

# 有机质谱

## (一) 判断题

1. 质谱图中质荷比最大的峰不一定是分子离子峰。但分子离子峰一定是质谱图中质荷比最大的峰。( )
2. 分子离子峰的强度与化合物的类型有关，一般含有芳环的化合物分子离子峰的强度较大。( )
3. 分子离子可以是奇电子离子，也可以是偶电子离子。( )
4. 当分子离子峰的稳定性较低时，可以通过增加轰击电压，使分子离子峰强度增强。( )
5. 双聚焦磁场分离器实现了能量和方向的双聚焦，所以分辨率较高。( )
6. 在目前的各种质量分析器中，傅立叶变换离子回旋共振质量分析器具有最高的分辨率。( )
7. 由于产生了多电荷离子，使质荷比下降，所以可以利用常规的质谱检测器来分析大分子质量的化合物。( )
8. 根据 N 规律，由 C、H、O、N 组成的有机化合物，N 为奇数，M 一定是奇数；N 为偶数，M 也为偶数。( )
9. 当化合物分子中含有 C—O 基团，而且与这个基团相连的链上有  $\gamma$ -氢原子，该化合物的质谱出现麦氏重排离子峰。( )
10. 化学电离源属于软电离技术，因此在 CI-MS 中最强峰通常是准分子离子峰。( )
11. 由于不能生成带正电荷的卤素离子，所以在质谱分析中是无法确定分子结构中是否有卤元素存在的。( )
12. 在标准质谱图中，醇类化合物的分子离子峰很小或不出现。( )
13. 大气压化学电离源 (APCI) 适合分析中等极性的化合物，而且产生的碎片离子很少，主要是准分子离子。( )

14. 通过研究亚稳离子峰, 可以找到某些离子之间的相互关系。( )
15. 在 EI-MS 中, 产生的碎片离子很少, 分子离子峰通常是基峰。( )
16. 含奇数个电子的离子重排断裂后产生的离子一定含有奇数个电子; 而含偶数个电子的离子重排断裂后产生的离子一定含有偶数个电子。( )
17. 奇电子离子断裂后可以产生的奇电子离子, 也可以产生偶电子离子; 偶电子离子断裂后只能产生偶电子离子。( )
18. 简单断裂仅有一个键发生开裂, 并脱去一个自由基; 而重排断裂同时发生几个键的断裂, 通常脱去一个中性分子同时发生重排。( )
19. 在质谱中, 一般来说碳链越长和存在支链有利于分子离子裂解, 所以分子离子越强。( )
20. 在质谱中离子在断裂中若能产生  $H_2O$ 、 $C_2H_4$ 、 $CO$ 、 $CH_2=C=O$ 、 $CO_2$  等电中性小分子产物, 将有利于这种断裂途径的进行, 一般产生比较强的碎片离子峰。( )

