

# Определение азота в сталях с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30

Александр Ахатович Ганеев<sup>1</sup>, Анна Романовна Губаль<sup>1</sup>,  
Валентин Иванович Мосичев<sup>2</sup>, Николай Васильевич Першин<sup>2</sup>,  
Сергей Николаевич Петров<sup>2</sup>, Сергей Васильевич Потапов<sup>1</sup>,  
Кирилл Николаевич Усков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский пр., 26

<sup>2</sup> ФГУП НИИ КМ «Прометей»,  
Россия, 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 19,  
E-mail: [ganeev@lumex.ru](mailto:ganeev@lumex.ru)

Поступила в редакцию 11.10.2010 г.; после переработки — 12.01.2011 г.

Задача количественного определения азота в сталях является одной из наиболее приоритетных в современной металлургии в связи с активным использованием азота в качестве легирующего компонента для улучшения ряда характеристик стали — коррозионной стойкости, немагнитности, прочности и т.д. Используемые прямые и косвенные методы анализа обладают рядом существенных недостатков и поэтому нуждаются в дальнейшем их усовершенствовании и доработке. В настоящей работе предложен вариант прямого определения азота в сталях с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Продемонстрировано успешное применение метода для образцов стали с различным содержанием азота. Проведено исследование зависимости интенсивности сигнала азота от времени задержки выталкивающего импульса, установлено оптимальное время задержки. Предел обнаружения предлагаемого метода составил 0.03 %.

**Ключевые слова:** *времяпролетная масс-спектрометрия, импульсный тлеющий разряд, анализ азота, сталь.*

The problem of quantitative determination of nitrogen in steels became one of the main questions in modern metallurgy because of intensive use of nitrogen as an alloy addition. The presence of such additive is known to improve a number of characteristics of steel (corrosion resistance, nonmagnetic behavior, strength and other). Both direct and indirect methods in use have many disadvantages and call for revision. The direct technique of nitrogen determination in steel on the base of pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry is proposed in this paper. Successful application of the method for steel samples with different nitrogen concentration was demonstrated. Dependence of nitrogen signal intensity as a function of repelling pulse delay was investigated, optimal delay time was obtained. Limit of detection for the proposed method was found to be 0.03 %.

**Keywords:** *time-of-flight mass-spectrometry, pulsed glow discharge, nitrogen analysis, steel.*

## Введение

В последние годы в области производства высокопрочных корпусных сталей происходит переход от низкоуглеродистых хромоникельмолибденовых свариваемых корпусных сталей к азотистым, обладающим неоспоримыми преимуществами: немагнитностью, абсолютной коррозионной стойкостью и т.д. [1]. В этих сталях азот используется не как дополнительный, а как основной легирующий элемент, формирующий уникальный комплекс свойств. Кроме того, азот в отличие от дефицитных никеля, молибдена и ниобия можно применять в неограниченных количествах.

Повышенный интерес к азоту как к легирующей добавке в сталях связан также с возрастающей вос-

требованностью супердуплексных нержавеющей сталей, сочетающих в себе чрезвычайно высокие показатели механической прочности и коррозионной стойкости [2]. Такого рода материалы имеют в своем составе две фазы: ферритную и аустенитную, причем первая обогащена главным образом фосфором, кремнием, хромом и молибденом, в то время как вторая никелем, марганцем, медью и азотом. Азот является стабилизатором аустенитной фазы; его присутствие приводит к упрочнению твердого раствора и снижению энергии дефекта упаковки, что повышает прочность стали [3]. Легирующие добавки азота также играют важную роль в замедлении процессов осаждения интерметаллидов, в повышении температуры перехода феррит—аустенит и способствуют образованию аустенитной фазы в зоне термического влия-

ния сварной конструкции. И, наконец, легирование стали азотом позволяет значительно улучшить пассивацию и повысить устойчивость к точечной коррозии в водной среде [3]. Следует отметить, что поскольку такие стали имеют двухфазную структуру, для них наряду с общим определением азота особую актуальность приобретает также локальный (в том числе и послойный) анализ. Послойный анализ, в частности, необходим для исследования азотсодержащих покрытий, обладающих высокими показателями твердости и вязкости разрушения, таких, например, как TiCN.

