

103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

代號：20760 全四頁  
第一頁

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

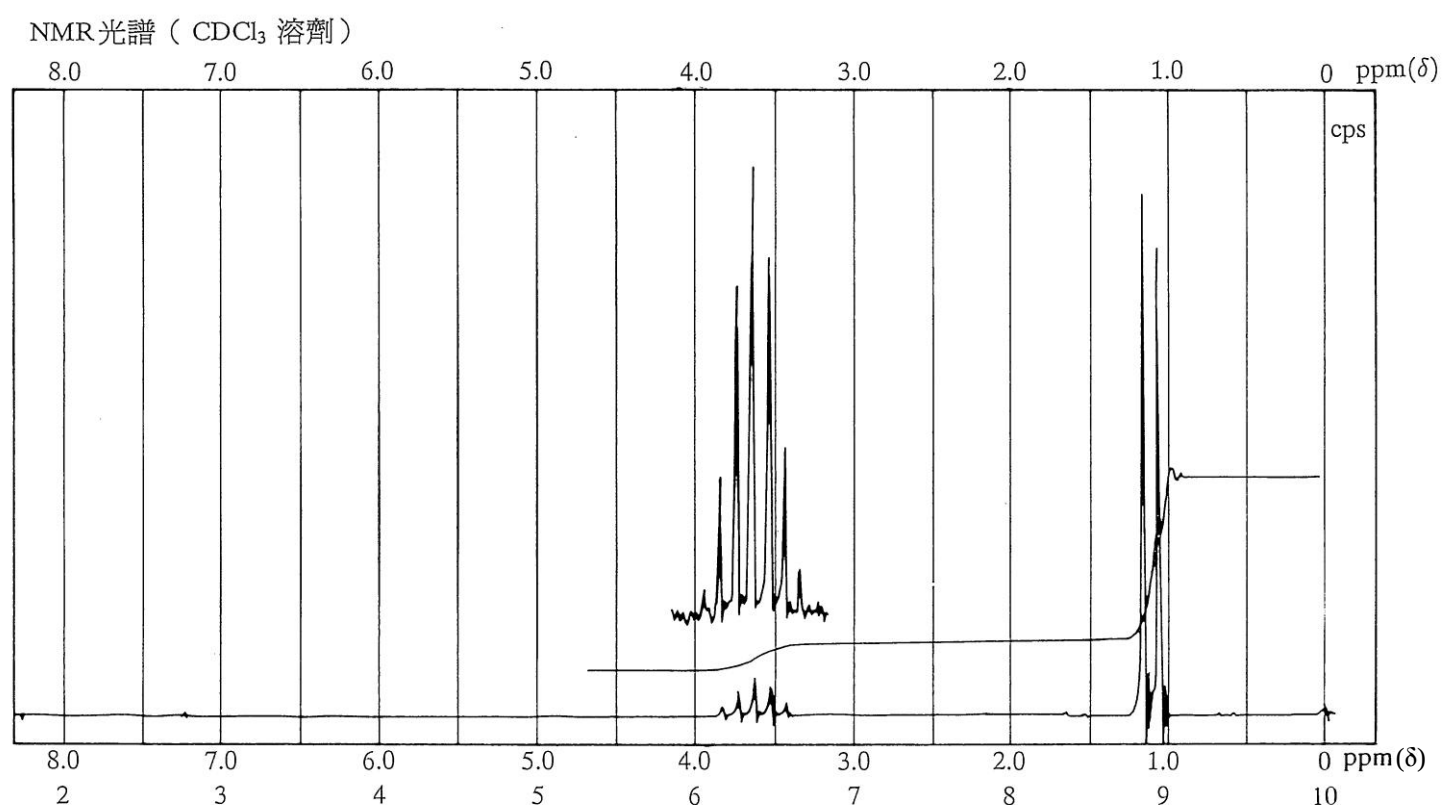
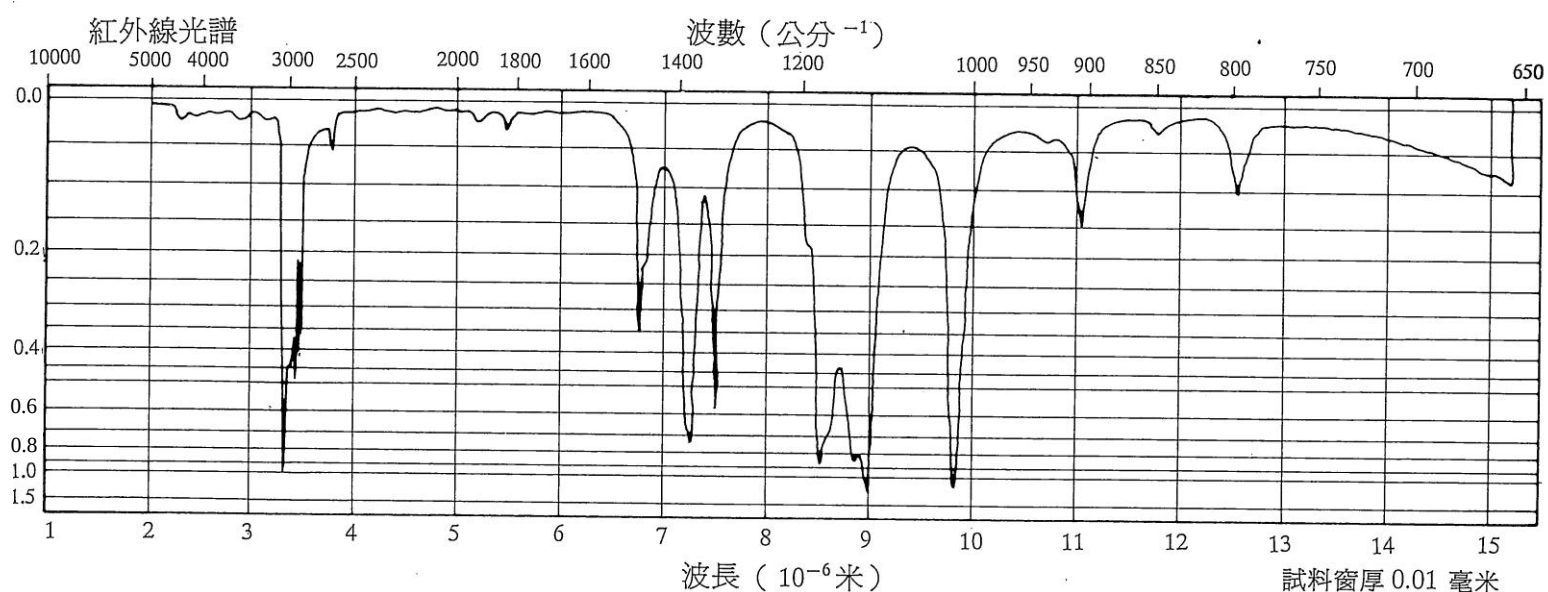
座號：\_\_\_\_\_

