

УДК 543.51,543.544

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ФОТОИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ

© 2019 г. И. А. Ревельский<sup>1</sup>, \*, Ю. С. Яшин<sup>1</sup>, А. И. Ревельский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
119992 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

\*E-mail: i.revelsky@gmail.com

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

После доработки 30.08.2018 г.

Принята к публикации 30.08.2018 г.

Метод масс-спектрометрии с фотоионизацией и фотохимической ионизацией при атмосферном давлении (МСФИАД/ФХИАД) благодаря регистрации масс-спектров индивидуальных соединений, состоящих преимущественно из пика молекулярного иона ( $M^+$ ) либо протонированной молекулы ( $MH^+$ ), позволяет сопоставить число пиков в масс-спектре числу компонентов смеси. Рассмотрены возможности методов хромато-масс-спектрометрии с электронной ионизацией (ЭИ) и с ФИАД/ФХИАД при идентификации компонентов сложных смесей на уровне следов. Показаны преимущества МСФИАД/ФХИАД по сравнению с ЭИ, позволяющие повысить достоверность обнаружения компонентов сложных смесей органических соединений. Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с фотоионизацией и фотохимической ионизацией при атмосферном давлении, газовая хроматография—масс-спектрометрия, установление числа компонентов сложных смесей низкомолекулярных органических соединений.

DOI: 10.1134/S0044450219020105

Составы сложных смесей органических соединений, особенно содержащих компоненты на уровне следов, как правило, полностью неизвестны. В связи с этим необходимо, прежде всего, достоверное обнаружение числа компонентов, присутствующих в анализируемой смеси, т.е. их высокоселективная и высокочувствительная регистрация. Следующим этапом является идентификация известных и неизвестных компонентов.

В настоящее время в подавляющем числе работ по анализу сложных смесей используют капиллярную газовую хроматографию—масс-спектрометрию (КГХ—МС) с электронной ионизацией. Для идентификации применяют, как правило, соответствующие библиотеки масс-спектров с ЭИ. Достоверность идентификации существенно повышается, если в масс-спектре зарегистрирован пик молекулярного иона  $M^+$  или протонированной молекулы  $MH^+$ . Однако относительная интенсивность пика  $M^+$  для ~26% масс-спектров с ЭИ соединений, представленных в библиотеке NIST, составляет  $\leq 1\%$ , а для 39% —  $< 5\%$  [1].

С уменьшением количества вещества аналита падает достоверность идентификации в связи с регистрацией только части масс-спектра с ЭИ

(наиболее интенсивных пиков). Для массы вещества  $< 10^{-10}$  г при сканировании всего масс-спектра погрешность отношения интенсивностей двух пиков масс-спектра, обусловленная малым числом ионов, составляет ~30 отн. % [2]. Для таких малых масс аналита возможность надежной идентификации на основании полных масс-спектров (относительных интенсивностей пиков) практически исключена для известных и, тем более, для неизвестных веществ. Фактически, при анализе субмалых количеств аналитов на основе масс-спектрометрии с ЭИ для идентификации может быть использован только набор ионов, входящих в состав масс-спектра, а не относительные интенсивности.

Идентификацию с использованием библиотечного поиска (минимальные массы аналитов  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  г в зависимости от масс-спектра) можно рассматривать как приблизительную, так как нет однозначной корреляции между степенью совпадения и достоверностью идентификации. Достоверность идентификации дополнительно уменьшается для неразделенных пиков. Она падает с уменьшением относительной интенсивности пика молекулярного иона в масс-спектре и

при этом резко возрастает минимальное количество вещества, необходимое для его идентификации.

Минимальный предел обнаружения, как с точки зрения обнаружения компонента в смеси, так и его идентификации, реализуется в том случае, если весь ионный ток соответствует только молекулярному или близкому к нему по массе иону. Фактически, наиболее ценную информацию о соединении несет молекулярный ион, так как молекулярная масса является одной из важнейших характеристик идентифицируемого вещества.

