

04;12

Газоразрядный ионизатор в аргоновом ионизационном детекторе

© Е.В. Крылов

Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
E-mail: ekr@uiggm.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 14 декабря 1999 г.)

Рассматриваются вопросы создания ионизатора для газоаналитических приборов с использованием электрического газового разряда вместо радиоактивного источника. Высокочастотный разряд на изолированных электродах используется в качестве ионизатора в газохроматографическом аргоновом ионизационном детекторе. Показано, что замена радиоактивного источника газоразрядным ионизатором приводит к улучшению аналитических характеристик детектора. Предложена расчетная модель аргонового ионизационного детектора, показавшая хорошее согласие с экспериментом.

Большинство современных газоанализаторов тем или иным способом преобразуют измеряемую величину — концентрацию анализируемого вещества в электрический ток. Поэтому процесс ионизации, т.е. образования заряженных частиц в газе, занимает принципиально важное место в газовом анализе. Чаще всего для ионизации микропримесей веществ в газе используют радиоактивные источники β -частиц (^{63}Ni или ^3H). Наряду с несомненными достоинствами таких ионизаторов (стабильность, долговечность, хорошая изученность) им присущ общий недостаток — опасность радиоактивного заражения окружающей среды. Поэтому задача по созданию безрадиационного ионизатора становится все более актуальной. Ниже будут рассмотрены некоторые особенности применения электрического газового разряда в качестве источника заряженных частиц для нужд газового анализа.

Газовый разряд

Различают несколько типов газового разряда по ряду признаков: по свойствам получаемой плазмы (равновесная, неравновесная); по степени влияния прикатодных процессов (электродный, безэлектродный разряд) и т.д. [1]. Условия, налагаемые на ионизатор для газового анализа, значительно ограничивают круг используемых типов газового разряда. Прежде всего равновесная плазма, т.е. плазма с близкой температурой электронов и молекул газа, не подходит в связи с высокими температурами газа и большими затратами энергии на ее получение. Использование газового разряда в постоянном поле также ограничено из-за его нестабильности. Разряд в постоянном поле характеризуется быстрым выносом заряженных частиц из области разряда под действием поля. Поэтому для выполнения условия самоподдерживающегося газового разряда приходится поднимать напряженность поля, что приводит к появлению ионизационно-перегретых неустойчивостей [1]. Это приводит к не-

стабильности ионного тока и затрудняет использование газового разряда постоянного тока (коронного разряда) в качестве ионизатора.

Существует способ борьбы с неустойчивостью газового разряда постоянного тока, основанный на том факте, что для развития неустойчивости до макроуровня требуется некоторое конечное время. Поэтому, если накачивать энергию в разряд короткими импульсами высокой интенсивности, неустойчивость не успевает развиваться. Но за счет резкой зависимости ионизации от энергии накачки образуется достаточно плотная плазма. После выключения импульса накачки диссипативные процессы гасят развитие неустойчивости. Если период следования импульсов соизмерим со временем релаксации энергии в плазме, то ее усредненные за период параметры, в том числе и степень ионизации, будут стабильны. Такой импульсный газовый разряд может быть использован в качестве ионизатора [2,3].

Однако наиболее перспективным направлением в этом плане, по-видимому, является газовый разряд в высокочастотном поле. Если его частота достаточно велика, то потери заряженных частиц определяются только взаимной нейтрализацией и диффузионным уходом. Для образования и поддержания плазмы требуются меньшие поля, недостаточные для развития неустойчивости. Но если увеличивать напряженность поля с целью увеличения эффективности ионизации, все вышесказанное относительно импульсной накачки энергии оказывается применимым и к высокочастотному разряду.

Высокочастотный разряд емкостного типа на изолированных электродах, на наш взгляд, наиболее полно удовлетворяет противоречивым требованиям, предъявляемым к источнику заряженных частиц для газоанализаторов. Ниже будут рассмотрены физические и технические аспекты использования газоразрядного источника в аргоновом ионизационном детекторе для полевого газового хроматографа ЭХО [4].

