УДК 537.538

А.С.МУСТАФАЕВ, *д-р физ.-мат. наук, профессор, alexmustafaev@yandex.ru*
А.Б.ЦЫГАНОВ, *аспирант, alexbt@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

A.S.MUSTAFAEV, *Dr. in phys.& math., professor, alexmustafaev@yandex.ru*
A.B.TSYGANOV, *post-graduate student, alexbt@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining University

МИКРОПЛАЗМЕННЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В работе представлены теоретические и экспериментальные результаты применения метода столкновительной электронной спектроскопии для анализа состава газовых смесей. Продемонстрированы возможности измерения функции распределения электронов по энергии и найдены характеристические спектры электронов для высоких давлений газа (вплоть до атмосферного). Для определения состава газовой смеси и детектирования примесей создан микроплазменный газоразрядный аналитический сенсор планарной геометрии. В послесвечении, в детекторе, наполненном гелием при высоком давлении, получены энергетические спектры быстрых электронов, образующихся при парных столкновениях метастабильных атомов и ударах второго рода с электронами. Обсуждаются особенности характеристического спектра электронов в зависимости от величины межэлектродного зазора сенсора.

Ключевые слова: микроплазма, функция распределения электронов по энергии, диагностика газовых смесей, микроплазменный аналитический сенсор.

MICROPLASMA ANALYTICAL SENSOR FOR GAS MIXTURES DIAGNOSTICS

Theoretical consideration of collision electron spectroscopy (CES) for gaseous media analysis and experimental results on CES detector are presented. It is demonstrated that a diffusion path confinement for characteristic electrons provides a possibility to measure electrons energy distribution function and to find characteristic spectra of species at high (up to atmospheric) gas pressure. Simple micro-plasma CES detector of two plane parallel electrode configuration with current-voltage measurement in afterglow of helium glow discharge may be designed to operate at a high gas pressure up to atmospheric one. Experimental electron energy spectra of pair He metastables collisions in dependence of inter-electrode gap are discussed.

Key words: microplasma, electron energy distribution function, gas mixtures diagnostics, microplasma analytical sensor.

Традиционные методы электронной спектроскопии (ЭС), основы которых были заложены еще Нобелевскими лауреатами А.Эйнштейном и К.Зигбаном [9], являются наиболее информативными средствами анализа химического строения вещества. Как известно, в электронной спектроскопии идентификация атомов и молекул осуществляется путем анализа энергии электронов E_e, образующийся при ионизации атомов или молекул A при столкновениях с частицами B^* определенной энергии (фотонами, быстрыми электронами, возбужденными атомами и т.д.):

$$A + B^* \rightarrow A^+ + B + e. \quad (1)$$

По измеренной энергии электронов E_e (спектру электронов) и известной энергии E_p частиц B^* определяются вид искомых атомов или молекул сорта A и их потенциал ионизации E_i:

$$E_i = E_p - E_e. \quad (2)$$

Существенным недостатком является то, что устройства для ЭС работают только в условиях высокого вакуума и включают в себя громоздкие и сложные энергетические анализаторы. Необходимы достаточно дорогие и сложные средства подготовки проб. По этой причине электронная спектроскопия до сих пор не вышла из стен лабораторий в широкую аналитическую практику, а создание портативных анализаторов на основе ЭС не представлялось возможным.

В классических методах электронной спектроскопии при определении энергии электронов используются высоковакуумные анализаторы больших геометрических размеров для осуществления дисперсии электронов в пространстве «импульс-координата». Например, цилиндрическое или сферическое зеркало, электростатическая или магнитная линза, времяпролетная трубка и т.п. В них электрон вылетает из точки рождения с определенным вектором импульса, затем отклоняется в поле анализатора и, согласно уравнениям движения, попадает в вычисляемую точку детектора. Указанные энергетические анализаторы на самом деле измеряют импульс электрона, по которому затем пересчитывается его исходная кинетическая энергия. В связи с этим возникает требование устранить угловое рассеяние электронов в столкновениях с остаточным газом в анализаторе, для чего и необходим высокий вакуум. Однако для идентификации атомов или молекул согласно соотношению (2) необходимо только значение энергии, а не импульса!