Достоинством масс-спектрометрии как метода определения молекулярной массы является регистрация положения пика на шкале масс (времени), а не измерение интенсивности этого пика. В этом случае (так же, как и при измерении времен удерживания в хроматографии) необходимая для идентификации информация определяется чувствительностью регистрации (детектирования), т.е. минимальным регистрируемым количеством вещества.

Установление присутствия в молекуле аналита ряда элементов (Cl, Br, S, Si, в ряде случаев и C) и их числа возможно при использовании информации об интенсивностях соответствующих изотопных пиков и их соотношениях. Четное значение массы молекулярного иона свидетельствует об отсутствии атомов азота в молекуле либо о четном их числе, а нечетное значение массы свидетельствует о нечетном числе атомов азота в молекуле.

Достоверная идентификация пикограммовых количеств компонентов сложных смесей на основании масс-спектров электронной ионизации и относительных интенсивностей пиков масс-спектров в большинстве случаев невозможна из-за низкой точности определения этих интенсивностей [2], а также из-за низкой чувствительности, связанной с распределением ионного тока на большое число различных ионов.

Для идентификации соединения на таком уровне необходимо, прежде всего, знать его молекулярную массу и поэтому увеличить относительную интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектре и обеспечить условия, в которых исключался бы его глубокий диссоциативный распад. Кроме того, необходима дополнительная информация (на пикограммовом уровне) о составе элементов в молекуле аналита, функциональных группах и структуре молекулы.

Относительную интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектре можно увеличить при использовании масс-спектрометрии с химической ионизацией (давление в источнике ионов 0.01–1.00 мм рт. ст.) и различных газов-реагентов (CH<sub>4</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub>, NO) и, реже, веществ-реагентов (вода, этанол, ацетон и др.). Относитель-

ная интенсивность пика молекулярного иона M<sup>+</sup> (или протонированной молекулы MH<sup>+</sup>) в масс-спектре химической ионизации во многих случаях составляет 100%, в среднем – 60–80% [3]. Такая интенсивность позволяет рассчитывать на основании отношения соответствующих изотопных пиков число атомов C ( $n_C > 10$ ), Cl, Br, S и Si в молекуле. Осколочные ионы в масс-спектре химической ионизации (ХИ) во многих случаях отражают состав функциональных групп в молекулах аналитов. Возможности идентификации, заложенные в масс-спектрометрии с ХИ, особенно полно реализуются при сочетании с хроматографической информацией о характеристиках удерживания компонентов смеси, полученной в режиме регистрации одного иона и при использовании детекторов, селективных к соответствующим элементам. Основные ограничения масс-спектрометрии с ХИ связаны с влиянием температуры и давления в источнике ионов на состав ионов в масс-спектре и их относительную интенсивность. Кроме того, чувствительность масс-спектрометрии с ХИ существенно ниже чувствительности масс-спектрометрии с ЭИ, что исключает возможность регистрации масс-спектров для пикограммовых количеств аналитов и их идентификации.

Увеличение достоверности обнаружения числа компонентов сложных смесей на уровне следов, их идентификация благодаря высокочувствительному установлению их молекулярных масс, решение задач достоверного обнаружения коэлюируемых компонентов возможны при использовании разработанного нами метода МСФИАД/ФХИАД и его сочетании с КГХ [3–5] и ВЭЖХ [6].

В МСФИАД при сочетании с ГХ ионизацию проводили УФ-излучением с энергией квантов, меньшей, чем потенциал ионизации газа-носителя и присутствующих в нем примесей. Выбор парциального давления определяемого вещества в камере ионизации определялся требованием, чтобы тушение возбуждения молекулярного иона наступало раньше, чем его диссоциация, и не происходило вторичных иономолекулярных взаимодействий. В качестве источника УФ-излучения использовали малогабаритные газоразрядные лампы с энергией квантов 10.2 и 11.7 эВ, применяемые в фотоионизационных детекторах.

