы оказалась довольно трудоемкой и неудобной, поэтому предпочтение вскоре было отдано искровым и дуговым источникам, а тлеющий разряд в полом катоде занял почетное место в спектроскопии высокой разрешающей силы для изучения сверхтонкой и изотопной структуры спектральных линий [13] и расчета магнитных моментов ядер [14]. Отметим, что тлеющий разряд в основном использовался в виде разрядной ячейки, предложенной Гриммом в 1967 г. [15]. Этот источник работал в атмосфере аргона при пониженном давлении ~100 Па и позволял проводить высокоточный анализ плоских твердотельных проб с минимальной пробоподготовкой. Разрядные ячейки такого типа используются в настоящее время в большинстве оптических спектрометров и масс-спектрометров тлеющего разряда. В то же время разрядная ячейка с полым катодом в последнее время постепенно отвоевывает утраченные ранее позиции, что связа-

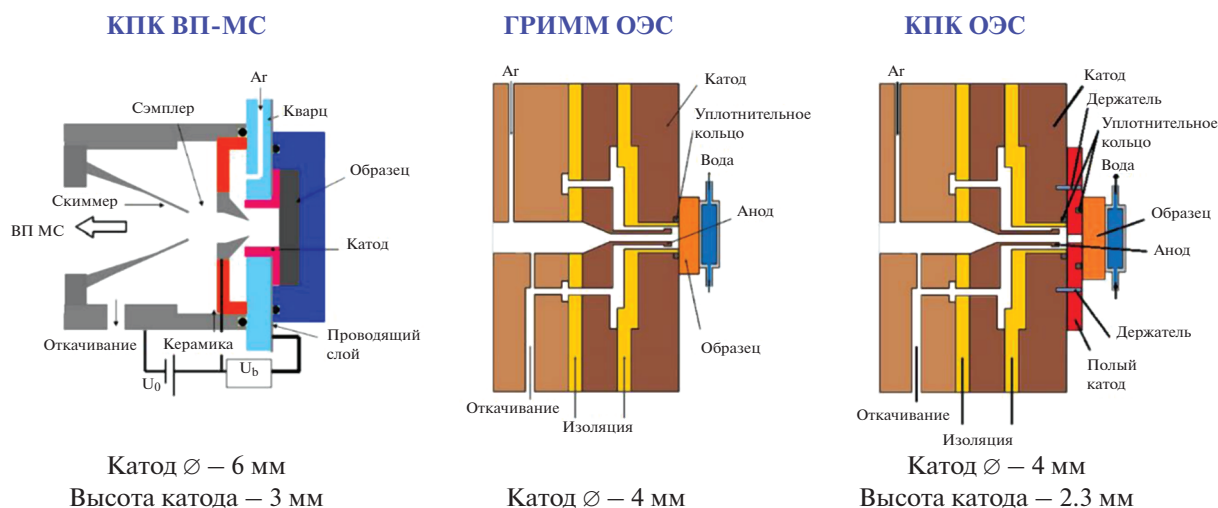


Рис. 1. Схемы разрядных ячеек: ячейки с КПК, применяемой в масс-спектральном анализе (КПК ВП-МС); ячейки Гримма (Гримм ОЭС) и ячейки с КПК, применяемых в эмиссионном спектральном анализе (КПК ОЭС). На рисунке приведены размеры используемых катодов и анодов.

но с такими возможностями полого катода, как высокоэффективное возбуждение и ионизация распыленных элементов пробы и возможность прямого анализа полупроводниковых и диэлектрических проб [16]. Спектроскопия тлеющего разряда нашла применение как для высокочувствительного общего анализа, так и послыйного элементного [17, 18]. Тлеющий разряд показал высокую стабильность, точность, воспроизводимость и чувствительность, что способствовало пересмотру мнения о его пригодности и в качестве ионного источника [19]. В результате с 60-х гг. прошлого века начинается вытеснение искровых источников сначала дуговым, а затем и тлеющим разрядом.

В настоящее время тлеющий разряд с эмиссионным окончанием достаточно широко применяется в серийно выпускаемых спектрометрах. Использование спектрометров высокого разрешения со скрещенной дисперсией и CCD-детектором позволило достичь пределов обнаружения при анализе металлов и сплавов на уровне несколько ppm [20].

Однако во всех серийно выпускаемых спектрометрах подобного типа (например, фирмами LECO и Nodiba) в качестве разрядной ячейки используется разряд Гримма, что связано со сложностями, возникающими при работе с полым катодом. Эти недостатки были в значительной степени преодолены при разработке масс-спектральных систем с комбинированным полным катодом (КПК). На рис. 1 представлены схемы разрядной ячейки Гримма и двух вариантов ячейки с КПК.