Другим вариантом ЭС является классический метод зондов Ленгмюра (см., например [7]), который позволяет определять функцию распределения электронов по энергии в плазме. С помощью этого метода наблюдались спектры энергии характеристических электронов, образующихся при столкновениях метастабильных атомов инертных газов между собой [9], а также с молекулами N_2, CO, CO_2 и др. [3, 4]. Принципиальным недостатком метода зондов является невысокая чувствительность, связанная с малыми размерами зонда, а также ограниченный диапазон рабочего давления – не более 5 тор (это также требует использования вакуумной техники).

В большом числе промышленных, медицинских и научных приложений необходимы миниатюрные газоанализаторы, не требующие вакуума для работы, которые найдут широкое применение в газовой хроматографии, средствах контроля газовой среды в различных технологических процессах и энергетических установках. В качестве одного из таких возможных подходов в работе предлагается микроплазменный газоанализатор для определения примесей в буферном инертном газе [2, 6] (рис.1). Здесь схематически показаны характеристические электроны 1 и ионы примеси 2, образовавшиеся в реакции (1), а также атомы основного газа 3. Метастабильные атомы 4 образуются в импульсном разряде между плоским катодом 5 и анодом 6 в ионизационной камере. В качестве основного (буферного) используется инертный газ. Стенками ионизационной камеры могут служить электроды 5, 6, при этом остальные стенки обеспечивают изоляцию между катодом и анодом и могут отсутствовать частично или полностью (поэтому на рис.1 они не показаны), если целесообразно обеспечить протекание анализируемой газовой смеси через камеру. Внешняя поверхность катода 5 и анода 6 (со стороны подводящих проводов на рис.1) также изолирована, но для простоты понимания схемы эта изоляция не показана.

Соотношение концентраций основного газа и детектируемых примесей должно быть таково, чтобы основную долю образующихся метастабильных атомов составляли атомы буферного инертного газа. После окончания разряда происходит быстрое «высвечивание» всех возбужденных атомов,

и в плазме послесвечения присутствуют, в основном, метастабильные атомы буферного газа с известной энергией E_p. У гелия метастабильные атомы $2\,^1S_0$ и $2\,^3S_1$ имеют энергию 20,6 и 19,8 эВ соответственно, что достаточно для ионизации в качестве примеси всех известных атомов и молекул, кроме неона. Использование неона в качестве буферного газа также может быть целесообразно. В отличие от гелия, который имеет два метастабильных состояния с разностью энергии 0,8 эВ и может для каждой примеси давать две группы электронов с энергиями согласно (2), метастабильные уровни неона отстоят по энергии на 0,1 эВ, что позволяет рассматривать их как один уровень и упростить процесс идентификации примесей.

В основе предлагаемого метода детектирования лежит тот факт, что при одном упругом столкновении с частицами газа электрон теряет только малую часть (порядка $2m/M < 10^{-4}$) от своей начальной кинетической энергии (m – масса электрона, M – масса частиц газа). Поэтому, если при движении к детектору электрон испытывает порядка 100 упругих столкновений, то он полностью «теряет» исходное направление своего импульса (как при броуновском движении). При этом искажение его энергии δ будет составлять сравнительно малую величину (< 1 %). Согласно известному уравнению диффузии, броуновская частица после n столкновений переместится на среднее расстояние $L_e\sqrt{n}$ от начальной точки, где L_e – длина свободного пробега. Если размеры детектора, где происходит диффузия электронов, по одной из координат $L < L_e\sqrt{n}$, то в результате случайных блужданий после n столкновений электрон рекомбинирует, т.е. попадет на стенку или электрод детектора и погибнет там. Такой режим в кинетической теории формирования функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) известен и называется нелокальным. Он реализуется, когда один из размеров детектора соответствует нескольким десяткам длин свободного пробега электронов, при этом относительные искажения энергии электронов