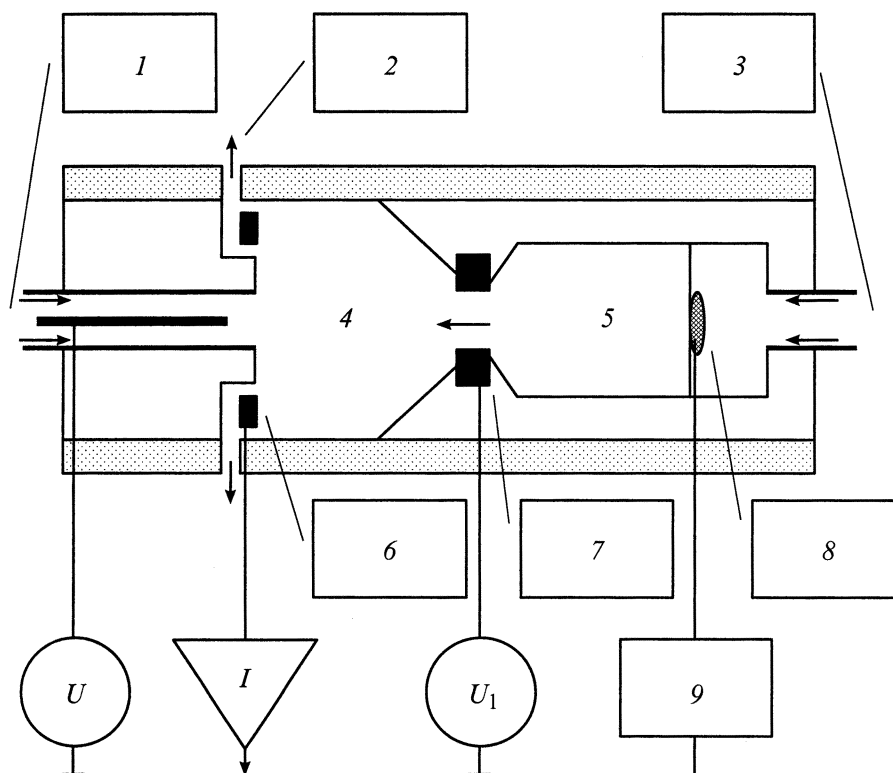


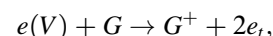
Рис. 1. Аргоновый ионизационный детектор с газоразрядным ионизатором: U — источник высоковольтного напряжения, I — электрометрический усилитель, U_1 — источник постоянного напряжения, подаваемого на дополнительный электрод, вместо разрядника и генератора разряда может быть использован β -источник; 1 — ввод анализируемого газа Q_k , 2 — сброс газа $Q_k - Q_n$, 3 — поддувочный газ Q_n , 4 — камера реакции, 5 — камера ионизации, 6 — измерительный электрод, 7 — дополнительный электрод, 8 — разрядник, 9 — генератор возбуждения разряда.

Аргоновый ионизационный детектор (АИД)

К о н с т р у к ц и я. Рассматриваемый вариант АИД (рис. 1) состоит из двух камер: ионизационной и реакционной. В ионизационной камере находится источник ионизации (β -источник или газоразрядный ионизатор). Посредством потока поддувочного газа и/или постоянного электрического поля, создаваемого с помощью дополнительного электрода, активный агент (метастабильные возбужденные частицы и/или электроны) транспортируются в камеру реакций. Там, в области ввода анализируемого газа, расположен высоковольтный электрод (анод). В камере реакций в присутствии электрического поля высокой напряженности происходит взаимодействие анализируемой газовой смеси и активных частиц из ионизационной камеры, которое приводит к ионизации микропримеси. Ионный ток измеряется с помощью измерительного электрода (катода) и является откликом детектора.

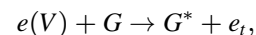
П р о ц е с с ы в р е а к ц и о н н о й к а м е р е. Следующие реакции, протекающие в реакционной камере, определяют отклик АИД и должны учитываться при расчете. Ударная ионизация газа-носителя (K_a —

константа равновесия этой реакции)



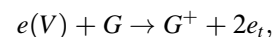
где G — частица газа; $e(V)$ — электрон, энергия которого, полученная от поля, превышает энергию ионизации частицы; G^+ — ионизированная частица; e_t — термализованный электрон.

Реакция образования возбужденных частиц G^* (K_e — константа равновесия).