Тлеющий разряд как аналитический ионный источник впервые был применен Кобурном [21] в 1971 г. В 1974 г. Харрисон и Магии [22] и незави-

симо от них Колби и Эванс [23] совместили тлеющий разряд постоянного тока в полном катодом с магнитным секторным анализатором от искрового масс-спектрометра. Отметим, что с этого момента внимание исследователей вновь вернулось к эффекту полого катода. Спустя год Харрисон опробовал сочетание радиочастотного тлеющего разряда с магнитным секторным масс-анализатором [24] для анализа образцов различной проводимости, а затем показал возможность успешного применения разрядов постоянного тока с квадрупольным масс-спектрометром [25]. Харрисон и сотр. выполнили большой объем работ практически по всем направлениям, в которых развивается масс-спектрометрия тлеющего разряда сегодня, включая разработку новых источников и использование альтернативных видов анализаторов [26]. Этой же группой предложено использование импульсного разряда и времяпролетного (ВП) масс-спектрометра, а также продемонстрирована возможность послыйного анализа [27, 28]. Это направление в дальнейшем было развито испанскими исследователями [29–32], в работах Хоффмана [33], Бенгтсона [34–36], а также в работах [37–39]. В результате этих исследований удалось существенно улучшить пространственное разрешение послыйного анализа в тлеющем разряде – вплоть до 1–3 нм. Следует отметить, что эти исследования проводились в основном с разрядом Гримма. Только небольшое число работ в области послыйного анализа посвящено разряду в полном катодом [40, 41]. В то же время использование комбинированного полого катода позволяет, несмотря на сложности в проведении эксперимента, достичь аналитических характеристик, близких к полу-

ченным с разрядом Гримма. Работы в этом направлении и ведутся в настоящее время [42, 43].

Различные модификации аналитического применения полого катода (как в обычном варианте, так и с охлаждением жидким азотом) были предложены А.И. Дробышевым [7]. Он впервые реализовал короткий импульсный разряд длительностью 10 мкс в полом катоде и показал его возможности и достоинства. Проведенный им цикл исследований по распылению диэлектриков в импульсном разряде в охлаждаемом полом катоде позволил найти объяснение основных механизмов распыления диэлектрических проб. Эти механизмы определяются в основном двумя процессами: напылением материала катода на поверхность пробы и изменением стехиометрии поверхности пробы при ее распылении, что приводит к возникновению поверхностной проводимости. При распылении сферических проб, введенных в полый катод, проявляется еще один механизм, обусловленный поляризацией поверхности диэлектрической сферы в импульсном тлеющем разряде.

Процессы, описанные А.И. Дробышевым, не нашли широкого применения для варианта с эмиссионной спектроскопией. Это связано как со сложностью всей аналитической системы, так и с отсутствием в то время подходящих импульсных электронных систем и оптических детекторов. Однако, спустя 30 лет после публикации пионерских работ Анатолия Ивановича, его идеи были реализованы в аналитической системе, включающей импульсный разряд в комбинированном полом катоде и времяпролетный масс-спектрометр [44–46]. Комбинированный полый катод состоит из двух частей – цилиндрического вспомогательного катода со сквозным центральным отверстием диаметром 4–6 мм (в основном использовали катоды диаметром 6 мм) и плоской пробы, которая прижимается ко дну катода. Наибольшей эффективностью обладают вспомогательные катоды, изготовленные из тантала или алюминия. Тантал является хорошим геттером, его использование, наряду с другими приемами (применение добавки 0.3% водорода в аргон, использование временной дискриминации [44–48]), дало возможность практически полностью устранить кластерные ионы в масс-спектре, что существенно улучшило аналитические возможности метода. Алюминиевый катод эффективен при прямом анализе геологических проб [49], а также при изотопном анализе урана в Чернобыльских микрочастицах [50], запрессованных в алюминиевую подложку. В этом случае также удалось устранить практически все слабые кластерные компоненты – в фоновом масс-спектре остались только несколько принципиально не удаляемых компонентов: Ar^+ , ArH^+ , Al^+ , AlAr^+ , Ar_2^+ [49]. Сте-

пень чистоты масс-спектра была настолько высокой, что интенсивности фоновых компонентов почти для всех элементов таблицы Менделеева оказались ниже уровня, обусловленного рассеянными в масс-спектрометре ионами, что позволило достичь пределов обнаружения широкого круга элементов в геологической пробе сложного состава на уровне 10–40 ppb.

Относительная точность определения изотопов ^{235}U и ^{236}U [50] (последний изотоп образуется в реакторе под действием нейтронной бомбардировки) в микрочастицах уранового топлива, разбросанного при взрыве Чернобыльской АЭС, составила 1%. Достигнутая точность определения изотопного состава урана выше, чем точность определения относительного содержания изотопов урана такими методами, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия вторичных ионов и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Существенно более высокая точность достигнута для секторного масс-спектрометра с мультиколлекторным детектором, однако в этом случае необходимо предварительно выделять уран из раствора. При использовании времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом возможен прямой одновременный изотопный анализ широкого круга элементов без предварительной пробоподготовки.

В качестве примера на рис. 2 приведен участок масс-спектра микрочастицы Ch5 – “Чернобыльского циркона”. Как видно, для микрочастицы Ch5 регистрируются не только изотопы ^{235}U , ^{236}U , ^{234}U , но и образующийся при захвате изотопом ^{232}Th (он также присутствует в приведенном спектре) нейтрона изотоп ^{233}U (содержание ^{233}U $0.01 \pm 0.002\%$, ^{234}U – $0.02 \pm 0.002\%$), содержание которого в других микрочастицах не превышало 0.002%.