Таким образом, при определении азота в сталях выделяют два вида анализа: определение общего содержания азота (иногда при этом разделяют связанный и несвязанный азот) и локальный анализ (получение распределения компонента по поверхности и по глубине). Традиционно для общего определения азота в сталях используют вакуумное плавление, титрометрический и фотометрический методы [4–5]. Первый представляет собой высокотемпературную вакуумную экстракцию азота с последующим количественным определением по давлению, объему или же с помощью газовой хроматографии, масс-спектрометрии или активационного анализа. Фотометрические и титрометрические методы основаны главным образом на кислотном растворении пробы, сопровождающимся переводом соединений азота в аммиак и дальнейшим определением последнего. Существует большое количество методик для выполнения такого рода анализа. Стандартом ГОСТ 12359-99 установлены спектрофотометрический метод определения азота с реактивом Несслера (при массовой доле азота от 0.002 до 0.01 %) и титрометрический метод определения азота с поглощением аммиака серной кислотой и последующим обратным титрованием избытка кислоты гидроксидом натрия (при массовой доле азота от 0.005 до 0.50 %). Допускается также спектрометрический метод определения азота с нитропруссидом натрия по международному стандарту ISO 4945-77 (при массовой доле азота от 0.002 до 0.050 %) [6]. Вакуумное плавление используют, как правило, тогда, когда компоненты сплавов не образуют устойчивых нитридов, в противоположном случае предпочтительнее титрометрические и фотометрические методы, при этом следует уделять особое внимание полноте разложения пробы [5].

Указанные выше методы обладают, однако, рядом существенных недостатков: сравнительно большие количества образца для обнаружения примесей, трудоемкость анализа, низкая точность. Это в основном связано с наличием процедуры выделения азота — стадии, на которой возможны потери, загрязнения и неполнота растворения или экстракции.

Указанных проблем практически лишены прямые методы измерения: спектроскопические, масс-спектрометрические и радиохимические. Спектроскопические методы используются довольно широко, они относительно просты, надежны и чувствительны, однако уступают масс-спектрометрическим и радиохимическим методам по диапазону обнаружения

примесей и точности анализа. Последнее обстоятельство, в частности, касается рентгеновской спектроскопии, где значительные ошибки обусловлены интерференциями с L-линиями основных компонентов, вследствие чего этот метод при анализе газовых компонентов используют, как правило, для анализа сталей с высоким содержанием водорода [2].

Радиохимические методы определения азота в стали представлены активационным анализом [2, 3] и методом, основанным на изотопном разбавлении [7]. Их отличают высокая селективность, точность и чувствительность. Пределы обнаружения азота составляют  $10^{-4}$ – $n \times 10^{-5}$  %. С помощью активационного анализа также возможен анализ микровключений и, в некоторой степени, послойный анализ. Однако радиохимические методы длительны и трудоемки, сопряжены с радиоактивным излучением, поэтому используются редко.

Из имеющихся в настоящее время методов анализа примесей в сталях наиболее универсальными представляются масс-спектрометрические, которые обладают высокой селективностью, точностью, чувствительностью, быстродействием и позволяют проводить как общий, так и послойный анализ. Дополнительной информацией о наличии примесей могут служить масс-спектрометрические измерения изотопных соотношений [8, 9]. Если говорить о локальном анализе, следует также упомянуть ряд методов анализа поверхности, таких как резерфордовское обратное рассеяние, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и др. [2]. Однако эти методы используются только для исследования поверхности и не применяются для общего определения азота.

В настоящей работе предложен вариант прямого определения азота в сталях с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

## Экспериментальная часть

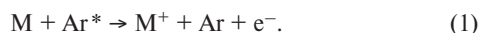
Анализируемые пробы представляли собой стальные диски диаметром 35–40 мм и толщиной 20–30 мм. Поверхность диска очищали механически, затем диск вводили в разрядную ячейку и 2–3 мин обрабатывали разрядом для окончательной очистки поверхности. Для очистки, как и во время анализа, использовали импульсный разряд с длительностью импульса 6 мкс, напряжением 1800 В и током 2 А. Частота следования импульсов составляла 3.2 Гц, при давлении разрядного газа 187–240 Па. В экспериментах использовали вспомогательный цилиндрический катод, изготовленный из высокочистого алюминия (99.999 %). Внутренний диаметр катода — 5.0 мм, длина — 4.5 мм. В работе были исследованы пленка полупроводникового нитрида галлия на сапфировой подложке и образцы сталей (неазотированная сталь ФМ8 (см. табл. 1), азотированные стали № 300 и № 485 с содержанием азота 0.3 и 0.5 % соответственно).