## (二) 单选题

1. 判断分子离子峰的正确方法是 ( )。
- A. 增加进样量, 分子离子峰强度增加;                      B. 谱图中强度最大的峰;  
C. 质荷比最大的峰;    D. 降低电子轰击电压, 分子离子峰强度增加。
2. 某碳氢化合物的质谱图中若  $(M+1)$  和  $M$  峰的强度比为  $24:100$ , 预计该化合物中存在碳原子的个数为 ( )。
- A. 2;    B. 8;    C. 22;    D. 46。
3. 在质谱图中,  $CH_2Cl_2$  的  $M:(M+2):(M+4)$  的比值约为 ( )。
- A.  $1:2:1$ ;                                      B.  $1:3:1$ ;                                      C.  $9:6:1$ ;                                      D.  $3:1:3$ 。
4. 下列化合物中, 分子离子峰的质荷比为奇数的是 ( )。
- A.  $C_8H_6N_4$ ;                                      B.  $C_6H_5NO_2$ ;                                      C.  $C_9H_{10}O_2$ ;                                      D.  $C_9H_{10}O$ 。
5. 在质谱图谱中,  $C_6H_4Br_2$  的  $M:(M+2):(M+4)$  的比值约为 ( )。
- A.  $1:2:1$ ;                                      B.  $1:3:1$ ;                                      C.  $9:6:1$ ;                                      D.  $1:1:1$ 。
6. 在下列化合物中, 分子离子峰为偶数的是 ( )。
- A.  $C_8H_{10}N_2O$ ;                                      B.  $C_8H_{12}N_3$ ;                                      C.  $C_9H_{12}NO$ ;                                      D.  $C_4H_4N$ 。
7. 如果母离子质量和子离子质量分别为 120 和 105 质量单位, 则亚稳离子  $m^*$  的  $m/z$  是 ( )。
- A. 105;    B. 120;    C. 99.2;    D. 91.9。
8. 某一化合物分子离子峰区相对丰度近似为  $M:(M+2)=3:1$ , 则该化合物分子式中可能含有 ( )。
- A. 1 个 F;    B. 1 个 Cl;    C. 1 个 Br;    D. 1 个 I。
9. 某一化合物分子离子峰区相对丰度近似为  $M:(M+2)=1:1$ , 则该化合物分子式中可能含有 ( )。
- A. 1 个 F;    B. 1 个 Cl;    C. 1 个 Br;    D. 1 个 I。
10. 除同位素离子峰外, 如果质谱中存在分子离子峰, 则其一定是 ( )。
- A. 基峰;    B. 质荷比最高的峰;    C. 偶数质量峰;    D. 奇数质量峰。
11. 在单聚焦质谱中, 如果改变加速电压, 使之增大一倍时, 则离子飞行速度将 ( )。
- A. 增加 2 倍;    B. 减少 2 倍;    C. 增加  $\sqrt{2}$  倍;    D. 减少  $\sqrt{2}$  倍。
12. 要想获得较多碎片离子, 采用如下哪种离子源? ( )。
- A. EI;    B. FAB;    C. APCI;    D. ESI。
13. 用于高分辨质谱的质量分析器是 ( )。
- A. 单聚焦质量分析器;    B. 双聚焦质量分析器;  
C. 四极杆质量分析器;    D. 离子阱质量分析器。
14. 在实际工作中, 如果磁场强度不变, 通常采用如下哪种措施来增大仪器测量的质量范围? ( )
- A. 增加加速电压;    B. 减少加速电压;    C. 增加电离电压;    D. 减少电离电压。
15. 认为两个相邻的谱峰被分开, 一般是指两个谱峰间的“峰谷”为两峰平均峰高的 ( )。
- A. 0%;    B. 5%;    C. 10%;    D. 15%。
16. 质谱图中强度最大的峰, 规定其相对强度为 100%, 称为 ( )。
- A. 分子离子峰;    B. 基峰;    C. 亚稳离子峰;    D. 准分子离子峰。

