

113年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局
調查人員及海岸巡防人員考試試題

考試別：調查人員
等 別：三等考試
類 科 組：化學鑑識組
科 目：儀器分析
考試時間：2 小時

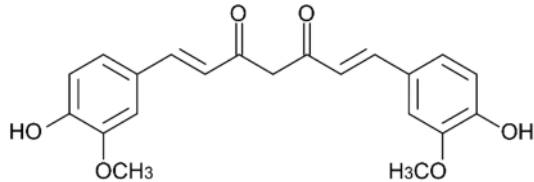
座號：_____

※注意：(一)可以使用電子計算器。

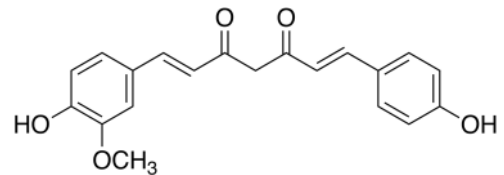
(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

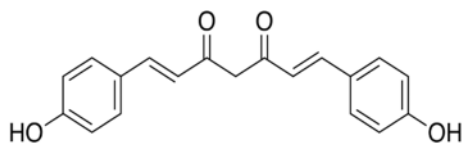
一、薑黃素 (curcumin, $C_{21}H_{20}O_6$, 分子量 $MW=368$, $\log P$ value ~ 3.3) 是一種從薑黃根莖中提取得到的黃色色素，它是最主要的薑黃色素 (curcuminoid) 類物質，約占薑黃色素的 70%，除了薑黃素之外，這一類化合物還包括 10~20% 的去甲氧基薑黃素 (demethoxycurcumin, $C_{20}H_{18}O_5$, $MW=338$, $\log P$ value ~ 3.2) 以及 5% 的雙去甲氧基薑黃素 (bisdemethoxycurcumin, $C_{19}H_{16}O_4$, $MW=308$, $\log P$ value ~ 3.0)。文獻指出薑黃素具有抗發炎及抗氧化性質，屬於多酚類，可溶於醇類、醋酸、乙腈與氯仿。三者均在 265 nm ($\log E \sim 4.18$) 與 420 nm ($\log E \sim 4.77$) 附近均有吸收，化學結構如下圖所示，請回答下列問題：



薑黃素



去甲氧基薑黃素



雙去甲氧基薑黃素

- (一) 高效液相層析法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 在裝置、管柱填料、技術及理論上進行了大幅改進。它包括高效分離柱、高壓輸液泵和高靈敏度偵檢器。請建立適當的逆相 (reverse phase) HPLC 分析條件 (包括移動相、操作條件、管柱與偵測器的選擇) 來測定膠囊與錠狀食品中薑黃素、去甲氧基薑黃素及雙去甲氧基薑黃素等三類薑黃素含量之檢驗方法。(11 分)
- (二) 依照上題所建立的分析條件，請問三類薑黃素中 (a) 最先流出管柱的物質為何？(b) 最後流出管柱的物質為何？(4 分)

二、電化學分析法 (electrochemical techniques) 是根據樣品溶液的電化學性質進行分析，請回答下列問題：

- (一)(1)請詳述電化學分析實驗中的三電極設定。(2分)
- (2)三個電極中，陰極和陽極如何定義？(2分)
- (3)電化學分析實驗中使用電解質的目的為何？(2分)
- (二)請敘述循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 的原理。(4分)

三、實驗數據的分析在於確認數據的品質，請回答下列問題：

- (一)何謂準確度 (accuracy) 與精確度 (precision)？(4分)
- (二)實驗室同仁建立了一個新的檢測血液中含酒精濃度的分析方法，你用一個標準品去測試此方法是否可行，經重複測量後，實驗數據的平均值異於標準品的真實值，你如何分析這個差異是由於隨機誤差所造成的，或者是由於此方法之偏向 (bias) 所致。(6分)

四、紫外線可見光吸收光譜儀常用來進行定量分析，請回答下列問題：

- (一)(1)請按照順序排列寫出一個典型紫外線可見光吸收光譜儀的基本組件。(10分)
- (2)紫外線可見光吸收光譜是由外層價電子的躍遷而產生。請寫出有機分子中可能的四種價電子躍遷類型。(8分)
- (3)何謂 R 吸收帶？何謂 K 吸收帶？(2分)
- (二)某一化學物質 A 是一種中樞神經興奮劑，屬於第二級毒品，一般是利用 GC-MS 進行分析，也有文獻提及可將 A 氧化後的產物 OA 溶解在己烷中 ($A \rightarrow OA$, 1 莫爾 A 可完全氧化成 1 莫爾 OA)，在紫外線可見光光譜的波長 287 nm 處會有一明顯吸收峰，而 OA 在該波長的莫爾吸光係數 (molar absorptivity, ϵ) 為 2.0×10^5 L/mol-cm。鑑識組將某尿液 5 毫升稀釋至 1 公升後，取出 10 mL 稀釋液，將 10 mL 稀釋液中可能含有的 A 完全氧化成 OA 後轉移至 10 mL 己烷相，再利用 0.5 cm 寬的石英槽，於 287 nm 波長下測得溶液的光穿透率 (transmittance, T) 為 10%。
 - (1)請問吸光度 (absorbance, A) 是多少？(2分)
 - (2)請問 OA 在己烷溶液中的體積莫爾濃度 (M) 是多少？(4分)
 - (3)原始尿液中的 A 濃度又是多少 ppm (parts per million)？(A 的分子量為 120，OA 的分子量為 150， $\log 2=0.3010$ ， $\log 3=0.4771$) (4分)

五、傅立葉轉換紅外線光譜儀可以用來分析化合物的結構與官能基團。請回答以下問題：

- (一)請試述傅立葉轉換紅外線光譜儀的主要設計原理為何（說明硬體及軟體部分）？（10分）
- (二)請繪圖說明二氧化碳的正規振動模式（normal vibration modes），為何在這些振動模式中只能觀察到兩個主要吸收峰。（5分）

六、層析法（chromatography）主要是利用含有樣品混合物的流動相（mobile phase），經過固定相（stationary phase）時，混合物中各成分由於移動速率的差異而達到分離的目的，請回答下列問題：

- (一)在 30.0 cm 管柱上，物質 A 與 B 之滯留時間分別為 12.00 及 14.00 min，而未被滯留物質（即空氣峰）通過之時間（dead time）為 2.00 min。A 與 B 的尖峰寬度均為 1.60 min。（以下請列出計算過程）
- (1)請計算解析度 R 。（2分）
- (2)管柱之平均有效塔板數（number of effective plate, N_{eff} ）。（2分）
- (3)若 R 值要達到 2.0 以上，則管柱需要多長？（2分）
- (4)接續(3)，此時 B 的滯留時間為多少？（2分）
- (二)氣相層析儀是以氣體作為流動相。
- (1)請試述其中火焰離子化檢測器（FID）的檢測原理以及所搭配的氣體為何？（8分）
- (2)某混合物在氣相層析儀中共出現四個峰，峰面積和相對回應因子（relative response factor）或稱為校正因子（correction factor, S_i ）如下表所示，請問成份 2 在混合物中的百分含量多少（%）？（4分）

成份	1	2	3	4
峰面積 (mm^2)	100	75	50	25
校正因子 S_i	0.90	1.00	0.95	0.98

*峰面積 A_i 與被測成分的量 m_i 成正比： $A_i = S_i \times m_i$ ； S_i 為校正因子