Для масс-спектрометрического анализа использовали времяпролетный масс-спектрометр с импульсным источником ионизации комбинирован-

**Таблица 1.** Содержание элементов в образце стали ФМ8.

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
C	0.552	Mn	0.919
Si	0.360	Ni	0.286
P	0.048	Cu	0.215
S	0.200	Fe	97.3
Cr	0.249		

ным полым катодом Люмас-30. Устройство этого анализатора рассмотрено в работах [10–12]. Масс-спектрометр Люмас-30 позволяет проводить прямое определение широкого спектра элементов в пробах различного состава, как проводящих, так и непроводящих [8, 10–14]. Однако в число этих элементов не попадают аналитически важные элементы такие, как азот, кислород и ряд других. Вследствие импульсного разряда происходит распыление пробы и образование факела, состоящего из атомов основного и примесных элементов. В данном случае основным механизмом ионизации атомов  $M$  распыленной пробы является пеннинговская ионизация [15]:



В результате столкновения атомов  $M$  с возбужденным атомом аргона, находящимся в метастабильном состоянии [8], происходит их ионизация. При этом ионизируются только те атомы, энергия ионизации которых ниже энергии возбуждения метастабильного уровня аргона, равного 11.6 эВ. Поскольку энергия ионизации атома азота существенно выше (14.53 эВ), то последний не может быть ионизован с помощью пеннинговского механизма. По этой же причине не происходит ионизации хлора (13.01 эВ), фтора (17.41 эВ), водорода (12.47 эВ) и кислорода (13.61 эВ). Использование гелия вместо аргона позволило бы ионизовать все перечисленные элементы, поскольку энергия его метастабильного уровня (20.61 эВ) превышает энергию ионизации всех элементов таблицы Менделеева, кроме неона. Однако из-за малой массы атома гелий практически не распыляет твердотельные пробы.

Для масс-спектрометрического определения азота и ряда других элементов в сталях и других твердотельных пробах было предложено использовать газовую смесь, состоящую из аргона (69.7 %), гелия (30 %) и водорода (0.3 %). Аргон в этом случае эффективно распыляет пробу, гелий ионизирует элементы с высокой энергией ионизации, а добавка водорода в аргон позволяет существенно уменьшить интенсивность газовых компонентов, присутствующих в разряде ( $Ar^+$ ,  $ArH^+$ ,  $Ar_2^+$ ,  $OH^+$ ,  $OH_2^+$ ,  $CO^+$  и др.), и тем самым улучшить условия анализа. Механизм этого процесса рассмотрен в работе [12].

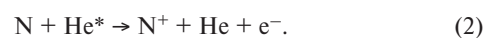
## Обсуждение результатов

Отметим, что атомарный азот, распыленный из пробы в газовую фазу, может участвовать в различных ионно-химических реакциях. Поскольку масса его атома относительно невелика, оптимальное время

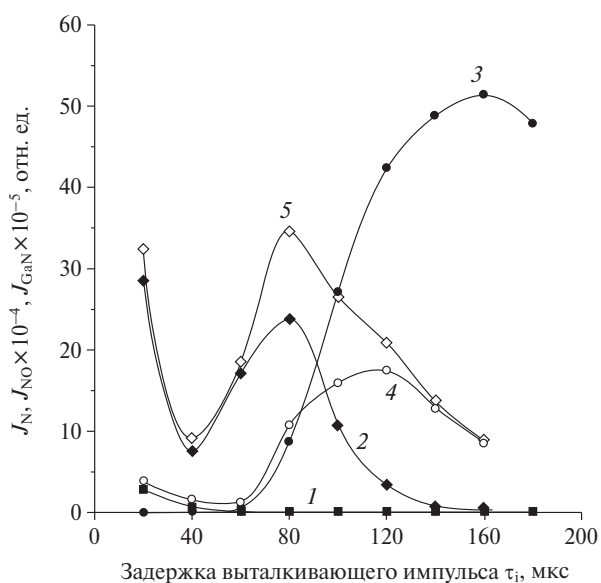
диффузии атома азота должно быть заметно меньше времен диффузии для большинства других элементов (Fe, Cr, Cu Ni и др.). Оба этих фактора должны привести к тому, что оптимальные времена задержки выталкивающего импульса для азота будут заметно отличаться от большинства других элементов.