※注意：(一)可以使用電子計算器，試題作答須詳列解答過程。

(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。

一、(一)水的基本振動頻率 (fundamental vibrational frequency) 發生在  $1640\text{ cm}^{-1}$ 。若以波長為  $514.5\text{ nm}$  之氬離子鐳射為光源，試求算該運動峰在拉曼光譜 (Raman spectrum) 上被觀測到的絕對波長 (以奈米  $\text{nm}$  為單位)。(10分)

(二)未知物分子量及分子式分別為  $102\text{ g/mol}$  及  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 。其紅外線光譜和氫質子核磁共振光譜如下圖所示。試推定其結構式，並詳述推論過程。(15分)



(請接第二頁)

103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

代號：20760 全四頁  
第二頁

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

二、為估計一個複雜形狀的大型儲槽之體積，茲採用同位素稀釋法（isotopic dilution method），並配合使用稀土金屬鎳 Lu（lutetium）的可溶性鹽。此元素的原子量  $M = 174.97 \text{ g/mol}$ ，它有兩種穩定的同位素  $^{175}\text{Lu}$  (97.4%) 及  $^{176}\text{Lu}$  (2.6%)。相關步驟如下：在儲槽裝滿水以後，將 2 克含 6 分子結晶水的三氯化鎳  $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （式量為  $389.42 \text{ g/mol}$ ）加入儲槽內。