17. 若将  $M=500$  和  $M=500.5$  的两个离子分辨开来, 试问需要的最低分辨率是 ( )。
- A. 500;                      B. 1000;                      C. 2000;                      D. 5000。
18. 质谱中双电荷离子出现在同质量单位单荷离子的 ( )。
- A. 相同质量处;              B. 1/2 质量处;              C. 2 倍质量处;              D. 4 倍质量处。
19. 下列哪种断裂机制是由正电荷引发的。( )
- A.  $\alpha$ -断裂;                  B.  $\sigma$ -断裂;                  C. i-断裂;                      D. McLafferty 重排。
20. 质谱中分子离子能被进一步裂解成多种碎片离子, 其原因是 ( )。
- A. 加速电场的作用;              B. 碎片离子均比分子离子稳定;
- C. 电子流的能量大;              D. 分子之间相互碰撞。
21. 在质谱中通过二项式  $(a+b)^n$  的展开, 可以推导出 ( )。
- A. 同位素的丰度比;              B. 同位素的自然丰度;
- C. 同位素的原子数目;              D. 轻、重同位素的质量。
22. 某化合物相对分子质量为 150, 下面分子式中不可能的是 ( )。
- A.  $C_9H_{12}NO$ ;                  B.  $C_9H_{14}N_2$ ;                  C.  $C_{10}H_2N_2$ ;                  D.  $C_{10}H_{14}O$ 。
23. 有机化合物的分子离子峰的稳定性顺序正确的是 ( )。
- A. 芳香化合物 > 醚 > 环状化合物 > 烯烃 > 醇;
- B. 芳香化合物 > 烯烃 > 环状化合物 > 醚 > 醇;
- C. 醇 > 醚 > 烯烃 > 环状化合物;
- D. 烯烃 > 醇 > 环状化合物 > 醚。
24. 在质谱图中, 被称为基峰或标准峰的是 ( )。
- A. 分子离子峰;                      B. 质荷比最大的峰;
- C. 强度最大的离子峰;              D. 强度最小的离子峰。
25. 辨认分子离子峰, 以下几种说法不正确的是 ( )。
- A. 分子离子峰是质谱图中质量最大的峰;
- B. 某些化合物的分子离子峰可能在质谱图中不出现;
- C. 分子离子峰一定是质谱图中质量最大、丰度最大的峰;
- D. 分子离子峰的丰度大小与其稳定性有关。
26. 测定有机化合物的相对分子质量, 应采用 ( )。
- A. 气相色谱;                      B. 质谱;                      C. 紫外光谱;                      D. 核磁共振波谱。
27. 下面哪种简写表示大气压化学电离源? ( )
- A. EI;                              B. CI;                              C. APCI;                              D. ESI。
28. CI-MS 表示 ( )。
- A. 电子轰击质谱;                  B. 化学电离质谱;                  C. 电喷雾质谱;                  D. 激光解吸质谱。
29. 在质谱图的中部质量区, 一般来说与分子离子质荷比奇偶相同的碎片离子是 ( )。
- A. 由简单开裂产生的;              B. 由重排反应产生的;
- C. 在无场区断裂产生的;              D. 在飞行过程中产生的。
30. 在质谱中出现的非整数质荷比的谱峰可能是 ( )。
- A. 重排离子峰;                      B. 准分子离子峰;                      C. 亚稳离子峰;                      D. 分子离子峰。

### (三) 问答题

1. 简述质谱在有机化合物结构鉴定中的应用。
2. 简述影响分子离子峰丰度的主要因素有哪些?
3. 试说明分子离子峰的特点。
4. 如何判断分子离子峰? 当分子离子峰不出现时, 怎么办?
5. 离子源的作用是什么? 试论述几种常见离子源的原理及优缺点。
6. 试比较质谱仪常见的质量分析器的原理和特点。
7. 试比较说明什么简单断裂? 简单断裂有哪几种断裂类型?
8. 什么是麦氏重排? 发生麦氏重排的条件是什么?
9. 质谱仪为什么需要高真空条件?
10. 什么叫准分子离子峰? 哪些离子源容易得到准分子离子?
11. 高分辨率质谱仪与低分辨率质谱仪相比较, 各自的优缺点是什么?

- 什么是氮规则？能否根据氮规则判断分子离子峰？
- 试说明什么是偶电子规则。
- 试解释 Stevenson 规则。
- 举例说明最大烷基丢失原则。
- 化合物在离子源中是否只会产生正离子？若有负离子产生能否用于结构测定？
- 在质谱中同位素峰有哪些用途？
- 试论述质谱仪分辨率的定义。
- 试说明什么是亚稳离子，并说明它与母离子和子离子之间的关系。
- 试说明质谱中相对强度的定义。

#### (四) 结构解析题

1. 某有机化合物，用质谱法测得的数据如下：

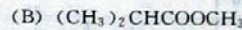
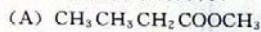
$m/z$	相对丰度/%
150(M)	100
151(M+1)	10.2
152(M+2)	0.88

试确定该化合物的分子式。

分子量 150 的 Beynon 表

150	M+1	M+2
① $C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
② $C_8H_8NO_2$	9.23	0.78
③ $C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
④ $C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
⑤ $C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
⑥ $C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
⑦ $C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52