**Анализ азота в полупроводниковых образцах.** Для выяснения влияния указанных выше факторов были исследованы зависимости интенсивностей  $^{14}N$  —  $J_N$  и  $^{69}Ga$  —  $J_{Ga}$  от времени задержки выталкивающего импульса  $\tau_i$  для полупроводника GaN с высоким содержанием азота. В опытах использовали образец, который представлял собой пленку GaN толщиной 1 мкм, напыленную на подложку из сапфира. Отметим, что GaN имеет низкую проводимость при комнатной температуре, поскольку ширина его запрещенной зоны достаточно велика и составляет 3.4 эВ. Поверхностное сопротивление GaN превышает  $10^7$  Ом, что должно существенно уменьшить скорость распыления и интенсивность элементов пробы, поскольку напряженность поля у поверхности низкопроводящих проб с поверхностным сопротивлением, превышающим  $10^5$  Ом, а соответственно энергия и поток ионов существенно меньше, чем у проб с более высокой проводимостью [13]. Однако, как следует из опытов, интенсивность сигналов ионов галлия была сравнима с интенсивностью ионов железа в стандартном образце стали, что свидетельствует о высокой поверхностной проводимости пленки GaN, которая возникает в процессе распыления пробы. Коэффициент распыления азота больше, чем коэффициент распыления галлия, поэтому поверхностный слой толщиной в несколько монослоев обогащается галлием, что резко увеличивает поверхностную проводимость. Действительно, поверхностная проводимость, измеренная после распыления GaN в течение 10 мин, составила  $10^3$  Ом, что подтверждает существование данного механизма распыления.

Зависимости  $J_N = J_N(\tau_i)$  и  $J_{Ga} = J_{Ga}(\tau_i)$  были получены для двух составов разрядного газа: обычной смеси Ar — 99.7 %,  $H_2$  — 0.3 % и смеси с гелием (ее состав приведен выше). Полученные результаты представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, при отсутствии гелия ионизация азота практически не происходит. Относительно небольшой сигнал, регистрируемый при задержке 20 мкс, обусловлен электронной ионизацией фонового азота, присутствующего в виде примеси к аргону, в момент разряда. Добавленный в разрядный газ гелий формирует дополнительный канал ионизации:



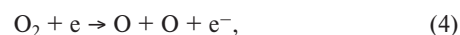
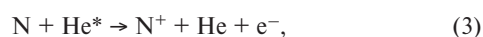
В результате возникает эффективная пеннинговская ионизация распыленных атомов азота. Как видно из рис. 1, максимальная интенсивность для зависимости  $J_N = J_N(\tau_i)$  получена при  $\tau_i = 80$  мкс. В то же время максимум зависимости  $J_{Ga} = J_{Ga}(\tau_i)$  регистрируется при  $\tau_i = 140$  мкс, что является характерной величиной для элементов средней массы [8].