Перспективность использования комбинированного полого катода для анализа непроводящих проб отмечалась Харриссоном и соотр. [51], которые впервые предложили устройство КПК. Однако, несмотря на многочисленные попытки, авторам не удалось реализовать распыление диэлектрических материалов в КПК. Работы в этом направлении были продолжены А.Р. Губаль и А.А. Ганеевым [52]. Исследование процессов распыления диэлектрических проб в комбинированном полом катоде позволило экспериментально доказать существование двух механизмов формирования поверхностной проводимости диэлектрических проб, предложенных в работах А.И. Дробышева. Установлено, что эффективное распыление непроводящих проб в ячейке КПК связано с формированием проводящего слоя на поверхности пробы, который образуется как за счет напыления материала вспомогательного ка-

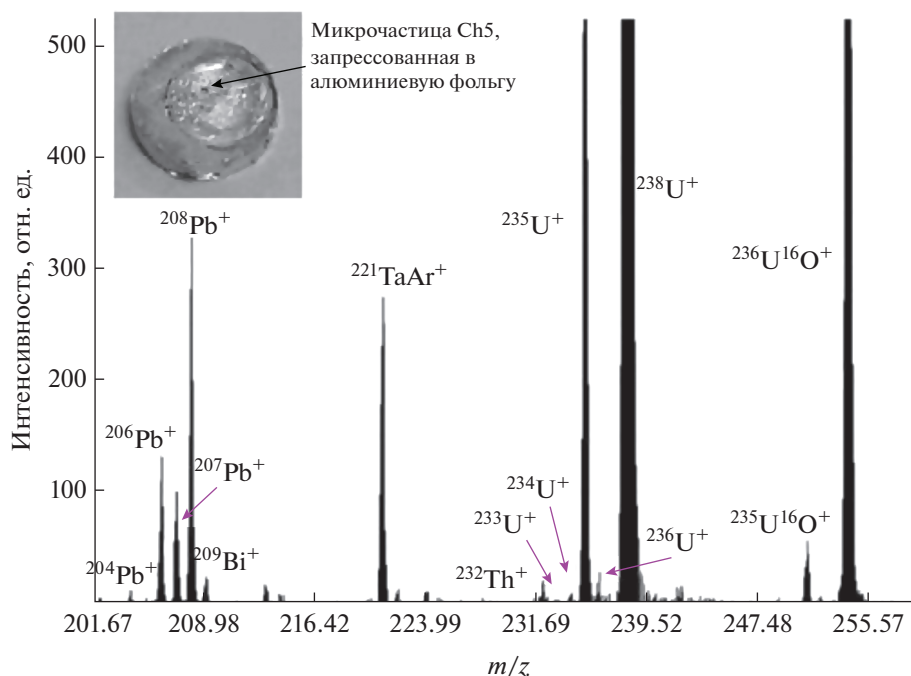


Рис. 2. Участок масс-спектра “Чернобыльского циркона” Ch5. Основа и катод – Al.

тогда, так и за счет “обогащения” компонентом с меньшим коэффициентом распыления (например, в случае оксида алюминия – алюминием) [52]. Показано, что толщина поверхностного слоя, необходимая для формирования достаточной проводимости, не зависит от условий разряда и времени распыления, а определяется материалом пробы и катода. Продемонстрирована возможность эффективного распыления полупроводниковых (кремний, карбид кремния, нитрид галлия) и диэлектрических проб (сапфир, кварц).

Обнаруженная особенность ячейки КПК заставила пересмотреть ее аналитические возможности в сравнении с наиболее часто используемой ячейкой Гримма. Проведено сравнение ячейки Гримма и КПК в отношении анализа проб различной проводимости для вариантов непрерывного и импульсного разрядов [52]. Показано, что в условиях одинаковой мощности и давления в радиочастотном режиме (в случае проводящих проб также в режиме постоянного тока) КПК позволяет получить аналитические сигналы, близкие к таковым в случае ячейки Гримма. Применение КПК весьма эффективно для диэлектрических проб большой толщины, поскольку в этом случае достигаются не зависящие от толщины пробы на порядок большие сигналы, в отличие от ячейки Гримма, где за счет емкостных потерь сигнал резко падает с увеличением толщины диэлектрика. Это различие обусловлено особым механизмом формирования поверхностной проводимости в КПК (см. выше). Использование

импульсного разряда постоянного тока в КПК как для полупроводниковых, так и для диэлектрических проб любой толщины позволяет получать сигналы, на 1–2 порядка превышающие сигналы в радиочастотном разряде Гримма той же мощности. Кроме того, в случае импульсного питания в КПК интенсивности компонентов пробы по отношению к интенсивностям сигнала вспомогательного катода существенно выше, чем для непрерывного разряда в КПК. Таким образом, показано, что распыление непроводящих проб наиболее эффективно реализуется в ячейке КПК с импульсным разрядом тока смещения [52]. Результаты исследований А.Р. Губаль и А.А. Ганеева заложили основу для ряда прикладных работ по анализу различных объектов диэлектрической природы (минералы [53], горные породы [49], почвы [49], микрочастицы Чернобыльских “лав” [50], нелинейные оптические кристаллы [54, 55]).

