

вающей, фокусирующей и ускоряющей линз. Далее ионы движутся в магнитном поле электромагнита по круговым траекториям, радиус кривизны которых зависит от отношения массы иона к его заряду (m/e). При соответствующей напряженности электрического и магнитного полей в щель коллектора попадают ионы с определенным значением m/e . При изменении напряженности магнитного поля или ускоряющего потенциала и остальные ионы могут быть сфокусированы на щель коллектора. Ионы нейтрализуются на коллекторе и создают в его цепи ток, усиливаемый электрометрическим усилителем и регистрируемый. Для записи масс-спектров используют электронные потенциометры.

Образование ионов, фокусировку ионного пучка и разделение ионов по массам осуществляют в условиях высокого вакуума, когда длины свободных пробегов ионов и молекул превышают размеры анализатора. Это даёт возможность избежать вторичных соударений частиц, искажающих первоначальный состав и форму ионного пучка.

Могут использоваться и другие методы ионизации — химическая ионизация при столкновениях молекул анализируемого вещества с ионами или метастабильными возбужденными атомами газа-реактанта (CH_4 , NH_3 и др.); полевая ионизация в сильном неоднородном электрическом поле, создаваемом специальным электродом; лазерная десорбция и т. д. Однако классические методы ионизации электронным ударом при высоких (70 эВ) и низких (10-13 эВ) энергиях электронов остаются наиболее распространенными. Энергия электронов превышает потенциал ионизации углеводородов, составляющий для алканов 10-13, алкенов 9-10, алкилбензольных углеводородов 8,5-9,5 и полициклических аренов — менее 8 эВ. Поэтому при столкновении с электронами молекулы углеводородов ионизируются, т. е. происходит отрыв валентных электронов и образование молекулярных ионов М.

Молекулярный ион диссоциирует через состояние активированного комплекса, распад которого идет преимущественно в направлении образования стабильных продуктов.

Ионизация молекул протекает быстро (за 10^{-15} с), а распад — сравнительно длительный акт продолжительностью 10^{-6} - 10^{-10} с. За этот промежуток времени избыточная энергия, полученная ионизированной молекулой от электрона (сверх потенциала ионизации), перераспределяется по вращательным, колебательным и электронным состояниям. Если в молекуле имеется система, благоприятствующая передаче возбуждения, например, система сопряженных связей, то избыточная энергия успевает равномерно распределиться по всей молекуле, и степень диссоциации подобных соединений оказывается сравнительно небольшой. При отсутствии подобной системы избыточная энергия не успевает перераспределиться по всему молекулярному иону, на одной из наиболее слабых связей в окрестности атома с локализованным положительным зарядом оказывается энергия, достаточная для разрыва, и происходит диссоциация.

Устойчивость молекул к электронному удару характеризуется относительным количеством нераспавшихся молекулярных ионов W_M

$$W_M = I_{\text{мол.}} / (I_{\text{мол.}} + \sum I_{\text{оск.}}),$$

где $I_{\text{мол.}}$ и $I_{\text{оск.}}$ — количества молекулярных и осколочных ионов.

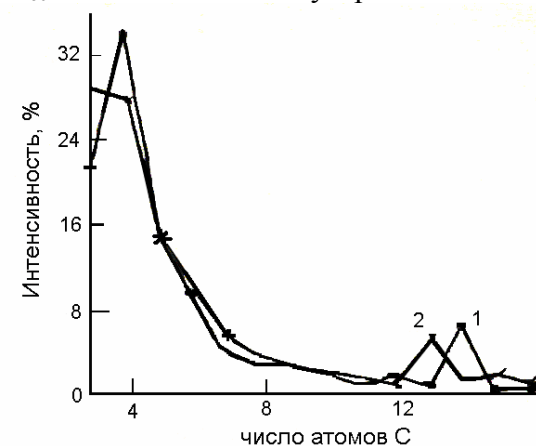


Рис.6.4. Кривые распределения интенсивностей пиков относительно полного ионного тока по числу атомов углерода в ионах: 1 - масс-спектр гексадекана; 2 - 2-метилпентадекана