

Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом для прямого определения летучих органических соединений в воздухе, азоте и аргоне. Процессы ионизации летучих органических соединений

***А.А. Ганеев^{1,2}, А.Р. Губаль^{1,2}, Д.В. Кравцов^{1,2,3}, В.А. Чучина^{1,2},
В.О. Сидельников^{1,4}, Е.М. Яковлева¹, А.А. Строганов¹**

¹ООО «Люмэкс», 195220, г. Санкт-Петербург, ул. Обручевых, 16

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии»,
Российская Федерация, 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., 26.

³ФГБУН «Институт аналитического приборостроения РАН»,

Российская Федерация, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33, лит. А

⁴ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», Международный научно-образовательный центр Физики наноструктур.

Российская Федерация, 199034, г. Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 14-16

*Адрес для переписки: Ганеев Александр Ахатович, E-mail: ganeevaa@lumex.ru

Поступила в редакцию 21 октября 2023 г., после доработки 15 ноября 2023 г.

Определение летучих органических соединений (ЛОС) в различных газах, в том числе в атмосферном и выдыхаемом человеком воздухе, требуется для решения широкого круга экологических задач, контроля состава газов и все шире применяется для диагностики заболеваний. В последнее время быстро развиваются методы мягкой ионизации с минимальной фрагментацией компонентов. В частности, нашей научной группой развивается подход к прямому анализу смесей ЛОС с помощью времяпролетной масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда. Ранее не сравнивали влияние на процессы ионизации различных газов и газовых смесей. В связи с этим в настоящей работе исследованы механизмы ионизации ЛОС в аргоне, азоте и воздухе. В качестве модельных ЛОС выбраны толуол, *p*-ксилол, хлорбензол и 1,2,4-триметилбензол. Проведена оптимизация параметров микросекундного импульсного тлеющего разряда (период и длительность разрядного импульса, задержка выталкивающего импульса, давление в разрядной ячейке) для каждого соединения и газовой смеси нескольких ЛОС. Преобладающими механизмами ионизации являются образование молекулярного иона ЛОС с помощью Пеннинговской ионизации и реакция с переносом протона, при этом для разных газов их влияние различно. Показано, что использование аргона даже с небольшой добавкой воды приводит к преобладанию реакции переноса протона, тогда как в азоте и воздушной смеси преобладает Пеннинговская ионизация. В оптимизированных условиях в воздухе, для которого были достигнуты наибольшие интенсивности ЛОС, проведена апробация разработанного подхода для анализа выдыхаемого человеком воздуха и проб атмосферного воздуха.

Ключевые слова: летучие органические соединения, механизм ионизации, тлеющий разряд, масс-спектрометрия, анализ выдыхаемого воздуха, анализ воздуха

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 4, pp. 208-218

DOI:10.15826/analitika.2023.27.4.002

Time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge for direct determination of volatile organic compounds in air, nitrogen and argon. Volatile organic compounds ionization processes

***А.А. Ганеев^{1,2}, А.Р. Губаль^{1,2}, Д.В. Кравцов^{1,2,3}, В.А. Чучина^{1,2},
В.О. Сидельников^{1,4}, Е.М. Яковлева¹, А.А. Строганов¹**

¹Lumex LLC, 1b Obruchevykh Str., St. Petersburg, 195220, Russian Federation²St. Petersburg State University, Institute of Chemistry,
26 Universitetsky Ave., St. Petersburg, 198504, Russian Federation³Institute of Analytical Instrumentation RAS,
31-33, Lit. A Ivan Chernykh Str., St. Petersburg, 198095, Russian Federation⁴ITMO National Research University, International Science and Education Center of Nanostructures,
14-16 Birzhevaya Liniya, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

*Corresponding author: Aleksandr A. Ganeev, E-mail: ganeevaa@lumex.ru

Submitted 21 October 2023, received in revised form 15 November 2023

Determination of volatile organic compounds (VOCs) in various gases, including atmospheric and exhaled human air, is required to solve a wide range of environmental problems, control the composition of gases and is increasingly used for diagnosis of diseases. Lately, methods of soft ionization with minimal fragmentation of the components have been rapidly developed. In particular, our research group is developing an approach to direct analysis of mixtures of VOCs using time-of-flight pulsed glow discharge mass spectrometry. Previously, the effects of different gases and gas mixtures on ionization processes were not compared. Therefore, the ionization mechanisms of VOCs in argon, nitrogen, and air were investigated in the present work. Toluene, *p*-xylene, chlorobenzene and 1,2,4-trimethylbenzene were chosen as the model VOCs. Optimization of microsecond pulsed glow discharge parameters (period and duration of the discharge pulse, repelling pulse delay time and pressure in the discharge cell) for each compound and a gas mixture of several VOCs was carried out. The predominant ionization mechanisms are the formation of a VOC molecular ion by Penning ionization and the proton transfer reaction; their influence being different for various gases. It is shown that the use of argon even with a small addition of water leads to the predominance of the proton transfer reaction, whereas in nitrogen and air the Penning ionization predominates. The maximum VOC intensities were achieved in air, and the developed approach was tested under optimized conditions for the analysis of exhaled air and ambient air samples.

Key words: Volatile organic compounds, ionization mechanism, glow discharge, mass spectrometry, breath analysis, air analysis

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость измерения концентрации летучих органических соединений (ЛОС) в режиме реального времени продиктована как высокими требованиями к чистоте окружающего воздуха и необходимостью непрерывного контроля выбросов в атмосферу, в особенности вблизи крупных городов и предприятий, так и появлением новых методов диагностики заболеваний на основе исследования состава выдыхаемого воздуха. Все это требует разработки высокочувствительных методов определения ЛОС на уровне ppb и ниже [1]. В настоящей работе использована англоязычная аббревиатура для основных методов и процессов, как общепринятая в большинстве публикаций.

Наиболее часто используемый метод масс-спектрометрии с газовой хроматографией (ГХ-МС) с электронной ионизацией является достаточно точным методом анализа и имеет обширную базу масс-спектров соединений. Однако этот метод, как правило, требует предварительного концентрирования детектируемых компонентов [2], [3] и является весьма трудоемким. Использование прямых методов с мягкой ионизацией с последующим масс-спектральным детектированием ионов позволяет минимизировать процессы фрагментации, а сам процесс прямого детектирования позволяет уменьшить возможные потери компонентов при пробоподготовке, снизить время и трудоемкость анализа. Наиболее широко

используют следующие прямые методы анализа: selected-ion flow-tube mass spectrometry (масс-спектрометрия выбранных ионов в потоке, SIFT-MS) [4], масс-спектрометрия с переносом протона (PTR-MS) [5, 6], масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (GDMS) [7 - 9], масс-спектрометрия с электронной ионизацией [16].

Электронная ионизация (EI) — один из наиболее широко используемых методов ионизации для масс-спектрометрического обнаружения различных газообразных компонентов, включая ЛОС. Электронный пучок с энергией электронов, как правило, 70 эВ бомбардирует молекулы, и образовавшиеся ионы затем детектируются в масс-спектрометре [10]. EI эффективна для определения элементов и простых неорганических молекул (N_2 , O_2 , CO , CO_2 , NO , NO_2 и др.) в газовой фазе. Однако при определении ЛОС в этом источнике ионизации происходит значительная фрагментация молекул, при этом пики молекулярных ионов исследуемых соединений имеют очень низкую интенсивность или вообще отсутствуют, что усложняет интерпретацию данных при анализе смесей ЛОС.