Возможности короткого импульсного разряда большой пиковой мощности, впервые предложенного А.И. Дробышевым, оценены и использованы в работах Харрисона [27, 28] и А.А. Ганеева [42, 44–50, 54–60] не только в области спектрального, но и масс-спектрального анализа. Харрисон показал [27, 28], что применение короткого импульсного разряда позволяет существенно увеличить эффективность возбуждения и ионизации распыленной пробы при снижении средней тепловой нагрузки на разрядную ячейку. Кроме того, он обнаружил эффект временной дискриминации газовых компонентов, что поз-

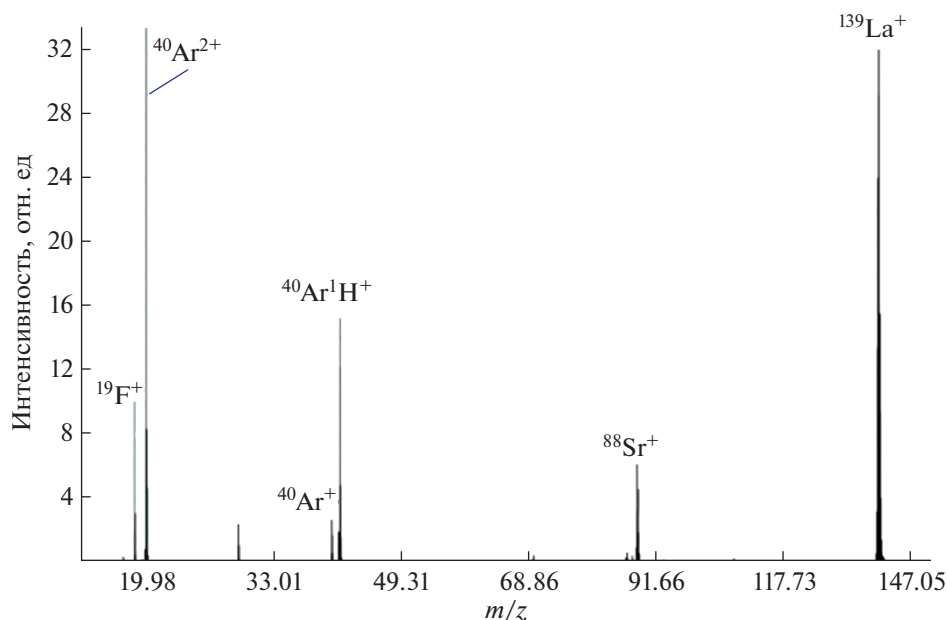


Рис. 3. Участок масс-спектра кристалла LaF_3 с добавкой 16% стронция. Время задержки выталкивающего импульса 4 мкс, длительность импульса 2 мкс, давление 37 Па.

волило уменьшить различные интерференции. А.А. Ганеев предложил новый метод ионизации в импульсном разряде таких трудно ионизируемых элементов, как хлор, кислород и фтор [42, 54, 55]. В этом методе используется ионизация пакетом высокоэнергетичных электронов, возникающих на переднем фронте разрядного импульса. Эти электроны ионизуют атомы пробы, распыленные в предыдущем импульсе, но не успевшие покинуть разрядную ячейку к моменту прихода следующего импульса. Для примера на рис. 3 приведен участок масс-спектра кристалла LaF_3 с добавкой 16% стронция. Этот кристалл используется для создания лазерных гетероструктур. Как видно, применение упомянутого выше подхода позволило напрямую определять все компоненты кристалла, включая фтор, несмотря на то, что потенциал ионизации атома фтора (17.41 эВ) существенно превышает потенциал метастабильного атома аргона (11.6 эВ), являющегося основным источником ионизации атомов пробы (Пеннинговская ионизация) в разряде.

Кроме того, А.А. Ганеевым показано, что в послесвечении импульсного разряда существенно снижается уровень фона рассеянных ионов при высокой интенсивности компонентов, входящих в состав пробы [56]. Предложенное им использование добавки водорода в используемый в качестве разрядного газа аргон существенно (на 1–3 порядка) снизило интенсивности таких мешающих газовых компонентов, как H_3O^+ , H_2O^+ , Ar^+ , ArH^+ и др. [42, 56]. В области спектрального анализа была разработана и использована с привле-

чением Зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии разрядная ячейка с тонкостенным металлическим полым катодом (ТМПК) [57–60]. На основе этой ячейки создан компактный атомно-абсорбционный спектрометр, предназначенный для определения содержания элементов как в растворах, так и в воздухе (с помощью электростатического и ударного осаждения аэрозолей в ТМПК).

Первый коммерческий масс-спектрометр с тлеющим разрядом, VG 9000 (Thermo Elemental, Winsford, UK) появился в 1985 г. Element GD показал отличные аналитические характеристики (пределы обнаружения на уровне ppb, широкий диапазон линейности, стабильность и воспроизводимость) и прочно занял свою аналитическую нишу – высокочувствительный элементный анализ твердотельных проб, главным образом проводящих, и в некоторой степени послойный анализ [26]. Впоследствии в течение многих лет ряд фирм пытался составить ему конкуренцию, но безуспешно. Однако в последние годы появились новые коммерческие масс-спектрометры с тлеющим разрядом: профилометр с радиочастотным импульсным разрядом PP TOFMS (Horiba, Ltd., Палезо, Франция), секторный масс-спектрометр с постоянным тлеющим разрядом Astrum (Cameca Nu Instruments, Рексхэм, Великобритания) и времяпролетный масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом в комбинированном полем катоде Люмас-30.