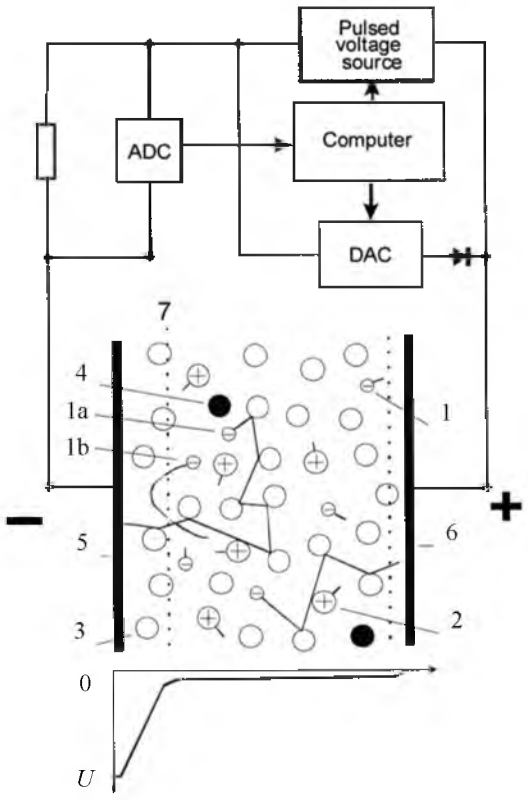


Рис.1. Блок-схема микроплазменного детектора CES

перед попаданием на анализирующий электрод не превышают δ. Отсюда условием применимости метода детектирования является неравенство

$$L < l_{\min} = (\sqrt{\delta M / m}) / N\sigma, \qquad (3)$$

где N – концентрация газа, σ – сечение упругого рассеяния электронов на частицах газа. Для типичных значений сечения упругого рассеяния электронов σ и давления газа в детекторе p получаем соотношение pL<10 см·тор. Другими словами, при давлении газа ~1 тор хотя бы один из размеров детектора CES не должен превышать нескольких сантиметров, а при атмосферном давлении этот размер уже не должен превосходить десятков микрон (L < 0,1 мм).

В микроплазменном детекторе характеристический энергетический спектр электронов, образующихся при ионизации анализируемых атомов или молекул газовой фазы метастабильными атомами, регистрируется в послесвечении тлеющего разряда.

Плоские электроды (катод 5 и анод 6) расположены параллельно друг другу в газонаполненной ионизационной ячейке. Ток на катод измеряется при сканировании задерживающего напряжения от 0 до 24 В, что соответствует возможной энергии характеристических электронов, образующихся в реакции (1). Пространство между анодом 6 и прикатодным слоем 7 является эквипотенциальным благодаря квазинейтральности плазмы и низкой температуре заряженных частиц в послесвечении. В этом случае полная энергия электронов, рождающихся в различных точках пространства, определяется только их характеристической кинетической энергией.

Распределение электронов по скоростям в эквипотенциальном пространстве ионизационной камеры описывается функцией распределения $F(\nu)$, где ν – модуль скорости электронов. При этом $F(\nu)d\nu$ соответствует числу электронов, имеющих скорость в диапазоне от ν до $\nu + d\nu$. В частности, функция распределения $F(\sqrt{2(E_p - E_i)/m})$ определяет концентрацию электронов, образовавшихся при ионизации атомов или молекул примеси с потенциалом ионизации E_i. Считаем, что распределение электронов по углам входа в однородное электрическое поле слоя равномерно из-за случайного характера «блужданий» в эквипотенциальном пространстве. Тогда, интегрируя по всем значениям энергии электронов и угла входа, получаем вольт-амперную характеристику (ВАХ) детектора – зависимость I_e тока электронов на плоский катод от приложенного напряжения U и от вида $F(v)$ [2]:

$$I_e = 1/4eN_eS \int\limits_{\sqrt{2eU/m}}^{\infty} \nu F(v)\left(1 - \frac{2eU}{mv^2}\right)d\nu, \quad (4)$$

где e – заряд электрона; S – площадь электрода.

При этом ток положительных ионов на катод 5 определяется произведением площади слоя (плоскость 7) вокруг катода и плотности диффузионного потока этих ионов на границе слоя. Поверхность катода 5 должна быть достаточно гладкой, чтобы толщина слоя была мала по сравнению с локальным радиусом кривизны поверхности. В этом случае электрическое поле в слое однородно, а площадь слоя практически не зависит от приложенного напряжения U. При этом ток положительных ионов на катод практически не зависит от U, и их вклад может быть вычтен из результирующей ВАХ-детектора.

