

Источники ионов с электронным ударом. (Обзор). Галль Л. Н. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 10—20.

Рассматриваются принципы построения масс-спектрометрических источников ионов с ионизацией ударом, вытекающие из специфических особенностей способа ионизации, а также требований к свойствам анализируемого вещества. Освещаются возможности количественного и структурного масс-спектрометрического анализа при ионизации ударом. Анализируются источники дискриминаций, которые интерпретируются как причины приборных погрешностей, вызываемых источником ионов. Приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований и намечаются современные тенденции в конструировании источников ионов. Основные положения теории источников ионов иллюстрируются на примерах наиболее известных источников серийно выпускаемых приборов. Лит. — 108 назв., ил. — 2.

ИСТОЧНИКИ ИОНОВ С ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ. (ОБЗОР)

1. Классификация источников ионов

Источник ионов является основным элементом масс-спектрометра, определяющим как область применения прибора, так и его предельные параметры. Область применения зависит прежде всего от метода ионизации, используемого в источнике, однако немаловажную роль играют и конструктивные особенности источника, среди которых в наибольшей степени — форма и взаимное расположение элементов, образующих и замыкающих область ионизации.

Многообразие физических и химических свойств исследуемых веществ в отношении их агрегатного состояния (газ, жидкость, твердое тело), летучести и устойчивости при испарении, потенциала ионизации и т. д. требует соответственно и многообразия способов получения ионов из атомов и молекул взятого для анализа вещества.

Исторически сложившаяся классификация источников по методу

ионизации, отражающему существо происходящих в источнике физических процессов, видимо, является наиболее жизненной из-за своей практической ясности и полезности. Способ ионизации, реализованный в источнике, имеет первостепенное значение при определении области применения масс-спектрометра в целом. Наименование способа ионизации также непосредственно указывает, какого рода элементы и блоки должны входить в комплект масс-спектрометра, в котором используется данный источник. Однако сразу следует заметить, что способ ионизации, примененный в источнике, не определяет параметров масс-спектрометра, в котором этот источник использован, и не может служить характеристикой источника ионов как оптического элемента ионно-оптической схемы масс-спектрометра.

Известные и используемые в настоящее время в масс-спектрометрии источники ионов по способу ионизации можно разделить на следующие основные типы:

1) источники ионов с электронным ударом; этот тип включает в себя источники с малой плотностью ионизирующего электронного пучка ($j \leq 10^{-2}$ А/см², $p \leq 10^{-6}$ А/В^{3/2}), что позволяет рассматривать влияние объемного заряда электронов как дополнительный (неосновной) фактор, действующий в области ионизации, и источники ионов с ионизацией в интенсивном электронном пучке и в плазме, в том числе и источники с управляемым объемным зарядом;

2) источники ионов с ионизацией фотонами;

3) источники ионов с ионизацией и десорбцией в сильном электрическом поле на одиночном острие или на активированном эмиттере, а также источники с электрогидродинамической ионизацией;

4) источники с ионизацией путем ионно-молекулярных реакций — в перезарядкой на ионном пучке, с ион-циклотронным резонансом и с химической ионизацией при повышенном давлении, вплоть до атмосферного;

5) источники ионов с поверхностной ионизацией;

6) источники ионов для исследования твердых тел: искровые, лазерные, ионно-ионные и др.

Наиболее распространенным типом источника ионов в масс-спектрометрии является источник с ионизацией электронным ударом в диапазоне энергий электронов от 5 до 100 эВ. Ионизацией электронным ударом получено абсолютное большинство результатов во всех областях анализа органических и неорганических веществ, в которых применялись масс-спектрометрические методы, и до того момента, когда масс-спектрометрия стала использоваться для анализа структуры сложных молекул, метод ионизации электронным ударом для масс-спектрометрического анализа газообразных веществ практически не имел конкурентов. Однако плодотворность применения масс-спектрометрии для идентификации органических веществ и структурного анализа молекул привела, с одной стороны, к бурному развитию теории и эксперимента в области ионизации электронным ударом, а с другой стороны, к выявлению недостатков электронного удара, весьма существенных для анализа сложных органических молекул. Последнее стимулировало развитие и применение в масс-спектрометрии новых методов ионизации: ионизации излучением, ионизации в ионно-молекулярных реакциях, ионизации сильным электрическим полем, а также спектроскопии отрицательных ионов. Каждый из перечисленных методов ионизации имеет свои принципиальные и технические ограничения в применении, однако все источники ионов, в которых осуществляется ионизация ударом газа или пара исследуемого вещества и которые предназначены для масс-спектрометрических исследований, построены практически на основе одной и той же принципиальной ионно-оптической схемы. Этим определяется значительное сходство основных конструктивных элементов и особенностей работы таких источников ионов.

