

111年公務人員高等考試三級考試試題

類 科：環境檢驗、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)本科目得以本國文字或英文作答。

一、請回答下列有關原子吸收光譜術 (atomic absorption spectroscopy) 的問題：為決定一個未知水溶液中的鉻含量 C ，茲使用標準添加法 (standard addition method)。為執行這個方法，製備了 5 個溶液 (1-5) 如下：10 mL 的未知溶液先加入 5 個有刻度的燒瓶，接著遞增體積的標準溶液 E (鉻濃度 C_E 為 15.7 mg/L) 添加至燒瓶 2-5。最後，5 個燒瓶再以水充填至 50 mL。我們測量了在波長 $\lambda = 359.7$ nm 處的吸收度 (absorbance)，數據收集與整理如下表：

V_1 (mL) 未知溶液	V_E (mL) 校正溶液	燈源在正常功率模式下的吸收度 (Absorbance in normal power mode of the lamp)	燈源在高功率模式下的吸收度 (Absorbance in high power mode of the lamp)
10.0	0.0	0.276	0.075
10.0	10.0	0.367	
10.0	20.0	0.453	
10.0	30.0	0.542	
10.0	40.0	0.629	
總量 50 mL			

(一)燈源在高功率模式下的吸收度測量數據，提供了什麼資訊？(5 分)

(二)試解釋題(一)的原理。(10 分)

(三)利用線性迴歸法 (最小平方法)，計算原始未知 10 mL 樣品中的鉻含量 C (以 g/L 及 ppm 表之)。(10 分)

提示：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：

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

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

二、某無鉛汽油的層析分析以下述的條件進行之。

管柱：管長 $L = 150\text{ m}$ ，內徑 $ID = 0.25\text{ mm}$ ，塗覆薄膜厚度 $d_f = 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ，非極性固定相為“PDH150”，注射器之分離比 split ratio 為 100:1，溫度 $T = 200^\circ\text{C}$ ；火焰游離偵測器 FID，溫度 $T = 200^\circ\text{C}$ ；管柱加熱箱 $T = 35^\circ\text{C}$ ；攜行氣體為 He；流速 $u = 20\text{ cm/sec}$ ，管柱前端壓力為 2.5 bar；注射體積為 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

下表中，列出了在實驗溫度下，由層析圖所觀測之溶質溶解的自由熱焓（free enthalpy of dissolution）變化。

溶質	2,3-dimethyl pentane (2,3-二甲基戊烷)	2,4-dimethyl pentane (2,4-二甲基戊烷)	2-methyl hexane (2-甲基己烷)	3-methyl hexane (3-甲基己烷)	Benzene (苯)
ΔG_{308}^0 (kJ/mol)	-17.79	-16.80	-17.73	-18.05	-17.27

不同溶質的滯留時間（retention time） t_R ，根據訊號峰編號，表列如下：

訊號峰編號	10	11	12	13	14
t_R (min)	48.00	55.17	63.90	64.59	68.28

（每小題 5 分，共 25 分）

- (一)計算與此分析相關的維持時間（hold-up time） t_M 。由於甲烷不會被固定相滯留，試求算在實驗溫度下，其自由熱焓（free enthalpy）的變化， ΔG_{308}^0 。
- (二)將每一個訊號峰（編號 10-14），對應至正確的溶質，並說明配對的合理性。
- (三)由 2,3-二甲基戊烷（2,3-dimethyl pentane），其半高寬 FWHM 為 25 sec，試計算管柱的理論板數（theoretical plate number）。
- (四)試計算管柱的流動相與固定相之兩相體積比例（phase ratio）。
- (五)以兩種不同方式，計算苯的分布係數 K （distribution coefficient）。
 - 1.利用其溶解自由熱焓變化。（variation of free enthalpy of dissolution）
 - 2.由其滯留因子（retention factor）。

提示：(1)由化學平衡的熱力學研究，可推導出以下的公式：

$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_T$ ，其中 ΔG_T^0 為絕對溫度 T 之下的自由熱焓（variation of free enthalpy）， K_T 為平衡常數， R 為氣體常數（ $8.314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ），及 T 為絕對溫度（ K ）。

(2)層析術中，理論板數 N ，可以下式計算之：

$N = 5.54 (t_R/\delta)^2$ ，其中 t_R 及 δ ，分別為滯留時間與半高寬。

三、請回答下列有關質譜術（mass spectrometry，MS）的問題：

- (一)什麼是選擇性反應監控（selected reaction monitoring）？（9分）
- (二)為何它也被稱之為 MS/MS？（8分）
- (三)對一個特殊的試樣，為何它可以改善訊雜比（signal-to-noise ratio）？（8分）

四、已知某化合物的不完整分子式如下： C_3H_9OX 。由其紅外光譜圖在 3320 cm^{-1} 的吸收波帶，得知與這個振動有關的化學鍵之力常數為 607 N/m 。根據這些資訊，我們有可能決定在此分子式中未知原子 X 為何。

- (一)計算與這個吸收波帶相關的還原質量（reduced mass） μ 。（10分）
- (二)形成這個化學鍵的兩個原子，其中一個原子已知為氫原子；試推斷未知原子 X 為何。得知這個化合物的分子量 $M = 75.1\text{ g/mol}$ ，也從這項資訊來證實這個未知原子 X 為何的假設（hypothesis）。（10分）
- (三)與這個吸收波帶相關的分子振動種類為何？（5分）

提示：由簡諧振盪器模型，化學鍵的振動頻率 ν ，可以下式計算之：

$$\nu = 1 / (2\pi) (k/\mu)^{0.5}$$

其中 ν 為頻率（Hz）， k 為力常數， μ 為還原質量，光速 $c = 3 \times 10^8\text{ m/s}$ 。