Характеристическая энергия электронов E_e, образующихся при ионизации примесей, согласно (2) может изменяться от нуля до энергии возбуждающей частицы в зависимости от потенциала ионизации примеси. Примем верхней границей энергию ионизации атомов буферного газа, так как при использовании возбуждающих частиц большей энергии может начаться ионизация основного газа, и на ее фоне будет сложно определить вклад примесей.

Измеряя вольт-амперную характеристику микроплазменного детектора в диапазоне напряжений от нуля до потенциала ионизации атомов основного газа, можно, решив уравнение (4), найти функцию распределения электронов по скоростям $F(\nu)$ (или по энергии $f(E_e)$) и количество электронов, которые возникают за счет ионизации примеси определенного сорта. Например, дважды дифференцируя по U выражение (4), получим формулу Дрювестейна для функции распределения электронов по энергии [2]

$$F(\sqrt{2eU/m}) = \frac{4m}{e^2SN_e}U\frac{d^2I_e}{dU^2}. \quad (5)$$

Таким образом, вторая производная от ВАХ-детектора дает кривую, состоящую из пиков, каждый из которых соответствует группе электронов, образующихся при ионизации атомов или молекул примеси. Энергия этих электронов E_e определяется соотношением (2).

Разработанное программное обеспечение метода получения второй производной ВАХ микроплазменного детектора и построения энергетического спектра характеристических электронов можно считать некорректным, поскольку возникает большая

неустойчивость при конечно-разностном дифференцировании данных. Среди ряда известных алгоритмов численного дифференцирования была выбрана сплайн-аппроксимация с минимизацией суммы квадратов отклонений сплайна от исходной кривой и последующее дифференцирование уже найденной гладкой кривой. Параметры регуляризации, определяющие показатели гладкости аппроксимирующего сплайна, также могут изменяться с помощью меню дифференцирования. Одним из критериев правильности процедуры сглаживания является показатель монотонности первой производной ВАХ. Вольт-амперная характеристика детектора является растущей функцией от задерживающего потенциала на собирающем электроде. Ток на катод равен разности ионного тока (который в случае плоского электрода не зависит от приложенного напряжения) и тока электронов, которые уменьшаются с ростом задерживающего напряжения. Энергии величин еще достаточно, чтобы преодолеть задерживающее электрическое поле и достичь собирающего электрода, а вектор скорости лежит в конусе выхода. В результате ВАХ детектора является монотонно растущей кривой, причем первая производная должна быть монотонно падающей, так как при любом малом приращении напряжения заведомо перестают давать вклад в ток новые группы электронов, которые имеют кинетическую энергию в интервале этого приращения.

Ионизационная камера макета детектора с изменяемой геометрией (рис.2) была образована двумя стальными цилиндрическими электродами 5 и 6, которые установлены в кювете 8 из молибденового стекла диаметром 30 мм и длиной 200 мм, закрепленной горизонтально. Внешний диаметр цилиндрических электродов равен внутреннему диаметру кюветы, электрод 5 закреплен в кювете неподвижно, а второй электрод 6 может свободно скользить на небольшом трении по кювете, чтобы с помощью внешнего магнита можно было установить требуемый межэлектродный зазор. Торцы цилиндрических электродов, обращенные друг к другу, имеют плоскую форму и перпендикулярны к оси электродов. Таким образом формируется плоскопараллельная конфигурация микроплазменного детектора. Цилиндрические электроды подключены к электрическим вводам 9 и 10 из молибденовой проволоки, впаянным в торцы кюветы, причем электрод 6 для свободного перемещения вдоль кюветы соединен с вводом 9 через гибкую гофрированную никелевую ленту 11.

Вакуумная система обеспечивала остаточное разрежение 10^{-7} тор и возможность заполнения ионизационной камеры спектрально чистым гелием, прошедшим специальную очистку через систему ловушек, охлаждаемых жидким азотом. В эксперименте межэлектродный зазор изменялся в диапазоне от 2 до 20 мм, а давление гелия в кювете, в соответствии с условием (3), 5-40 тор. Геометрия микроплазменного детектора позволила уже на данном этапе исследований существенно увеличить его рабочее давление по сравнению с традиционными вариантами метода зондов Ленгмюра, для которых давление газа не должно превышать 5 тор. Это связано с тем, что в традиционной зондовой схеме невозможно эффективно ограничить диффузионный пробег характеристических электронов до их попадания на зонд. При этом увеличивается вклад в зондовый ток тех электронов, которые родились далеко от зонда и к моменту попадания на зонд их кинетическая энергия сильно «деградирует» в столкновениях и значительно искажается по сравнению с первоначальной энергией.