2. Ионизация молекул ударом

Масс-спектрометрическое исследование вещества является исследованием ионного состояния пара анализируемого вещества. Основным методом масс-спектрометрии является направленная ионизация с тем, чтобы полученные ионы использовать для аналитических целей: идентификации веществ, исследований структуры молекул, путей и энергии распадов, определения физико-химических констант и т. д. Поскольку ионизация проводится в неотъемлемой части масс-спектрометра — ионизационной камере источника ионов, экспериментальные факты, получаемые в многочисленных масс-спектрометрических исследованиях, свидетельствуют о том, что выходная информация исследования (количественные характеристики масс-спектра) коррелируется как со структурой исследуемой молекулы, так и с условиями ее ионизации.

Столкновения фотонов, электронов или ионов с атомами и молекулами, приводящие к ионизации последних, являются предметом самостоятельного изучения в физике элементарных процессов. В отличие от этого раздела физики, изучающей поведение всех частиц, которые участвуют в акте столкновения как до, так и после него, масс-спектрометрия интересуется только образованием и дальнейшей судьбой иона, возникшего при столкновении. Теоретическому и экспериментальному изучению ионизации атомов и молекул электронным (фотонным) ударом посвящена обширная литература (см., например, [1—3]).

Теория, в пределах борновской аппроксимации, показывает, что при столкновениях фотонов, электронов или ионов с нейтральными молекулами изменения поперечного сечения для перехода в молекуле-мишени, тип перехода и число переходов, вызванных столкновением, для различных бомбардирующих частиц будут различаться очень мало. Отсюда следует, что для бомбардирующих частиц, скорость которых достаточна для того, чтобы борновское приближение было правильным, эволюция образовавшегося иона должна быть одной и той же, в результате какого бы столкновения такой ион ни образовался [4], т. е. масс-спектры молекул должны быть одинаковыми или близкими при бомбардировке любыми частицами, если при столкновениях их относительные скорости одинаковы. Если эти скорости приближаются к скорости света, то наблюдаемые масс-спектры должны приближаться к спектрам фотоионизации [5].

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о большом сходстве масс-спектров, полученных при ионизации протонами, ионами Ag^+ , Ne^+ , α -частицами и электронами, хотя наибольшее количество данных имеется об ионизации электронами с энергией 50—100 эВ и ионизации фотонами. Полученные в сходных условиях (т. е. на одном и том же приборе) масс-спектры для фотонов и электронов равных энергий оказываются качественно сходными [6]. Эти спектры, однако, имеют количественные различия, заключающиеся главным образом в относительно более высоком содержании молекулярных ионов и менее линейчатом спектре при фотоионизации. Объяснения, приводимые для этого, хорошо гармонируют с борновским приближением, так как при одинаковой энергии фотонов и электронов основное различие между ними при ионизации заключается в их скоростях, т. е. в величине времени взаимодействия фотона с молекулой, которое приблизительно в 10^3 раз меньше, чем между молекулой и электроном в диапазоне энергий 10—30 эВ. Из различий в спектрах следует, что фотоны и электроны при ионизации передают молекуле разные количества энергии или если эти количества энергии и одинаковы, то различен их вклад в возможную диссоциацию материнского иона. Пути фрагментации материнского иона могут быть также связаны с различными пороговыми уровнями при ионизации различными частицами, в связи с чем масс-спектры могут несколько различаться. Однако эти различия касаются процессов ионизации и диссо-

циации, происходящих за промежутки времени, меньшие чем 10^{-7} с, т. е. практически в той точке пространства, где произошла ионизация, или в непосредственной близости от нее. Все дальнейшие процессы, связанные с отбором ионов и формированием ионного пучка, для источников с ионизацией газа или пара пучком внешнего ионизирующего излучения или пучком ионизирующих частиц совершенно одинаковы, и пути улучшения характеристик источников с ионизацией фотонами или ионами аналогичны таким путям в источниках с ионизацией электронным ударом (разумеется, при малой плотности тока ионизирующих электронов, когда можно пренебречь влиянием их объемного заряда).

Исходя из этого далее будут рассматриваться только источники ионов с электронным ударом, совершенствованию, исследованию и расчетам которых посвящено значительное число работ.

3. Источники ионов с ионизацией электронным ударом

Источники ионов с ионизацией газа или пара исследуемого вещества электронным ударом наиболее часто применяются в масс-спектрометрических исследованиях. Они отличаются универсальностью как по кругу решаемых задач, так и по кругу веществ, для исследования которых они могут использоваться, а также компактностью, простотой в управлении, стабильностью и долговечностью работы. В наибольшей степени все эти положительные свойства присущи источнику ионов с малой плотностью пучка ионизирующих электронов, являющемуся незаменимым элементом современного аналитического масс-спектрометра. В некоторых случаях с целью увеличения ионного тока применяют источники ионов с большой плотностью пучка ионизирующих электронов, однако к использованию таких источников для аналитических исследований следует относиться с осторожностью.

Далее будут рассмотрены источники ионов обоих типов.

3.1. Источники ионов с малой плотностью пучка ионизирующих электронов

Принцип работы источника ионов с ионизацией электронным ударом общеизвестен и традиционно демонстрируется на примере источника, близкого к разработанному Ниром [7, 8]. Схема типового источника представлена на рис. 1.

