

等 別：三等考試
類 科：化學工程
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、(一)請說明飛行質譜儀 (time-of-flight mass spectrometer) 的運作原理。該儀器中的靜電鏡 (或反射器) (electrostatic mirror or reflectron) 有何好處？(13 分)

(二)飛行質譜儀每秒鐘可以記錄多少個圖譜的限制，取決於最慢的離子由游離室到偵檢器所需的時間。假設我們要掃描到離子質荷比 m/z 為 500 (電荷數 $z = 1$)，請回答下列問題：(12 分)

1. 試計算最重的離子之速率。(已知離子在游離室被施加 5000 伏特 (5.00 kV) 的加速電壓)
2. 在質譜儀中飄移 2 米的距離，最重的離子所需的時間為何？
3. 若每當最重的離子到達偵檢室後，就開始新一輪的引入周期 (extraction cycle)，試問我們可以記錄圖譜的頻率為何？(每秒鐘可以記錄多少個圖譜)
4. 若我們要掃描到離子質荷比 m/z 為 1000，可以記錄圖譜的頻率又為何？

相關物理常數：基本電荷 $e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

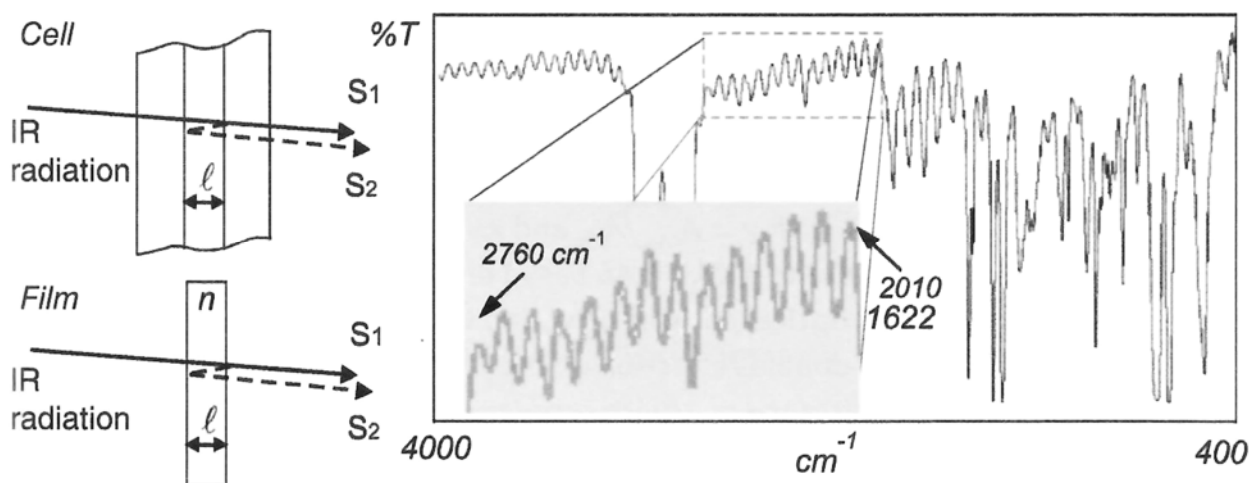
亞佛加厥常數 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

二、請從第一份清單中 (編號 1-5) 的液相層析方法，選取可以分離第二份清單中 (編號 A-E) 的化合物種類相配對。(25 分)

- 1、離子交換層析 (ion-exchange chromatography)
 - 2、大小排拒層析 (size-exclusion chromatography)
 - 3、正相層析 (normal-phase chromatography)
 - 4、鍵結逆相層析 (bonded reverse-phase chromatography)
 - 5、親和交互層析 (hydrophilic interaction chromatography (HILIC))
- A. 分子量 < 2000 ，可溶於辛烷
B. 分子量 < 2000 ，可溶於甲醇/水的混合物
C. 分子量 < 2000 ，高極性
D. 分子量 < 2000 ，離子性
E. 分子量 > 2000 ，溶於四氫呋喃 (tetrahydrofuran)

三、為了要校正測量槽 (measurement cells) 的內部光學路徑或要計算透明薄膜 (film) 的厚度，其折射率為 n (除非這些是反射式的)，我們採用干涉測量法，其在於記錄空的測量槽 (或薄膜) 於波數 (cm^{-1}) 在 $\bar{\nu}_1$ 與 $\bar{\nu}_2$ 間的穿透度 (transmittance)。所得到的圖呈現波線 (參見下圖)。

- (一) 試推導方程式，以計算問題中 (測量槽或薄膜) 的路徑厚度 ℓ 。(15 分)
(二) 計算聚苯乙烯 (polystyrene) 薄膜的厚度，其紅外光 (IR) 圖譜如下所示 (波數 2760 cm^{-1} 與 2010 cm^{-1} 間的圖譜，特放大顯示)。使用平均折射率 $n = 1.59$ 。(10 分)



四、螢光光譜術被選用為測量商用飲料中的奎寧（quinine）濃度的方法。激發光源的波長為 350 nm（奈米），而測量的波長則為 450 nm。吾人從濃度為 0.1 mg/L（毫克/升）的奎寧溶液 A，製備出一系列的標準溶液以建立檢量線，如下表：

Solution（溶液）	Volume of A （A 的體積）	Fluorescence (arb. units), I_f （螢光發射強度（任意單位））	Volume of 0.05M H_2SO_4 （0.05 莫耳體積濃度的硫酸之體積）
Standard 1（標準樣品 1）	20	182	0
Standard 2（標準樣品 2）	16	138.8	4
Standard 3（標準樣品 3）	12	109.2	8
Standard 4（標準樣品 4）	8	75.8	12
Standard 5（標準樣品 5）	4	39.5	16
Blank（空白樣品）	0	0	20

從原始的溶液中先抽取 0.1 mL，再稀釋為 100 mL，其中並添加了硫酸，使其濃度為 0.05 M。此溶液的螢光發射訊號的強度值為 113。

- (一) 利用最小平方法，由表中的所有 6 組數據，求算出檢量線的方程式（即 I_f （任意單位）與 C（奎寧濃度，以 g/L 為單位）的定量關係）。（9 分）
- (二) 奎寧的濃度為何？請分別以克/升（g/L）及 ppm 為單位表示。（8 分）
- (三) 為何在定量分析中，我們比較偏好使用螢光光度計（fluorometer），而不是螢光分光光度計（spectrofluorometer）？（8 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：

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

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