

107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：調查人員
等別：三等考試
類科組：化學鑑識組
科目：分析化學
考試時間：2小時

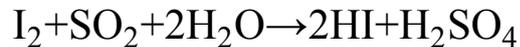
座號：_____

※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、卡爾費雪滴定 (Karl Fischer titration volumetric analysis) 是定量樣品中微量水分常用之方法，其基本反應為：



其中卡爾費雪滴定庫倫法 (coulometric method) 最常採用 bipotentiometric measurement 進行滴定終點之偵測。請解釋該偵測之原理，與陰極及陽極之反應之關聯性。(10分)

二、含 0.0125 M KH_2PO_4 與 0.0125 M Na_2HPO_4 之緩衝溶液，假設 $H_2PO_4^-$ 及 HPO_4^{2-} 物種濃度不變，其在 25°C 時：

(一) 溶液之離子強度為多少？(5分)

(二) 在此離子強度下兩物種之活性係數比值為 $\frac{\gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^-}} = 0.54$ ， γ (活性係數)，

H_3PO_4 之 $K_2 = 6.32 \times 10^{-8}$ ，則該溶液之 pH 值為多少？($\gamma_{H^+} = 0.86$)
(10分)

(三) 在離子強度不變下，配製完成之 pH 6.5 緩衝溶液中， KH_2PO_4 及 Na_2HPO_4 濃度分別為多少？(15分)

三、請由下表計算出：

(一)以表列出個別樣品之校正吸光度。(5分)

(二)請以最小平方方法(Method of Least Squares)計算斜率(m)及截距(b)，製作在線性範圍內之檢量線(calibration curve)。(15分)

(三)某未知含鉛物質經4次偵測後平均訊號為0.356，請問其濃度以及不確定度為何？(10分)

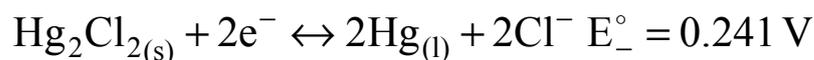
鉛含量(μg/L)	個別樣品之吸光度		
0	0.049	0.049	0.050
4.0	0.135	0.137	0.138
8.0	0.232	0.222	0.222
12.0	0.295	0.297	0.342
16.0	0.375	0.375	0.380
20.0	0.433	0.433	0.446

$$\text{不確定度 } s_x = \frac{s_y}{|m|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{m^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

其中 $s_y = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-2}}$ ， $d_i = y_i - y = y_i - (mx_i + b)$ ， $|m|$ 為斜率之絕對值， k 為未知物的重複測量次數， n 為校正曲線上之數據點數目， \bar{y} 為校正曲線上所有 y 值之平均， x_i 為校正曲線上個別之 x 值， \bar{x} 為校正曲線上所有 x 值之平均。

四、稀鹽酸(HCl)配製 Ni^{2+} 之溶液，以 25 mL 0.07267 M Na_2EDTA 滴定之。接著以 NaOH 將該溶液調整至 pH 5.5，並在溶液中加入二甲酚橙指示劑(xylenol orange)，溶液轉為黃色，再以 0.03833 M 之 Zn^{2+} 滴定之，需要 18.69 mL 才會變回紅色。請問該 Ni^{2+} 溶液之濃度為何？(二甲酚橙會在 pH 值 5.5 變色，設 pH 5.5 時 $\alpha_{Y^{4-}} = 2.6 \times 10^{-6}$ ， K_f of metal-EDTA complex: $\text{Ni}^{2+} = 10^{18.4}$ ， $\text{Zn}^{2+} = 10^{16.5}$) (10分)

五、以 0.1000 M AgNO_3 滴定 0.1000 M NaCl 的 100.0 mL 水溶液，使用甘汞電極(calomel electrode)作為參考電極，銀電極作為工作電極。



$$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$$

(一)請分別計算出加入下列 AgNO_3 的量所測得的電位應為何？

(1) 70.0 mL (5分)

(2) 140.0 mL (5分)

(二)請算出其當量點。(10分)