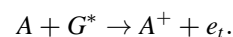


где $e(V)$ — электрон, энергия которого, полученная от поля, превышает энергию возбужденного уровня частицы.

Ударная ионизация молекулы примеси A (F_i — константа равновесия).



Пеннинговская ионизация молекулы примеси A , энергия ионизации которой меньше энергии возбужденного уровня частицы G^* (K_p — константа равновесия),



Реакция гибели возбужденных частиц может идти по разным каналам и характеризуется общей константой реакции K_d .

Р а с ч е т А И Д. Составим систему уравнений баланса заряда

$$G_0^* + K_e n = G^*(K_d + K_p A),$$

$$A^+ = K_p A G^* + K_i n A, \quad G^+ = K_a n, \quad n = A^+ + G^+ + n_0.$$

Используемые здесь обозначения соответствуют введенным выше, только буквами теперь обозначаются концентрации соответствующих частиц, нормированные на плотность газа N . Кроме того, n — плотность свободных электронов, индексом 0 помечены знаки частиц поступающих из камеры ионизации. Эта система имеет решение относительно n

$$n = \frac{\beta G_0^* + n_0}{1 - K_a - K_i A - \beta K_b}, \quad \text{где } \beta = \frac{A}{\gamma + A},$$

$\gamma = K_d/K_p = 10^{-4} - 10^{-5}$ [5]; отклик детектора, т.е. измеряемый ток, $I = eNn$ (e — заряд электрона).

Полученная формула описывает зависимость тока детектора от концентрации анализируемого вещества, напряженности электрического поля и характеристик собственного детектора. Концентрация A входит в формулу через коэффициент β . Зависимость от поля — через константы реакций K_i , K_e , K_a , которые существенно зависят от поля. При нулевом поле они равны нулю, при возрастании напряженности E до некоторого значения они резко возрастают. Различные варианты исполнения детектора определяют значения G_0^* и n_0 , входящие в формулу.

Асимптотическое поведение. Проанализируем полученную формулу в случаях крайних значений A и E .

1. Прежде всего следует отметить, что при возрастании A коэффициент β стремится к 1, а ток детектора — к константе. Ограничение линейного диапазона сверху начинается со значений $A \sim \gamma \sim 10^{-4} - 10^{-5}$. Поэтому не имеет смысла анализировать систему для $A > \gamma$, что позволяет упростить вид уравнения, воспользовавшись условием $A \ll \beta$ и пренебрегая членами второго порядка малости по A ,

$$n = \frac{\beta G_0^* + n_0}{1 - \beta K_e - K_a}.$$

2. Область малых концентраций. В этом случае $\beta \approx A/\gamma$

$$n = \frac{AG_0^* + n_0\gamma}{\gamma(1 - K_a) - AK_e}.$$

Отметим принципиальное различие между рассматриваемыми детекторами. Линейный диапазон отклика АИД с β -источником (активные частицы — свободные электроны) ограничен снизу значением $I = eNn_0/(1 - K_a)$. Этот так называемый фоновый ток вызван потоком электронов из камеры ионизации. Отклик АИД с емкостным разрядом (активные частицы — возбужденные атомы)

обусловлен потоком возбужденных атомов из камеры ионизации и в идеале линейен до исчезающе малых концентраций примеси. Условие $n_0 = 0$ на практике легко достижимо подачей небольшого запирающего напряжения на дополнительный электрод.

3. Слабые поля. Константы реакций K_i , K_e , K_a стремятся к нулю

$$e = \frac{AG_0^*}{\gamma + A} + e_0.$$

4. Сильные поля. Ток детектора в этом случае определяется знаменателем. При некотором значении поля он становится равным нулю: ток стремится к бесконечности — электрический пробой высоковольтного электрода.

Р а с ч е т к о н с т а н т р е а к ц и и. Дальнейший анализ АИД невозможен без знания зависимостей констант реакций K_i , K_e , K_a от напряженности электрического поля E . Процессы в плазме, отражением которых являются эти константы, имеют одинаковую физическую природу: они передают энергию от ускоренного в поле электрона нейтральной частице. Поэтому мы можем провести расчет для одной константы и получить все остальные, подставив соответствующие исходные данные — энергию и сечение взаимодействия.