Ионизация анализируемого газа или пара производится в ионизационной камере, представляющей собой, как правило, прямоугольную коробочку из немагнитного хромо-никелевого сплава. В дне коробочки имеется одно или несколько отверстий для напуска анализируемого газа (пара), к которым подводится трубка напуска.

Давление анализируемого газа в ионизационной камере не превышает 10^{-4} мм рт. ст. Ионизирующие электроны эмиттируются раскаленным вольфрамовым катодом и ускоряются в направлении ионизационной камеры разностью потенциалов, изменяющейся, как правило, в пределах от 5 до 100 эВ и называемой ионизирующим напряжением. Электроны входят внутрь ионизационной камеры через щель в ее передней стенке, и нерассеянная часть электронного пучка, вышедшая из ионизационной камеры через щель в противоположной стенке, может быть зарегистрирована.

Если I^- — величина тока ионизирующих электронов, l — длина траектории электрона и p — давление газообразной пробы в области ионизации, то возникающий полный ток может быть определен как [9]

$$I^+ = \sigma p l I^-.$$

Величина σ является дифференциальной ионизацией и показывает, сколько ионов образует электрон с данной энергией на 1 см своего пути через

объем газа сечением 1 см^2 при давлении 1 мм рт. ст. Величина σ зависит не только от энергии ионизирующих электронов, где для большинства простых молекул имеется максимум в области энергий $70\text{--}100 \text{ эВ}$, но и от температуры, что необходимо учитывать при анализе термически нестабильных молекул. Зависимость величины σ от энергии электронов для некоторых веществ показана на рис. 2.

Пропорциональность общего числа ионов, образовавшихся в ионизационной камере, давлению (числу молекул) анализируемого газа, следующая из приведенного уравнения, является важнейшим условием

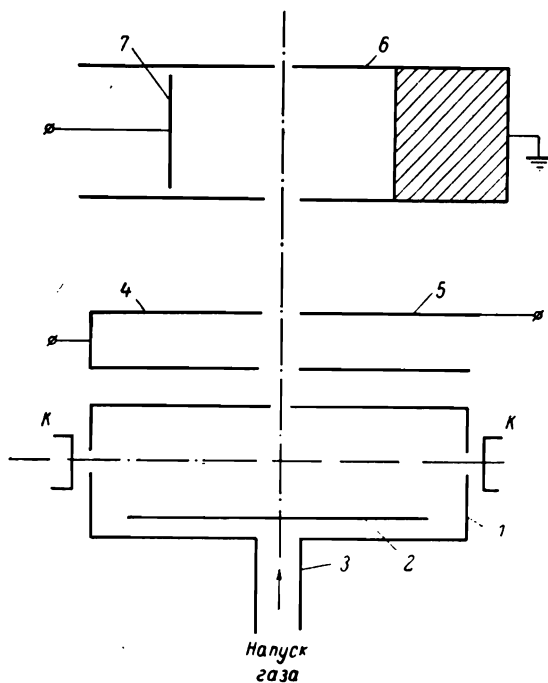


Рис. 1. Схема источника ионов с ионизацией электронным ударом.

1 — ионизационная камера; 2 — выталкивающий электрод; 3 — трубка для напуска анализируемого вещества; 4 — вытягивающий электрод; 5 — корректирующий электрод; 6 — ускоряющий электрод — коллиматор ионного пучка; 7 — отклоняющий электрод; К — катоды — эмиттеры ионизирующих электронов.

применения источника ионов с электронным ударом для количественного анализа.

Наряду с ионизацией исследуемой пробы ионный источник выполняет еще одну задачу: вывод ионов из области ионизации и формирование их в пучок в процессе ускорения. Этот вывод осуществляется приложением небольшой разности потенциалов между крышкой и дном ионизационной камеры, формирующей выталкивающее поле. Ионы дополнительно вытягиваются полем вытягивающего электрода, проникающим внутрь ионизационной камеры через предназначенную для выхода ионов щель в ее верхней крышке.

При вытягивании и ускорении ионов обычно возникают эффекты дискриминации, нестабильности и нарушения пропорциональности между числом нейтральных атомов или молекул в области ионизации (ионизационной камеры). В частности, дискриминации по начальной кинетической энергии в значительной степени связаны с ускорением ионов и последующей коллимацией пучка выходной щелью источника [10].

Ускоряющее ионы напряжение, составляющее, как правило, от 1 до 5 кВ , прикладывается между ионизационной камерой и последним

(выходным) электродом ионно-оптической системы источника. Для фокусировки ионного пучка могут применяться дополнительные щелевые электроды, расположенные между ионизационной камерой и ускоряющим электродом. Электростатические системы могут также применяться и для фокусировки ионизирующего электронного пучка, однако более часто для этой цели используется фокусировка продольным магнитным полем от специального вспомогательного магнита.

