

115年公務人員高等考試三級考試試題

類 科：環境檢驗

科 目：分析化學

考試時間：2 小時

座號：_____

※注意：(一)禁止使用電子計算器。

(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、在開發新的環境檢驗方法時，必須嚴謹評估數據的可靠性與誤差來源。

(一)請詳細比較「系統性誤差 (Systematic error)」與「隨機性誤差 (Random error)」的來源與特性，並說明在實驗室中通常採用那些策略來發掘並修正系統性誤差？(10 分)

(二)實驗室中欲比較「新開發的螢光光譜法」與「標準原子吸收光譜法」在測定水樣中微量鋅離子的準確度差異。分析人員抽取了 5 個不同來源與濃度的真實環境水樣，分別用這兩種方法各測量一次。針對此實驗設計，請說明為何必須使用「成對 t 檢定 (Paired t-test)」而非「獨立雙樣本 t 檢定」來判斷兩種方法是否有顯著差異？(5 分)並請詳細說明「成對 t 檢定」與「獨立雙樣本 t 檢定」在統計分析上的適用時機有何根本差異。(10 分)

二、地方環保局為因應廣大農業區與沿海地下水體的優養化與污染監測，採用攜帶式「硝酸根離子選擇性電極 (Nitrate ISE)」作為水質快速篩檢工具。然而，實務操作上發現，該電極的感測膜並非絕對專一。當水樣中含有高濃度的「氯離子 (Cl^-)」時（例如受海水滲漏或特定廢水影響），氯離子會與硝酸根 (NO_3^-) 競爭進入感測膜，導致儀器產生額外的電位變化，進而給出硝酸根濃度超標的「偽陽性 (False positive)」結果。

(一)在分析化學的誤差分類中，上述因為氯離子干擾而導致的「偽陽性」結果，屬於「系統性誤差」還是「隨機性誤差」？(5 分)若分析人員針對同一個受氯離子干擾的水樣進行 10 次重複測量並計算平均值，是否能有效降低此偽陽性造成的偏差？請從電化學干擾的本質說明理由。(10 分)

(二)環保局將此離子選擇性電極快篩設備分別應用於兩個不同的區域：「高度集約之農業施肥區 (硝酸鹽真實污染比例極高)」與「低農業活動之沿海地區 (低度硝酸鹽污染，但地下水具高氯離子背景)」。假設該設備在設定標準下的偽陽性率為固定的 5%。請從統計學中「貝氏定理 (Bayes' theorem)」或機率的角度解釋，為何在「沿海地區」測得的硝酸根超標 (陽性) 結果，其實際為偽陽性的機率 (即誤判率)，會遠大於在「農業施肥區」測得的陽性結果？(10 分)

三、乙二胺四乙酸 (EDTA) 廣泛應用於環境水樣中總硬度 (Ca^{2+} , Mg^{2+}) 及重金屬之分析。

- (一) EDTA 本身為一多質子酸 (可表示為 H_6Y^{2+})。在進行錯合滴定时，為何溶液必須加入大量的緩衝溶液以維持在特定的高 pH 值 (例如 pH 10) ? (5 分) 請從「質子化效應 (Protonation effect)」的角度，說明「條件形成常數 (Conditional formation constant, K_f')」與絕對形成常數 (K_f) 的關係，以及游離分率 α_4 的意義。(10 分)
- (二) 滴定水硬度時常使用「羊毛鉻黑 T (Eriochrome Black T, EBT)」作為金屬離子指示劑。請利用化學平衡反應式，詳細說明 EBT 指示劑在滴定終點時產生顏色變化 (由紅色轉為藍色) 的作用機制。(10 分)

四、凱氏定氮法 (Kjeldahl method) 是環境樣品 (如水質、底泥) 中測定總凱氏氮 (TKN) 的經典古典分析法，其包含了複雜的前處理與反滴定 (Back titration) 技術。

- (一) 請詳細敘述凱氏定氮法的三個主要步驟：「消化 (Digestion)」、「蒸餾 (Distillation)」與「滴定 (Titration)」，並寫出每個步驟所對應的關鍵化學反應方程式。(10 分)
- (二) 在最後的滴定步驟中，傳統做法是將蒸餾出的氨氣吸收於「已知過量體積」的標準鹽酸 (HCl) 中，再以標準氫氧化鈉 (NaOH) 進行反滴定。而現代改良法則是將氨氣吸收於硼酸 (H_3BO_3) 溶液中，再以標準鹽酸直接滴定。請比較這兩種吸收與滴定策略，說明為何「硼酸改良法」能有效降低實驗的系統性誤差並簡化操作？(15 分)