(一) 導入儲槽的元素鎳 Lu，其質量 X 為若干？（5 分）

攪拌至鎳鹽充分混合後，自儲槽取出 1 升的樣品溶液。其後，將 20 微克( $\mu\text{g}$ ) 的  $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （以純的同位素  $^{176}\text{Lu}$  所製備）加入上述 1 升的樣品溶液中。

（ $^{176}\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  之式量為  $390.4 \text{ g/mol}$ ； $^{176}\text{Lu}$  的原子量為  $175.94 \text{ g/mol}$ ）

(二) 計算添加至樣品中的  $^{176}\text{Lu}$  的重量（以微克為單位表之）。（5 分）

(三) 以傳統的方法測量後，吾人發現這兩種同位素的莫耳組成分別為  $^{176}\text{Lu} = 90.0\%$ ，及  $^{175}\text{Lu} = 10.0\%$ 。請問那一種類的儀器最適合測量同位素的比值？（5 分）

(四) 討論本實驗中選用元素鎳 Lu 的理由。（5 分）

提示：與本題相關的天然同位素之相對含量如下：

| 同位素    | %     | 同位素 | %     | 同位素 | %      |
|--------|-------|-----|-------|-----|--------|
| 170 Er | 14.9  | Yb  | 3.05  |     |        |
| 171    |       | Yb  | 14.3  |     |        |
| 172    |       | Yb  | 21.9  |     |        |
| 173    |       | Yb  | 16.12 |     |        |
| 174    |       | Yb  | 31.8  | Hf  | 0.162  |
| 175 Lu | 97.41 |     |       |     |        |
| 176 Lu | 2.59  | Yb  | 12.7  | Hf  | 5.206  |
| 177    |       |     |       | Hf  | 18.606 |
| 178    |       |     |       | Hf  | 27.297 |
| 179    |       |     |       | Hf  | 13.629 |
| 180 Ta | 0.012 | W   | 0.13  | Hf  | 35.100 |

(五) 試計算儲槽的體積。（5 分）

（請接第三頁）

103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

代號：20760 全四頁  
第三頁

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

三、當今的高效能液相層析儀（HPLC）可使用內徑（ID）為 300 微米（ $\mu\text{m}$ ）的分離柱，其建議操作的最適體積流率為 4 微升/分鐘（ $\mu\text{L}/\text{min}$ ）。

(一)試以簡單的計算，證明此一體積流率（flow rate），與相同類型、具標準直（內）徑 4.6 mm、及建議操作之體積流率為 1 毫升/分鐘（ $\text{mL}/\text{min}$ ）的分離柱，兩者均具有相同的線速率（linear speed,  $\text{cm}/\text{min}$ ）。（5 分）

如右的層析圖，為直徑（ID）300 微米、長度 25 公分的狹窄分離柱（ $300\ \mu\text{m} \times 25\ \text{cm}$ ），其分離出 16 種多環類芳香族碳氫化合物（PAH）的實例。圖中的箭頭顯示，此一 HPLC 分離程序的純溶劑滯留時間（ $t_M$ , hold-up time）為 4 min，第 1 個信號峰及第 16 個信號峰分別出現在 13 min 及 48 min。