Существенно меньшей фрагментацией отличается так называемая химическая ионизация (CI), включающая в себя асимметричный перенос заряда (ACT), реакцию с переносом протона (PTR), а также депротонирования, Пеннинговскую ионизацию (PI) и другие процессы [11 - 13]. Важно отметить, что процесс химической ионизации, как правило (кроме

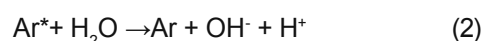
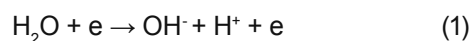
PI), селективен и позволяет эффективно ионизировать лишь ограниченное количество соединений. К настоящему времени такие способы ионизации нашли свое применение в основном в сочетании с газовой хроматографией в варианте ГХ-МС, о плюсах и минусах которой написано выше.

Масс-спектрометрию с переносом протона широко применяют для прямого анализа воздушных газовых смесей. PTR-MS позволяет проводить определение ЛОС с высокими скоростью и чувствительностью [14, 15] без предварительной обработки образца [14]. Источник использует химическую ионизацию для протонирования летучих соединений со сродством к протону выше, чем у H_2O (691 кДж/моль) [16]. Процесс переноса протона происходит в реакторе с дрейфовой трубкой, где происходит эффективное разрушение кластерных ионов. Это упрощает как реакцию переноса протона, так и интерпретацию масс-спектров. Экзотермичность реакций переноса протона достаточно мала, поэтому степень фрагментации относительно EI низкая, а массы ионов продукта можно использовать в качестве уникальных идентификаторов для многих важных атмосферных ЛОС [17, 18]. В последние годы интерес к данному методу возрастает [15]. Метод PTR-MS позволил эффективно определять в воздухе такие ЛОС, как гексаналь, пентаналь, нонаналь, *n*-ксилол и другие. Однако методом PTR-MS не удается определять алканы, ряд других ЛОС и неорганические газовые компоненты, такие как N_2 , O_2 , Ar, CO_2 и т.д., поскольку для этих соединений или отсутствуют протонированные молекулы, или сродство к протону у детектируемого ЛОС меньше, чем у H_2O . В ряде работ охарактеризованы попытки прямого ввода проб воздуха с парами ЛОС в разрядную ячейку, однако до недавнего времени подобные исследования не позволяли получить результаты, конкурентоспособные с другими методами детектирования ЛОС [19-21]. Основным недостатком PTR является наличие фонового спектра, включающего в себя кластеры воды $[(H_2O)_n]H_3O^+$, а также различные комбинации с их участием. Присутствие этих кластеров приводит к появлению многочисленных интерференций. Данная проблема частично решается использованием времяпролетного масс-анализатора.

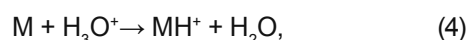
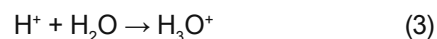
Заметным среди этих методов является более поздний метод мягкой химической ионизации – SIFT-MS [22, 23]. Самые современные приборы имеют восемь химических ионизирующих ион-реагентов: H_3O^+ , NO^+ , O_2^+ , O^- , O_2^- , OH^- , NO_2^- и NO_3^- . Эти ионы реагируют с ЛОС, но не реагируют с основными компонентами воздуха (N_2 , O_2 и Ar) и только медленно реагируют с водой, что позволяет проводить анализ без предварительного концентрирования, дериватизации или сушки образцов. Ион-реагенты SIFT-MS также можно быстро переключать с помощью встроенного квадрупольного масс-фильтра, обеспечивающего высокую селективность при отсутствии хроматографического предваритель-

ного разделения или масс-спектрометрического детектирования с высоким разрешением. Однако эффективность формирования ион-реагента ниже, чем для PTR-MS, что обычно приводит к более высоким пределам обнаружения для SIFT-MS.

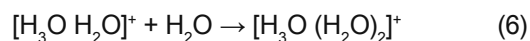
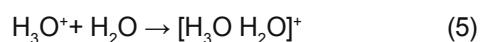
Перспективным методом мягкой ионизации ЛОС является импульсный тлеющий разряд (PGD), который позволяет использовать различные механизмы ионизации ЛОС, принадлежащих к различным классам органических соединений [8, 24, 25]. В тлеющем разряде доминируют четыре основных механизма ионизации: EI, АСТ, PI и PTR. В непрерывных постоянноточковом (DC) и радиочастотном (RF) вариантах тлеющего разряда присутствуют все четыре типа ионизации. Их соотношение определяется давлением и составом разрядного газа, разрядным током, материалом катода и конфигурацией разрядной ячейки. В PGD ситуация заметно отличается от DC и RF видов тлеющего разряда. В самом импульсе за время несколько микросекунд параметры разряда не успевают достичь равновесных значений, поэтому разряд «обогащен» высокоэнергетичными электронами, возникающими в процессе формирования разряда. В послесвечении импульсного разряда концентрация электронов и ионов (в первую очередь разрядного газа) падает на много порядков за несколько десятков микросекунд, в то время как высокая концентрация метастабильных атомов или молекул сохраняется достаточно долго – несколько сотен микросекунд [26], и доминирующим механизмом ионизации становится PI, хотя зачастую работает и АСТ, а в тлеющем разряде с высоким содержанием воды в послесвечении для широкого круга ЛОС эффективна реакция с переносом протона, который образуется из молекулы воды с участием электрона (процесс (1)) или метастабильных атомов разрядного газа (2) [24, 27]:



Затем происходит непосредственно протонирование органической молекулы (M) – процессы (3) и (4):



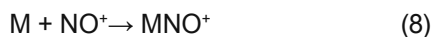
где M – молекула ЛОС. Впрочем, протонирование ЛОС может осуществляться и в реакциях с другими водными кластерами (процессы (5) – (7)):



И так далее:



Другим механизмом, характерным для ионизации соединений в GD, является механизм, связанный с образованием аддуктов. В качестве примера приведем две реакции, характерные для этого механизма [8, 24, 28, 29]:

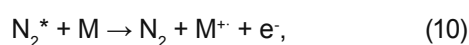


и

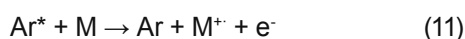


В газовом анализе в послесвечении PGD в масс-спектре в основном присутствуют ионы соединений, образовавшихся в Пеннинговском процессе, протонированные ионы этих соединений и протонированные кластеры воды H_3O^+ , $[H_3OH_2O]^+$ и др.

В воздухе работает следующий вариант PI:

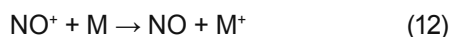


а в аргоне:



В послесвечении GD формируются условия для мягкой неселективной ионизации широкого круга ЛОС, имеющих энергию ионизации ниже энергии метастабильных уровней молекул или атомов разрядного газа.

Ионизация с помощью механизма АСТ реализуется, например, в столкновениях с ионом NO^+ , в частности, для таких соединений как толуол и хлорбензол [24]:



В заключение раздела еще раз подчеркнем, что импульсный разряд малой длительности (несколько микросекунд) позволяет создать медленно распадающееся облако метастабильных возбужденных атомов или молекул при крайне низкой концентрации и энергии электронов в разрядной ячейке. В результате основным механизмом ионизации становится PI, что позволяет осуществлять очень «мягкую» ионизацию. Причем вероятности Пеннинговской ионизации для разных соединений близки и, следовательно, близки соответствующие чувствительности, что улучшает аналитические возможности метода. Более того, в наших предыдущих работах показана достаточно низкая фрагментация и низкие пределы обнаружения (ниже ppb) для большинства ЛОС [8, 24]. Однако механизмы ионизации в разных газах ранее не обсуждали, в то время как это было бы полезно для широкого применения тлеющего разряда – в промышленности, медицине или для экологического мониторинга.