В различных применениях разными авторами использовались много-

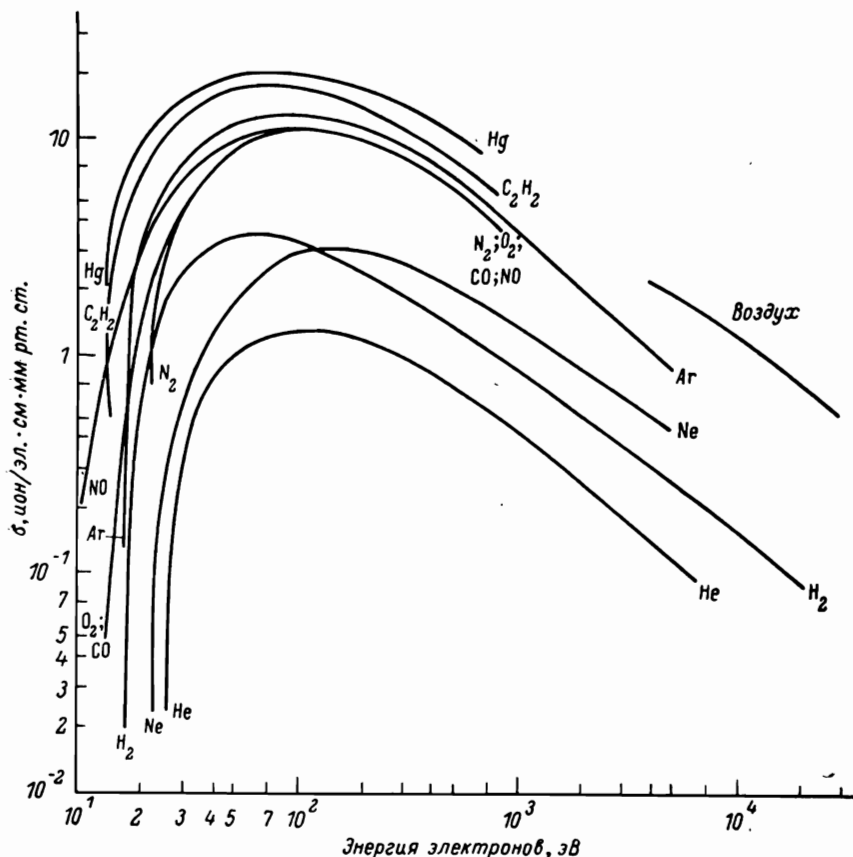


Рис. 2. Зависимость вероятности ионизации от энергии ионизирующих электронов для некоторых газов.

численные изменения и усовершенствования этой схемы источника. Эти усовершенствования относились:

а) к формированию первичного электронного пучка, т. е. к типу используемого катода [11—16], электростатической фокусирующей электроны оптике [14, 17—21], свойствам фокусирующих магнитных полей и конструкциям фокусирующих магнитов [11, 13, 22—24], используемых в источниках ионов;

б) к конструктивным изменениям ионизационной камеры с целью лучшего отбора образующихся ионов [18, 25, 26] или обоснованного сочетания ионизационной камеры с выбранной системой ввода анализируемого вещества [27, 28] или со свойствами самого вещества [29—32];

в) к отбору и формированию ионного пучка путем усовершенствования системы щелей [18, 33—36] или путем выбора ионно-оптических систем нового, нетрадиционного типа, какими являются мультиплеты квадрупольных [37—42] или квадрупольно-октаупольных линз [43];

г) к введению в различные области традиционного источника ионов дополнительных элементов, не являющихся необходимыми для работы самого источника, но позволяющих реализовать новые исследовательские методики; к таким элементам, например, относятся пластины Берри [44—46] и устройства для монохроматизации ионизирующего электронного пучка путем задержки [47—50] или отклонения [19, 51—53], усовершенствования ионизационной камеры для изучения процессов и констант ионизации [54, 55] и т. д.;

д) к дополнительному введению в ионизационную камеру устройств и систем для ионизации методами, отличными от электронного удара, т. е. создания совмещенных источников; наиболее типичным является совмещение электронного удара с ионизацией сильным электрическим полем [56, 57], однако с электронным ударом успешно совмещаются и другие методы ионизации — поверхностная ионизация [58, 59], ионно-ионная эмиссия [60, 61], фотоионизация [62, 63], хемиионизация [64, 65] и др.

Значительно меньшее число работ посвящено экспериментальному и теоретическому исследованию источников ионов с ионизацией медленными электронами. Экспериментально исследовались прохождение электронного пучка и отбор ионов из области ионизации в зависимости от расстояния между областью ионизации и выходной щелью ионизационной камеры [10, 17, 66], конфигурации ионизационной камеры и влияния магнитного поля источника [25, 67, 68], времени удержания иона вблизи точки ионизации в случае отсутствия объемного заряда электронного пучка [69] и в случае его заметного влияния [70, 71], приводящего к изменению масс-спектров из-за взаимодействия первичных ионов друг с другом и с электронами, фокусирующих свойств ионно-оптических систем разных типов [33, 42, 72] и формируемых источником пучков [73]. Экспериментально-теоретический анализ работы источников ионов проводился также в связи с проблемой дискриминации по массе и энергии, возникающей в источниках ионов, однако большинство работ, посвященных анализу причин дискриминаций, основывалось на весьма упрощенном описании источника, и полученные результаты имеют в лучшем случае качественное совпадение с экспериментом [74, 75].