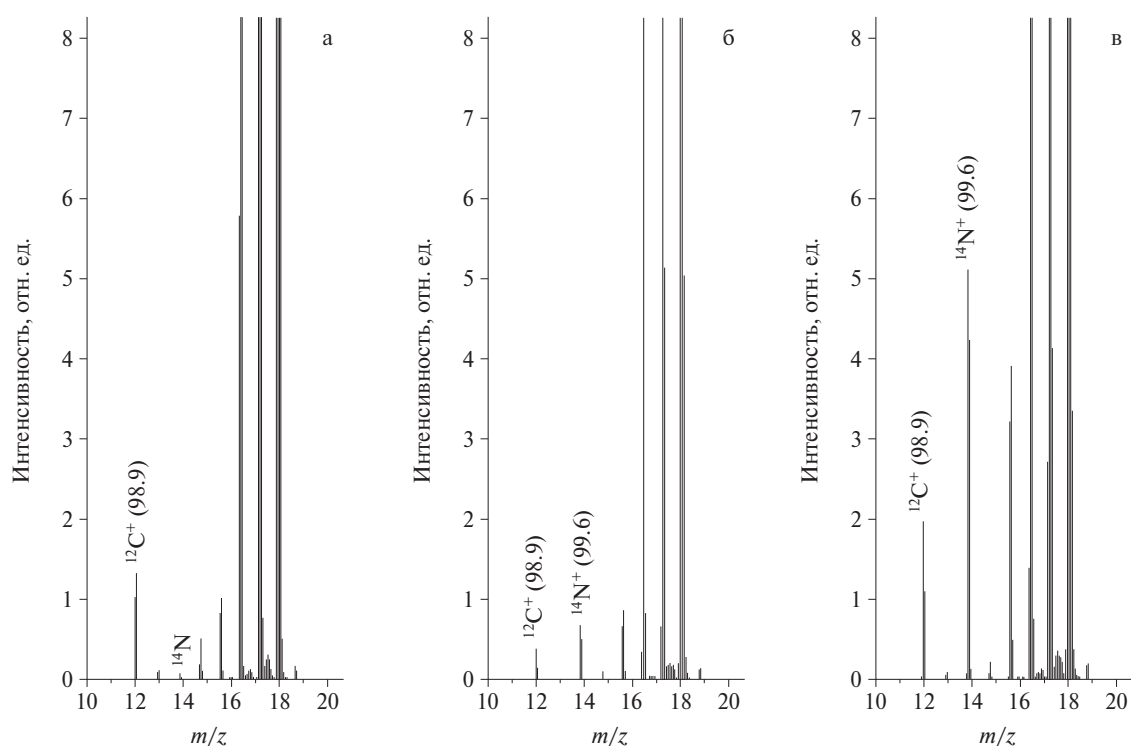
**Рис. 1.** Зависимости интенсивностей сигналов от времени задержки выталкивающего импульса  $J_N = J_N(\tau_i)$ ,  $J_{NO} = J_{NO}(\tau_i)$  и  $J_{Ga} = J_{Ga}(\tau_i)$ . Образец — GaN на подложке из сапфира: 1 —  $J_N = J_N(\tau_i)$ , разрядный газ: Ar — 99.7 %, H<sub>2</sub> — 0.3 %; 2 —  $J_N = J_N(\tau_i)$ , разрядный газ: Ar — 69.7 %, H<sub>2</sub> — 0.3 %, He — 30 %; 3 —  $J_{Ga} = J_{Ga}(\tau_i)$ , разрядный газ: Ar — 99.7 %, H<sub>2</sub> — 0.3 %; 4 —  $J_{NO} = J_{NO}(\tau_i)$ , разрядный газ: Ar — 69.7 %, H<sub>2</sub> — 0.3 %, He — 30 %; 5 — зависимость суммарной интенсивности азота и NO от времени задержки  $\tau_i$ .

**Анализ азота в образцах стали.** Следующим этапом исследований явилось определение азота в образцах сталей. Для сравнения на рис. 2 приведены спектры азотированной и неазотированной стали для различных газовых смесей. При использовании газо-

