

代號：11660
41160
頁次：3-1

108年公務人員特種考試司法人員、法務部
調查局調查人員、國家安全局國家安全情報
人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

考試別：司法人員、調查人員
等別：三等考試
類科組：鑑識人員、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、請回答下列有關 X-射線光譜分析法的問題：

(一)試述 X-射線發生的原理。(5 分)

(二)那些元素可以被 X-射線螢光分析儀 (XRF) 檢測？那些元素不能在空氣中被 X-射線螢光分析儀 (XRF) 檢測？試解釋之。(10 分)

(三)具有一個鎢金屬靶極的 X-射線管，其用來做為波長分散式之 X-射線螢光分析儀的光源，配備有一個乙二胺酒石酸鹽的分光晶體。使用的反射平面其所相對應的層間距離 $d = 4.404$ 埃($\text{\AA}$)。試計算收集溴化鈉樣品中的溴元素 $L\beta$ 發射線 (波長 $\lambda = 8.126$ 埃($\text{\AA}$)) 之繞射角 2θ ？(註：繞射角 2θ 為繞射 X-射線與入射 X-射線間的夾角)(5 分)
(在此，可假設所觀測到的訊號峰是一級反射 (first order reflection) 所產生者。)

(四)第(三)題中，已知鎢金屬的 $K\alpha$ 線波長發生在 0.209 埃($\text{\AA}$)，試計算 X-射線管之靶極與燈絲間所需施加的最小電壓 (伏特) 為何，方足以激發鎢金屬靶極以產生這條 X-射線？(5 分)

已知數據如下：蒲朗克常數 $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

真空中的光速 $c = 3 \times 10^8$ 米/秒 (m/s)

1 eV (電子伏特) $= 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ (焦耳)

二、為測量兩樣品溶液 A 與 B 中的鉛金屬濃度，茲製備五個標準溶液。這兩樣品溶液 A 與 B，含有相同濃度的鎂金屬作為內部標準品。吾人以原子發射光譜術(Atomic Emission Spectroscopy, AES)所測得的數據如下：

濃度(毫克/升) Conc. (mg/L)	鉛金屬之發射訊號(任意單位) Emission of signal (arbit. units)	鎂金屬之發射訊號 (Signal of Mg)
0.10	13.86	11.88
0.20	23.49	11.76
0.30	33.81	12.24
0.40	44.50	12.00
0.50	53.63	12.12
sol A	15.50	11.80
sol B	42.60	12.40

試由表中的數據及利用最小平方法，計算兩樣品溶液 A 與 B 中的鉛金屬濃度（毫克/升）（mg/L）。（作答時，應詳列所有的演算過程。）（25 分）

註：對於 n 組數據對 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ ，以線性迴歸法（最小平方法）所得到的線性方程式為 $y = mx + b$ ，其中直線的斜率 m ，及 y 截距 b ，可以下列算式求出：

$$m = [n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)] / [n (\sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]$$

$$b = [(\sum_{i=1}^n x_i^2)(\sum_{i=1}^n y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i y_i)(\sum_{i=1}^n x_i)] / [n (\sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]$$

三、請回答下列有關高效能液相層析術（High-Performance Liquid Chromatography, HPLC）的問題：

(一)為何在逆相層析術中（reversed-phase chromatography），當溶劑的極性減小時，流動相的強度（strength）會增加？而在正相層析術中（normal-phase chromatography），卻是當溶劑的極性增加時，流動相的強度才會增加？（10 分）

(二)在超臨界流體層析術中（supercritical fluid chromatography, SFC），是使用何種梯度（gradient）？（5 分）

(三)為何在 HPLC 中需使用高壓？（5 分）

(四)對一給定的管柱長度，為何較小的顆粒會有較高的板數（plate number）？（5 分）

四、請回答下列有關質譜儀的問題：

- (一)何謂分子離子 (molecular ion)？鑑定出它，對化學家而言，有何重要性？(5 分)
- (二)十八烷基胺 (stearyl amine, $C_{18}H_{37}NH_2$, 分子量=269 g/mol)，分別以電子游離 (electron ionization, EI) 及化學游離 (chemical ionization, CI) 的方法所得到的質譜圖，會有何不同？如果化學游離 (CI) 質譜圖是以甲烷為反應試劑氣體採集而得，試問在質譜圖上質量與電荷比值 $m/z > 269$ 的訊號峰會被觀測到嗎？試解釋之。(10 分)
- (三)在層析儀/質譜儀的串聯裝置中，何謂碰撞誘發的解離 (collisionally activated dissociation)？在質譜儀的何處，它會發生？(10 分)