- 某酯类化合物，在质谱图上给出  $m/z$  57 和  $m/z$  59 两个主要碎片离子峰。试确定其结构。
- 一个酯类化合物，初步确定其结构为 (A) 或 (B)，在质谱图上于  $m/z$  74 处给出一强碎片离子峰 (70%)。试确定其结构为何？



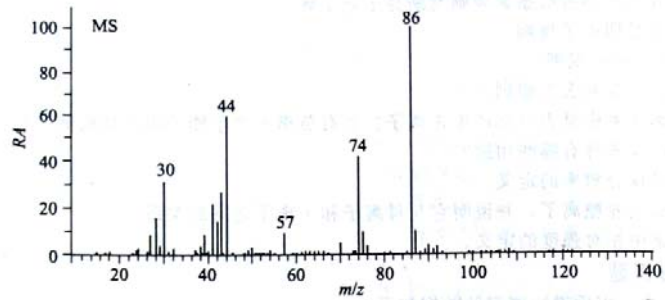
4. 下列化合物何者能够发生麦式重排？



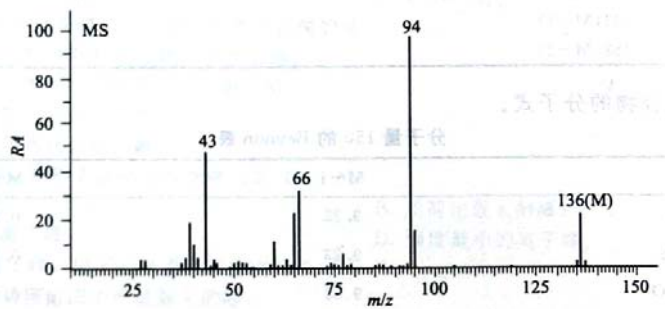
5. 一个醚类化合物，在质谱图上于  $m/z$  92 处给出一强碎片离子峰。试问，其结构可能为下列三种结构中的哪一种？



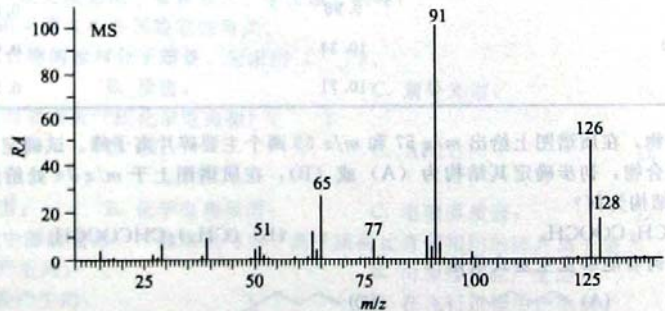
6. 白氨酸 ( $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ) 的质谱如下所示，说明主要峰的归属及裂解过程。



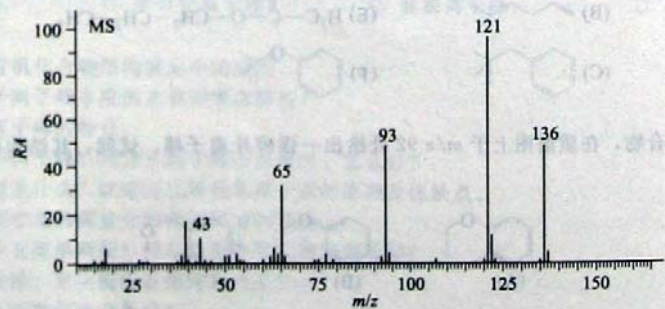
7. 鉴别下列质谱是苯甲酸甲酯 ( $C_6H_5COOCH_3$ ), 还是乙酸苯酯 ( $CH_3COOC_6H_5$ ), 并说明理由及峰归属。