В связи с этим в настоящей работе представлены результаты по определению ряда ЛОС в аргоне, азоте, и воздухе с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим раз-

рядом, исследованию механизмов ионизации для каждого из газов. Показана возможность выделения в зарегистрированном масс-спектре ряда компонентов, присутствующих в выдыхаемом человеком воздухе и в пробах атмосферного воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура, реактивы. В эксперименте был использован времяпролетный масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом Люмас ИТР-301 (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург). На рис.1 представлена схема разрядной ячейки для ввода газовой пробы. Использовали следующие разрядные газы: комнатный воздух, а также азот и аргон с чистотой 6.0 (ООО «Фёссен Эм Ай И», Москва, Россия). Исследовали различные ЛОС (толуол, *p*-ксилол, хлорбензол, 1,2,4-триметилбензол), которые имели степень чистоты не ниже ВЭЖХ (99,9%) и были приобретены в компании «ХромЛаб» (Люберцы, Россия). Газы предварительно вводили в пробоотборные пакеты из пленки Tedlar® (Рестек, Пенсильвания, США) вместимостью 10 л. В эти же пакеты вводили анализируемые ЛОС. Поскольку минимальный вводимый объем ЛОС составлял 1 мкл, то для уменьшения концентрации соединений пробу в пакете разбавляли соответствующим газом в 2 - 10 раз. Для этого фиксированный объем газовой смеси откачивали из пробоотборного пакета с использованием насоса со стабилизированной скоростью откачки (ПУ-1Эпм, ЗАО «Химко», г.Москва, Россия). После этого с помощью насоса в пакет с остатком пробы добавляли воздух или газ. Газ из пакетов через кварцевый капилляр с внутренним диаметром 145 мкм поступал в газовый порт масс-спектрометра за счет перепада давлений между атмосферой и разрядной ячейкой. Давление в разрядной ячейке Р оптимизировали для каждого из газов с помо-

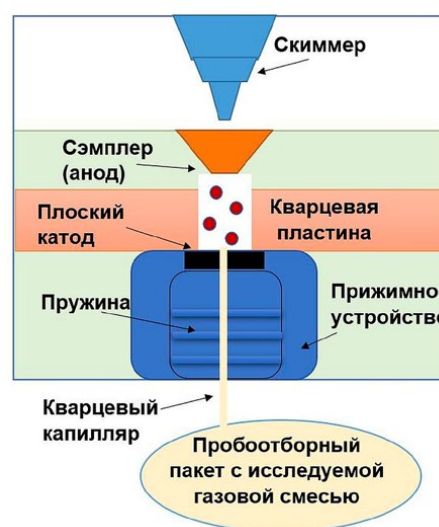


Рис. 1. Схема разрядной ячейки и ввода пробы в масс-спектрометр Люмас ИТР-301

Fig. 1. A schematic representation of the discharge cell and sample input into the Lumas ITR-301 mass spectrometer

щью подбора длины капилляра, давление для разных газов составляло 26,6-133 Па. Длительность разрядного импульса t_d находилась в диапазоне 2-4 мкс, амплитуда напряжения U_d в момент действия разрядного импульса варьировалась в диапазоне 1200-1700 В, максимальный разрядный ток – 150 мА. В качестве катода использовали пластины из меди (чистота 99,9999%) и стали (стандартный образец NIST SRM 1264A).

Апробация разработанных подходов была проведена на примере проб выдыхаемого человеком воздуха и воздуха в лабораторном помещении, а также возле автомагистралей. Для определения ЛОС в выдыхаемом человеком воздухе использовали пакеты Tedlar® вместимостью 3 л. Испытуемый надувал пакет, затем в пакет вставляли кварцевый капилляр, второй конец которого был введен в разрядную ячейку. Далее регистрировали фоновые спектры воздуха (в качестве фона) и пробы. Фоновый спектр воздуха вычитали из масс-спектра пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий разряда для эффективной ионизации летучих органических соединений в тлеющем разряде

В первую очередь было исследовано влияние материала используемого катода на стабильность разряда в различных газах и газовых смесях. Были апробированы медный и стальной катоды. Наилучшими характеристиками обладала медь, что связано со следующими факторами:

Медь не меняет своих свойств в разряде в азоте и благородных газах. При 12-ти часовой непрерывной регистрации масс-спектров в разряде в воздухе, содержащем смесь четырех ЛОС (толуол, *l*-ксилол, хлорбензол, 1,2,4-триметилбензол) по 6 ppm каждого, интенсивности их молекулярных ионов изменились не более чем на 10 %. Подобный результат наблюдали и для других газов – азота и аргона.

Таблица

Оптимальные параметры разряда для каждого исследуемого газа

Table

Optimal discharge parameters for each gas studied

Параметр	Воздух	Азот	Аргон
Частота разрядных импульсов F , Гц	625		
Длительность разрядного импульса t_d , мкс	2.75	3.00	2.75
Задержка выталкивающего импульса относительно разрядного t мкс	325	70	200
Давление P , Па	93		33
Напряжение импульсного разряда U_d , В	1500		

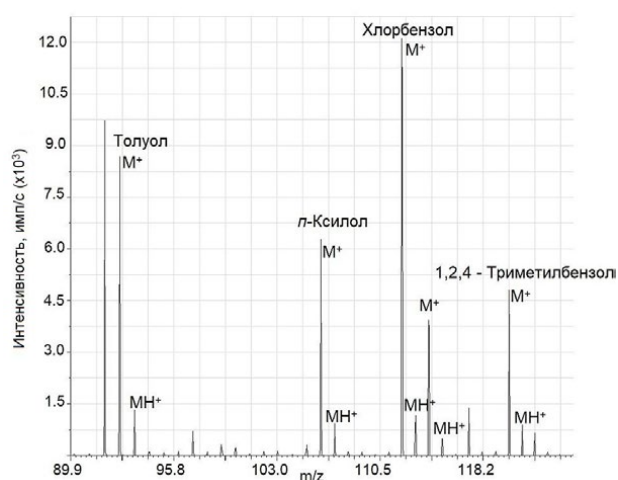


Рис. 2. Масс-спектр смеси четырех ЛОС (толуол, *l*-ксилол, хлорбензол, 1,2,4-триметилбензол) в воздухе при оптимальных параметрах разряда (Таблица). Содержание всех ЛОС – 6 ppm. Время регистрации – 10 мин

Fig. 2. Mass spectrum of a mixture of four VOCs (toluene, *p*-xylene, chlorobenzene, 1,2,4-trimethylbenzene) in air at the optimum discharge parameters (Table). The content of all VOCs is 6 ppm. Registration time – 10 min

При используемых для определения ЛОС условиях разряда медь практически не распыляется не только в воздухе, но и в азоте и аргоне.

Отметим, что использование катодов из нержавеющей стали позволило получить удовлетворительные масс-спектры ЛОС, но при разряде в воздухе из-за изменения свойств поверхности катодов, в частности образования оксидов, интенсивности сигналов ЛОС со временем существенно менялись, поэтому такие катоды в экспериментах не применяли.