Потенциал ионизации большинства органических соединений меньше 10.2 эВ. В условиях фотоионизации при атмосферном давлении, когда энергия квантов УФ-излучения меньше потенциалов ионизации газа-носителя (гелий) и имеющихся в нем примесей (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O и др.) и больше, чем аналитов, и они поступают в камеру ионизации из капиллярной колонки при низком уровне фона, обусловленного привитой неподвижной фазой колонки, ионы аналитов образу-

ются, как показал эксперимент, в результате прямой фотоионизации аналитов, присутствующих на уровне микроколичеств ( $10^{-11}$ – $10^{-8}$  г и ниже).

Показано, что, в отличие от масс-спектрометрии с ЭИ, МСФИАД/ФХИАД [4, 5] обеспечивает регистрацию масс-спектров индивидуальных соединений, состоящих только из пиков ионов  $M^+$  либо  $MH^+$ . В качестве модельных соединений были выбраны *n*-алканы, спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, первичные, вторичные и третичные амины, фосфаты, фосфонаты, фталаты, в масс-спектрах с ЭИ которых пик иона  $M^+$  мало интенсивен либо отсутствует. Возможность регистрации таких же масс-спектров показана для большого числа других соединений (более 200) (ароматические и полиароматические углеводороды, фталаты, алкилфосфаты и фосфонаты, фенолы, амины, нитроароматические соединения, полихлорбифенилы, *трет*-бутилдиметилсилильные производные (ТБДМС) аминокислот и др.) при использовании КГХ–МСФИАД/ФХИАД [3, 7–12]. Во всех случаях соответствующие масс-спектры состояли только из пика молекулярного иона  $M^+$  либо протонированной молекулы  $MH^+$  в зависимости от природы соединений и паров вещества-реагента (используемого в МС/ФХИАД).

Существенным достоинством масс-спектрометрии с ФИАД является возможность регистрации масс-спектров, состоящих только из пиков молекулярного иона либо протонированной молекулы, практически для всех компонентов смесей органических соединений, элюируемых из капиллярной хроматографической колонки, потенциал ионизации которых меньше энергии квантов УФ-излучения, т.е. в этом случае обеспечивается универсальное детектирование компонентов смеси.

В масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении возможно и целесообразно осуществление фотохимической ионизации при атмосферном давлении (МСФХИАД). В этом случае используют одну и ту же камеру ионизации источника ионов при добавлении в поток газа-носителя соответствующего вещества-реагента. В качестве веществ-реагентов можно использовать множество летучих и среднелетучих органических соединений высокой чистоты. В этом случае в поток газа-носителя подается поток паров вещества-реагента. Наиболее целесообразно использование в качестве таких веществ высококипящих соединений, ионы которых обладают большим, чем аналиты, сродством к электрону или меньшим сродством к протону, позволяющих осуществлять ионизацию за счет переноса заряда либо протона.

В режиме регистрации одного иона в случае ГХ–МСФИАД пределы детектирования составляли  $10^{-12}$ – $10^{-10}$  г в зависимости от потенциала

ионизации молекулы аналита и энергии фотонов лампы; в случае ГХ–МСФХИАД –  $10^{-14}$ – $10^{-12}$  г в тех же условиях в зависимости от аналита и вещества-реагента [5]. Пределы детектирования для ряда имитаторов фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), таких как фосфонаты и фосфаты [13], были примерно такими же. Быстрое, высокоселективное и высокочувствительное определение фталатов в сложной 44-компонентной смеси при использовании ГХ–МСФХИАД и короткой (1.5 м) капиллярной колонки показано в работе [14]. Пределы детектирования составили  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  г. В случае фосфатов и фосфонатов и их быстрого определения с использованием ГХ–МСФХИАД пределы детектирования составляли  $(3 - 5) \times 10^{-13}$  г [15]. Показана возможность анализа смесей органических соединений при использовании как МСФИАД [14, 15], так и МСФХИАД [7–11, 16, 17] без разделения. Число пиков, зарегистрированных в масс-спектрах, соответствовало числу компонентов модельной смеси. Каждый пик соответствовал молекулярному иону либо протонированной молекуле компонента смеси. Пределы детектирования в случае анализа смеси без разделения с использованием МСФХИАД примерно такие же, как в случае ГХ–МСФХИАД.

