

по-молекулярных реакций (подробнее см. в ст. *Масс-спектроскопия*).

**Регистрация ионных токов.** Величины ионных токов  $I$ , создаваемых в М.-с., определяют требования к их усилению и регистрации. При ионизации электронным ударом (при энергии электронов 40—100 эВ и ширине щели источника  $S_1$  в неск. десятков мкм)  $I \sim 10^{-10} - 10^{-9}$  А. Чувствительность применяемых в М.-с. усилителей  $\sim 10^{-15} - 10^{-16}$  А при постоянной времени от 0,1 до 10 с. Дальнейшее повышение чувствительности или быстродействия М.-с. достигается применением вторично-электронных умножителей, повышающих чувствительность до  $10^{-18} - 10^{-19}$  А, а также систем, позволяющих регистрировать отд. ионы (см. *Вторичная электронная эмиссия*).

Такая же чувствительность достигается в масс-спектрографах за счёт длит. экспозиции. Однако из-за малой точности измерения ионных токов и громоздкости устройств введения фотопластинок в вакуумную камеру анализатора фоторегистрация уступает место *координатным детекторам* частиц, особенно в тех случаях, когда необходимо одновременно регистрировать большой участок масс-спектра (из-за нестабильности источника ионов, напр. при элементном хим. анализе в случае ионизации вакуумной искрой).

*Лит.:* Масс-спектрометрический метод определения следов, пер. с англ., М., 1975; Сысоев А. А., Чупахин М. С., Введение в масс-спектрометрию, М., 1977; Кинетическая масс-спектрометрия и её аналитические применения. Сб. ст., под ред. В. Л. Тальрозе, М., 1979; Полякова А. А., Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений, М., 1983; Масс-спектрометрия и химическая кинетика. Сб. ст., под ред. В. Л. Тальрозе, М., 1985; Кельман В. М., Родникова И. М., Секунова Л. М., Статические масс-спектрометры, А.-А., 1985; В. J. P. J. van der Vliet, The ideal mass analyser: fact or fiction?, «Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Processes», 1987, т. 76, № 2, р. 125. В. Л. Тальрозе.

**МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ** (масс-спектрометрия, масс-спектрография, масс-спектральный анализ) — метод исследования вещества путём определения массы  $m$  (чаще, отношения массы к заряду  $m/e$ ) и относит. кол-ва ионов, образующихся (или имеющих) в веществе. М.-с. применяется для прецизионного определения массы ионов, изотопного анализа, молекулярного хим. анализа, идентификации и установления структуры сложных органич. молекул и др.

**Прецизионное измерение масс ионов** осуществляется обычно с помощью *масс-спектрометров* высокой разрешающей способности  $R \geq 10^6$ . Оно основано на определении положения максимума (пика) на шкале масс и сравнении его с эталонными пиками. Макс. точность обеспечивается при совмещении эталонного и исследуемого пиков, образуемых ионами с одинаковым числом нуклонов (массовым числом  $A$ ), но разным составом ядер (дублетов). При этом достигается измерение относит. разности масс дублета с погрешностью порядка  $10^{-8}$ . Для получения эталонных пиков используют перфторкеросин, масс-спектр к-рого состоит из большого числа пиков в интервале  $A$  от 69 до 1200.

М.-с. возникла в первые десятилетия 20 в. [Дж. Дж. Томсон (J. J. Thomson), 1912; Ф. У. Астон (F. W. Aston), 1919] и являлась одним из осн. методов определения масс ядер (Астоном было открыто 212 стабильных нуклидов). В дальнейшем центр исследования сместился в область анализа сложных органич. веществ. Однако с появлением масс-спектрометров ионно-циклотронного резонанса появилась возможность устанавливать массу иона с точностью лучше, чем  $10^{-8}$  а. е. м., что индуцировало интерес к прецизионным измерениям масс ядер. Напр., удалось измерить разность масс в дублете  ${}^3\text{He}^+ - {}^3\text{T}^+$  с точностью до неск. эВ, позволяющей судить о наличии массы покоя у антинейтрино (см. *Нейтрино, Бета-распад нейтрино*). Дальнейшее повышение точности открывает перспективу определять энергии хим. связей (сопоставляя массы молекулы и составляющих её атомов).