Далее для каждого из исследуемых газов (аргона, азота, воздуха) были оптимизированы параметры разряда для определения исследуемых ЛОС, включая длительность разрядного импульса t_d , частоту разрядных импульсов F , задержку выталкивающего импульса относительно разрядного t , давление P , напряжение импульсного разряда U_d . Оптимальные параметры разряда для каждого газа представлены в Таблице. При указанных условиях разряда чувствительность для разных ЛОС находилась в диапазоне 100-500 имп/с /ppm, что позволило определять детектируемые соединения с пределами обнаружения ниже 1 ppb при анализе смеси ЛОС (толуол, *l*-ксилол, хлорбензол, 1,2,4-триметилбензол).

Исследование процессов ионизации летучих органических соединений в воздухе, азоте, аргоне.

В полученных оптимальных параметрах разряда были исследованы основные процессы ионизации ряда исследуемых ЛОС.

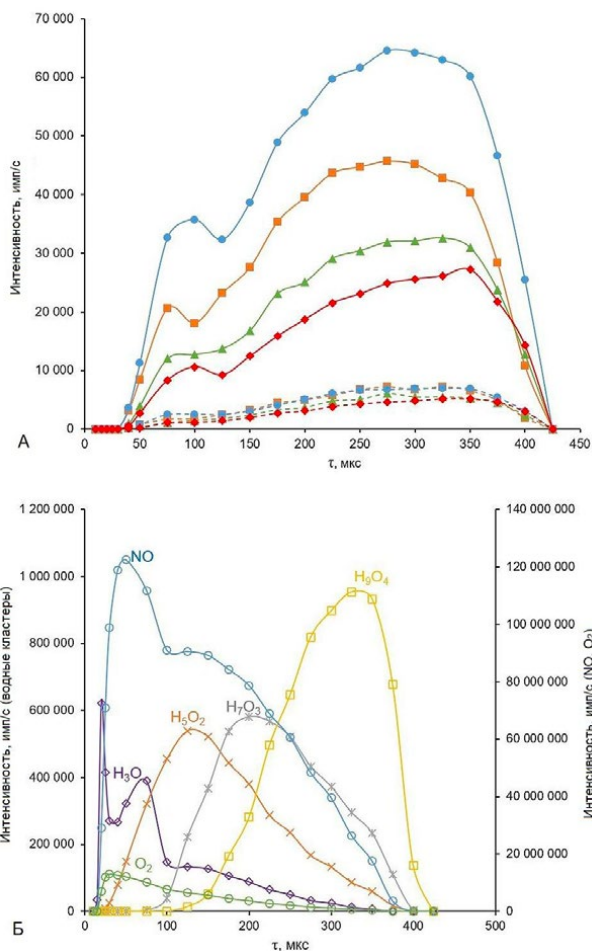


Рис. 3. Зависимость интенсивности пиков ЛОС от задержки выталкивающего импульса в воздухе: А – ■ – толуол, ▲ – *p*-ксилол, ● – хлорбензол, ◆ – 1,2,4-триметилбензол, сплошной чертой выделены молекулярные компоненты, пунктирной – протонированные, Б – водные кластеры, O_2^+ , NO^+ . Параметры разряда приведены в Таблице

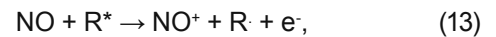
Fig. 3. The dependence of the intensity of VOCs peaks on the delay of the ejecting pulse in air: А – ■ – toluene, В – *p*-xylene, ● – chlorobenzene, ◆ – 1,2,4-trimethylbenzene, solid line highlights molecular components, dotted – protonated, В – water clusters, O_2^+ , NO^+ . The discharge parameters are listed in the Table

На рис. 2 и 3А, Б представлены типичный масс-спектр смеси четырех ЛОС в воздухе и зависимости интенсивности пиков ионов от задержки выталкивающего импульса для ряда основных компонентов в тлеющем разряде. Использовали следующие ЛОС: толуол, *p*-ксилол, хлорбензол, 1,2,4-триметилбензол. Концентрации всех соединений – 6 ppm.

Как видно из рис. 3А, где представлена зависимость интенсивностей пиков молекулярных и протонированных компонентов четырех ЛОС в зависимости от задержки выталкивающего импульса, в воздухе наиболее эффективен процесс Пеннинговской ионизации. Максимальная интен-

сивность молекулярных компонентов ЛОС была достигнута при задержке выталкивающего импульса 325 мкс, в это же время происходит наиболее интенсивное образование водного кластера $H_9O_4^+$.

Отдельно следует обратить внимание на влияние в процессе ионизации в воздухе молекулы NO. Как показано в работе [8], одной из основных проблем, возникающих при определении ЛОС в воздухе, является влияние NO, который образуется в тлеющем разряде в довольно больших количествах, на чувствительность различных ЛОС. Ион NO^+ может эффективно ионизировать ЛОС в процессе асимметричной передачи заряда (12). Но, поскольку процесс (12) является резонансным, то он является эффективным только для соединений, имеющих энергию ионизации, близкую к энергии ионизации NO (9,26 эВ). Для других соединений процесс (12) практически не работает. Более того, NO участвует в Пеннинговской реакции:



где R^* – метастабильный атом или молекула. Наличие реакции (13) уменьшает концентрацию R^* и, как следствие, снижает чувствительность определения ЛОС, не участвующих в процессе (12). В связи с этим использовали низкую частоту разрядных импульсов 625 Гц, поскольку за время 1000-2000 мкс после импульса концентрация NO существенно падает, что увеличивает интенсивности пиков ЛОС и выравнивает их чувствительности.

Как видно из сравнения масс-спектров и зависимостей интенсивностей пиков компонентов в воздухе и азоте, представленных на рис. 2,3 и рис.

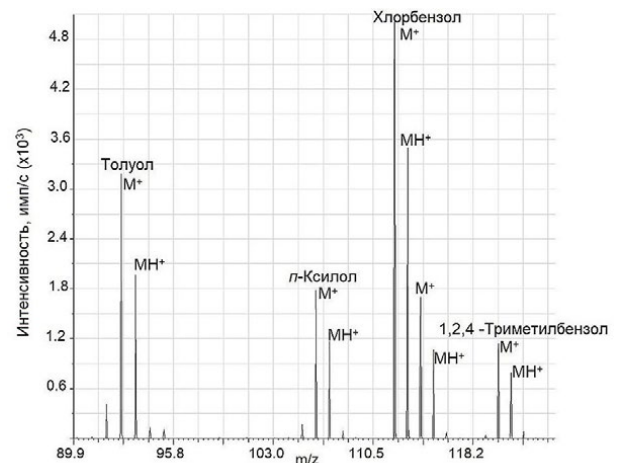


Рис. 4. Масс-спектр смеси четырех ЛОС (толуол, *p*-ксилол, хлорбензол, 1,2,4-триметилбензол) в азоте при оптимальных параметрах разряда (Таблица). Содержание всех ЛОС – 6 ppm. Время регистрации – 10 мин

Fig. 4. Mass spectrum of a mixture of four VOCs (toluene, *p*-xylene, chlorobenzene, 1,2,4-trimethylbenzene) in nitrogen at the optimum discharge parameters (Table). The content of all VOCs is 6 ppm. Registration time – 10 min