Двухэлектродная плоскопараллельная конфигурация (рис.1, 2) микроплазменного детектора обеспечивает максимальное ограничение зоны ионизации металлическими поверхностями, обеспечивающими безвозвратный выход электрона «из игры» при по-

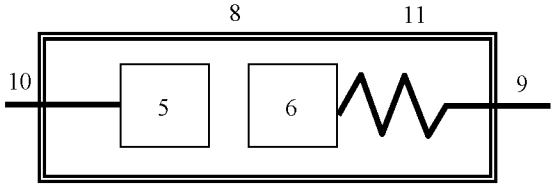


Рис.2. Схема ионизационной камеры экспериментального макета детектора CES

падании на них, что необходимо для формирования условий нелокального режима плазмы послесвечения в детекторе («контролируемая диффузия»). Кроме того, предложенная конфигурация детектора обеспечивает максимально возможный ток характеристических электронов на анализирующий электрод. Половина всех характеристических электронов может достигать анализирующего электрода, если поперечные размеры электродов много больше расстояния между ними. Это решение позволило получить максимальную чувствительность и наилучшее отношение сигнал/шум для детектирования энергетического спектра характеристических электронов.

Для управления системами микроплазменного детектора были разработаны и изготовлены электронные схемы (см. рис.1) на базе микроконтроллера ADuC 841 (фирма «Analog Device», США). Схемы включают: систему питания для зажигания разряда в постоянном и импульсно-периодическом режиме (0,5-2 кГц), регулируемый источник постоянного напряжения (до 500 В) и высоковольтный модулятор (до 600 В) на основе ключа, гальванически развязанного с помощью оптрона HP 3120 («Agilent», США), выполненного на МОП-транзисторе IRFD 420 («International Rectifier», США). Для ограничения разрядного тока микроплазменного детектора напряжение положительной полярности подается на анод через балластное сопротивление 1 кОм. Ускоренное принудительное гашение разряда и формирование коротких задних фронтов разрядного импульса создается дополнительным высоковольтным ключом на транзисторе IRFD 420 с небольшим балластным резистором, соединенным параллельно разрядному промежутку детектора CES.

Система пошагового цифрового сканирования задерживающего напряжения 0-24 В, необходимого для регистрации вольт-амперных сигналов детектора, подключена к высоковольтному аноду детектора CES через высоковольтный диод FR207, который в закрытом состоянии защищает схему регистрации от импульсов высокого напряжения во время зажигания плазменного разряда в камере детектора и открывается при снижении напряжения на разрядном промежутке детектора в послесвечении разряда. Система сканирования получает изменяемое напряжение (0-5 В) от 12-разрядного ЦАП, встроенного в микроконтроллере ADuC 841, далее усиливает его с помощью операционного усилителя AD 820 («Analog Device», США) (0-24 В) и через коммутатор с цифровым включением ADG 419 подает на анод диода FR 207. Напряжение 25 В генерируется с помощью DC-DC конвертора D01-06R.

Ток в послесвечении разряда регистрируется путем измерения напряжения на резисторе 60 Ом, подключенном между землей и отрицательным электродом детектора. Параллельно резистору в прямом и в обратном направлении включены защитные диоды, которые ограничивают напряжение на резисторе во время прохождения импульса тока разряда. Сигнал с резистора усиливается с помощью операционного усилителя AD8031 и подается на вход 12-разрядного АЦП, встроенного в микроконтроллер ADuC 841.

Микропроцессорный контроллер ADuC 841 подключен к персональному компьютеру через интерфейс RS-232. Через цифровой порт ввода-вывода микроконтроллера с помощью сигналов логического уровня обеспечивается управление оптроном модулятора системы питания разряда и коммутатором ADG 419, который формирует задержанный прямоугольный зондирующий импульс сканируемого напряжения 0-24 В для измерения ВАХ-детектора в послесвечении разряда. Микропроцессорная схема также обеспечивает все необходимые диаграммы для создания импульсно-периодического режима зажигания разряда и подачи прямоугольного анализирующего импульса с регулируемой задержкой, а также управляемой синхронизации осциллографа для изучения формы сигналов детектора.