Несмотря на то, что мы впервые предложили сочетание МСФХИАД с микрожидкостной хроматографией [6] и с ГХ–МС, мы развивали только направление ГХ–МСФИАД/ФХИАД. Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием обладает преимуществами по чувствительности и селективности при анализе летучих и среднелетучих органических соединений (и летучих производных соответствующих нелетучих веществ) по сравнению с ВЭЖХ–МСФХИАД. Причиной являются более низкий фоновый сигнал, более высокая эффективность капиллярных колонок, возможность регистрации масс-спектров, состоящих из пиков только молекулярных ионов и протонированных молекул. Направление ВЭЖХ–МСФХИАД получило широкое развитие за рубежом, однако первая работа появилась через 11 лет после нашей [18]. Предложено [19] сочетание в одном приборе ГХ–МСФИАД и ВЭЖХ (ФХИАД). Это – первая публикация на Западе, посвященная ГХ–МСФИАД (через 22 года после нашей публикации [4]). Метод, основанный на сочетании ГХ с МСФИАД на микрочипе предложен в работе [20]. Авторы использовали этот метод для определения полихлорбифенилов и сопоставили источники с химической и фотоионизацией при атмосферном давлении. Пределы детектирования составили 0.2–20 пг [21]. Капиллярный источник с ФИАД для ГХ безоконного типа предложен в работе [22]. Такой источник с лазерной ионизацией в сочетании с ГХ использован для высокочувствительного определения по-

**Таблица 1.** Результаты определения числа примесей в высокочистых веществах – стандартных образцах для газовой хроматографии [10]

Метод анализа	Вещество-стандарт (чистота >99.5)			
	бензол	толуол	изопропанол	<i>n</i> -ксилол
ГХ–МС–ЭИ	1	2	3	3
Хроматодисцилляция–МСФХИАД	29	40	14	64

лициклических ароматических углеводов (ПАУ) [23].

Исследована [24] возможность определения недериватизированных стероидов при использовании ГХ в сочетании с МСФИАД на микрочипе. Возможность определения триметилсилильных производных тем же методом и хлорбензола как вещества-реагента показана в работе [25]. Чувствительность определения дериватизированных стероидов в 2–10 раз выше, чем недериватизированных.

Новый подход к анализу сложных смесей органических соединений, основанный на ГХ–МС–ФИАД/ФХИАД, рассмотрен в работе [26]. Представлены результаты исследований по высокоселективному и более достоверному определению ароматических углеводов в прямогонном бензине (по сравнению со стандартным методом ПИОНА), селективному определению 16 ПАУ и ряда фталатов в сложной многокомпонентной смеси и микропримесей углеводов в высокочистых стандартах для ГХ. Эти задачи не могли быть решены при использовании ГХ–МС–ЭИ.

Возможность сопоставления качества высокочистых веществ (более достоверного, чем при использовании ГХ–МС–ЭИ) показана при сочетании МСФХИАД с хроматодистилляцией на примере различных образцов этанола [27, 28]. Сочетание хроматодистилляции и хромато-хроматодистилляции с МСФХИАД [29] обеспечило полное выделение примесей на замыкающем фронте основного компонента высокочистого вещества, что существенно расширило возможности контроля качества высокочистых веществ.