Будем рассчитывать константу некоей обобщенной реакции в аргоне. Зависимость сечения этого процесса от энергии столкновения $\sigma(\varepsilon)$, функцию распределения электронов по скорости $f_0(u)$ и соответственно энергии $n(\varepsilon)$ будем считать известными [5,6]. Тогда число эффективных столкновений ν

$$\nu = \frac{N}{n} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} n(\varepsilon) u \sigma(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где ε_0 — характерная энергия процесса, n — плотность электронов.

В связи с нелокальным характером процесса в поле более адекватна ситуации не временная характеристика ν , а пространственная — $\alpha = \nu/\mu E$, где μ — подвижность электронов

$$\mu = \frac{4\pi e}{3mn} \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial u} \right) \frac{u^3}{\nu_m} du,$$

где ν_m — число транспортных столкновений [6].

Зная $\alpha(E)$, можно написать дифференциальное уравнение, описывающее динамику роста числа ионов (N_i) или возбужденных атомов (N_e),

$$dN_i = \alpha_i N_i dr, \quad dN_e = \alpha_e dr.$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим формулу для числа частиц порожденных одним электроном при движении от точки r_1 до анода (точка r_0)

$$N_i(r_1) = \exp \left\{ \int_{r_0}^{r_1} \alpha_i(E(r)) dr \right\}, \quad N_e(r_1) = \int_{r_0}^{r_1} \alpha_e(E(r)) dr.$$

И наконец, проинтегрировав $N(r)$ по объему камеры разделения и отнормировав на плотность затравочных электронов $n(r)$, получим константу реакции K

$$k = \frac{\int N(r)n(r) dr}{\int n(r) dr}.$$

Точный расчет с использованием приведенных выше формул наталкивается на ряд серьезных трудностей. Система газопотоков и электрических полей вызывает неоднородное распределение активных частиц по объему камеры реакций. Физические свойства объектов расчета (электронов в газе), являющиеся исходными данными, известны только из экспериментов, т. е. заданы в неаналитическом, табличном виде. Все это приводит к тому, что строгий расчет системы возможен только с использованием численных методов. Однако, анализируя вышеприведенные формулы, можно сделать некоторые выводы, справедливые в общем случае. Во-первых, из определения коэффициента α следует, что $\alpha_i/\alpha_e = \nu_i/\nu_e$. Во-вторых, число эффективных столкновений зависит от числа электронов с энергией, большей характерной энергии процесса, откуда можно заключить $\nu_i > \nu_e > \nu_a$.

Сделав эти замечания, перейдем к изложению процедуры упрощенного расчета АИД. Будем различать в камере реакций несколько областей с резкой пространственной границей между ними. Область ионизации в непосредственной близости от анода, где электроны под действием сильного электрического поля ионизируют нейтральные частицы газа-носителя. Граница области проходит на расстоянии d_a от поверхности анода. Далее, обратимся к области возбуждения, в которой образуются возбужденные частицы. Граница области проходит на расстоянии d_e от поверхности анода. Внутри каждой области считаем электрическое поле E и соответствующий коэффициент α постоянными и однородными. С увеличением напряженности на аноде U изменяется только положение границы

$$d = \sqrt{U/E} - r_0,$$

где r_0 — радиус анода.

Корректность этого допущения можно обосновать следующими соображениями. Во-первых, зависимость $\alpha(E)$ имеет ярко выраженный пороговый характер. Это в совокупности с достаточно резкой пространственной неоднородностью поля вблизи анода позволяет ввести понятие границы между областями, по одну сторону от которой $\alpha = 0$, а по другую имеет некое ненулевое значение. Расчет АИД в этом приближении не представляет трудностей

$$I = nN(K_a + 1) \frac{\beta G_0^* + e_0}{1 - \beta K_e}.$$

Поскольку мы рассматриваем диапазон не слишком больших значений напряженности поля, то границы между областями лежат близко к аноду. Это позволяет

линеаризовать интегралы по малому параметру d

$$K_a = \exp(\alpha_a(E_a)d_a) - 1, \quad K_e = \alpha_e(E_e)d_e.$$

Для оценки значения α_a можно воспользоваться экспериментально снятой зависимостью коэффициента Таунсенда от напряженности поля $\alpha(E)$ [7]. Эту же зависимость использовать для оценки значения $\alpha_e = \alpha_e \nu_e / \nu_a$. Задача о соотношении ν_a и ν_e в достаточно общем виде рассмотрена в [8].