Разрядная ячейка с полым катодом, применяемый в масс-спектрометрии, также совершен-

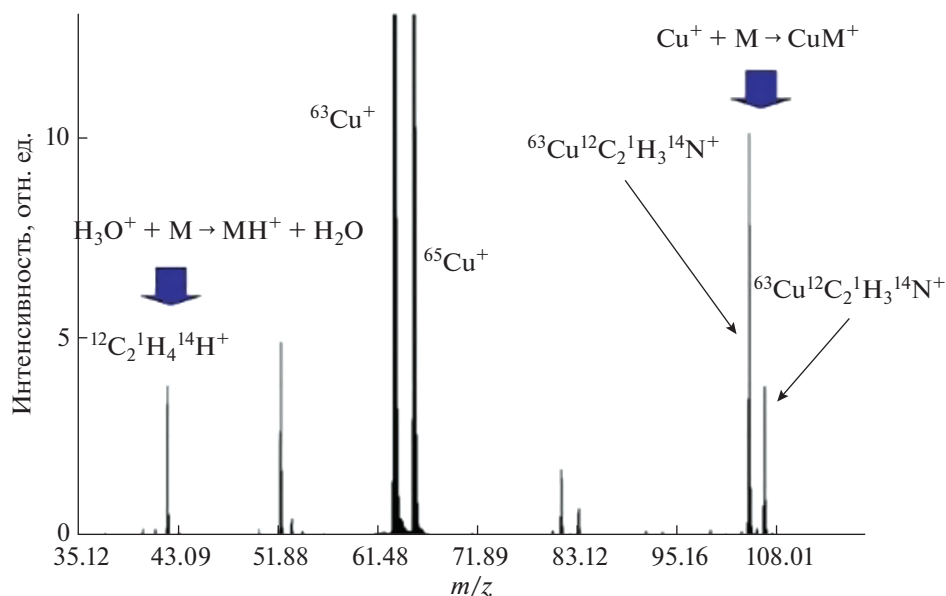
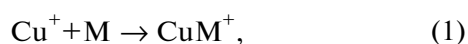


Рис. 4. Участок масс-спектра ацетонитрила; $\tau_i = 160$ мкс, длительность импульса 4 мкс.

ствуется, в частности, оригинальная конструкция полого катода была предложена Г.Г. Сихарулидзе в работах [61, 62].

Наряду с традиционными областями применения тлеющего разряда (как в варианте разряда Гримма, так и в полом катоде) — послойным анализом и многоэлементным анализом твердотельных проб, в последнее время начал развиваться вариант с ионизацией летучих органических соединений (ЛОС) в тлеющем разряде. В работе [63] исследована ионизация ЛОС в радиочастотном импульсном тлеющем разряде. В качестве катода использовали диск, изготовленный из титана, имеющего низкую скорость распыления, что позволяет получить сравнительно чистый фоновый спектр в аргоновом разряде. В работе [63] тлеющий разряд использовали в двух вариантах: как ионизатор в газовом хроматографе, а также при постоянном введении ряда ЛОС (бензола, толуола, этилбензола и ксилола) в разрядную ячейку в потоке искусственного воздуха. Предел обнаружения при определении ЛОС в искусственном воздухе (смесь кислорода и азота) составил величину порядка 1 ppb.

В еще не опубликованных исследованиях авторов настоящей статьи показано, что в импульсном тлеющем разряде в медном полом катоде при введении в разряд широкого круга ЛОС в потоке воздуха протекает высокоэффективная реакция ассоциации:



где М — одно из ЛОС.

На рис. 4 приведен участок масс-спектра ацетонитрила при длительности разрядного импульса 4 мкс и задержке выталкивающего импульса (относительно разрядного импульса) времяпролетного масс-спектрометра 160 мкс. Как видно, в масс-спектре, кроме изотопов $^{63}\text{Cu}^+$ и $^{65}\text{Cu}^+$, присутствуют интенсивные компоненты CuM^+ и MN^+ , где М — молекула ацетонитрила. Отметим, что в реакции (1) могут участвовать разные группы ЛОС, в отличие от часто используемого для определения ЛОС в воздухе метода масс-спектрометрии с переносом протона, с помощью которого невозможно определение, например, алканов. Использование реакции (1) позволяет, во-первых, перенести определяемые компоненты в область больших масс, где присутствует относительно небольшое количество мешающих компонентов, а во-вторых, минимизировать интенсивности фрагментов ЛОС, поскольку относительная концентрация нейтральных осколков компонента М существенно ниже, чем относительная концентрация ионных фрагментов компонента М⁺. Как следствие, существенно возрастает информативность подобного метода, который, в принципе, можно использовать для решения такой важной задачи, как определение маркеров рака легких в выдыхаемом воздухе для ранней диагностики [64].

* * *

Несмотря на многолетнюю историю существования разрядной ячейки с полным катодом, в последнее время удалось выявить новые особенности и аналитические возможности этого типа разряда. Особенно эффективно совместное ис-

пользование тлеющего разряда в полой катодной (в том числе КПК) и масс-спектрометрии, в первую очередь времяпролетной. Интересными и многообещающими областями применения масс-спектрометрии с тлеющим разрядом становятся элементный и изотопный анализ микрочастиц, послойный анализ и прямое определение ЛОС в воздухе.

Исследования механизма распыления непроводящих материалов в комбинированном полой катодной выполнены при поддержке German-Russian Interdisciplinary Center (G-RISC, DAAD) и IFW Dresden.

Исследования по разработке методов анализа трудно ионизируемых элементов, а также по распылению и элементному анализу нелинейных оптических кристаллов выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-20089).