Исследованы масс-спектры с ЭИ, ФХИАД и ХИ ТМДМС производных 17 аминокислот [12]. Показано, что для всех изученных производных аминокислот, кроме аргинина масс-спектры с ФХИАД состоят только из пиков  $M^+$  и  $MH^+$ , в то

время как в случае масс-спектров с ЭИ наблюдается глубокий диссоциативный распад. Применение ГХ–МСФХИАД обеспечивает возможность надежной идентификации аминокислот в смесях даже при частичном разделении компонентов в связи с существенным различием молекулярных масс компонентов. Сопоставление соответствующих масс-спектров с ХИ, взятых из литературы, и масс-спектров ФХИАД показало, что в случае ХИ, в отличие от ФХИАД, наблюдается существенная фрагментация соответствующих квази-молекулярных ионов. Пределы детектирования исследованных производных аминокислот в режиме регистрации одного иона составили в случае ЭИ и ФХИАД  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  и  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  г соответственно.

В работе [30] исследована селективность обнаружения 16 ПАУ при использовании ГХ–МС–ЭИ, ГХ–МСФИАД и ГХ–МСФХИАД (вещества-реагенты бензол, толуол и нафталин). Наиболее селективное обнаружение 16 ПАУ в 44-компонентной смеси (регистрировали только их) достигнуто с ГХ–МСФХИАД и при использовании в качестве вещества-реагента нафталина; при этом обеспечивалось их быстрое обнаружение. Пределы детектирования составили  $3 \times 10^{-12}$  –  $10^{-11}$  г. В известных публикациях, посвященных ГХ–МСФИАД/ФХИАД чувствительность либо ниже, либо близка к полученной нами. Однако более важно, что во всех работах, кроме наших, происходит частичная диссоциация молекулярного иона.

Авторы работы [31] разработали источник ФИАД для масс-спектрометра типа Orbitrap. Достигнуты пределы детектирования на уровне фемтограммов. Пик молекулярного иона  $M^+$  является наиболее интенсивным в масс-спектре, но не единственным.

Обеспечение возможности регистрации компонентов сложных смесей при использовании МСФХИАД в сочетании с ГХ и хроматодистилляцией на уровне пикограммов и фемтограммов с одновременным установлением их молекулярных масс открывает новые возможности обнаружения известных и неизвестных соединений – компонентов сложных смесей. В табл. 1–4 приведены примеры решения некоторых конкретных задач по обнаружению числа примесей в различных объ-

**Таблица 2.** Результаты обнаружения числа примесей в мономерах (метилметакрилат) [10]

Метод анализа	Очищенный	Загрязненный
ГХ–МС–ЭИ	3	4
Хроматодисцилляция–МСФХИАД	34	36

**Таблица 3.** Результаты обнаружения примесей в фармпрепаратах [11]

Метод анализа	Образец аскорбиновой кислоты					Препарат В		Экзифин (тербинафин)
	1	2	3	4	5	В1	В2	
ВЭЖХ	—*	1	5	5	—	5	3	3
ГХ–МС	2	1	3	6	—	4	3	н/а**
Хромадистилляция– МСФХИАД	44	41	51	45	25	46	35	н/а
ГХ–МСФХИАД	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	28

\* Не обнаружено.

\*\* Не анализировали.

**Таблица 4.** Сопоставление числа примесей, зарегистрированных в разбавленных гексановых растворах различных пестицидов [13]

Метод анализа	Число зарегистрированных примесей		
	диазинон	фенитроцион	малатион
ГХ–МСФХИАД	107	83	90
ГХ–МСФИАД	—	23	15
ГХ–МС-ЭИ	21	10	8

ектах при использовании ГХ–МС-ЭИ, ГХ–МС-ФИАД и хромадистилляции–МСФХИАД.

Показана [32–34] возможность обнаружения числа примесей в высокочистых органических веществах, в высокочистой воде и неорганических кислотах, используемых в микроэлектронной промышленности [35], при использовании ГХ–МСФХИАД при новом подходе к контролю качества химической [36–39] и фармацевтической [40, 41] продукции. Рассмотрена возможность установления брутто-формулы органических соединений при совместном использовании данных по молекулярным массам, полученных с помощью ГХ–МСФИАД, и составу элементов, полученных методом микроволновой плазменной спектроскопии [42] в сочетании с капиллярной газовой хроматографией.

