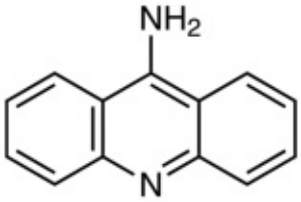
109年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局調查人員、國家安全局國家安全情報人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

考 試 別：調查人員
等　　別：三等考試
類 科 組：化學鑑識組
科　　目：儀器分析
考試時間： 2小時　　座號：_____

※注意：㈠可以使用電子計算器。
㈡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。
㈢本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

一、㈠設定單光器以使400 nm（奈米）波長的激發光源通過，若使用的溶劑為環己烷，試計算溶劑之拉曼擴散（Raman diffusion）的電磁輻射波波長的位置（以奈米為單位）。（提示：環己烷之拉曼擴散，相對於激發光源的波長位置，相當於電磁輻射位移了2880 cm^{-1}（波數）。）（8分）

㈡某未知濃度的9-氨基吖啶（$C_{13}H_{10}N_2$，化學結構如下圖）之水溶液，其在456 nm（奈米）波長所測得之螢光強度，為外在標準品螢光強度的60%。在相同條件下，此化合物在相同溶劑中，濃度為0.1 ppm 的標準溶液，其螢光強度為外在標準品的40%。在相同的實驗條件下，水分子本身的螢光強度可忽略。（17分）



1. 計算在此未知濃度樣品中，9-氨基吖啶的濃度（以 ppb 為單位）。

2. 在定量分析時，試問如何能夠避免溶劑的拉曼擴散與待測化合物的螢光發射，兩訊號峰的混淆不清？（註：水分子之拉曼擴散，相對於激發光源的波長位置，相當於電磁輻射位移了3380 cm^{-1}（波數）。）

二、㈠就樣品（sample）而言，極譜分析法（polarography）被認為是一種「非破壞性（non-destructive）」的測試方法。請問這是否正確？（6分）

㈡使用極譜分析法時，為何溶液的攪拌要避免？（6分）

㈢在極譜分析時，標準添加法（method of standard additions），與標準溶液法（method of standard solutions）相較，前者被認為會產生較可靠的結果，原因何在？（6分）

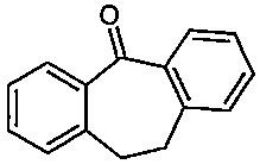
㈣有關滴汞電極（dropping mercury electrode），為何水銀的管柱高度會對擴散電流（current of diffusion）的大小有影響？這個影響是根據什麼原理？（7分）

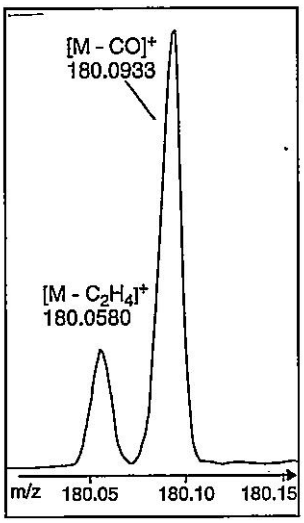
三、從第一份清單中（編號*1.*～*5.*）的名詞，選取與第二份清單中（編號A～E）的特性相配對。（25分）

1. 吸附層析（adsorption chromatography）
2. 分配層析（partition chromatography）
3. 離子交換層析（ion-exchange chromatography）
4. 大小排拒層析（size-exclusion chromatography）
5. 親和層析（affinity chromatography）

A 在流動相的離子被吸引至鍵結在固定相的抗衡離子
B 在流動相的溶質被吸引至鍵結在固定相的特定基團
C 溶質平衡於流動相與固定相的表面
D 溶質平衡於流動相與附著在固定相之液體薄層
E 不同大小的溶質，以不同地程度滲透至固定相的孔洞。最大的溶質先由管柱洗離。

四、二苯并環庚酮（dibenzosuberone 1, $C_{15}H_{12}O$）是一種酮類，它的化學結構如下圖，其部分質譜圖則如圖所示。





圖、化合物 M 的部分高解析度質譜圖。圖中顯示兩個離子，其質量與電荷比 m/z 非常接近。（其一是由於失去 CO，另一則是失去 C_2H_4所造成）

㈠試由最大的分子訊號峰（molecular peak），計算精確的分子量（exact mass），並寫出構成 M+1訊號峰的不同物種之同位素組成（isotopic compositions）。（7分）

㈡由此化合物的質譜圖，在其他眾多的碎片中，可看出其中有兩個訊號峰具有相同的公稱質量（nominal mass），即180。這可能是由於原化合物 M，失去了 CO 或 C_2H_4的化學結構所造成。試解釋由母離子（parent ion）失去 CO，生成$[M\text{-}CO]^+$的斷裂機制，並請指出，若母離子失去 C_2H_4，最後會生成正離子（positive ion）、自由基（radical）或是陽離子自由基（cation-radical）？（6分）

㈢指出這兩個訊號峰相對應的分子式及精確的分子量。（6分）

㈣已知這部質譜儀的解析度因子（resolution factor）為15000，請問是否有可能分辨出同為 M+1訊號峰的這些不同的物種？（6分）

本題所可能使用的數據如下表：

一些常出現於有機化合物之元素同位素的原子質量

Element(元素)	Nominal mass (公稱質量)*	Atomic mass (g/mol)(原子量(克/莫耳))	Nuclide(%) 核種(重量百分比)	Mass(u) 質量(原子質量單位)
Hydrogen(氫)	1	1.00794	^{1}H(99.985)	1.007825
			^{2}H(0.015)	2.014102
Carbon(碳)	12	12.01112	^{12}C(98.90)	12.000000
			^{13}C(1.10)	13.003355
Oxygen(氧)	16	15.99940	^{16}O(99.76)	15.994915
			^{17}O(0.04)	16.999131
			^{18}O(0.20)	17.999160

* Nominal mass（公稱質量）：一個原子中其核子的整數總和