Исследования по разработке метода определения ЛОС в воздухе выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00251_А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фриш С.Э. Спектральный анализ газовых смесей // Вестн. ЛГУ. 1950. Т. 6. С. 26.
2. Коровин Ю.И., Липиц Л.В. Определение примесей в цирконии и его соединениях спектральным методом // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 5. С. 334.
3. Липиц Л.В. Спектральный анализ чистых материалов // Успехи физ. наук. 1959. Т. 68. С. 71.
4. Жиглинский А.Г., Зарецкая Н.П., Туркин Ю.И. Источник света для спектрального анализа с отдельным испарением и возбуждением в полой катодной // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 18. С. 903. (Zhiglinskii A.G., Zaretskaya N.P., Turkin Y.I. A light source for spectral analysis with separate evaporation and excitation in a hollow cathode // J. Appl. Spectrosc. 1973. V. 18. № 5. P. 660.)
5. Жиглинский А.Г., Хлопина Т.Н. Исследование электрических и оптических характеристик разряда в полой катодной // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33. С. 1032.
6. Бошняк Б.М., Жиглинский А.Г., Кунд Г.Г., Хлопина Т.Н. Исследование электрических и оптических характеристик разряда в охлаждаемом полой катодной // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 32. С. 645.
7. Drobyshev A.I., Turkin Yu.I. A review of spectroanalytical investigations and applications of a cooled hollow cathode discharge // Spectrochim. Acta B. 1981. V. 36. P. 1153.
8. Дробышев А.И., Туркин Ю.И., Риш А.М. Исследование особенностей атомизации в разряде с охлаждаемым полым катодом для целей атомно-абсорбционного анализа // Вестн. ЛГУ. Сер. физика и химия. 1982. Т. 46. С. 117.
9. Дробышев А.И. Поверхностный слой с измененным содержанием элементов и его влияние на правильность результатов послойного анализа многокомпонентных материалов с использованием ионного распыления // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 2265.
10. Paschen F. Bohrs Helium linien // Ann. Phys. 1916. V. 355. № 16. P. 901.
11. Schuler H. Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten // Z. Phys. 1926. V. 35. P. 323.
12. Schuler H., Gollnow H. Über eine lichtstarke Glimmentladungsröhre zur spektroskopischen Untersuchung geringer Substanzmengen // Z. Phys. 1935. V. 93. № 9. P. 611.
13. Королев Ф.А. Спектроскопия высокой разрешающей силы. М.: ГИТТЛ, 1953. 287 с.
14. Фриш С.Э. Спектроскопическое определение ядерных моментов. Л.-М.: ОГИЗ-ГИТТЛ, 1948. 152 с.
15. Grimm W. Glow discharge lamp for routine spectroscopic measurements // Naturwissenschaften. 1967. V. 54. P. 586.
16. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Потанов С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // Известия АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. № 4. С. 748. (Ganeev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potanov S.V. Analytical glow discharge mass spectrometry // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2012. V. 61. № 4. P. 752.)
17. Grimm W. Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektalanalyse // Spectrochim. Acta B. 1968. V. 23. P. 443.
18. Boumans P.W.J.M. Sputtering in a glow discharge for spectrochemical analysis // Anal. Chem. 1972. V. 44. № 7. P. 1219.
19. Coburn J.W., Harrison W.W. Plasma sources in analytical mass spectrometry // Appl. Spectrosc. Rev. 1981. V. 17. P. 95.
20. Marcus R.K., Broekaert J.A.C. Glow Discharge Plasma in Analytical Spectroscopy. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. 482 p.
21. Coburn J.W., Kay E. A new technique for the elemental analysis of thin surface layers of solids // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 19. № 9. P. 350.
22. Harrison W.W., Magee C.W. Hollow cathode ion source for solids mass spectrometry // Anal. Chem. 1974. V. 46. № 3. P. 461.
23. Colby B.N., Evans C.A. hollow cathode ionization for the mass spectrometric analysis of conducting solids // Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 1236.
24. Donohue D.L., Harrison W.W. Radiofrequency cavity ion source in solids mass spectrometry // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 9. P. 1528.
25. Bruhn C.G., Bentz B.L., Harrison W.W. trace element analysis of bulk metals with a hollow cathode discharge and a quadrupole mass filter // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 6. P. 673.
26. Beyer C., Feldmann I., Gilmour D., Hoffmann V., Jakubowski N. Development and analytical characterization of a Grimm-type glow discharge ion source operated with high gas flow rates and coupled to a mass spectrometer with high mass resolution // Spectrochim. Acta B. 2002. V. 57. P. 1521.

