

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

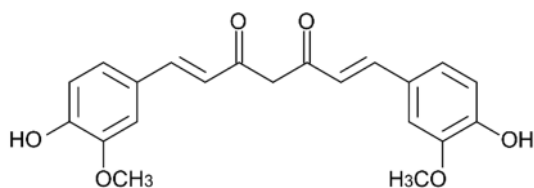
座號：_____

※注意：(一)可以使用電子計算器。

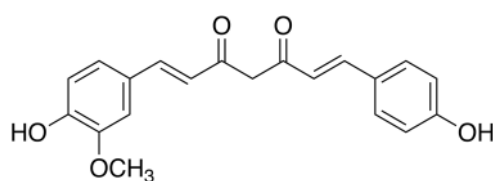
(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

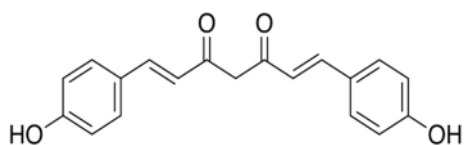
一、薑黃素 (curcumin, $C_{21}H_{20}O_6$, 分子量 MW= 368, logP value ~3.3) 是一種從薑黃根莖中提取得到的黃色色素，它是最主要的薑黃色素 (curcuminoid) 類物質，約占薑黃色素的 70%，除了薑黃素之外，這一類化合物還包括 10~20% 的去甲氧基薑黃素 (demethoxycurcumin, $C_{20}H_{18}O_5$, MW=338, logP value ~3.2) 以及 5% 的雙去甲氧基薑黃素 (bisdemethoxycurcumin, $C_{19}H_{16}O_4$, MW= 308, logP value ~3.0)。文獻指出薑黃素具有抗發炎及抗氧化性質，屬於多酚類，可溶於醇類、醋酸、乙腈與氯仿。三者均在 265 nm (log E~4.18) 與 420 nm (log E~4.77) 附近均有吸收，化學結構如下圖所示，請回答下列問題：



薑黃素



去甲氧基薑黃素



雙去甲氧基薑黃素

(一) 高效液相層析法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 在裝置、管柱填料、技術及理論上進行了大幅改進。它包括高效分離柱、高壓輸液泵和高靈敏度偵檢器。請建立適當的逆相 (reverse phase) HPLC 分析條件 (包括移動相、操作條件、管柱與偵測器的選擇) 來測定膠囊與錠狀食品中薑黃素、去甲氧基薑黃素及雙去甲氧基薑黃素等三類薑黃素含量之檢驗方法。(11分)

(二) 依照上題所建立的分析條件，請問三類薑黃素中 (a) 最先流出管柱的物質為何？(b) 最後流出管柱的物質為何？(4分)

二、電化學分析法 (electrochemical techniques) 是根據樣品溶液的電化學性質進行分析，請回答下列問題：

- (一)(1)請詳述電化學分析實驗中的三電極設定。(2分)
(2)三個電極中，陰極和陽極如何定義？(2分)
(3)電化學分析實驗中使用電解質的目的為何？(2分)
- (二)請敘述循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 的原理。(4分)

三、實驗數據的分析在於確認數據的品質，請回答下列問題：

- (一)何謂準確度 (accuracy) 與精確度 (precision)？(4分)
- (二)實驗室同仁建立了一個新的檢測血液中含酒精濃度的分析方法，你用一個標準品去測試此方法是否可行，經重複測量後，實驗數據的平均值異於標準品的真實值，你如何分析這個差異是由於隨機誤差所造成的，或者是由於此方法之偏向 (bias) 所致。(6分)

四、紫外線可見光吸收光譜儀常用來進行定量分析，請回答下列問題：

- (一)(1)請按照順序排列寫出一個典型紫外線可見光吸收光譜儀的基本組件。(10分)
- (2)紫外線可見光吸收光譜是由外層價電子的躍遷而產生。請寫出有機分子中可能的四種價電子躍遷類型。(8分)
- (3)何謂 R 吸收帶？何謂 K 吸收帶？(2分)
- (二)某一化學物質 A 是一種中樞神經興奮劑，屬於第二級毒品，一般是利用 GC-MS 進行分析，也有文獻提及可將 A 氧化後的產物 OA 溶解在己烷中 ($A \rightarrow OA$ ，1 莫爾 A 可完全氧化成 1 莫爾 OA)，在紫外線可見光光譜的波長 287 nm 處會有一明顯吸收峰，而 OA 在該波長的莫爾吸光係數 (molar absorptivity, ϵ) 為 2.0×10^5 L/mol-cm。鑑識組將某尿液 5 毫升稀釋至 1 公升後，取出 10 mL 稀釋液，將 10 mL 稀釋液中可能含有的 A 完全氧化成 OA 後轉移至 10 mL 己烷相，再利用 0.5 cm 寬的石英槽，於 287 nm 波長下測得溶液的光穿透率 (transmittance, T) 為 10%。
- (1)請問吸光度 (absorbance, A) 是多少？(2分)
- (2)請問 OA 在己烷溶液中的體積莫爾濃度 (M) 是多少？(4分)
- (3)原始尿液中的 A 濃度又是多少 ppm (parts per million)？(A 的分子量為 120，OA 的分子量為 150， $\log 2=0.3010$ ， $\log 3=0.4771$) (4分)

五、傅立葉轉換紅外線光譜儀可以用來分析化合物的結構與官能基團。請回答以下問題：

- (一)請試述傅立葉轉換紅外線光譜儀的主要設計原理為何(說明硬體及軟體部分)?(10分)
- (二)請繪圖說明二氧化碳的正規振動模式(normal vibration modes),為何在這些振動模式中只能觀察到兩個主要吸收峰。(5分)

六、層析法(chromatography)主要是利用含有樣品混合物的流動相(mobile phase),經過固定相(stationary phase)時,混合物中各成分由於移動速率的差異而達到分離的目的,請回答下列問題:

(一)在30.0 cm管柱上,物質A與B之滯留時間分別為12.00及14.00 min,而未被滯留物質(即空氣峰)通過之時間(dead time)為2.00 min。A與B的尖峰寬度均為1.60 min。(以下請列出計算過程)

- (1)請計算解析度R。(2分)
- (2)管柱之平均有效塔板數(number of effective plate, N_{eff})。(2分)
- (3)若R值要達到2.0以上,則管柱需要多長?(2分)
- (4)接續(3),此時B的滯留時間為多少?(2分)

(二)氣相層析儀是以氣體作為流動相。

- (1)請試述其中火焰離子化檢測器(FID)的檢測原理以及所搭配的氣體為何?(8分)
- (2)某混合物在氣相層析儀中共出現四個峰,峰面積和相對回應因子(relative response factor)或稱為校正因子(correction factor, S_i)如下表所示,請問成份2在混合物中的百分含量多少(%)?(4分)

成份	1	2	3	4
峰面積 (mm^2)	100	75	50	25
校正因子 S_i	0.90	1.00	0.95	0.98

*峰面積 A_i 與被測成分的量 m_i 成正比: $A_i = S_i \times m_i$; S_i 為校正因子