\* \* \*

Таким образом, масс-спектрометрия с фотоионизацией и фотохимической ионизацией при атмосферном давлении (МСФИАД/ФХИАД) обеспечивает возможность решения следующих фундаментальных проблем аналитической химии: осуществление полного анализа сложных смесей органических соединений благодаря более достоверному установлению числа примесей; установление молекулярных масс компонентов даже при содержаниях на уровне  $10^{-14}$ – $10^{-12}$  г. Метод МСФИАД/ФХИАД обеспечивает возмож-

ность быстрого и высокоселективного обнаружения заданных соединений в сложных смесях органических соединений. Это открывает новые перспективы в оперативном производственном контроле, в неинвазивной диагностике заболеваний, в контроле качества мономеров, фармацевтической продукции и высокочистых веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самохин А.С., Ревельский И.А. Интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектрах электронной ионизации // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 1. С. 58.
2. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. С. 175.
3. Полякова А.А., Ревельский И.А., Токарев М.И., Яшин Ю.С., Коган Л.О., Тальрозе В.Л. Масс-спектральный анализ смесей с применением ион-молекулярных реакций / Под редакцией Поляковой А.А. М.: Химия, 1989. С. 240.
4. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Способ масс-спектрометрического анализа газовой смеси. А. с. № 1159412 СССР // Б. и. 1985. № 47.
5. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении, анализ n-алканов, спиртов, кетонов, сложных эфиров и аминов // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1986. Т. 9. С. 1987.
6. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Туулик В.В., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Сочетание микрожидкостной хроматографии с масс-спектрометрией с фотоионизацией при атмосферном давлении / Тр. первой Всесоюз. конф. по ионной хроматографии. 1989. С. 43.
7. Revelsky I.A., Galakhov I.V., Yashin Yu.S., Revelsky A.I., Zirko B.I., Karavaeva V.G., Glazkov I.N., Zolotov Yu.A. A new approach to chemical products quality control and toxicity assessment / Proc. Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Pittsburgh, USA. 1996. P. 1342.
8. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Галахов И.В., Тихонова И.Н., Ревельский А.И., Зирко Б.И. Состояние