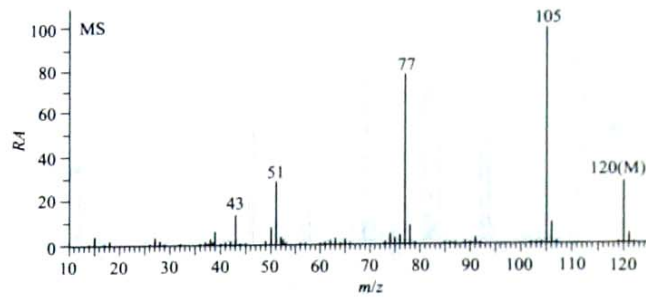
8. 某未知物的质谱如图所示, 试给出其分子结构及峰归属。



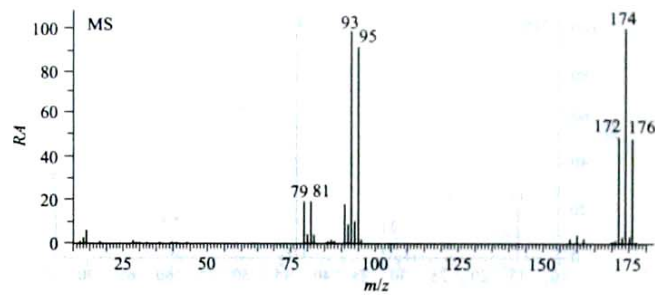
9. 由元素分析测得某化合物的组成式为  $C_8H_8O_2$ , 其质谱图如下, 确定化合物结构式。



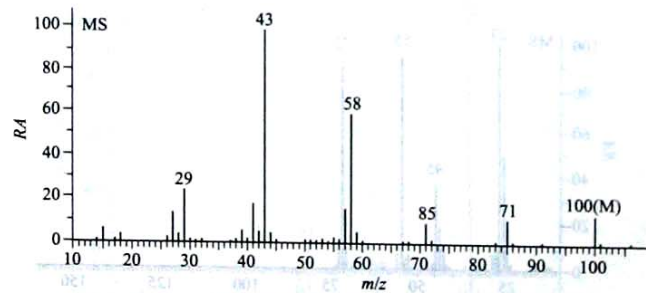
10. 已知化合物的化学式为  $C_8H_8O$ , 质谱图如下, 试推断其可能的结构式并写出主要碎片的裂解过程。



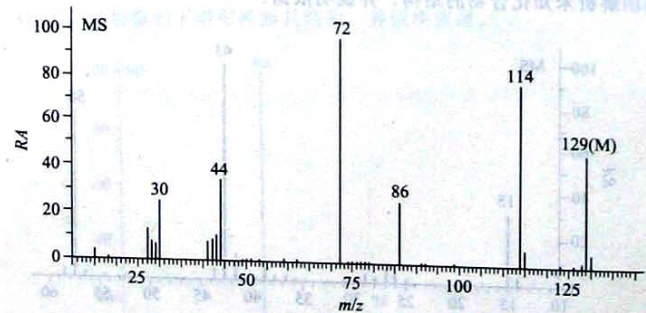
11. 某化合物的质谱图如下，试推断其结构式。



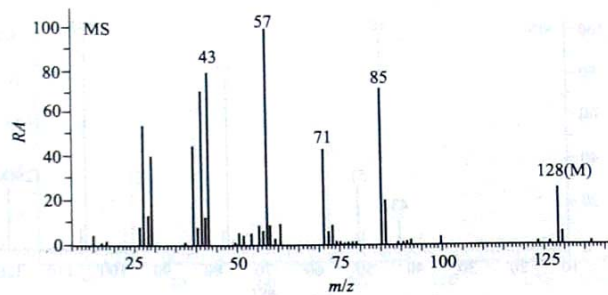
12. 某化合物分子式为  $C_6H_{12}O$ ，试根据如下 MS 谱图推断其结构式。