Экспериментальная часть

Использование высокочастотного разряда на изолированных электродах для ионизации газа приводит к некоторым существенным отличиям физических процессов и технической реализации разряда от классического [9]. Основное различие заключается в том, что выполнение функций ионизатора подразумевает горение разряда в открытом пространстве, а не в замкнутом объеме. Это приводит к большим потерям электронов и, следовательно, требует большей энергии для зажигания и поддержания разряда. Увеличение напряженности поля можно достичь, либо увеличивая напряжение, прикладываемое к разряднику, либо уменьшая расстояние между электродами и толщину изолятора. Первый способ приводит к неоправданному усложнению схмотехнического решения генератора накачки и ухудшению его массогабаритных и мощностных характеристик. Второй путь также не лишен недостатков. Если амплитуда колебаний электронов становится больше величины зазора между электродами, напряжение зажигания разряда с уменьшением зазора уменьшается в гораздо меньшей степени. Тенденция уменьшения толщины изолятора также имеет естественный предел — пробой изолятора. Отметим, что задачу разработки технологии нанесения тонкого слоя термо- и электрически прочного изолятора с высокой диэлектрической проницаемостью на поверхность электрода следует считать ключевой для создания более эффективных газоразрядных ионизаторов такого типа. Решением на сегодняшний день является использование кварцевого капилляра (внешний диаметр 0.2 mm, внутренний — 0.1 mm) для межэлектродной изоляции. Один электрод расположен внутри капилляра, другой — снаружи. Разряд развивается на поверхности электрода и в непосредственной близости от него. Такая конструкция [10] использовалась во всех проведенных экспериментах.

Даже при самом оптимальном варианте изготовления разрядника для зажигания и поддержания разряда требуется высокочастотное напряжение амплитудой в сотни вольт. Элементарный расчет показывает, что в мегагерцовом диапазоне частот на емкостной нагрузке в несколько десятков пикофард реактивная мощность составит десятки ватт. Это обстоятельство сразу же отсекает схмотехнические варианты реализации генератора накачки типа усилитель с повышающим трансформатором в силу их крайней неэкономичности.

Практически приемлемый способ достижения требуемых параметров — резонансный генератор с нагрузочной емкостью входящей в выходной LC -контур, как это было сделано в работе [11]. Наилучшее сочетание эксплуатационных характеристик (эффективность ионизации, стабильность, экономичность) достигается при использовании импульсного режима накачки энергии в разряд. Наш вариант подобного устройства обладал следующими характеристиками: напряжение питания 30–75 В; период следования импульсов 0.1–0.5 мс; длительность импульсов 20 μ s; частота высокочастотного напряжения 13.7 МГц; амплитуда напряжения на разряднике: горение разряда 430 В, зажигание разряда 630 В; потребляемая мощность 0.12–1.2 Вт.

Амплитуда сигнала АИД линейно (с точностью 7%) зависит от напряжения питания генератора разряда. На наш взгляд, это обусловлено увеличением потока возбужденных атомов с ростом энергии накачки разряда. Для корректного сравнения с АИД с β -источником напряжение питания генератора выбиралось таким, чтобы сигнал от обоих детекторов был одинаков. На дополнительный электрод подавалось отрицательное напряжение 20 В. Этого достаточно для полного запираания потока заряженных частиц от разряда при минимальном оттоке ионов из камеры реакций. Объемный расход поддувочного газа варьировался.

В экспериментах с АИД с β -источником вместо разрядника в камере ионизации помещалась фольга из ^{63}Ni активностью 10 μ Ки. На дополнительный электрод подавалось положительное напряжение 20 В, поддувочный поток не использовался (сигнал детектора очень слабо зависит от поддувочного потока).