27. *Harrison W.W.* Glow discharge mass spectrometry: A current assessment // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. № 6. P. 867.
28. *Harrison W.W., Hess K.R., Marcus R.K., King F.L.* Glow discharge mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. № 2. P. 341.
29. *Alberts D., Fernandez B., Pereiro R., Sanz-Medel A.* Analytical performance of pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for bulk and in-depth profile analysis of conductors and insulators // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. № 4. P. 776.
30. *Pisonero J., Bordel N., de Vega C.G., Fernandez B., Pereiro R., Sanz-Medel A.* Critical evaluation of the potential of radiofrequency pulsed glow discharge-time-of-flight mass spectrometry for depth-profile analysis of innovative materials // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 405. № 17. P. 5655.
31. *Pisonero J., Feldmann I., Bordel N., Sanz-Medel A., Jakubowski N.* Depth profiling with modified dc-Grimm and rf-Grimm-type glow discharges operated with high gas flow rates and coupled to a high-resolution mass spectrometer // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. № 8. P. 1965.
32. *Pisonero J., Fernandez B., Pereiro R., Bordel N., Sanz-Medel A.* Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films // *Trends Anal. Chem.* 2006. V. 25. № 1. P. 11.
33. *Hoffmann V., Dorka R., Wilken L., Hodoroaba V.-D., Wetzig K.* Present possibilities of thin-layer analysis by GDOES // *Surf. Interf. Anal.* 2003. V. 35. № 7. P. 575.
34. *Bengtson A.* The impact of molecular emission in compositional depth profiling using glow discharge-optical emission spectroscopy // *Spectrochim. Acta B.* 2008. V. 63. № 9. P. 917.
35. *Brune D., Hellborg R., Whitlow H.J., Hunderi O.* Surface Characterization: A User's Sourcebook. Berlin: WILEY VCH Verlag GmbH, 2007. 716 p.
36. *Bengtson A., Hänström S.* Glow discharge optical emission spectrometry – activities and opportunities in the field of depth profile analysis // *The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International.* 2002. V. 42. P. S82.
37. *Sabatino M.Di., Modanese C., Arnberg L.* Depth profile analysis of solar cell silicon by GD-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V. 29. P. 2072.
38. *Reinsberg K.G., Schumacher C., Tempez A., Nielsch K., and Broekaert J.A.C.* Depth-profile analysis of thermoelectric layers on Si wafers by pulsed r.f. glow discharge time-of-flight mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2012. V. 76. P. 175.
39. *Muniz A.C., Pisonero J., Lobo L., Gonzalez C., Bordel N., Pereiro R., Tempez A., Chapon P., Tuccitto N., Licciardello A., Sanz-Medel A.* Pulsed radiofrequency glow discharge time of flight mass spectrometer for the direct analysis of bulk and thin coated glasses // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. V. 23. P. 1239.
40. *Djulgerova R., Pantchev B., Mihailov V., Gencheva V., Flaga J.* Concentration profiles of ion exchanged optical waveguides in glass: Analysed in hollow cathode plasma // *Surf. Coat. Tech.* 2003. V. 166. № 2–3. P. 201.
41. *Djulgerova R.B., Popova L.I., Mihailov V.I., Beshkov G.D., Szytula A., Gondek L., Petrovic Z.L.* Depth profile analysis of surface modified SnO₂ gas sensors in a hollow cathode discharge // *Spectrochim. Acta B.* 2004. V. 59. № 6. P. 905.
42. *Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Усков К.Н.* Эффективная ионизация элементов с высоким потенциалом ионизации пакетом высокоэнергетичных электронов в импульсном тлеющем разряде с времяпролетным детектированием ионов и ее использование для послыдного анализа хлора в сталях // *Масс-спектрометрия.* 2012. Т. 10. № 2. С. 165.
43. *Gubal A., Ganeev A., Solovyev N., Gubal N., Korotetski B., Bodnar V., Nemets V.* The formation of an oscillating system during the sputtering of sapphire single crystal with pulsed glow discharge // *Solid State Sci.* 2018. V. 83. P. 49.
44. *Ганеев А.А., Кузьменков М.А., Потапов С.В., Дробышев А.И., Воронов М.В.* Время-пролетная масс-спектрометрия с ионизацией пробы в импульсном разряде в полом катоде для анализа твердотельных проводящих образцов // *Масс-спектрометрия.* 2005. Т. 2. № 4. С. 2297.
45. *Ганеев А.А., Дробышев А.И., Кузьменков М.А., Потапов С.В., Воронов М.В.* Анализ твердотельных образцов с ионизацией пробы в импульсном разряде в комбинированном полом катоде и времяпролетным детектированием ионов // *Масс-спектрометрия.* 2006. Т. 3. № 3. С. 185.
46. *Ганеев А.А., Кузьменков М.А., Любимцев В.А., Потапов С.В., Дробышев А.И., Потемин С.С., Воронов М.В.* Импульсный разряд в полом катоде с детектированием ионов во времяпролетном масс-спектрометре. Аналитические возможности при анализе твердотельных образцов // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 5. С. 494. (Ganeev A.A., Kuz'menkov M.A., Drobyshev A.I., Lyubimtsev V.A., Potapov S.V., Potemin S.S., Voronov M.V. Pulsed discharge in a hollow cathode with the detection of ions in a time-of-flight mass spectrometer: Analytical capabilities in the analysis of solid samples // *J. Analyt. Chem.* 2007. V. 62. № 5. P. 444.)
47. *Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Погарев С.Е., Шолупов С.Е., Усков К.Н., Иванов И.С.* Устранение мешающего влияния воды во времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом // *Масс-спектрометрия.* 2013. Т. 10. № 1. С. 55. (Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Pogarev S.E., Sholupov S.E., Uskov K.N., Ivanov I.S. Elimination of water interference in pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry // *J. Analyt. Chem.* 2013. V. 68. № 14. P. 1205.)
48. *Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Агафонова Н.Н., Немец В.М.* Масс-спектральные методы прямого элементного и изотопного анализа твердотельных материалов // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 4. С. 427. (Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Agafonova N.N., Nemets V.M. Mass spectrometric methods for the direct elemental and isotopic analysis of solid material // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 4. P. 427.)
49. *Ganeev A., Titova A., Korotetski B., Gubal A., Solovyev N., Vyacheslavov A., Iakovleva E., Sillanpää M.* Direct quantification of major and trace elements in geological