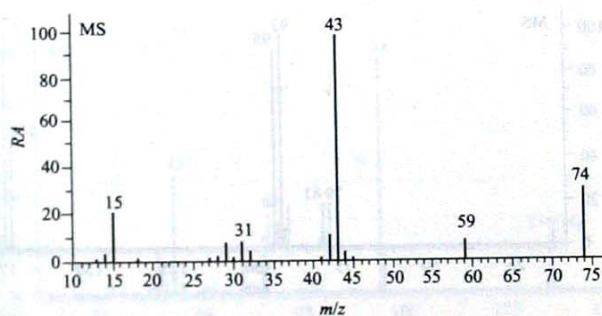
13. 某化合物  $C_8H_{19}N$  质谱如图所示，试推测此化合物结构，并说明依据。



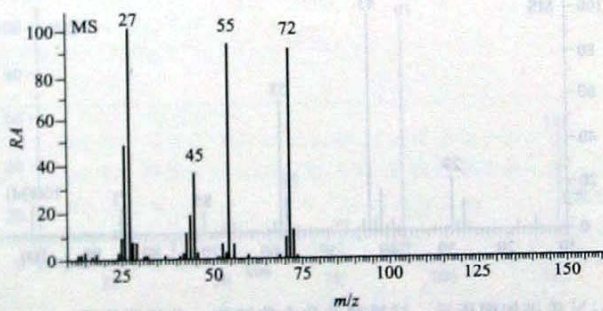
14. 某未知物的分子式为  $C_8H_{16}O$ ，质谱如图所示，IR 在  $1380\text{cm}^{-1}$  附近有分叉，试给出其分子结构与峰归属。