Программа управления детектором позволяет установить в интерактивном режиме количество накоплений каждой точки ВАХ при сканировании сигнала детектора CES в микропроцессорном контроллере, частоту следования и длительность импульсов плаз-

менного разряда в ионизационной камере, во время которых образуется необходимая концентрация метастабильных атомов гелия. Кроме того, в интерактивном режиме устанавливается длительность (1-250 мкс) и величина временной задержки (1-250 мкс) зондирующего импульса относительно заднего фронта импульса разряда, а также задержка импульса АЦП (от 200 нс до 50 мкс) для измерения тока в послесвечении относительно переднего фронта зондирующего импульса.

В детекторе CES, заполненном чистым гелием, при различных рабочих параметрах были проведены измерения вольт-амперных характеристик. После двойного дифференцирования получены спектры энергии характеристических электронов, образующихся в процессе реакций пеннинговской ионизации при парных столкновениях метастабильных атомов He (пик 14,5-15 эВ):

$$He^* + He^* \rightarrow He_2^+ + \bar{e}, \qquad (6)$$

$$He^* + He^* \rightarrow He^+ + He + \bar{e} \qquad (7)$$

и при ударах 2-го рода с медленными электронами (пик в области 20 эВ):

$$He^* + \bar{e} \rightarrow He + \bar{e}^*. \qquad (8)$$

Электроны, образующиеся при парных столкновениях метастабильных атомов гелия, выбраны в качестве первого объекта, соответствующего анализу легкоионизуемой примеси детектором CES в наиболее простых условиях. Определение более сложных смесей химических молекул и атомов методом CES будет проведено в дальнейшем.

На данном этапе работы основное внимание уделено изучению кинетики заряженных частиц (ионов и характеристических электронов) для детального понимания этих процессов в условиях нелокального режима формирования плазмы послесвечения.

На рис.3 приведена ВАХ детектора, ее первая производная и спектр энергии электронов. Параметры разряда: давление гелия 5 тор, расстояние между электродами детектора 10 мм, напряжение зажигания разряда

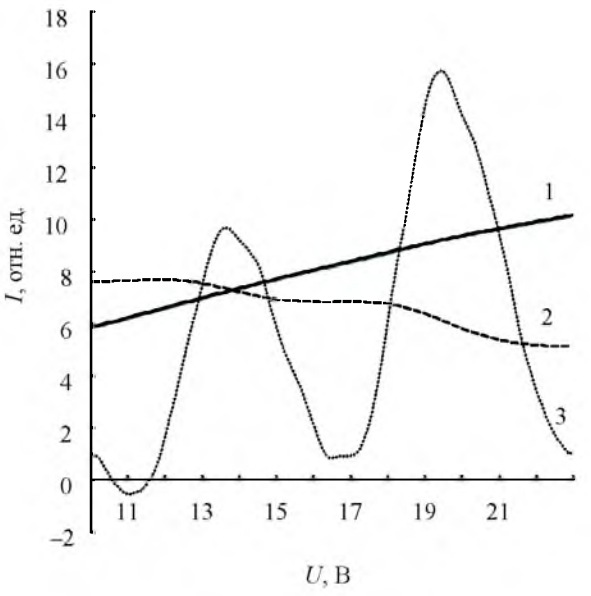


Рис.3. Спектр энергии электронов при давлении гелия 5 тор, расстоянии между электродами детектора 10 мм, задержке зондирующего импульса 50 мкс