Результаты и обсуждение

АИД с высокочастотным разрядом на изолированных электродах и АИД с β -источником были испытаны в составе полевого газового хроматографа ЭХО. Кон-

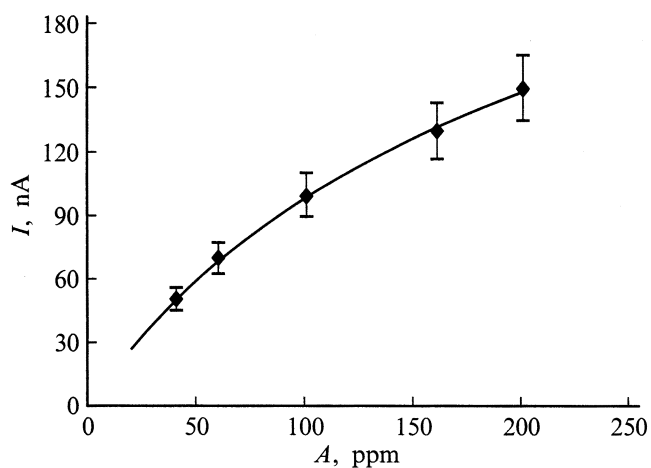


Рис. 2. Концентрационная зависимость аргонного ионизационного детектора.

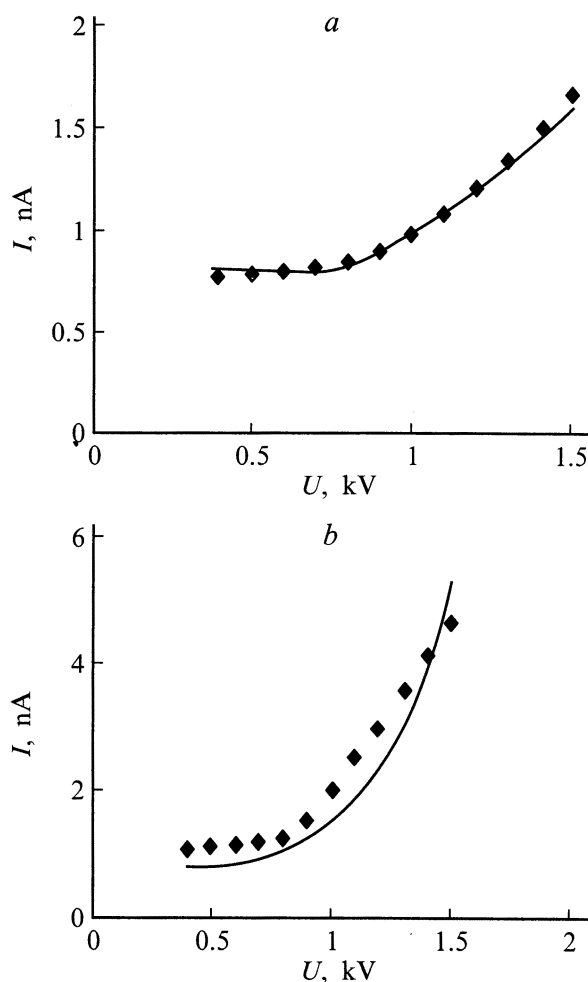


Рис. 3. Аргонный детектор с радиоактивным источником: *a* — экспериментальная зависимость фонового тока от высокого напряжения (значки), рассчитанная зависимость тока детектора от напряжения на аноде для концентрации примеси 30 ppb (кривая); *b* — экспериментальная зависимость амплитуды пика (0.2 μ l) от высокого напряжения (значки), рассчитанная зависимость тока детектора от напряжения на аноде для концентрации примеси 4 ppm (кривая).

центрационные зависимости отклика детектора (рис. 2) измерялись как зависимость амплитуды соответствующего пика хроматограммы от объема вводимой пробы. Проба вводилась газовым шприцем, в котором находился определенный объем насыщаемого пара толуола. Зная концентрацию насыщенного пара при комнатной температуре, можно оценить сверху концентрацию вещества в максимуме пика хроматограммы как соотношение вводимого объема и объема пика. Эта оценка не учитывает потери вещества в аналитическом тракте и погрешности, возникающие при вводе. Поэтому точность экспериментального измерения характеристик детектора в области малых концентраций невысока.