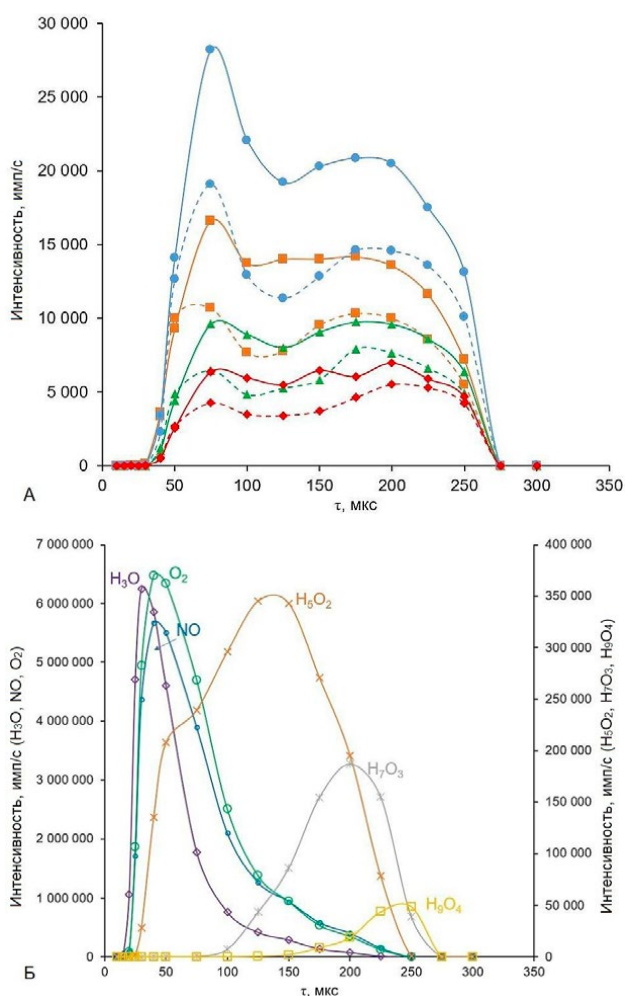


Рис. 5. Зависимость интенсивности пиков ЛОС от задержки выталкивающего импульса в азоте: А – ■ – толуол, ▲ – *p*-ксилол, ● – хлорбензол, ◆ – 1,2,4-триметилбензол, сплошной чертой выделены молекулярные компоненты, пунктирной – протонированные, Б – водные кластеры, O_2^+ , NO^+ . Параметры разряда приведены в Таблице

Fig. 5. Dependence of the intensity of VOC peaks on the delay of the ejecting pulse in nitrogen: А – ■ – toluene, ▲ – *p*-xylene, ● – chlorobenzene, ◆ – 1,2,4-trimethylbenzene, solid line highlights molecular components, dotted – protonated, В – water clusters, O_2^+ , NO^+ . The discharge parameters are listed in the Table

5,6, соответственно, разряд в азоте (рис. 5 и 6А, Б) в значительной степени отличается от разряда в воздухе. Это отличие связано с существенно разной динамикой NO^+ и H_3O^+ для воздуха и азота. Оно определяется влиянием кислорода, который увеличивает время спада интенсивностей этих ионов. Различие в динамике отражается на формах зависимостей интенсивностей сигналов ЛОС от τ – для азота возникает острый пик при малых временах задержки выталкивающего импульса, отсутствующий для воздуха.

Масс-спектр ЛОС в аргоне представлен на рис. 6. Как видно из рис. 6 и рис. 7А, в разряде в Аг

доминирует PTR, тогда как для воздуха и азота – PI, причем интенсивности пиков молекулярных и протонированных компонентов в разряде в аргоне сравнимы, что усложняет идентификацию определяемых соединений, более того, при одинаковом времени записи спектра, интенсивности пиков определяемых компонентов ниже по сравнению с разрядом в воздухе почти на порядок. В масс-спектрах ЛОС в азоте и особенно в воздухе, интенсивности пиков протонированных соединений меньше интенсивностей пиков соответствующих молекулярных компонентов, что, по-видимому, связано с менее эффективным образованием водных кластеров в реакциях (2) - (7) (рис. 7Б). Отметим, что доминирование PI и PTR над другими механизмами ионизации позволяет определять широкий круг ЛОС при их минимальной фрагментации.

На рис. 7А приведена зависимость интенсивностей пиков протонированных и непротонированных компонентов ряда ЛОС от времени задержки выталкивающего импульса τ для разряда в аргоне. Как видно из рис. 3А, 5А и 7А, вклад PTR в процесс ионизации в азоте и особенно в аргоне существенно больше, чем в воздухе. В воздухе эффективность PI значительно превышает эффективность PTR.

Схожесть динамики выхода молекулярных и протонированных ионов ЛОС и водных кластеров ($n = 2,3$) свидетельствует о том, что основной механизм протонирования определяется взаимодействием молекулы ЛОС с водными кластерами $[H_3O (H_2O)_n]^+$ ($n = 1,2,3$):

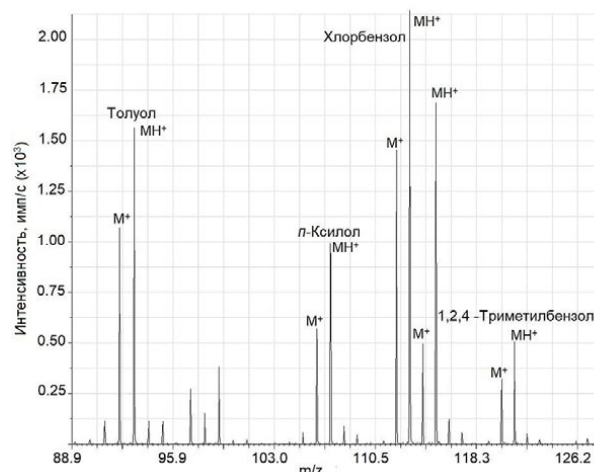
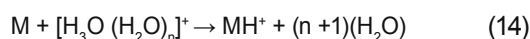


Рис. 6. Масс-спектр смеси четырех ЛОС (толуол, *p*-ксилол, хлорбензол, 1,2,4-триметилбензол) в аргоне при оптимальных параметрах разряда (Таблица). Содержание всех ЛОС – 6 ppm. Время регистрации – 10 мин

Fig. 6. Mass spectrum of a mixture of four VOCs (toluene, *p*-xylene, chlorobenzene, 1,2,4-trimethylbenzene) in argon at the optimum discharge parameters (Table). The content of all VOCs is 6 ppm. Registration time – 10 minutes

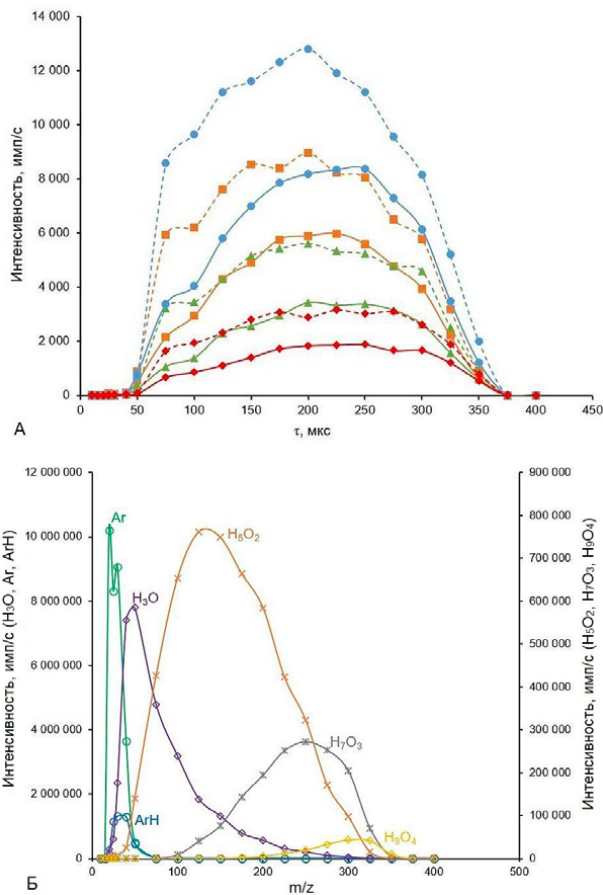


Рис. 7. Зависимость интенсивности пиков ЛОС от задержки выталкивающего импульса в аргоне: А – ■ – толуол, ▲ – *p*-ксилол, ● – хлорбензол, ◆ – 1,2,4-триметилбензол, сплошной чертой выделены молекулярные компоненты, пунктирной – протонированные, Б – водные кластеры, Ar⁺, ArH⁺. Параметры разряда приведены в Таблице