- samples by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *Anal. Lett.* 2019. V. 52. № 4. P. 671.
50. *Ganeev A., Gubal A., Korotetski B., Bogdanova O., Burakov B., Titova A., Solovyev N., Ivanenko N., Drobyshev E., Iakovleva E., Sillanpää M.* Direct isotope analysis of Chernobyl microparticles using time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *Microchem. J.* 2017. V. 132. P. 286.
 51. *Yang C., Harrison W.W.* Investigation of a novel hollow cathode configuration for Grimm-type glow discharge emission // *Spectrochim. Acta B.* 2001. V. 56. № 7. P. 1195.
 52. *Gubal A., Ganeev A., Hoffmann V., Voronov M., Brackmann V., Oswald S.* Combined hollow cathode vs. Grimm cell: semiconductive and nonconductive samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. V. 32. № 2. P. 354.
 53. *Ganeev A., Bogdanova O., Ivanov I., Burakov B., Agafonova N., Korotetski B., Gubal A., Solovyev N., Iakovleva E., Sillanpää M.* Direct determination of Uranium and Thorium in minerals by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 80901.
 54. *Gubal A., Ganeev A., Bodnar V., Solovyev N., Lyalkin Y., Glumov O., Yakobson V.* Direct determination of oxygen and other elements in non-conducting crystal materials by pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry with potassium titanyl phosphate as an example // *Vacuum.* 2018. V. 153. P. 248.
 55. *Bodnar V., Ganeev A., Gubal A., Solovyev N., Glumov O.V., Murin I.* Pulsed glow discharge enables direct mass spectrometric measurement of fluorine in crystal materials – Fluorine quantification and depth profiling in fluorine doped potassium titanyl phosphate // *Spectrochim. Acta B.* 2018. V. 145. P. 20.
 56. *Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В., Злоторович А.* Дискриминация газовых компонентов и кластеров во времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом // *Масс-спектрометрия.* 2009. Т. 6. С. 67.
 57. *Ganeev A.A., Sholupov S.E.* A thin-walled metallic hollow cathode as an atomizer for Zeeman atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 1998. V. 53. P. 471.
 58. *Ганеев А.А., Сляднев М.Н., Шолупов С.Е.* Сравнительное исследование ударного и электростатического механизмов осаждения аэрозолей воздуха в тонкостенном металлическом полом катоде // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. С. 1045. (*Ganeev A.A., Sholupov S.E., Sholupov S.E.* Comparative study of the impact and electrostatic mechanisms of the precipitation of atmospheric aerosols in a thin-wall hollow cathode // *J. Analyt. Chem.* 1998. V. 53. № 10. P. 909.)
 59. *Ганеев А.А., Сляднев М.Н., Шолупов С.Е.* Ионно-термический механизм атомизации сухих остатков растворов в тонкостенном металлическом полом катоде // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. С. 1261. (*Ganeev A.A., Sholupov S.E., Sholupov S.E.* Thermionic mechanism of the atomization of dry residues from solutions in a thin-walled metal hollow cathode // *J. Analyt. Chem.* 1998. V. 53. № 12. P. 1091.)
 60. *Ганеев А.А., Сляднев М.Н., Шолупов С.Е., Григорьян В.Н., Дробышев А.И.* Аналитическая резонансно-ионизационная спектроскопия с импульсной атомизацией пробы в полом катоде // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. С. 845. (*Ganeev A.A.* Analytical resonance-ionization spectrometry with the pulse ionization of a sample in a hollow cathode // *J. Analyt. Chem.* 1996. V. 51. № 8. P. 782.)
 61. *Ханчук А.И., Сихарулидзе Г.Г., Фокин К.С., Карпов Ю.А.* Элементный анализ геологических материалов методом масс-спектрометрии тлеющего разряда // *Стандартные образцы.* 2014. № 3. С. 1.
 62. *Сихарулидзе Г.Г.* Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел // *Масс-спектрометрия.* 2004. № 1. С. 21.
 63. *Fandino J., Bouza M., Pisonero J., Blanco D., Sanz-Medel A., Bordel N.* A novel gas sampling introduction interface for fast analysis of volatile organic compounds using radiofrequency pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1038. P. 59.
 64. *Ганеев А.А., Губаль А.Р., Лукьянов Г.Н., Арсеньев А.И., Барчук А.А., Джагацянцян И.Э., Горбунов И.С., Рассадина А.А., Немец В.М., Неведов А.О., Коротецкий Б.А., Соловьев Н.Д., Яковлева Е. Иваненко Н.Б., Кононов А.С., Sillanpää M., Seeger Th.* Анализ выдыхаемого воздуха как способ диагностики рака легких на ранних стадиях: возможности и проблемы // *Успехи химии.* 2018. Т. 87. № 9. С. 904. (*Ganeev A.A., Gubal A.R., Lukyanov G.N., Arseniev A.I., Barchuk A.A., Jahatspanian I.E., Gorbunov I.S., Rassadina A.A., Nemets V.M., Nefedov A.O., Korotetsky B.A., Solovyev N.D., Iakovleva E., Ivanenko N.B., Kononov A.S., Sillanpää M., Seeger Th.* Analysis of exhaled air for early-stage diagnosis of lung cancer: opportunities and challenges // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 9. P. 904.)