Теоретические исследования источников ионов с ионизацией электронным ударом проводились только для упрощенных моделей источников ионов, и результаты этих исследований можно использовать лишь для качественных оценок. С начала 50-х годов публиковались исследования по влиянию объемного заряда ионизирующих электронов [76, 77] (в одномерной постановке), работы, посвященные рассмотрению проблемы отбора и фокусировки ионов для двумерной модели источника с электронным ударом, состоящего из трех бесконечно тонких диафрагм со щелями [78—80], и более поздняя группа работ, учитывающих большее число факторов, посвященных расчетам и моделированию двумерных полей в ионизационной камере и определению размеров и формы областей, из которых ионы могут быть отобраны и сформированы в пучок [81—84]. С развитием техники численных расчетов траекторий в сложных граничных условиях, как-то: при учете конфигурации и толщины электродов и профиля кромок щелей, магнитного поля в области источника, объемного заряда ионизирующих электронов и т. д. [85, 86] — расчетная модель значительно приблизилась к реальному источнику ионов. То же относится и к расчетам и исследованию линзовых систем, часто используемых в качестве ионно-оптических систем источников ионов [87, 88]. Новые возможности в изучении источников ионов открывает использование концепций фазового пространства для описания процессов отбора ионов и формирования ионного пучка [89]. Пока что число работ, в которых к проблеме отбора ионов подходят с позиций транспортировки, невелико [90, 91], однако уже из этих работ видно, что рассмотрение

областей выхода ионов в фазовых координатах позволяет обнаружить и количественно оценить эффекты (например, влияние магнитного поля [91]), которые при траекторном анализе [86] считались пренебрежимо малыми. По-видимому, использование понятий фазового пространства и теории транспортировки пучков позволит значительно развить теоретическое описание источников ионов и исследовать взаимосвязь начальных параметров ионов и параметров сформированного источником пучка.

3.2. Источники ионов с ионизацией в интенсивном электронном пучке

Для повышения тока в пучке, формируемом источником ионов с ионизацией электронным ударом, наиболее естественным кажется увеличивать ток ионизирующих электронов и давление анализируемого газа (пара). Если первичный ток ионизирующих электронов $p > 10^{-6}$ А/В^{1/2}, то уже нельзя пренебрегать влиянием объемного заряда электронов. Объемный заряд электронов нарушает распределение потенциала в области ионизации, приводя к появлению отрицательной потенциальной ямы; образующиеся при ионизации ионы частично захватываются и удерживаются этой ямой даже при значительных вытягивающих полях. Вследствие этого только при малых электронных токах наблюдается линейный рост ионного тока при росте ионизирующих электронов; при дальнейшем увеличении электронного тока зависимость отклоняется от линейной, переходя как бы в насыщение; в некоторых случаях в зависимости от геометрии области ионизации при больших электронных токах наблюдалось даже уменьшение ионного тока [25].

Если одновременно с увеличением электронного тока увеличивать давление ионизируемого вещества в области ионизации, то в зависимости от формы электронного пучка и условий движения электронов возникнут условия для шнуrowания электронного пучка или даже для появления плазменного сгустка. Как в шнуре, так и в плазменном сгустке плотность ионов значительно выше, чем при обычной ионизации электронным ударом. В этих условиях отбираемый из области ионизации ток возрастает; значительными по величине оказываются как выход ионов (отношение числа ионов к числу молекул газа), так и коэффициент использования электронов (отношение ионного тока к электронному). Оба эти коэффициента в плазменных источниках могут достигать 100% [92]. В зависимости от типа источника электронов, характера движения электронов, использования фокусирующих электронов факторов, формы и геометрии области ионизации, давления ионизируемого газа, направления отбора ионов и т. д. высокоэффективные источники можно разделить на три большие группы: плазменные источники; источники с газовой фокусировкой электронного пучка; источники с управляемым объемным зарядом.

В плазменных источниках ионизация вещества происходит в плазме газового разряда, возникающего между эмиттирующим катодом и анодом при давлениях порядка 10^{-2} мм рт. ст. Конструкции источников, их параметры, такие как выход ионов и использование электронов, отличаются прежде всего по тому, в каком направлении отбираются ионы (по оси разряда — сквозь катод или поперек разряда — сквозь анод). К первой группе относятся все каналолучевые источники ионов с прямой дугой [93] или с осциллирующими электронами [94], плазменные источники ионов с полым катодом [95], а также близкие к ним по мощности и параметрам уна- и дуаплазматы [96]. Источники ионов с отбором ионов поперек оси разряда [97, 98] имеют более высокий коэффициент использования электронов, но более низкий выход ионов. Источникам этого типа посвящена обширная литература. Они, однако, мало применяются в масс-спектрометрии. Подробные сведения о конструкции и параметрах плазменных источников ионов можно получить из работы [96].