Fig. 7. Dependence of the intensity of VOC peaks on the delay of the ejecting pulse in argon: A – ■ – toluene, ▲ – *p*-xylene, ● – chlorobenzene, ◆ – 1,2,4-trimethylbenzene, solid line highlighted molecular components, dotted – protonated, B – water clusters, Ar⁺, ArH⁺. The discharge parameters are listed in the Table

Отметим, что динамика водных кластеров в послесвечении определяется реакциями (2) - (7) с образованием кластеров с большим *n* и амбиполярной диффузией образовавшихся ионов на стенку разрядной ячейки. Для коэффициента амбиполярной диффузии D_a справедливо следующее выражение [30]:

$$D_a = (1 + T_e/T_i)D_i, \quad (15)$$

где T_e – температура электронов, T_i – температура ионов, D_i – коэффициент диффузии ионов. При прекращении разряда в первый момент времени происходит термализация электронов, и температуры T_e и T_i становятся одинаковыми, а через несколько десятков микросекунд исчезает объемный заряд.

Все это приводит к существенному уменьшению D_a ($D_a \rightarrow 2D_i$) и увеличению времени жизни ионов. Этот эффект хорошо виден на рис. 7Б, который показывает, что время жизни ионов аргона (объемный заряд еще существует) существенно меньше, чем время жизни ионов H_3O^+ (объемный заряд уже отсутствует).

Определение летучих органических соединений в выдыхаемом человеком воздухе и пробах атмосферного воздуха

Участок масс-спектра выдыхаемого воздуха за вычетом фонового спектра представлен на рис. 8. Используя индивидуальные спектры соединений, полученные в работе [24], можно предположительно идентифицировать такие соединения как: бензол, толуол, пропионовая кислота, пропан-1-ол – их компоненты отмечены на рис. 8. Для уверенной идентификации ЛОС, конечно, необходимо создание базы данных с относительными интенсивностями пиков широкого круга ЛОС, а также проведение сравнительных определений другими методами, в первую очередь ГХ-МС. Однако, применяя хемометрические подходы, полученные масс-спектры даже с неидентифицированными компонентами, можно использовать для разделения различных объектов, например, здоровых и больных людей, как это активно используется, к примеру, при использовании сенсорных систем [31].

На рис. 9 представлен участок масс-спектра воздуха, отобранного на загруженной автомагистрали Санкт-Петербурга, после вычитания масс-спектра лабораторного воздуха. Отметим, что интенсивно-

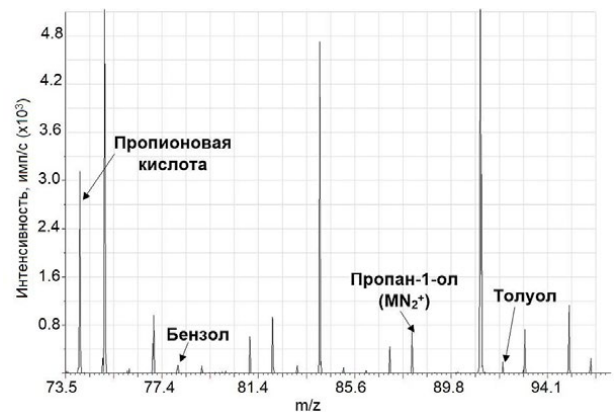


Рис. 8. Участок масс-спектра выдыхаемого испытуемым воздуха с учетом фонового спектра. Обозначены некоторые из возможных ЛОС. Частота следования разрядных импульсов $F = 625$ Гц, длительность разрядного импульса – 2,75 мкс, давление в разрядной ячейке – 93 Па, $\tau = 325$ мкс, время регистрации – 10 мин

Fig. 8. Section of the mass spectrum of the air exhaled by a test subject with the background spectrum taken into account. Some of the possible VOCs are indicated. The repetition frequency of the discharge pulses is $F = 625$ Hz, the duration of the discharge pulse is 2.75 microseconds, the pressure in the discharge cell is 93 Pa, $\tau = 325$ microseconds, the registration time is 10 min

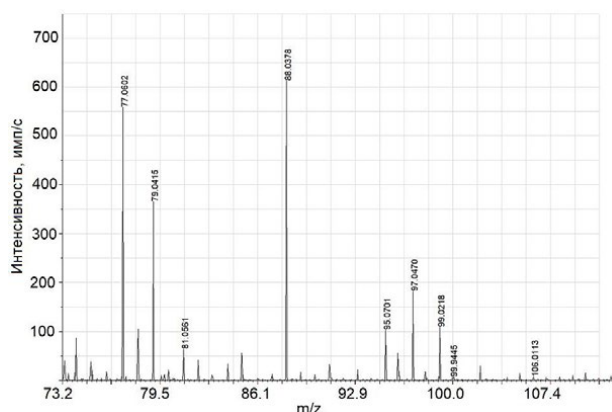


Рис. 9. Участок масс-спектра воздуха, отобранного на загруженной автомагистрали Санкт-Петербурга, после вычитания масс-спектра лабораторного воздуха. Частота следования разрядных импульсов $F = 625$ Гц, длительность разрядного импульса – 2,75 мкс, давление в разрядной ячейке – 93 Па, $\tau = 325$ мкс, время регистрации – 10 мин

Fig. 9. Section of the mass spectrum of air sampled on a busy highway in St. Petersburg, after subtracting the mass spectrum of the laboratory air. The repetition frequency of the discharge pulses is $F = 625$ Hz, the duration of the discharge pulse is 2.75 microseconds, the pressure in the discharge cell is 93 Pa, $\tau = 325$ microseconds, the registration time is 10 min

сти пиков всех основных компонентов с хорошей степенью точности совпали в масс-спектрах проб и лабораторного воздуха. Наиболее вероятные различия в лабораторном воздухе и воздухе, взятом с автомобильной магистрали, связаны с загрязнением уличного воздуха, в первую очередь транспортом. Отметим, что их точная идентификация, как и при анализе выдыхаемого человеком воздуха, требует создания базы данных по масс-спектрам ЛОС для используемого метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность определения ряда ЛОС в различных газах с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Экспериментально исследованы процессы ионизации ряда ЛОС в послесвечении импульсного разряда в воздухе, аргоне и азоте. Показано, что основной механизм протонирования определяется взаимодействием молекулы ЛОС с водными кластерами $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1, 2, 3$).

Проведена оптимизация параметров разряда при определении ЛОС в рассматриваемых разрядных газах. Установлено, что использование медного катода обеспечивает высокую стабильность разряда во всех использованных газах.