1 – сплейн; 2 – 1-я производная; 3 – 2-я производная

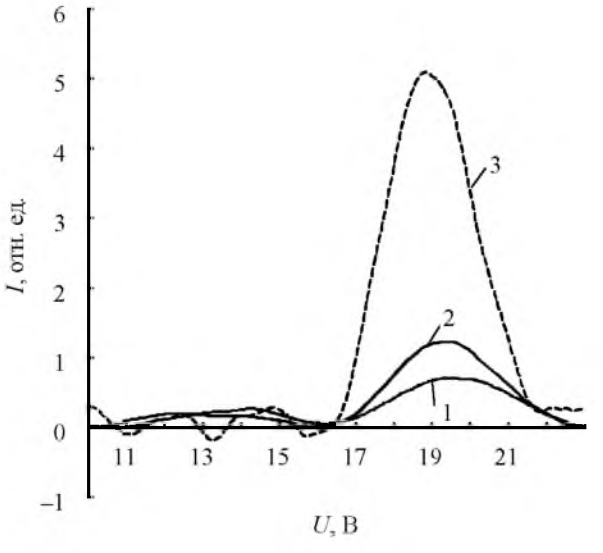


Рис.4. Спектры энергии электронов для различных расстояний между электродами, давлении гелия 10 тор и задержке зондирующего импульса 50 мкс

1 – 6 мм; 2 – 8 мм; 3 – 10 мм

500 В, частота следования разрядных импульсов 800 Гц, длительность импульса разряда 800 мкс, задержка анализирующего импульса 50 мкс, усреднение выполнено по 16 накоплениям.

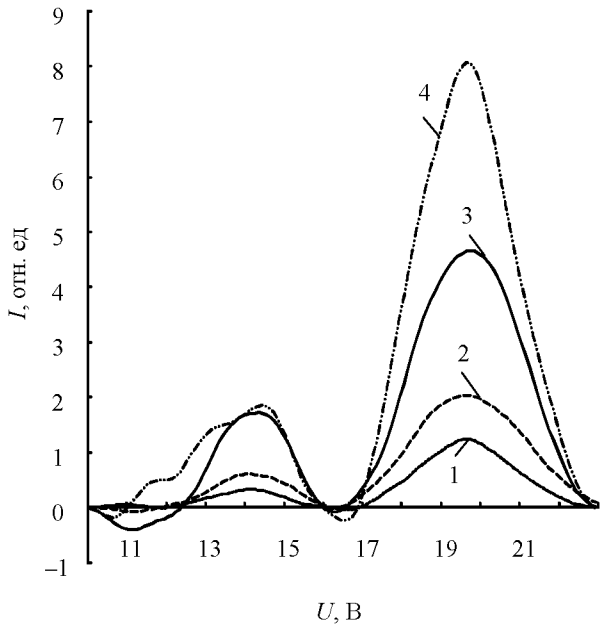


Рис.5. Спектры энергии электронов для давлений гелия 5-40 тор и различном расстоянии между электродами, задержке зондирующего импульса 20 мкс

1 – P = 5 тор, l = 8 мм; 2 – P = 10 тор, l = 4 мм; 3 – P = 25 тор, l = 2 мм; 4 – P = 40 тор, l = 1 мм

На рис.4 приведены спектры электронов для различных расстояний между электродами детектора. Видно, что концентрация медленных тепловых электронов в послесвечении разряда при увеличении межэлектродного расстояния (6-10 мм) растет одновременно с ростом тока разряда до 3 мА, в то время как концентрация метастабильных атомов гелия меняется слабо. Поэтому сигнал быстрых электронов с энергией 20 эВ, образующихся при ударах 2-го рода между метастабильными атомами гелия и медленными тепловыми электронами, растет с увеличением межэлектродного расстояния по сравнению с сигналом от столкновительной ионизации метастабильных атомов гелия при энергии 15 эВ. Это, по-видимому, связано с тем, что при межэлектродном расстоянии 6 мм и давлении гелия 5 тор реализуется режим затрудненного короткого разряда, в котором не формируется положительный столб. При этом количество ионизирующих столкновений на один электрон мало, и небольшое увеличение межэлектродного расстояния приводит к заметному росту концентрации медленных электронов. Диффузионное время жизни метастабильных атомов гелия в этих условиях, определенное по спаду ионного тока в послесвечении при разной временной задержке зондирующего импульса, составляет 90 мкс.