В источниках с газовой фокусировкой электронного пучка электроны, испускаемые термокатодом, фокусируются в тонкий луч с большой плотностью с помощью электростатических [99—101] и магнитных полей [102], причем катод является одним из оптических элементов фокусирующей системы. Давление анализируемого газа обычно не выше чем 10^{-5} мм рт. ст., т. е. условия зажигания разряда отсутствуют. Электронный луч сталкивается с потоком ионизируемого газа или с анодом, покрытым веществом, которое нужно ионизировать. Образовавшиеся ионы двигаются внутри электронного пучка в направлении, противоположном направлению движения электронов. Компенсируя отрицательный объемный заряд в электронном пучке, эти ионы способствуют лучшей его фокусировке. Сквозь отверстие в катоде ионы входят в область ионной оптики и далее фокусируются в ионный пучок. Использование полого катода [101—103] увеличивает выход ионов и удлиняет срок службы источника ионов.

Особое место среди сильноточных источников занимают источники ионов со значительным зарядом обоих знаков, которые, однако, не могут быть отнесены к плазменным. Большой отрицательный объемный заряд в этих источниках создается за счет множественных осцилляций электронов внутри сетчатой ионизационной камеры, окруженной круговым прямоканальным термокатодом. Число осцилляций, а следовательно, и глубина отрицательной потенциальной ямы сильнее всего зависят от энергии и величины вытягивающих ионы электрических полей. При напуске ионизирующего газа в область ионизации в ней создается большое число удерживаемых в потенциальной яме ионов, объемный заряд которых из-за малой подвижности ионов может быть близким или даже превзойти объемный заряд электронов; в последнем случае яма становится положительной и способствует выталкиванию ионов из мнимого источника с очень большой плотностью ионов. Источники такого типа (интенсивные, но значительно более экономичные, чем плазменные) успешно применяются совместно с квадрупольными масс-анализаторами [104—106].

Общим недостатком всех источников ионов с ионизацией в интенсивном электронном пучке является значительный разброс по энергиям в формируемом пучке ионов. Источники этого типа, как правило, не применяются для структурного анализа сложных органических молекул, ибо из-за длительного пребывания ионов в области ионизации возрастает вероятность ионно-молекулярных реакций и связанных с ними искажений масс-спектров.

В отличие от источников с малой плотностью электронного пучка для источников с высокой плотностью отсутствуют теоретические и расчетные работы, посвященные исследованию их возможностей и аналитических характеристик. В настоящее время в связи с развитием численного метода «больших частиц» можно надеяться на прогресс в расчетных исследованиях источников ионов, для которых нельзя пренебрегать объемным зарядом электронов и ионов [107, 108].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Field F. H., Franklin J. L.* Electron impact phenomena and the properties of gaseous ions. New York, 1957.
2. *Wacks M. E.*, in: Modern aspects of mass spectrometry. New York, 1968, p. 254.
3. *Ehrhardt H.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 5. London, 1971, p. 81.
4. *Collin J. I.*, in: Modern aspects of mass spectrometry. New York, 1968, p. 251.
5. *Dibeler V. H., Reese R. M., Krauss M.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 3. London, 1966, p. 471.
6. *Momignani J.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 3. London, 1966, p. 479.
7. *Nier A. O.*, Rev. Sci. Instr., 1940, v. 11, p. 212.
8. *Nier A. O.*, Rev. Sci. Instr., 1947, v. 18, p. 398.
9. *Engel A. N., Steenbeck M.* Gasentlandungen. Bd 1. Berlin, 1932.
10. *Галль Л. Н., Степанова М. С.*, ЖТФ, 1972, т. 42, с. 421.