Показано, что для разряда в воздухе при ионизации ЛОС доминирует механизм Пеннинговской ионизации.

Продемонстрирована возможность использования сканирования по времени задержки выталкивающего импульса для идентификации процессов ионизации (первичных, вторичных и более высоких порядков).

Продемонстрированы возможности прямого определения ЛОС в пробах выдыхаемого человеком и атмосферного воздуха.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 22-23-00636.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation, project No. 22-23-00636.

ЛИТЕРАТУРА

- Schmidt K., Podmore I. Current Challenges in Volatile Organic Compounds Analysis as Potential Biomarkers of Cancer // *J. Biomark.* 2015. V. 2015. Article 981458.
- Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Farms Effluents: Interest of HS-SPME-GC-MS Technique for Laboratory and Field Test / N. Joguet [et al.] // *Atmosphere.* 2023. V. 14, № 6. P. 928.
- Integration of a micropreconcentrator with solid-phase microextraction for analysis of trace volatile organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry / S. Halder [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2022. V. 1673. Article 463083.
- Recent developments and applications of selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) / D. Smith [et al.] // *Mass Spectrom. Rev.* 2023. Online Version of Record before inclusion in an issue e21835.
- 3-Heptanone as a potential new marker for valproic acid therapy / S. Erhart [et al.] // *J. Breath Res.* 2009. V. 3, № 1. Article 016004.
- Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath / A. Bajtarevic [et al.] // *Cancer Med.* 2009. V. 9, № 1. P. 348.
- Use of Soft Plasma Ionization Source at Evacuated Air Atmospheres in Time-of-Flight Mass Spectrometry to Suppress Fragmentation of Volatile Organic Compounds / Y. Nunome [et al.] // *Spectrosc. Lett.* 2015. V. 48, № 6. P. 436-440.
- New Possibilities for the Determination of Volatile Organic Compounds by Their Molecular Ions in Air Using μs -Pulsed GD TOFMS / A. Gubal [et al.] // *At. Spectrosc.* 2021. V. 42, № 3. P. 120-127.
- Volatile organic compound analysis by pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry as a structural elucidation tool / M. Bouza [et al.] // *J. Mass Spectrom.* 2017. V. 52, № 9. P. 561-570.
- Linstrom P. J., Mallard W. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69 // 1997. P. 20899.
- Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences / B. Yuan [et al.] // *Chem. Rev.* 2017. V. 117, № 21. P. 13187-13229.
- Smith D., Španěl P. Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis // *Mass Spectrom. Rev.* 2005. V. 24, № 5. P. 661-700.
- Development of soft ionization using direct current pulse glow discharge plasma source in mass spectrometry for

- volatile organic compounds analysis / Y. Nunome [et al.] // *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* 2018. V. 139. P. 44-49.
14. Lindinger W., Hansel A., Jordan A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 1998. V. 173, № 3. P. 191-241.
15. Olivenza-León D., Mayhew C. A., González-Méndez R. Proton transfer reaction mass spectrometry investigations of phthalate esters via direct headspace sampling // *Int. J. Mass Spectrom.* 2021. V. 461. Article 116497.
16. Blake R. S., Monks P. S., Ellis A. M. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry // *Chem. Rev.* 2009. V. 109, № 3. P. 861-896.
17. Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002 / J. A. de Gouw [et al.] // *J. Geophys. Res. Atmos.* 2003. V. 108, № D21. P. 4682.
18. de Gouw J., Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry // *Mass Spectrom. Rev.* 2007. V. 26, № 2. P. 223-257.
19. Improving pulsed radiofrequency glow discharge for time-of-flight mass spectrometry simultaneous elemental and molecular analysis / A. Solà-Vázquez [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406, № 29. P. 7431-7443.
20. Influence of discharge parameters on real-time chemical speciation for gas chromatography pulsed glow discharge plasma time-of-flight mass spectrometry / C. L. Lewis [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18, № 6. P. 629-636.
21. Quantification of aromatic and halogenated hydrocarbons and alcohol mixtures at the elemental, structural, and parent molecular ion level / D. Fliegel [et al.] // *Anal. Chem.* 2005. V. 77, № 6. P. 1847-1852.
22. Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry (SIFT-MS) as an Alternative to Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) for the Analysis of Cyclohexanone and Cyclohexanol in Plasma / C. Hastie [et al.] // *ACS Omega.* 2021. V. 6, № 48. P. 32818-32822.
23. Prince B. J., Milligan D. B., McEwan M. J. Application of selected ion flow tube mass spectrometry to real-time atmospheric monitoring // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010. V. 24, № 12. P. 1763-1769.
24. Volatile Organic Compound Fragmentation in the Afterglow of Pulsed Glow Discharge in Ambient Air / D. Kravtsov [et al.] // *Molecules.* 2022. V. 27, № 20. P. 6864.
25. Microsecond pulsed glow discharge reveals a new approach to ionization and determination of volatile organic compounds / A. Ganeev [et al.] // 5th International Glow Discharge Spectroscopy Symposium. Oviedo, Spain. 2022. P. 2.
26. Voronov M., Ganeev A. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for mass spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* 2009. V. 64, № 5. P. 416-426.
27. A novel gas sampling introduction interface for fast analysis of volatile organic compounds using radiofrequency pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry / J. Fandino [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1038. P. 59-66.
28. Nunome Y., Kodama K., Wagatsuma K. Glow Discharge Plasma Ionization Mass Spectrometry for Direct Detection of Oxygenated Organic Compounds in the Gas-phase // *Anal. Sci.* 2020. V. 36, № 2. P. 269-273.
29. Microsecond pulsed glow discharge in copper hollow cathode reveals a new approach to ionization and determination of volatile organic compounds / A. Gubal [et al.] // *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* 2020. V. 173. Article 105986.
30. A double microsecond-pulsed glow discharge ion source / J. Pisonero [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18, № 6. P. 624-628.
31. Online breath analysis using metal oxide semiconductor sensors (electronic nose) for diagnosis of lung cancer / A. Kononov [et al.] // *J. Breath Res.* 2020. V. 14, № 1. Article 016004.

