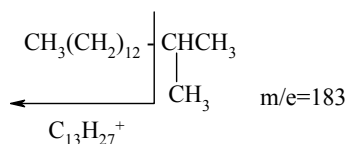


Структура образующихся ионов и их интенсивность находятся в качественной зависимости от строения молекул. Массы осколочных ионов, образующихся при диссоциативной ионизации, можно предсказать на основании структуры молекул. И, наоборот, по массам образующихся осколочных ионов можно судить о том, какие структурные элементы входили в состав исследуемого соединения.

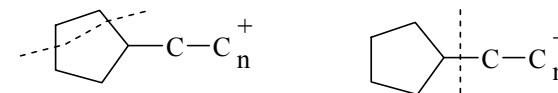
Влияние структурных особенностей молекул анализируемых соединений на направления распада молекулярного иона может быть охарактеризовано кривыми интенсивностей ионов по числу углеродных атомов. На рис.6.4 в качестве примера приведены кривые распределения для гексадекана (1) и 2-метилпентадекана (2). Кривая для гексадекана имеет максимум, соответствующий ионам $C_4H_x^+$ и далее происходит плавное уменьшение интенсивностей пиков вплоть до молекулярного иона. Возникновение любого максимума на этой кривой означает наличие заместителя в молекуле. Так, при метильной группе в положении 2 на кривой распределения появляется максимум, соответствующий ионам $(M-C_3H_x)^+$; в частности, при диссоциации 2-метилпентадекана максимум отмечается для ионов $C_{13}H_{27}^+$, что объясняется меньшей энергией разрыва соответствующей связи $-C-C-$:



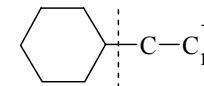
Молекулярные ионы алканов неустойчивы, причём алканы с разветвленной цепью еще менее устойчивы, чем n-алканы. Например, для тетрадекана и 2-метилтридекана значения W_M равны 1,34 и 0,38 %.

Циклоалканы несколько более устойчивы к электронному удару, чем алканы, причем шестичленные циклы стабильнее пятичленных, а бициклические алканы более стабильны, чем моноциклические. Пятичленные циклоалканы образуют интенсивный пик с массовым числом $(M-28)^+$ и менее интенсивный пик $(M-70)^+$, соответствующий отщеп-

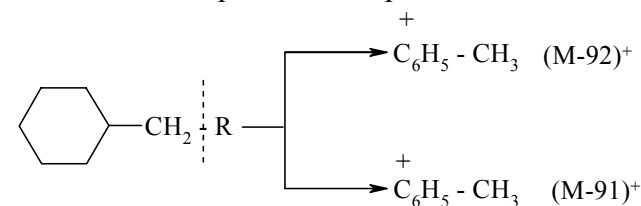
лению радикала и миграции водорода:



Для шестичленных циклоалканов характерен пик $(M-83)^+$:



Ароматические углеводороды легко ионизируются, так как имеют низкие потенциалы ионизации, но распад молекулярных ионов идет сравнительно слабее. Так, для бензола $W_M = 33 \%$, для хризена 48 %. Наиболее вероятное направление распада алкилбензолов — по β -связи, которое сопровождается и миграцией водорода:



В масс-спектрах сложных смесей можно выделить группы ионов (для алканов — пики ионов $C_nH_{2n+1}^+$ для алкилбензолов — $C_nH_{2n-7}^+$ и т. п.), определяющиеся некоторыми структурными фрагментами молекул. Совокупность групп ионов, на которые разбивается исходный масс-спектр, можно изобразить в виде линейчатого спектра, положение линий которого соответствует положениям центров групп, а высота линий — суммарным интенсивностям пиков ионов каждой группы. Представление масс-спектров сложных смесей в виде групповых масс-спектров позволяет проводить с ними операции, как со спектрами индивидуальных соединений.

В бензиновых фракциях методом масс-спектрометрии определяют содержание n-алканов и изоалканов, циклопентановых и циклогексановых углеводородов, алкилбензолов. В керосино-газойлевых и масляных фракциях определяют