**Изотопный анализ.** Измеряются отношения ионных токов, соответствующих ионам с одинаковым зарядом и хим. составом, но с разл. изотопным составом. Эта задача наиб. проста в случае одноатомных газов. Поэтому при анализе изотопного состава ряда элементов используются их газообразные соединения (Н — в виде  $\text{H}_2$ , О — в виде  $\text{O}_2$ , С — в виде  $\text{CO}_2$ , U — в виде  $\text{UF}_6$  и т. д.). При этом приходится учитывать влияние т. н. изотопных эффектов (различия в скоростях испарения изотопных молекул, если вещества испаряют в ионном источнике; различия в вероятностях эмиссии ионов, если применяют методы *поверхностной ионизации*, искрового разряда, вторичной ионной эмиссии, эмиссии под действием лазерного излучения и т. д.) на вероятности диссоциации молекулы при ионизации. В случае молекул, содержащих разнородные атомы, необходимо учитывать вклад в интенсивность соответствующих пиков (масс-спектральных линий), обусловленных изотопами других элементов. Масс-спектрометры с высоким разрешением позволяют идентифицировать, например, компоненты таких мультиплетов, как  $\text{H}^+ - \text{DH}^+ - \text{T}^+$ . Повышают точность метода относит. измерения, когда исследование образца с неизвестным изотопным составом чередуется с измерениями в тех же самых условиях стандартного образца близкого изотопного состава.

Выбор метода ионизации определяется свойствами соединений. Так, для металлов, энергия ионизации к-рых  $\leq 7,5$  эВ, наиб. удобен метод *поверхностной ионизации*.

Изотопный анализ применяется не только в физ. и хим. исследованиях, но и в геологии (см. *Космохронология*), биологии и особенно в ядерной энергетике (метод производств. контроля).

**Идентификация и установление структуры многоатомных органич. соединений.** Электроны с энергий неск. десятков эВ способны не только выбить электрон из исходной молекулы, но и возбудить образовавшийся молекулярный ион до энергии, к-рая достаточна для его распада на ионы-осколки (диссоциативная ионизация). Набор образовавшихся ионов представляет собой молекулярный масс-спектр исходной молекулы. Напр., масс-спектр метана состоит из ионов  $\text{CH}_4^+$  (48%),  $\text{CH}_3^+$  (39%),  $\text{CH}_2^+$  (7%),  $\text{CH}^+$  (4,5%),  $\text{C}^+$  (1,5%). Масс-спектр вещества является его характеристикой и несёт информацию о мол. массе и структуре исходной молекулы. В случае простейших молекул для описания диссоциативной ионизации используют метод потенциальных кривых (потенциальных поверхностей) в сочетании с принципом Франка — Кондона. Теории диссоциативной ионизации для многоатомных молекул пока нет. Предполагается, что диссоциативная ионизация происходит позднее процесса ионизации, после того как энергия возбуждения молекулярного иона успела (за время  $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-6}$  с) распределиться по степеням свободы. Это позволило полудемпирич. путём рассчитать молекулярные масс-спектры нек-рых веществ.

На характеристичности масс-спектров веществ основан как качественный, так и количественный анализ хим. состава смесей. Степень характеристичности такова, что она позволяет различать любые хим. соединения, во мн. случаях и изомеры (см. рис. в ст. *Изомерия молекул*). Молекулярные масс-спектры, полученные с помощью разных масс-спектрометров, различаются в большинстве случаев лишь на неск. % (в редких случаях — на 10%). Существуют библиотеки масс-спектров,