Как и следовало ожидать, линейный диапазон отклика детектора ограничен значением концентрации ана-

лизируемого вещества порядка 100 *ppm* вне зависимости от типа используемого ионизатора. Нижняя граница определяется значением и стабильностью фонового тока детектора, т.е. тока в отсутствие хроматографического сигнала. Этот пик для АИД с β -источником обусловлен потоком электронов из камеры ионизации и равен примерно 10^{-9} А. Такой же по величине полезный сигнал вызывает концентрация примеси 0.1 *ppm* (рис. 3). Перенос электронов из камеры ионизации осуществляется с помощью постоянного поля, что подтверждается диодным видом вольт-амперной характеристики системы дополнительный электрод–измеряемый ток.

Для АИД с газовым разрядом емкостного типа фоновый ток почти в 100 раз меньше. Можно предположить несколько объяснений возникновения фонового тока. Он может быть результатом взаимодействия возбужденных

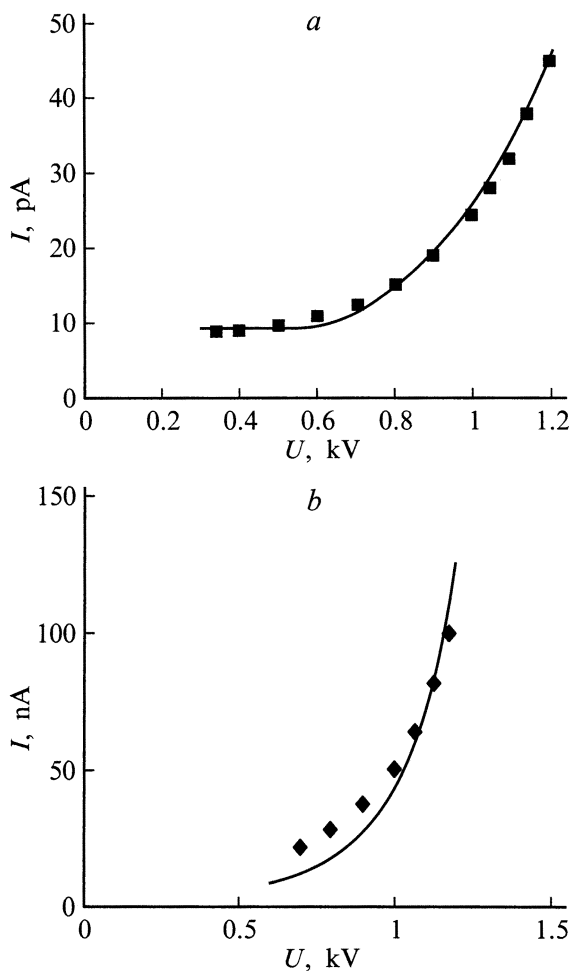


Рис. 4. Аргоновый детектор с газовым разрядом емкостного типа. *a* — экспериментальная зависимость фонового тока от высокого напряжения (значки), рассчитанная зависимость тока детектора от напряжения на аноде для концентрации примеси 30 *ppb* (кривая); *b* — экспериментальная зависимость амплитуды пика (1 μ l) от высокого напряжения (значки), рассчитанная зависимость тока детектора от напряжения на аноде для концентрации примеси 20 *ppm* (кривая).

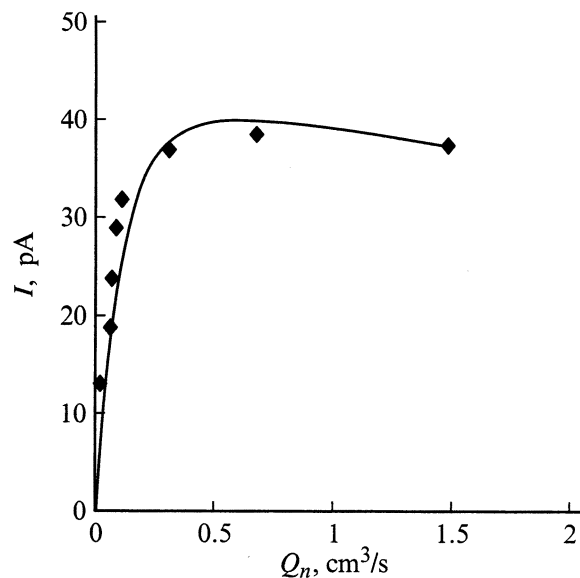
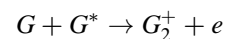
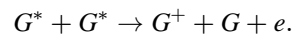


Рис. 5. Зависимость фонового тока от объемного расхода поддувочного газа, эксперимент (значки) и расчет (кривая).