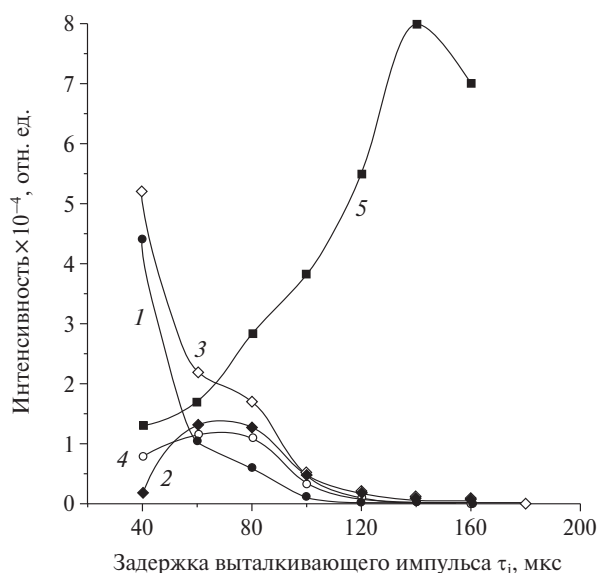
вой смеси аргон–водород (рис. 2а), ионизация азота практически не происходит (незначительный сигнал при  $m/z = 14$  обусловлен электронной ионизацией азота). В то же время в случае смеси аргон–гелий–водород как для неазотированной (рис. 2б), так и для азотированной стали (рис. 2в) азот эффективно ионизируется по механизму пеннинговской ионизации. На рис. 3 представлена зависимость  $J_N = J_N(\tau_i)$ , полученная для стандартного образца стали ФМ8, не содержащей азота, для газовой смеси, содержащей гелий. Состав этого образца приведен в табл. 1. Как видно из рис. 3, в этом случае в разряде присутствует только азот, который является примесью, входящей в состав разрядного газа. Его заметная интенсивность регистрируется только при малых временах задержки, практически сразу после разрядного импульса. Отметим, что (как видно из рис. 1) при задержках, превышающих 80 мкс, значительная часть азота регистрируется как NO. То же самое происходит и для фонового азота (рис. 3), но интенсивность  $J_{NO}$  при этом существенно меньше, чем для GaN. При образовании NO<sup>+</sup>, по-видимому, доминируют следующие реакции:



На рис. 3 кроме зависимости  $J_N^f = J_N^f(\tau_i)$  для фоновой пробы стали приведена зависимость  $J_N^n = J_N^n(\tau_i)$  для образца стали, содержащего 0.5 % азота. На рис. 3 также представлена разностная кривая  $J_N = J_N^n(\tau_i) - J_N^f(\tau_i)$



**Рис. 2.** Участки спектров стали: а — азотированная сталь № 300 (содержание азота 0.3 %), газовая смесь Ar–H<sub>2</sub>; б — неазотированная сталь ФМ8, газовая смесь Ar–He–H<sub>2</sub>; в — азотированная сталь № 300 (содержание азота 0.3 %), газовая смесь Ar–He–H<sub>2</sub>.



**Рис. 3.** Зависимости интенсивностей сигналов от времени задержки выталкивающего импульса  $J_N = J_N(\tau_i)$ ,  $J_{NO} = J_{NO}(\tau_i)$ ,  $J_N^n/J_N^f = f(\tau_i)$ : 1 — зависимость  $J_N^f = J_N^f(\tau_i)$  для фоновой пробы стали; 2 —  $J_{NO} = J_{NO}(\tau_i)$  для фоновой пробы стали; 3 —  $J_N^n = J_N^n(\tau_i)$  для образца стали содержащего 0.5 % азота; 4 — кривая  $J_N = J_N^n(\tau_i) - J_N^f(\tau_i)$ ; 5 —  $J_N^n/J_N^f = f(\tau_i)$ .

для пробы с азотом и аналогичной зависимостью для фоновой пробы. Эта разность при фиксированной задержке выталкивающего импульса является аналитическим сигналом, и ее можно использовать для градуировки масс-спектрометра. Кроме того, на рис. 3 представлена зависимость

$$J_N^n/J_N^f = f(\tau_i). \quad (6)$$

Эта зависимость показывает, что для получения более достоверных результатов следует использовать задержку  $\tau_i$ , соответствующую не максимуму интенсивности азота (кривая 2 на рис. 1), а величину, близкую к максимуму функции (6). В настоящей работе использовалась задержка  $\tau_i = 120$  мкс. При этой задержке была построена градуировочная зависимость, для получения которой, кроме образца стали с содержанием азота 0.5%, использовался образец с содержанием азота 0.3 %. Для повышения воспроизводимости результатов использовался внутренний стандарт — изотоп железа  $^{54}\text{Fe}$ , входящий в состав основного матричного компонента. Полученная градуировочная зависимость оказалась линейной.

