

等 級：薦任

類科(別)：環境檢驗

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、請回答下列有關儀器分析中之分離方法的問題：

(一)某一高性能液相層析儀 (HPLC) 分離管柱，其固定相為 RP-18 型，而流動相則為甲酸酯之緩衝液 (formate buffer)，其濃度 $C = 200 \text{ mM}$ (毫莫耳體積濃度)， $\text{pH} = 9$ 。試問下列三種酸，以此分離管柱沖提的先後順序為何？請詳述理由。(15 分)

混合物試料：

1. 亞麻油酸 (linoleic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

2. 花生酸 (arachidic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

3. 油酸 (oleic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

(二)在自由溶液中的某電泳分析 (capillary zone electrophoresis, CZE)，需要使用總管長為 32 cm 的石英毛細管，且毛細管管長的有效分離長度為 24.5 cm。外加電場電位差所產生的電壓為 30 kV。在此實驗的條件下，中性未帶電的標記物，其電泳圖訊號突峰出現的位置為 3 min。

(a)試計算某化合物其遷移時間為 2.5 min 之電泳遷移率 (electrophoretic mobility)， μ_{EP} 。計算出的答案，須註明所使用的單位。(6 分)

(b)試計算在這些條件下，此化合物的擴散係數。吾人已計算出來的板數 (plate number) $N = 80000$ 。(4 分)

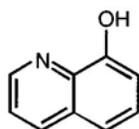
二、為要利用標準添加法，以決定某未知溶液 A 中的鋅金屬濃度，吾人製備了標準溶液 B，其純氯化鋅 (zinc chloride) 的濃度為 0.1 mmol/L (毫莫耳/升) (氯化鋅分子量 $M = 136.2 \text{ g/mol}$ ，鋅 (Zn) 的原子量為 65.38 g/mol)。將等量 5.0 mL (毫升) 的未知溶液 A，導入至 4 個分離漏斗中；再將 4.0 mL、8.0 mL 及 12.0 mL 的標準溶液 B，添加至其中的 3 個漏斗中。經攪拌及萃取 (3 次)，每次萃取都使用含過量 8-羥基喹啉 (8-Hydroxyquinoline，化學結構如下圖) 化合物的 5.0 mL 四氯甲烷 (CCl_4)，最後再將萃取液稀釋至 25 mL。以螢光光譜儀所測得的放射螢光強度之讀值如下：

溶液 B 添加的體積 (mL)	螢光放射強度之讀值
0	7.65
4	13.95
8	19.6
12	25.8

(一)試解釋為何在進行四氯甲烷 (CCl_4) 萃取時，萃取溶劑中要含有 8-羥基喹啉？(5 分)

(二)由表中的數據，試以最小平方法，推導出校正曲線的方程式。(10 分)

(三)計算在未知溶液 A 中的鋅金屬濃度 (以 ppm 為單位)。(10 分)



8-Hydroxyquinoline

(請接背面)

等 級：薦任

類科(別)：環境檢驗

科 目：儀器分析

三、兩個同分異構物 (isomers)，A 與 B，具相同的分子式， $C_2HCl_3F_2$ 。試由其 60 MHz 氫質子核磁共振光譜圖 (proton NMR spectra) (詳如後述)，推知每一個同分異構物的化學結構。同分異構物 A 的圖譜在化學位移 $\delta = 5.8$ ppm 及 $\delta = 6.6$ ppm 處的訊號峰均分裂為兩個峰 (doublets)，其旋轉-旋轉偶合常數 (spin-spin coupling constant) $J = 7$ Hz。相形之下，同分異構物 B 的圖譜，則僅在化學位移 $\delta = 5.9$ ppm 處有一訊號峰，且分裂為三個峰 (triplets)，其 $J = 7$ Hz。

現已知有第三個同分異構物 C 的存在。試述 C 的氫質子核磁共振光譜圖的訊號峰位置及分裂峰特徵。(提示： 1H 及 ^{19}F 兩核種的旋量子數 (spin number) I 均為 $1/2$) (25 分)

四、請回答下列有關原子光譜術的問題：

(一)試述火焰發射光譜儀的原理。(10 分)

(二)為何使用火焰發射光譜儀測量鈣 (Ca) 元素時 (試料以磷酸鈣 $Ca_3(PO_4)_2$ 的形式存在) 常添加 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid, $(HOOC-CH_2)_2N-CH_2CH_2-N(CH_2-COOH)_2$) ? (7 分)

(三)為何使用火焰發射光譜儀測量鈉 (Na) 元素時，常添加鉀鹽 (如氯化鉀 KCl) ? (提示：鉀的第一游離能為 419 KJ/mol，而鈉的第一游離能則為 496 KJ/mol) (8 分)