11. *Клутье, Шифф*, в кн.: *Успехи масс-спектрометрии*. М., 1963, с. 470.
12. *Шаркли, Робертсон, Фридель*, в кн.: *Успехи масс-спектрометрии*. М., 1963, с. 193.
13. *Wittopack K., Schulz F.*, J. Vac. Sci. Technol., 1973, v. 10, p. 918.
14. *Coggeshall N. D., Jordan E. B.*, Rev. Sci. Instr., 1943, v. 14, p. 125.
15. *Robertson C. F.*, Rev. Sci. Instr., 1958, v. 29, p. 250.
16. *Галль Л. Н., Степанова М. С.*, Тез. I Всесоюз. конфер. по масс-спектрометрии, Л., 1969, с. 27.
17. *Barnard G. P.*, Rep. of Conf. Manchester (1950), London, 1952, p. 76.
18. *Васильева Н. К., Галль Л. Н., Клешков Е. М., Петрова Е. Б., Степанова М. С., Фридлянский Г. В.*, ПТЭ, 1968, № 3, с. 154.
19. *Swingler K. J.*, J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 1496.
20. *Слабоскицкий А. П., Карнаузов В. Д.*, ЖТФ, 1966, т. 36, с. 2145.
21. *Chantreau P.*, Rev. Phys. Appl., 1969, v. 4, p. 13.
22. *Rickard J. A.*, Rev. Sci. Instr., 1957, v. 28, p. 967.
23. *Reed R. I.*, in: Ion production by electron impact. London, 1952, p. 21.
24. *Davis F.*, патент США, кл. 250-41.9, № 3385965, 1967.
25. *Plumlee R. H.*, Rev. Sci. Instr., 1957, v. 28, p. 830.
26. *Barnard A.* Modern mass spectrometry. London, 1956.
27. *Burlingame A. L.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 3. London, 1966, p. 701.
28. *Grawford C. K.*, J. Vac. Sci. and Technol., 1968, v. 5, N 5, p. 131.
29. *Bischof J., McNait, J.* Sci. Instr., 1961, v. 38, p. 109, 326.
30. *Бланшард Л. П., Ле Гофф П.*, в кн.: *Успехи масс-спектрометрии*. М., 1963.
31. *Галль Л. Н., Степанова М. С., Фридлянский Г. В.*, Тез. I Всесоюз. конфер. по масс-спектрометрии, Л., 1969, с. 23.
32. Патент США, кл. HOI 39/34, № 3723729, 1972.
33. *Cuhtbert H., Hart K., Prosser J. H.*, J. Sci. Instr., 1964, v. 41, p. 431.
34. *Burbg Ch.*, патент США, кл. 250-41.9, № 3096435, 1963.
35. *Gutow Russel S.*, патент США, кл. 313-63, № 3742257, 1973.
36. *Burdg Ch.*, патент США, кл. 250-41.9, № 3096436, 1963.
37. *Giese C. F.*, Rev. Sci. Instr., 1959, v. 30, p. 260.
38. *Iraso M., Oguri H., Kanamata M.*, Mass Spectroscopy (Japan), 1965, v. 13, p. 91.
39. *Kinzer E. T., Carr H.*, Rev. Sci. Instr., 1959, v. 30, p. 1132.
40. *Lu Chin-shun, Carr H.*, Rev. Sci. Instr., 1962, v. 33, p. 823.
41. *Alexandru Cr.*, Stud. and Certet. Fiz., 1973, v. 25, N 2, p. 249.
42. *Галль Л. Н., Галль Р. Н., Демидова В. А., Степанова М. С.*, ЖТФ, 1968, т. 38, с. 1043.
43. *Галль Л. Н., Комаров М. С., Павленко В. А., Фишкова Т. Я., Явор С. Я.* Источники ионов. Авт. свид. № 335596. — Бюл. изобр., 1972, № 13.
44. *Berry C. E.*, Phys. Rev., 1950, v. 78, p. 597.
45. *Bracher J., Ehrhardt H., Fuchs R., Osberghaus O., Taubert R.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 2. London. 1963, p. 285.
46. *Любитов Ю. Н., Гельман Ю. А., Зацяляпин А. М., Михайлов В. И., Сумин Л. В.*, ПТЭ, 1969, № 3, с. 218.
47. *Fox R. E., Hickat W. M., Grove D. J., Kjeldaas T.*, Rev. Sci. Instr., 1955, v. 26, p. 1101.
48. *Gordon S. M., Haarhoff P. S., Krige G. J.*, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1969, v. 3, p. 13.
49. *Nygaard K. J.*, J. Chem. Phys., 1968, v. 49, N 5, p. 1995.
50. *Олейник В. К., Рутгайзер Ю. С.*, ПТЭ, 1965, № 1, с. 141.
51. *Clarke E. M.*, Can. J. Phys., 1954, v. 32, p. 764.
52. *Marmet P., Kerwin L.*, Can. J. Phys., 1960, v. 38, p. 2071.
53. *Hutchison D. A.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 2. London, 1963, p. 527.
54. *Tsuchiya M.*, J. Faculiti Engineering Univ. Tokio, 1974, v. SA12, p. 66.
55. Патент Великобритании № 1370038, 1974.
56. *Brunnee C.*, Z. Naturforsch., 1967, Bd 22b, N. 2, S. 121.
57. Физические основы полевой масс-спектрометрии. Под общ. ред. Э. Н. Короля. Киев, 1978.
58. *Зандберг Э. Я., Расулев У. Х., Шустров Б. Н.*, ДАН, 1967, т. 172, № 4, с. 885.
59. *Ezoe H., Itoh Yo.*, Mass Spectroscopy (Japan), 1972, v. 20, p. 357.
60. *Черепин В. Т., Васильев М. А.* Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. Киев, 1975.
61. *Dakblin F.*, Vakuu-Technik., 1971, v. 3, N 1, p. 72.
62. *Beunon J. H., Fontein A. E., Turner D. W., Williams A. E.*, J. Sci. Instr., 1967, v. 44, p. 283.
63. *Аколян М. Е., Вилесов Ф. И., Комаров М. С., Павленко В. А. Потапов В. К., Шерешевский А. М.*, Химия высоких энергий, 1969, т. 3, № 6, с. 483.
64. *Hogg A. M.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 6. London, 1974, p. 391.
65. *Gierlich H. H., Heindrichs A., Beckey H. D.*, Rev. Sci. Instr., 1974, v. 45, p. 1208.
66. *Magari K., Hotta T.*, Mass Spectroscopy (Japan), 1963, v. 11, p. 94.
67. *Henderson E., Riley P. N. K., Sedgwick R. D.*, J. Sci. Instr., 1966, v. 43, p. 726.
68. *Гельман Ю. А., Зацяляпин А. М., Михайлов В. И.*, ПТЭ, 1970, № 3, с. 207.
69. *Карачевцев Г. В., Тальрозе В. Л.*, Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 1, с. 5.