В табл. 2 приведены сравнительные результаты определения содержания азота в двух образцах стали известного состава. Как видно из таблицы, совпадение известных и измеренных значений хорошее, что свидетельствует о правильности подобного методического подхода.

**Таблица 2.** Определение азота в сталях. Сравнение полученных данных с табличными.

Марка стали	Полученное содержание азота, %	Табличное содержание азота, %
№ 485	0.47	0.5
№ 300	0.33	0.3

Предел обнаружения азота определялся флуктуациями фонового сигнала и составил 0.03 %. Несмотря на то, что предел обнаружения азота на много порядков превышает пределы обнаружения большинства других элементов для данного метода (20–50 ppb), его величина достаточна для анализа азотированных конструкционных сталей. Отметим, что уменьшение содержания фонового азота в аргоне позволит заметно снизить предел обнаружения азота как в сталях, так и в других твердотельных пробах.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что в масс-спектральной аналитической системе, включающей в себя короткий импульсный тлеющий разряд и времяпролетный масс-спектрометр, возможно прямое определение азота в сталях при использовании газовой смеси, в которую введен гелий, позволяющий ионизовать распыленный из пробы азот с помощью пеннинговского механизма. Подобный подход может быть использован и при прямом анализе таких элементов как кислород, хлор, фтор и водород в твердотельных пробах.

## Благодарность

Губаль А.Р. выражает благодарность комитету по науке и высшей школе и правительству Санкт-Петербурга за финансовую поддержку.

## Литература

1. Козлов Г.В. Материалы для корпусных конструкций // *Прогрессивные материалы и технологии*. 2001. № 4. С. 29–32.
2. Ager F. J., Elmrbet S., Paul A., Cea-Naharro A., Ynsa M. D., Respaliza M. A. and Odriozola J. A. Determination of nitrogen in metallic phases using the  $^{14}\text{N}(d, p\gamma)^{15}\text{N}$  nuclear reaction // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2002. Vol. 188, N. 1–4. P. 96–101.
3. Munoz C., Morilla Y., Garcia Lopez J., Paul A. and Odriozola J.A. Determination of nitrogen partitioning coefficients in superduplex stainless steels by NRA using a nuclear microprobe // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2009. Vol. 267, N. 12–13. P. 2208–2211.
4. Crawley R.H.A. Determination of nitrogen in steel // *Anal. Chim. Acta*. 1952. Vol. 7. P. 63–67.
5. Вольнец В.Ф., Вольнец М.П. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977. 157 с.
6. ГОСТ 12359-99. Библиографическая ссылка. Стали углеродистые, легированные и высоколегированные. Методы определения азота. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000. 15 с.
7. Furuya K., Ookuayama S., Ttachikawa T. and Kamada H. Determination of nitrogen in an aluminium-killed steel by an isotope-dilution method using  $\text{Al}^{15}\text{N}$  // *Talanta*. 1968. Vol. 15, N 3. P. 327–332.
8. Ганеев А.А., Дробышев А.И., Кузьменков М.А., Потопов С.В., Воронов М.В. Анализ твердотельных образцов с ионизацией пробы в импульсном разряде в ком-

- бинированном полом катоде и времяпролетным детектированием ионов // *Масс-спектрометрия*. 2006. Т. 3, № 3. С. 185–192.
9. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М. Перспективы аналитической атомной спектрометрии // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. С. 322–338.
10. 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. анал. химии*. 2007. Т. 62. С. 444–453.
11. Ганеев А.А. Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом // *Избранные труды кафедры аналитической химии СПбГУ 1983–2008*; под ред. Л.Н. Москвина. СПб.: Соло, 2008. С. 172–208.
12. 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, № 1. С. 67–76.
13. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В. Прямой анализ кремния с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30 // *Масс-спектрометрия*. 2009. Т. 6, № 4. С. 289–294.
14. Губаль А.Р., Ганеев А.А., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В. Исследование относительных чувствительностей компонентов пробы при анализе образцов методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсной газоразрядной ионизацией // *Журн. анал. химии*. 2009. Т. 64, № 7. С. 715–723.
15. Voronov M., Ganeev A. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for the mass spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 2009. Vol. 64B. P. 416–426.
-