- контроля качества химической продукции и новый подход к нему, основанный на масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении / Тр. Межд. конгресса по аналитической химии. Москва, Россия. 1997. L-20.
9. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Tikhonova I.N., Revelsky A.I., Zirko B.I., Glazkov I.N.* Determination of the number and nature of unknown components of mixtures – the state and perspectives / Proc. 20<sup>th</sup> Int. Symp. on Capillary Chromatogr. Riva del Garda, Italy. 1998. K-08.
  10. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Tikhonova I.N., Glazkov I.N., Revelsky A.I.* Determination of impurities in fine chemicals, pharmaceuticals and monomers based on atmospheric pressure photoionization mass spectrometry / Proc. of 22<sup>nd</sup> Int. Symp. on Capillary Chromatogr. Riva del Garda, Italy. 2000. D-04.
  11. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Tikhonova I.N., Revelsky A.I., Glazkov I.N.* Quality control of pharmaceutical based on atmospheric pressure photoionization mass-spectrometry / Proc. 6<sup>th</sup> Eur. Congr. of Pharm. Sci. (EUFEPS). Budapest, Hungary. 2000. P. 130.
  12. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Sobolevsky T.G., Revelsky A.I., Miller B., Oriedo V.* Electrom ionization and atmospheric pressure photochemical ionization in gas chromatography-mass-spectrometry analysis of amino acids // Eur. J. Mass Spectrom. 2003. V. 9. P. 497.
  13. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Tikhonova I.N., Revelsky A.I., Glazkov I.N.* Analysis of phosphorus CWA surrogates by GC/MS with photoionization and photochemical ionization at atmospheric pressure / Proc. 3<sup>d</sup> Int. Symp. on Separation in Biosciences. 100 years of Chromatography. Moscow, Russia. 2003. P. 257.
  14. *Яшин Ю.С., Ревельский И.А., Тихонова И.Н.* Хромато-масс-спектрометрический анализ эфиров фосфорной и фосфоновой кислот с применением фотоионизации при атмосферном давлении // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 2. С. 107.
  15. *Яшин Ю.С., Ревельский И.А., Тихонова И.Н.* Сочетание газовой хроматографии на коротких капиллярных колонках и масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении для быстрого обнаружения фталатов в сложных смесях // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 2. С. 101.
  16. *Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г.* Масс-спектрометрический анализ смесей без разделения // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1989. Т. 6. С. 1450.
  17. *Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г.* Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении и анализ многокомпонентных смесей без разделения // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 1991. Т. 57. № 8. С. 1.
  18. *Syage J.A., Evans M.D., Hanold K.A.* Photoionization mass spectrometry // Am. Lab. 2000. V. 32. P. 24.
  19. *McEven C.N., McKay R.G.* A combination atmospheric pressure LC/MS GC/MS ion source: advantages of dual AP-LC/MS:GC/MS instrumentation // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2005. V. 16. P. 1730.
  20. *Luosujarvi L., Haapala M., Thevis M., Saarela V., Franssila S., Ketola R.A., Kostianen R., Kotiaho T.* Analysis of selective androgen receptor modulators by gas chromatography – microchip atmospheric pressure photoionization – mass spectrometry // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2010. V. 21. P. 310.
  21. *Luosujarvi L., Karikko M.M., Haapala M., Saarela V., Huhtala S., Franssila S., Kostianen R., Kotiaho T., Kap-pila T.* Gas chromatography/mass spectrometry of polychlorinated biphenyls using atmospheric pressure photoionization microchips // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2008. V. 22. P. 425.
  22. *Kersten H., Derpmann V., Barness J., Brockmann K.J., O'Brien R., Benter T.* A novel APPI-MS setup for in situ degradation product studies of atmospherically relevant compounds; capillary atmospheric pressure photoionization (c APPI) // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2011. V. 22. P. 2070.
  23. *Schievek R., Schellentrager M., Monnikes R., Lorenz. M., Giese R., Brockmann R.J., Gab S., Benter T. Schitz O.J.* Ultrasensitive determination of polycyclic aromatic compounds with atmospheric-pressure laser ionization as an interface for GC/MS // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 4135.
  24. *Hintikka L., Haapala M., Franssila S., Kuurante T., Leinonen A., Kostianen R.* Feasibility of gas chromatography-microchip atmospheric pressure photoionization mass-spectrometry in analysis of anabolic steroids // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 8290.
  25. *Hintikka L., Haapala M., Kuurante T., Leinonen A., Kostianen R.* Analysis of anabolic steroids in urine by gas chromatography-microchip atmospheric pressure photoionization mass-spectrometry with chlorobenzene as dopant // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1312. P. 111.
  26. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S.* New approach to complex organic compounds mixtures analysis based on gas-chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass-spectrometry // Talanta. 2012. V. 102. P. 110.
  27. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Zirko B.I., Tikhonova I.N., Glazkov I.N., Revelsky A.I.* Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry coupled to chromatodistillation and characterization of alcohols and pharmaceuticals quality / Proc. Balaton Symp. on High-Performance Separation Methods. Budapest, Hungary. 1999. L-08.
  28. *Яшин Ю.С., Ревельский И.А., Глазков И.Н., Тихонова И.Н., Вулых П.П.* Применение масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении в сочетании с хроматодистилляцией для сравнительной оценки качества образцов этилового спирта // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 11. С. 3.
  29. *Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Жуховицкий А.А., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г.* Сочетание хроматодистилляции и хромато-хроматодистилляции с масс-спектрометрией // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 1990. Т. 56. № 7. С. 24.
  30. *Revelsky I.A., Tikhonova I.N., Yashin Yu.S.* Fast detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures of organic compounds based on gas chromatography-mass-spectrometry with atmospheric pressure photoionization // Eur. J. Mass Spectrom. 2015. V. 21. P. 753.
  31. *Kersten H., Kroll K., Haberer K., Brockmann K.J., Benter T., Peterson A., Makarov A.* Design study of an atmospheric pressure photoionization interface for

