

105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：40660

全一張  
(正面)

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。

(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、某單位安裝完成利用一個石英毛細管的實驗設備。毛細管總管長  $L = 1 \text{ m}$ ，而毛細管管長的有效長度  $l = 90 \text{ cm}$ 。外加電場電位差所產生的電壓為  $30 \text{ kV}$ 。偵檢器放置在靠近陰極處，而電解液為  $\text{pH} = 5$  的緩衝溶液。在一個標準溶液中，某化合物的遷移時間  $t_m = 10 \text{ min}$ 。
- (一)試繪製上述實驗設備的概略圖，並說明之。(8分)
- (二)從給定的資訊，能否推論此化合物所攜帶的淨電荷為正電或負電？試解釋之。(4分)
- (三)試計算此化合物之總電泳遷移率 (apparent electrophoretic mobility)， $\mu_{\text{app}}$ 。計算出的答案，需註明所使用的單位。(4分)
- (四)假設一個未帶電的小分子其遷移時間  $t_m = 5 \text{ min}$ ，試計算其電滲流遷移率 (electro-osmotic mobility)， $\mu_{\text{EOS}}$ 。計算出的答案，需註明所使用的單位。(4分)
- (五)試計算此化合物之電泳遷移率 (electrophoretic mobility)， $\mu_{\text{EP}}$ 。計算出的答案，需註明所使用的單位。此化合物所攜帶的淨電荷是正電或是負電？試解釋之。(5分)
- 二、飲用水中的氯酸鹽( $\text{ClO}_3^-$ )、次氯酸鹽( $\text{ClO}_2^-$ )、溴酸鹽( $\text{BrO}_3^-$ )及碘酸鹽( $\text{IO}_3^-$ )，在 1-ppb (十億分之一)的濃度層級，可以用選擇性反應監控 (selected reaction monitoring)，在 1%的準確度下，被測量出來。氯酸鹽及次氯酸鹽是來自飲用水的殺菌劑  $\text{ClO}_2$ 。溴酸鹽及碘酸鹽可由  $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ ，當水以臭氧( $\text{O}_3$ )殺菌時形成。對於高度選擇性的氯酸鹽測量，第一個質量分離器所選擇的負離子的質荷比  $m/z$  為 83，而第二個質量分離器所選擇的負離子的質荷比  $m/z$  為 67。
- (一)試繪製三重四極體式質譜儀 (triple quadrupole mass spectrometer) 的示意圖，說明什麼是選擇性反應監控 (selected reaction monitoring)？為什麼它又被稱為串聯質譜儀 (MS/MS)？為什麼它可以對特定的分析物改善其訊號/雜訊比？(15分)
- (二)試解釋上述的氯酸鹽測量方法為何有效及為何它能將氯酸鹽( $\text{ClO}_3^-$ )自次氯酸鹽( $\text{ClO}_2^-$ )、溴酸鹽( $\text{BrO}_3^-$ )及碘酸鹽( $\text{IO}_3^-$ )中區分出來？(10分)

與本題有關元素的同位素自然存在比例，表列如下：

| 元素 | 質量數 | 原子量 (Da)  | 所占百分比 (%) |
|----|-----|-----------|-----------|
| O  | 16  | 15.99491  | 99.757    |
|    | 17  | 16.99913  | 0.038     |
|    | 18  | 17.99916  | 0.205     |
| Cl | 35  | 34.96885  | 75.78     |
|    | 37  | 36.96590  | 24.22     |
| Br | 79  | 78.91834  | 50.69     |
|    | 81  | 80.91629  | 49.31     |
| I  | 127 | 126.90447 | 100       |

(請接背面)

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、請回答下列有關火焰原子光譜分析之問題：

- (一)在火焰原子光譜分析法中，那一種技術，原子吸收或是原子發射，其火焰溫度的穩定性較有決定性的影響？原因何在？(5分)
- (二)為何中空陰極燈 HCLs(Hollow Cathode Lamps)或無電極放電燈 EDLs(Electrodeless Discharge Lamps)必須用做原子吸收光譜術 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)的輻射光源？(6分)
- (三)試繪製電熱石墨爐原子吸收實驗中溫度對時間的變化示意圖。每一階段的加熱曲線其目的為何？試說明之。(8分)
- (四)試解釋在火焰原子光譜分析法中，光譜線干擾、化學干擾及游離干擾的意義為何？(6分)

四、請回答下列有關核磁共振分析之問題：

- (一)試計算某質子( $^1\text{H}$ )以 ppm 為單位的化學位移， $\delta$ ，其核磁共振 NMR 訊號與四甲基矽烷 TMS 相距 220 Hz(光譜儀的磁場強度為 1.879 Tesla(T))。氫原子核  $^1\text{H}$  的旋磁比(gyromagnetic ratio)， $\gamma$ ，為  $2.6752 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ 。(5分)
- (二)當以 60 MHz 的光譜儀測量時，某質子( $^1\text{H}$ )之核磁共振訊號與四甲基矽烷 TMS 相距 90 Hz。若使用 200 MHz 的光譜儀測量時，此質子( $^1\text{H}$ )之核磁共振訊號與四甲基矽烷 TMS 相距為何？(5分)
- (三)第(二)小題中，相同的質子( $^1\text{H}$ )以 60 MHz 及 200 MHz 的光譜儀測量時，其化學位移分別為何？(5分)
- (四) $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ (參見下圖)是含一個溴原子的有機酸，其中  $\delta = 10.97 \text{ ppm}$  的光譜線，為方便移入圖中，其餘光譜線的化學位移， $\delta$ ，如圖所示之值。Integral = 1, 2, 3 表示各光譜線的積分面積相對比。試推論其分子結構式。(10分)