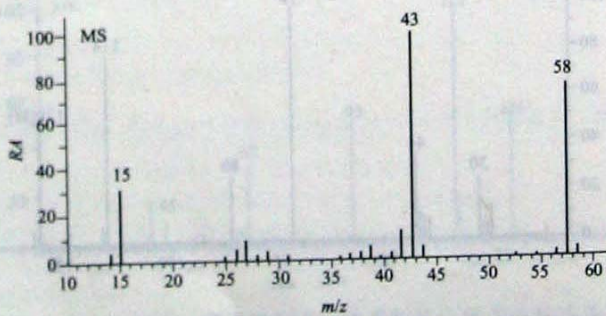
15. 根据下列谱图解析未知化合物的结构，并说明依据。



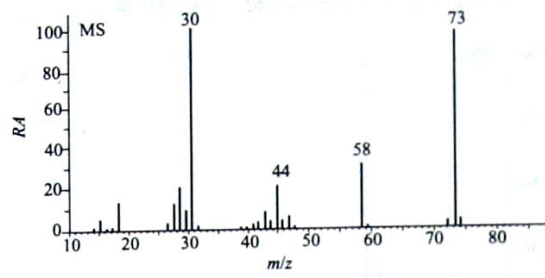
16. 根据下列谱图解析未知化合物的结构，并说明依据。



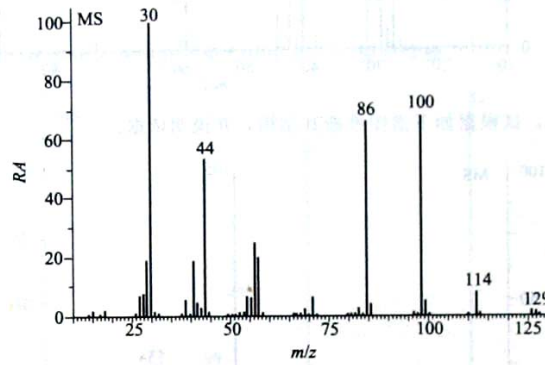
17. 根据下列谱图解析未知化合物的结构，并说明依据。



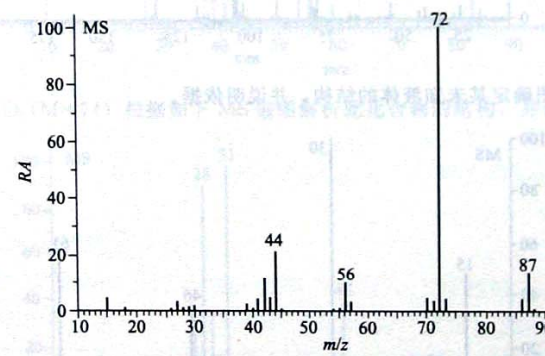
18. 根据下列谱图解析未知化合物的结构，并说明依据。



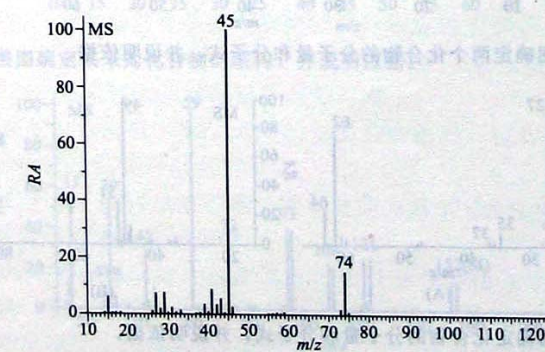
19. 某化合物 C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N, 试根据如下谱图推断其结构, 并说明依据。



20. 某化合物 C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N, 试根据如下谱图推断其结构, 并说明依据。

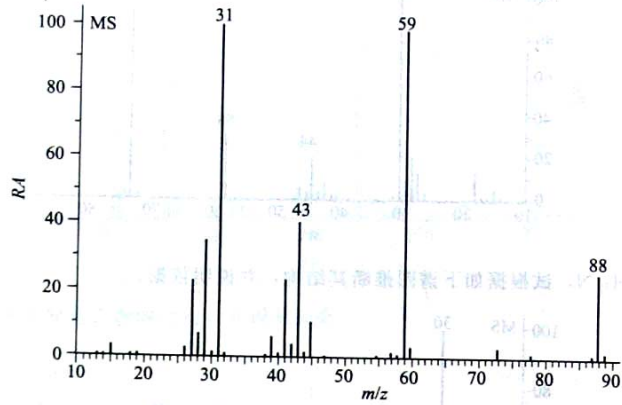


21. 某化合物 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, 试根据如下谱图推断其结构, 并说明依据。

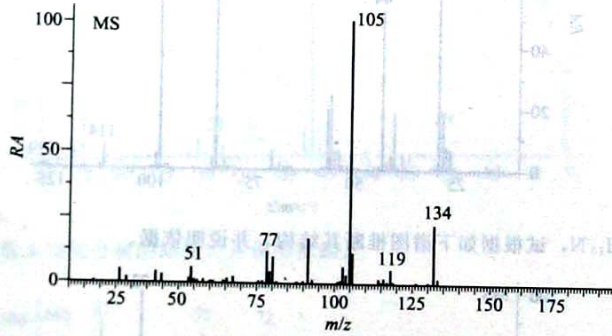




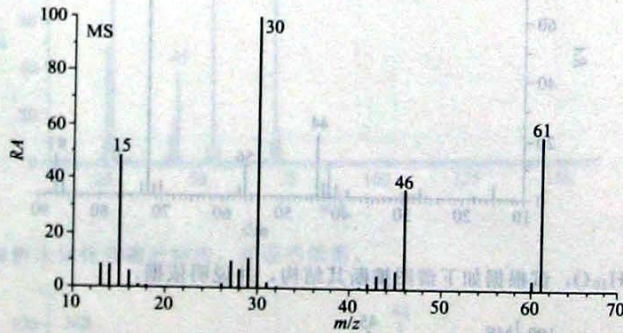
22. 某化合物  $C_5H_{12}O$ , 试根据如下谱图推断其结构, 并说明依据。



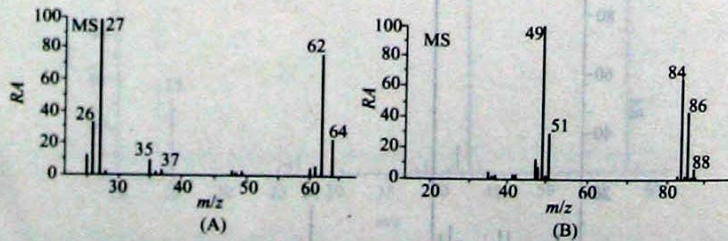
23. 某化合物  $C_{10}H_{14}$ , 试根据如下谱图推断其结构, 并说明依据。