(二)被分離出的 16 種化合物中，對固定相有最大親和力者，其滯留體積（retention volume）為何？（以毫升 mL 表之）（5 分）

(三)在(二)中，該化合物的滯留因子（retention factor）為何？（5 分）

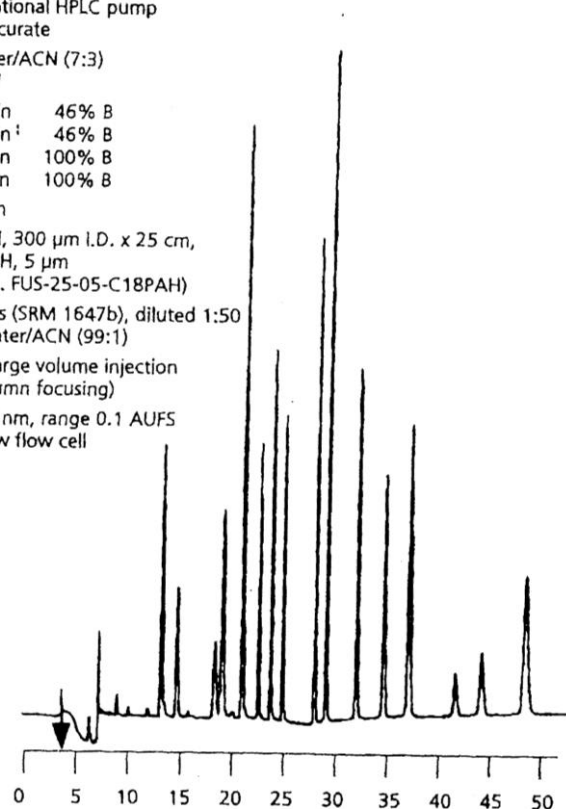
對某一實驗所選用的兩支分離柱，均充填相同的固定相。其中一支分離柱的內徑為 4.6 mm，另一支則為 300  $\mu\text{m}$ ，而兩分離柱具相同的長度及相同的充填速率（ $V_S/V_M$ ），其中  $V_S$  及  $V_M$  分別為分離柱內的固定相及流動相的體積。茲擬先後使用這兩個分離柱進行相同的層析實驗，並在與上述各自建議的操作體積流率之相同條件下進行。等量的相同化合物，亦先後注入至這兩支分離柱中。

(四)當由其中一支分離柱更換至另一支分離柱後，化合物的滯留體積（或溶提體積 elution volume）是否會改變？試述之。（5 分）

(五)在兩個實驗間，如果偵檢器的感度未做調整，試問相對應的溶提信號峰（elution peaks）的強度，是否會不同？試述之。（5 分）

Separation of PAHs (SRM 1647)

|              |                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| pump         | conventional HPLC pump with Accurate                                                            |
| mobile phase | A) water/ACN (7:3)<br>B) ACN                                                                    |
| gradient     | 0 min 46% B<br>12 min 46% B<br>20 min 100% B<br>50 min 100% B                                   |
| flow rate    | 4 $\mu\text{L}/\text{min}$                                                                      |
| column       | Fusica II, 300 $\mu\text{m}$ I.D. x 25 cm, C18 PAH, 5 $\mu\text{m}$ (cat. no. FUS-25-05-C18PAH) |
| sample       | 16 PAHs (SRM 1647b), diluted 1:50 with water/ACN (99:1)                                         |
| injection    | 10 $\mu\text{L}$ large volume injection (on-column focusing)                                    |
| detection    | UV 254 nm, range 0.1 AUFS<br>U-Z View flow cell                                                 |



（請接第四頁）

103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

代號：20760 全四頁  
第四頁

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

四、(一)凝膠滲透層析術 (Gel permeation chromatography) 可用來分離四個不同分子量之聚苯乙烯高分子標準品的混合物：9200, 76000,  $1.1 \times 10^6$  及  $3 \times 10^6$  克/莫耳。有下列三支管柱可供使用。這些管柱已預充填凝膠 (gel)，其分離的範圍如下：

A：70000 至  $4 \times 10^5$  克/莫耳

B： $10^5$  至  $1.2 \times 10^6$  克/莫耳

C： $10^6$  至  $4 \times 10^6$  克/莫耳

如果可以允許將上述的兩個管柱首尾串連，如何在單一的分離操作中將這四個高分子樣品分離？(15 分)

(二)對於下列三個層析技巧，那個專有術語最能分別表示待測物與固定相間的交互作用？(請配對)(10 分)

- |                                 |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1. 逆相 (reverse phase)           | a. 親水性 (hydrophilicity)             |
| 2. 離子層析術 (ionic chromatography) | b. 疏水性 (hydrophobicity)             |
| 3. 正相 (normal phase)            | c. 質子化/游離化 (protonation/ionization) |