Аналогичный энергетический спектр с преобладанием быстрых электронов с энергией 20 эВ наблюдался в разряде в гелии [2], где для регистрации в детекторе использовался пристеночный (не ленгмюровский) зонд значительных размеров. Хотя работа [6] лежит в русле развития нашей идеи об использовании макроскопических коллекторов (не ленгмюровских зондов) [2, 6], предложенная в [5] конфигурация детектора не позволяет продвинуться в область высоких давлений (вплоть до атмосферного), так как при этом разместить пристеночный зонд между катодом и анодом негде. Для преодоления этого затруднения нами предложена схема ко-планарной разрядной камеры с сетчатым анодом [1].

На рис.5 приведены спектры энергии электронов для давления гелия 5-40 тор, расстояний между электродами детектора 1-8 мм и постоянным временем задержки 20 мкс. Видно, что при различных значениях рабочего давления с изменением величины межэлектродного расстояния наблюдается аналогичный характер спектра электронов, образующихся от парных столкновений метастабильных атомов гелия и от ударов второго рода.

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что метод CES позволяет продвинуть границу применимости электронной спектроскопии для химического и элементного анализов, по крайней мере, до давления смеси 40 тор.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Кадры» (конкурс НК-110П, госконтракт П697).

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка на изобретение № 2009143641 РФ от 26.11.2009. Способ определения состава газовых смесей и ионизационный детектор для анализа примесей в газах / А.А.Кудрявцев, А.Б.Цыганов, А.С.Чирцов.

2. Пат. РФ 2217739 Способ анализа газов и ионизационный детектор для его осуществления / А.А.Кудрявцев, А.Б.Цыганов. Опубл. 27.11.2003.

3. *Blagoev A.B.*, *Kagan Yu.M.*, *Kolokolov N.B.*, *Lyagushchenko R.I.* Electron energy distribution in the afterflow II // Sov. Phys. Tech. Phys. 1974. Vol.19.

4. *Demidov V.I.*, *Kolokolov N.B.* Study of elastic electron collisions by plasma electron spectroscopy // Sov. Phys. 1987. Vol.30.

5. *Demidov V.I.*, *Adams S.F.*, Blessington J. et al. Short DC discharge withwall probe as a gas analytical detector // Contrib. Plasma Phys. 2010. Vol.50. N 9.

6. Patent US 7,309,992. Gas analysis method and ionisation detector for carrying out said method // A.A.Kudryavtsev, A.B.Tsyganov. Publ. 18.12.2007.

7. *Raizer Yu.P.* Gas discharge physics. Springer, 1991.

8. *Sheverev V.A.*, *Khromov N.A.*, *Kojiro D.R.* Penning ionization electron spectroscopy in glow discharge: Another dimension for gas chromatography detectors // Anal. Chem. 2002. Vol.74.

9. *Hufner S.* Photoelectron spectroscopy. principles and applications. Springer, 2003.

REFERENCES

1. Russian patent application N 2009143641. Method for gas mixture content determination and ionization detector for admixtures analysis / A.A.Kudryavtsev, A.B.Tsyganov, A.S.Chirtsov. Issued 26.11.2009.

2. Patent of Russian Federation No 2217739. Gas analysis method and ionisation detector for carrying out said method / A.A.Kudryavtsev, A.B.Tsyganov. Publ. 27.11.2003.

3. *Blagoev A.B.*, *Kagan Yu.M.*, *Kolokolov N.B.*, *Lyagushchenko R.I.* Electron energy distribution in the afterflow II // Sov. Phys. Tech. Phys. 1974. Vol.19.

4. *Demidov V.I.*, *Kolokolov N.B.* Study of elastic electron collisions by plasma electron spectroscopy // Sov. Phys. 1987. Vol.30.

5. *Demidov V.I.*, *Adams S.F.*, Blessington J. et al. Short DC discharge withwall probe as a gas analytical detector // Contrib. Plasma Phys. 2010. Vol.50. N 9.

6. Patent US 7,309,992. Gas analysis method and ionisation detector for carrying out said method // A.A.Kudryavtsev, A.B.Tsyganov. Publ. 18.12.2007.

7. *Raizer Yu.P.* Gas discharge physics. Springer, 1991.

8. *Sheverev V.A.*, *Khromov N.A.*, *Kojiro D.R.* Penning ionization electron spectroscopy in glow discharge: Another dimension for gas chromatography detectors // Anal. Chem. 2002. Vol.74.

9. *Hufner S.* Photoelectron spectroscopy. principles and applications. Springer, 2003.