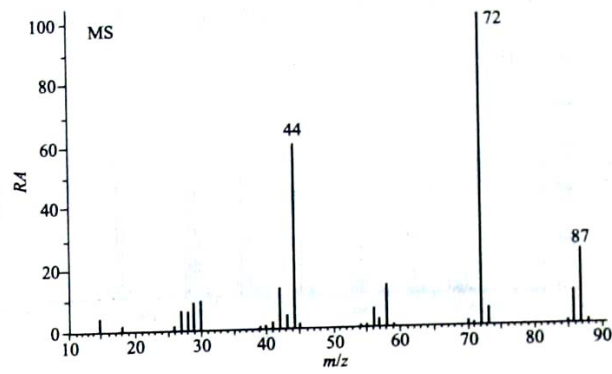
24. 根据如下 MS 谱图确定某未知液体的结构, 并说明依据。



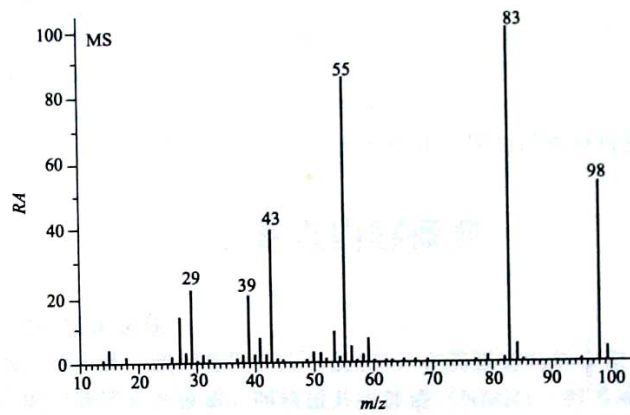
25. 根据如下 MS 谱图确定两个化合物的分子量和分子式, 并说明依据。



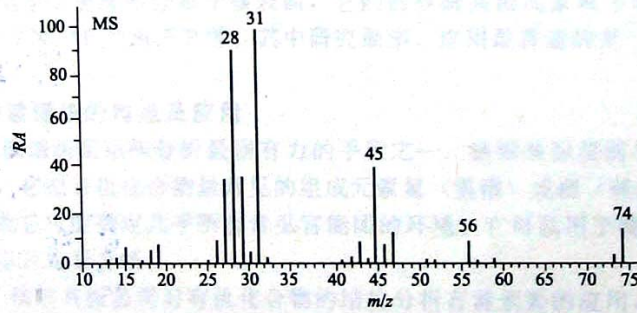
26. 根据如下 MS 谱图确定化合物的分子量和分子式, 并说明依据。



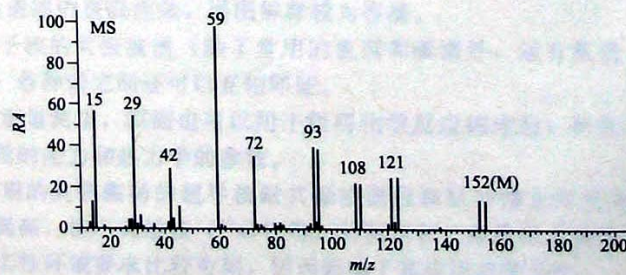
27. 根据如下 MS 谱图确定化合物的分子量和分子式，并说明依据。



28. 某化合物  $C_3H_6O_2$  ( $M=74$ ) 根据如下 MS 谱图解析此化合物的结构，并说明依据。



29. 根据如下 MS 谱图确定某未知化合物的结构，并说明依据。



30. 某化合物  $C_8H_8O_2$  ( $M=136$ ) 根据如下 MS 谱图解析此化合物的结构, 并说明依据。

