

содержащие молекулярные масс-спектры ок. 10^5 веществ. Такими библиотеками снабжены ЭВМ, входящие в комплект масс-спектрометров. Их программное обеспечение позволяет идентифицировать вещество, сопоставляя зарегистрир. масс-спектр с каталожным, а в случае отсутствия молекулярного масс-спектра каталог «подсказывает», к какому классу соединений относится вещество, какие структурные фрагменты содержит.

Измерение массы молекулярного многоатомного иона в сочетании с предварит. сведениями о составе соединения даёт возможность либо однозначно, либо путём выбора из неск. вариантов установить ф-лу молекулы. Напр., измеренная масса молекулярного иона составляет $345,2290 \pm 0,0010$ а. е. м. Ей могут соответствовать вещества $C_{18}H_{33}O_6$ (345,228), $C_{18}H_{29}N_4O_2$ (345,229), $C_{21}H_{31}NO_3$ (345,230).

С ростом мол. массы, как правило, падает вероятность перевода вещества без разложения путём нагрева в газовую фазу и образования молекулярного иона. В этом случае используются след. методы ионообразования: *фотоионизация*; хим. ионизация в результате передачи заряда (чаще путём переноса протона) исследуемым молекулам ионами, образующимися при взаимодействии с ионизир. электронами молекул газ-реагента; ионизация в сильном электрич. поле; ионизация быстрыми атомами; десорбция ионов импульсным лазерным излучением; десорбция ионов пучком электронов; десорбция ионов продуктами деления тяжёлых ядер (^{252}Cf).

Время жизни иона в масс-спектрометре обычно $\sim 10^{-5}$ с.

В статич. масс-спектрометрах медленные распады $\tau \geq 10^{-6}$ с проявляются в виде «метастабильных» пиков — уширенных линий, регистрируемых на месте т. н. кажущейся массы m^* . За их появление ответствен процесс распада иона M^+ в бесполовом пространстве: $M^+ > M^+_1 + M_0$. Кажущаяся масса m^* связана с массами ионов $M^+(m)$, $M^+_1(m_1)$ и атома $M_0(m_0)$ соотношением

$$m^* = m_1^2/m = (m - m_0)^2/m.$$

Такие распады, несущие информацию о структуре исходной молекулы, можно возбудить за счёт столкновений, используя метод тандемной М.-с. Первый масс-анализатор выделяет ион определ. массы. Далее ион попадает в камеру столкновений; заряд. продукты его распада регистрируются вторым масс-анализатором.

Анализ химического состава смесей. При молекулярном масс-спектральном анализе анализируют газообразную смесь, поступающую в ионный источник масс-спектрометра, так, чтобы наим. доля вещества попадала на раскалённый катод (и там разлагалась). Качественный анализ основан на измерении либо массы нераспавшегося молекулярного иона, либо распределения интенсивности линий в масс-спектре каждого вещества. Осн. способом ионизации является ионизация электронным ударом с энергией электронов в неск. десятков эВ. Количественный анализ основан на пропорциональности интенсивности всех линий масс-спектра каждого из веществ его парциальному давлению в области ионизации. Суммарный масс-спектр смеси — аддитивное наложение масс-спектров каждого из компонентов смеси. Для того чтобы состав смеси в области ионизации не отличался от исходного, стремятся обеспечить молекулярное (кнудсеновское) течение газа в ионный источник. Для градуировки используют масс-спектры компонентов смеси и определяют относит. или абс. коэф. чувствительности масс-спектрометра к данному веществу. Абс. коэф. чувствительности — отношение интенсивности линии, принятой за эталонную, к кол-ву этого вещества в напускном объёме; относит. чувствительность — отношение абс. чувствительности для 2 веществ. Относит. чувствительность прибора меняется со временем не более чем на неск. % (абс. чувствительность колеблется больше).

Присоединяя масс-спектрометр к хим. реактору, можно обнаружить короткоживущие активные частицы, свободные радикалы и атомы в реагирующих смесях при давлениях до 10^3 Па. При этом должны быть предусмотрены меры предотвращения гибели активных частиц до их попадания в область ионизации (стеклянные напускные диафрагмы, техника молекулярных пучков).

Эффективность М.-с. как метода молекулярного анализа резко возрастает при его комбинации с др. методами, особенно с хроматографией (присоединение масс-спектрометра к выходу газового или жидкостного хроматографа). Такие системы применяются в фармакологии, биологии и др., а также для определения загрязнений окружающей среды. При этом мин. кол-ва детектируемых веществ составляют 10^{-12} г.

Исследование элементарных процессов (процессов, происходящих при образовании ионов и возбуждённых частиц и при их реакциях с молекулами в ионном источнике). С помощью масс-спектрометра определяют критич. энергию электронов, при к-рой в масс-спектре появляется соответствующий ион. Критич. энергия появления однозарядного молекулярного иона наз. вертикальной энергией ионизации. В большинстве случаев она близка разности энергий молекулы и молекулярного иона (в осн. состояниях). Энергия появления осколочного иона R^+ в результате элементарного процесса $R_1R_2 + e = R^+_1 + R_2 + 2e$ равна в общем случае: $A(R^+_1) = I_1(R_1) + D(R_1 - R_2) + E(R^+_1) + E(R_2) + E_K$. Здесь D — энергия разрыва связи $R_1 - R_2$; $I_1(R_1)$ — энергия ионизации радикала R_1 ; $E(R^+_1)$, $E(R_2)$ — энергии возбуждения осколков; E_K — суммарная кинетич. энергия осколков R^+_1 и R_2 , получаемая ими в акте диссоциативной ионизации. Измеряя $A(R^+_1)$ и пользуясь независимыми данными о величинах I и E , рассчитывают энергию, необходимую для разрыва связи.

Для определения критич. энергий ионизации применяют методы фотоионизации и ионизации электронным ударом (моноэнергетич. пучок).

Элементный анализ (исследования элементарного состава твёрдых и жидких веществ, в первую очередь металлич. сплавов, полупроводников, геологич. объектов земного и внеземного происхождения). В связи с малой летучестью большинства таких веществ их одновременно испарение и ионизация осуществляются в вакуумном искровом разряде с одновремен. регистрацией большого участка масс-спектра либо на фотопластинке, либо с помощью пространственно протяжённых детекторов. Чувствительность метода для большинства элементов порядка 10^{-5} — 10^{-7} % (путём обогащения примесями добиваются чувствительности 10^{-10} % и лучше). Для элементного анализа наряду с вакуумной искрой применяют лазерную ионизацию, вторичную ионную эмиссию, а также жидкометаллич. *ионные источники*. С помощью М.-с. проводят как общий, так и локальный, и послойный элементные анализы. При этом толщина, подвергающаяся анализу, составляет неск. мономолекулярных слоёв, локальность — меньше 1 мкм. Для общего анализа наиб. удобно использовать вакуумную искру, для послойного — ионно-ионную эмиссию, для локального — лазер. Масс-спектральный элементный анализ поверхностного слоя твёрдого тела получил особое значение в микроэлектронике. Для элементного анализа жидких растворов применяют ионизацию в индуктивно связанной плазме.

Термодинамические исследования (изучение состава газовой фазы и термодинамич. характеристик металлов и сплавов). Исследуемый образец помещают в ячейку из инертного материала с малым отверстием (ячейка Кнудсена) и нагревают до необходимой темп-ры. Скользящий молекулярный пучок попадает в ионный источник масс-спектрометра. По масс-спектру пара, его