и нейтральных атомов газа-носителя. Реакция может идти по механизму Хорнбека–Молнара



и Бюттнера–Шаде



Однако в работе [12] показано, что реакция по механизму Хорнбека–Молнара в аргоне не оказывает существенного влияния. Реакция по механизму Бюттнера–Шаде существенна только при больших концентрациях возбужденных частиц. Кроме того, эта реакция предполагает квадратичный характер зависимости сигнала детектора от концентрации возбужденных частиц. Это не согласуется с тем обстоятельством, что зависимость фонового тока от напряжения питания генератора разрядника линейна.

Более вероятной причиной возникновения фонового тока АИД с емкостным разрядом представляется неконтролируемая примесь в газе-носителе с энергией ионизации, меньшей, чем энергия возбуждения атома аргона. Эта примесь (загрязнение) ионизируется по механизму Пеннинга и дает отклик АИД, также как и анализируемое вещество (в этом случае правильнее говорить не о фоновом токе, а о фоновом сигнале). Экстраполированное из концентрационной зависимости значение концентрации примеси лежит в диапазоне 10–100 *ppb*. Использование в расчетных формулах значения 30 *ppb* дает наилучшее согласие с экспериментом (рис. 4).

Для АИД с емкостным разрядом перенос активных частиц G_0^* в камеру реакций обеспечивается посредством потока газа-носителя. Следовательно, отклик детектора

зависит от объемного расхода поддувочного потока Q_n . Оценить эту зависимость можно в предположении экспоненциального закона (с характерным временем τ) гибели активных частиц при транспортировке из ионизационной камеры в реакционную за время $t_{tr} \sim 1/Q_n$. Кроме этого, надо учесть вынос активных частиц из реакционной камеры с потоком газа-носителя. Тогда

$$G_0^* \sim \frac{1}{1 + Q_n/Q_k} \exp\left(-\frac{t_{tr}}{\tau}\right),$$

где Q_k — поток газа из хроматографической колонки.

Как было показано выше, для малых концентраций анализируемого газа отклик детектора $I \sim G_0^*$. Стабильность фонового сигнала позволяет с хорошей точностью проверить предполагаемую зависимость концентрации возбужденных частиц от расхода поддувочного газа (рис. 5).

Основные выводы

1) Предложена расчетная модель работы аргонового ионизационного детектора с дополнительным высоковольтным электродом. Модель показала удовлетворительное согласие с экспериментом.

2) Создан лабораторный макет ионизатора, который был испытан в составе аргонового ионизационного детектора с дополнительным высоковольтным электродом.

3) Использование высокочастотного разряда емкостного типа в аргоновом ионизационном детекторе позволило улучшить его характеристики по сравнению с аргоновым ионизационным детектором с β -источником.

Автор выражает свою благодарность А.Т. Шишмареву и И.А. Бурякову за помощь в экспериментальной проверке модели АИД.

Список литературы

- [1] Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1980.
- [2] Zhao Jianguo, Lubman David M. // Anal. Chem. 1993. Vol. 65. P. 866–876.
- [3] Wentworth W.E., Vasin S.V., Stearns S.D., Meyer C.J. // Chromatographia. 1992. Vol. 34. N 5–8. P. 219.
- [4] Полевой портативный хроматограф Эхо-EW-мод. 2. Сертификат № 5517, зарегистрированный в Государственном реестре измерений под № 17712-98.
- [5] Бражников В.В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. М.: Наука, 1974.
- [6] Справочник физических величин. М.: Энергоатомиздат, 1981.
- [7] Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М.: Атомиздат, 1961.
- [8] Райзер Ю.П. Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974.
- [9] Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостной разряд. М.: Наука, 1995. 320 с.

- [10] Буряков И.А., Крылов Е.В. Способ анализа микропримесей веществ в газах. А.С. РФ № 2120626, GOIN 27/6. БИ. 1998. № 29.
- [11] Крылов Е.В. // ПТЭ. 1997. № 5. С. 47–50.
- [12] Leonhardt J. Dissert. Leipzig: Math-Nath. Fakultat Karl-Marx- Univ. 1966.