REFERENCES

- Schmidt K., Podmore I. Current Challenges in Volatile Organic Compounds Analysis as Potential Biomarkers of Cancer. *J. Biomark.*, 2015, vol. 2015, article 981458. DOI: 10.1155/2015/981458
- Joguet N., Jing L., Jamois F., Dumargue P. Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Farms Effluents: Interest of HS-SPME-GC-MS Technique for Laboratory and Field Test. *Atmosphere*, 2023, vol. 14, no. 6, pp. 928. DOI: 10.3390/atmos14060928
- Halder S., Xie Z., Nantz M. H., Fu X.-A. Integration of a micropreconcentrator with solid-phase microextraction for analysis of trace volatile organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2022, vol. 1673, article 463083. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.463083
- Smith D., Španěl P., Demarais N., Langford V. S., McEwan M. J. Recent developments and applications of selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS). *Mass Spectrom. Rev.*, 2023, Online Version of Record before inclusion in an issue e21835. DOI: 10.1002/mas.21835
- Erhart S., Amann A., Haberlandt E., Edlinger G., Schmid A., Filipiak W., Schwarz K., Mochalski P., Rostasy K., Karall D., Scholl-Bürgi S. 3-Heptanone as a potential new marker for valproic acid therapy. *J. Breath Res.*, 2009, vol. 3, no. 1, article 016004. DOI: 10.1088/1752-7155/3/1/016004
- Bajtarevic A., Ager C., Pienz M., Klieber M., Schwarz K., Ligor M., Ligor T., Filipiak W., Denz H., Fiegl M., Hilbe W., Weiss W., Lukas P., Jamnig H., Hackl M., Haidenberger A., Buszewski B., Miekisch W., Schubert J., Amann A. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath. *Cancer Med.*, 2009, vol. 9, no. 1, pp. 348. DOI: 10.1002/cam4.162
- Nunome Y., Park H., Kodama K., Ueki Y., Yoshiie R., Lee S. C., Kitagawa K., Wagatsuma K., Naruse I. Use of Soft Plasma Ionization Source at Evacuated Air Atmospheres in Time-of-Flight Mass Spectrometry to Suppress Fragmentation of Volatile Organic Compounds. *Spectrosc. Lett.*, 2015, vol. 48, no. 6, pp. 436-440. DOI: 10.1080/00387010.2014.905962
- Gubal A., Chuchina V., Lyalkin Y., Ivanenko N., Solovyev N., Stroganov A., Ganeev A. New Possibilities for the Determination of Volatile Organic Compounds by Their Molecular Ions in Air Using μ s-Pulsed GD TOFMS. *At. Spectrosc.*, 2021, vol. 42, no. 3, pp. 120-127. DOI: 10.46770/AS.2021.031
- Bouza M., Fandino J., Bordel N., Pereiro R., Sanz-Medel A. Volatile organic compound analysis by pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry as a structural elucidation tool. *J. Mass Spectrom.*, 2017, vol. 52, no. 9, pp. 561-570. DOI: 10.1002/jms.3958
- Linstrom P. J., Mallard W. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. 1997, pp. 20899. DOI: 10.18434/T4D303
- Yuan B., Koss A. R., Warneke C., Coggon M., Sekimoto K., de Gouw J. A. Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, no. 21, pp. 13187-13229. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00325

12. Smith D., Španěl P. Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. *Mass Spectrom. Rev.*, 2005, vol. 24, no. 5, pp. 661-700. DOI: 10.1002/mas.20033
13. Nunome Y., Kodama K., Ueki Y., Yoshiie R., Naruse I., Wagatsuma K. Development of soft ionization using direct current pulse glow discharge plasma source in mass spectrometry for volatile organic compounds analysis. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 2018, vol. 139, pp. 44-49. DOI: 10.1016/j.sab.2017.11.002
14. Lindinger W., Hansel A., Jordan A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *Int J Mass Spectrom. Ion Process.*, 1998, vol. 173, no. 3, pp. 191-241. DOI: 10.1016/S0168-1176(97)00281-4
15. Olivenza-León D., Mayhew C. A., González-Méndez R. Proton transfer reaction mass spectrometry investigations of phthalate esters via direct headspace sampling. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2021, vol. 461, pp. 116497. DOI: 10.1016/j.ijms.2020.116497
16. Blake R. S., Monks P. S., Ellis A. M. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, no. 3, pp. 861-896. DOI: 10.1021/cr800364q
17. de Gouw J. A., Goldan P. D., Warneke C., Kuster W. C., Roberts J. M., Marchewka M., Bertman S. B., Pszenny A. A. P., Keene W. C. Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002. *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2003, vol. 108, no. D21, pp. 4682. DOI: 10.1029/2003JD003863
18. de Gouw J., Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 2007, vol. 26, no. 2, pp. 223-57. DOI: 10.1002/mas.20119
19. Solà-Vázquez A., Fernández B., Costa-Fernández J. M., Pereiro R., Sanz-Medel A. Improving pulsed radiofrequency glow discharge for time-of-flight mass spectrometry simultaneous elemental and molecular analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, vol. 406, no. 29, pp. 7431-7443. DOI: 10.1007/s00216-014-7613-2
20. Lewis C. L., Moser M. A., Hang W., Dale Jr D. E., Hassell D. C., Majidi V. Influence of discharge parameters on real-time chemical speciation for gas chromatography pulsed glow discharge plasma time-of-flight mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2003, vol. 18, no. 6, pp. 629-636. DOI: 10.1039/B212795B
21. Fliegel D., Waddell R., Majidi V., Günther D., Lewis C. L. Quantification of aromatic and halogenated hydrocarbons and alcohol mixtures at the elemental, structural, and parent molecular ion level. *Anal. Chem.*, 2005, vol. 77, no. 6, pp. 1847-1852. DOI: 10.1021/ac0484878
22. Hastie C., Thompson A., Perkins M., Langford V. S., Eddleston M., Homer N. Z. M. [Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry (SIFT-MS) as an Alternative to Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) for the Analysis of Cyclohexanone and Cyclohexanol in Plasma]. *ACS Omega*, 2021, vol. 6, no. 48, pp. 32818-32822. DOI: 10.1021/acsomega.1c03827
23. Prince B. J., Milligan D. B., McEwan M. J. Application of selected ion flow tube mass spectrometry to real-time atmospheric monitoring. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2010, vol. 24, no. 12, pp. 1763-1769. DOI: 10.1002/rcm.4574
24. Kravtsov D., Gubal A., Chuchina V., Ivanenko N., Solovyev N., Stroganov A., Jin H., Ganeev A. Volatile Organic Compound Fragmentation in the Afterglow of Pulsed Glow Discharge in Ambient Air. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 20, pp. 6864. DOI: 10.3390/molecules27206864
25. Ganeev A., Gubal A., Chuchina V., Kravtsov D., Stroganov A. Microsecond pulsed glow discharge reveals a new approach to ionization and determination of volatile organic compounds. *5th International Glow Discharge Spectroscopy Symposium*. Oviedo, Spain, 2022, pp. 2.
26. Voronov M., Ganeev A. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 2009, vol. 64, no. 5, pp. 416-426. DOI: 10.1016/j.sab.2009.05.004
27. Fandino J., Bouza M., Pisonero J., Blanco D., Sanz-Medel A., Bordel N. A novel gas sampling introduction interface for fast analysis of volatile organic compounds using radiofrequency pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 2018, vol. 1038, pp. 59-66. DOI: 10.1016/j.aca.2018.08.013
28. Nunome Y., Kodama K., Wagatsuma K. Glow Discharge Plasma Ionization Mass Spectrometry for Direct Detection of Oxygenated Organic Compounds in the Gas-phase. *Anal. Sci.*, 2020, vol. 36, no. 2, pp. 269-273. DOI: 10.2116/analsci.19P252
29. Gubal A., Chuchina V., Ivanenko N., Qian R., Solovyev N., Ganeev A. Microsecond pulsed glow discharge in copper hollow cathode reveals a new approach to ionization and determination of volatile organic compounds. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 2020, vol. 173, pp. 105986. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105986
30. Pisonero J., Turney K., Bordel N., Sanz-Medel A., Harrison, W. W. A double microsecond-pulsed glow discharge ion source. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, vol. 18, no. 6, pp. 624-628. DOI: 10.1039/b300518f
31. Kononov A., Korotetsky B., Jahatspanian I., Gubal A., Vasiliev A., Arsenjev A., Nefedov A., Barchuk A., Gorbunov I., Kozyrev K., Rassadina A., Iakovleva E., Sillanpää M., Safaei Z., Ivanenko N., Stolyarova N., Chuchina V., Ganeev A. Online breath analysis using metal oxide semiconductor sensors (electronic nose) for diagnosis of lung cancer. *J. Breath Res.*, 2020, vol. 14, no. 1, pp. 016004. DOI: 10.1088/1752-7163/ab433d