- GC-MS // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2016. V. 27. P. 607.
32. *Revelsky I.A., Yashin Yu. S., Karavaeva V.G., Zirko B.I., Kurochkin V.K., Galakhov I.V.* Determination of the number of impurities present in ultrapure organic compounds using atmospheric pressure photoionization mass-spectrometry / InCom'95: Int. Symp. on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology. Dusseldorf, Germany. February, 1995. P. 438
33. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Zirko B.I., Tikhonova I.N., Revelsky A.I., Karavaeva V.G.* Comparative study of reliability of impurities composition determination in fine chemicals using electron impact and atmospheric pressure photo ionization mass-spectrometry / PIT-TCO. March 1–5, 1998. New Orleans, US. 1541P
34. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Zirko B.I., Tikhonova I.N., Revelsky A.I.* Atmospheric pressure photo ionization mass-spectrometry and determination of the number and nature of impurities in pure organic compounds / Balaton Symp.'97 on High-Performance Separation Methods. September 3–5, 1997. Siofok, Hungary. L-06
35. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Karavaeva V.G., Zirko B.I.* GC/MS Investigation of organic impurities present in ultrapure water and inorganic acids used in microelectronic industry / InCom'95: Int. Symp. on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology, Dusseldorf, Germany. February, 1995. P. 448
36. *Revelsky I.A., Galakhov I.V., Yashin Yu.S., Revelsky A.I., Zirko B.I., Karavaeva V.G., Glazkov I.N., Zolotov Yu.A., Broadway J.A.* A new approach to chemical products quality control and toxicity assessment / Pittsburg Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. 1996. Book of abstract. P. 822
37. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Karavaeva V.G.* The state of chemical products quality control and new approach to solution of the problem / The V<sup>th</sup> Int. Symp. Warsaw, Poland. 19–21 April, 1999.
38. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Zirko B.I., Revelsky A.I., Galakhov I.V., Glazkov I.N., Lazutin M.G., Chibunin S.O., Viliikh P.P.* Expert estimation of chemical products quality / InCom'96: Int. Symp. on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology, Dusseldorf, Germany. February, 1996. P. 502
39. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Galakhov I.V., Tikhonova I.N., Revelsky A.I., Zirko B.I.* The state of chemical products quality control and new approach based on atmospheric pressure photo ionization mass-spectrometry / Int. Congr. on Anal. Chem. Moscow, Russia. June 15–21, 1997. L-20
40. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Tikhonova I.N., Revelsky A.I., Glazkov I.N., Kurochkin V.K., Sobolevsky T.G.* Quality control of pharmaceuticals based on atmospheric pressure photo ionization mass-spectrometry / The 6<sup>th</sup> Eur. Congr. of Pharm. Sci. Budapest, Hungary. September 16–19, 2000.
41. *Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Zirko B.I., Tikhonova I.N., Glazkov I.N., Revelsky A.I., Kurochkin V.K.* Atmospheric pressure photo ionization mass-spectrometry coupled to chromatodistillation and characterization of alcohols and pharmaceuticals quality // Balaton Symp. on High-Performance Separation Methods., September 1–3, 1999. Siofok, Hungary.
42. *Revelskii I., Sokolov S., Yashin Y., Volodin V.N., Kurochkin V.K., Kostyanovskii R.G.* Determination of the chemical formulas of microcomponents of mixtures by a combination of chromatography, mass-spectrometry, and plasma spectroscopy // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1989. V. 38. № 6. P. 1330.