70. *Baker F. A., Hasted J. B.*, Phil. Trans. Roy. Soc., 1966, v. 261, A1115, p. 33.
71. *Redhead P. A.*, Can. J. Phys., 1967, v. 45, p. 1791.
72. *Conzemins R.*, J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 2486.
73. *Wittonack K., Schulz F.*, J. Vac. Sci. and Technol., 1973, v. 10, N 6, p. 918.
74. *Berry C.*, Phys. Rev., 1950, v. 78, p. 597.
75. *Azami T., Tajima S., Vanagisawa T., Sato T., Tsuchiya M.*, Mass Spectrometry, 1977, v. 25, p. 243.
76. *Brubaker W. M.*, J. Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 1007.
77. *Boerboom A. J. H.*, Z. Naturforsch., 1954, Bd 14a, H. 9, S. 809.
78. *Vauthier R.*, Compt. rend., 1950, t. 231, p. 764.
79. *Vauthier R.*, Ann. Phys., 1955, v. 10, p. 968; Compt. rend., 1950, t. 231, p. 1218.
80. *Bertein P.*, Compt. rend., 1950, t. 231, p. 766, 1134, 1448.
81. *Naidu P. S., Westphal K. O.*, Brit. J. Appl. Phys., 1966, v. 17, p. 645.
82. *Ozard J. M., Russell R. W.*, Appl. Sci. Res., 1969, v. 20, p. 55.
83. *Allard O., Russell R. M.*, Brit. J. Appl. Phys., 1963, v. 14, p. 800.
84. *Галль Л. Н.*, ЖТФ, 1970, т. 40, с. 2015.
85. *Wallington M. J.*, J. Phys. E (Sci. Instr.), 1970, v. 3, p. 599; 1971, v. 4, p. 1.
86. *Weber C.* Philips Res. Rep. Suppl., 1967, v. 6, N 1, p. 1.
87. *Fock W.*, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1969, v. 3, p. 285.
88. *Werner H. W.*, J. Phys. E (Sci. Instr.), 1974, v. 2, p. 115.
89. *Александров М. Л., Галль Л. Н., Лебедев Г. В., Павленко В. А.*, ЖТФ, 1977, т. 47, с. 241.
90. *Boerboom A. J. H., Matsuda H., Matsuo T.*, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1976, v. 22, p. 273.
91. *Boerboom A. J. H.*, in: Advances in mass spectrometry. V. 5. London, 1971, p. 273.
92. *Галль Л. Н.*, ЖТФ, 1977, т. 47, с. 2198.
93. *Галль Л. Н., Лебедев Г. В.*, ЖТФ, 1978, т. 48, с. 608.
94. *Rauch R.*, J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 1128.
95. *Астон Т.* Масс-спектры и изотопы. М., 1948.
96. *Finkelstein A. T., Smith L. P.*, Rev. Sci. Instr., 1940, v. 11, p. 72.
97. *Ибадов С., Дубинина Е. М.*, Радиотехника и электроника, 1972, т. 17, № 12, с. 2630.
98. *Von Ardenne M.*, Z. Phys., 1943, Bd 120, S. 227.
99. *Heill H.*, Z. Phys., 1943, Bd 120, S. 212.
100. *Scott N. A.*, Phys. Rev., 1939, v. 55, p. 954.
101. *Smith L. R., Scott N. A.*, Phys. Rev., 1939, v. 55, p. 946.
102. *Пытьева М. Б., Спицак Г. Л., Дубинина Е. Л.*, ЖТФ, 1964, т. 34, с. 142.
103. *Галль Л. Н., Галль Р. Н.* Источник ионов. Авт. свид. № 226928. — Бюл. изобр. 1968, № 29.
104. *Бритт*, Приборы для научных исследований, 1966, № 7, с. 41.
105. *Dworetzky S., Novick R., Smith W. W., Tolk N.*, Rev. Sci. Instr., 1968, v. 39, p. 1721.
106. *Ли Ф.*, Приборы для научных исследований, 1969, № 11, с. 23.
107. *Swingler D.*, J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 1496.
108. *Исламов И. М., Сыроев А. А., Хафизов Р. С.*, в кн.: Инженерно-математические методы в физике и кибернетике. Вып. 7. М., 1978, с. 14.