

等 別：三等考試  
類 科：化學工程  
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、(一)請說明飛行質譜儀 (time-of-flight mass spectrometer) 的運作原理。該儀器中的靜電鏡 (或反射器) (electrostatic mirror or reflectron) 有何好處? (13 分)

(二)飛行質譜儀每秒鐘可以記錄多少個圖譜的限制，取決於最慢的離子由游離室到偵檢器所需的時間。假設我們要掃描到離子質荷比  $m/z$  為 500 (電荷數  $z=1$ )，請回答下列問題：(12 分)

1. 試計算最重的離子之速率。(已知離子在游離室被施加 5000 伏特 (5.00 kV) 的加速電壓)
2. 在質譜儀中飄移 2 米的距離，最重的離子所需的時間為何?
3. 若每當最重的離子到達偵檢室後，就開始新一輪的引入周期 (extraction cycle)，試問我們可以記錄圖譜的頻率為何? (每秒鐘可以記錄多少個圖譜)
4. 若我們要掃描到離子質荷比  $m/z$  為 1000，可以記錄圖譜的頻率又為何?

相關物理常數：基本電荷  $e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

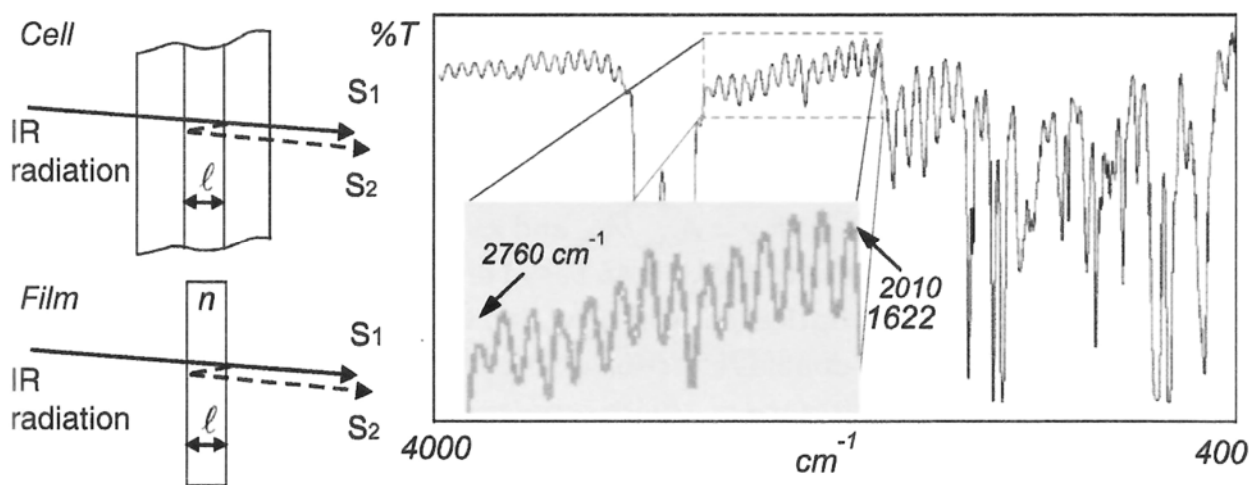
亞佛加厥常數  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

二、請從第一份清單中 (編號 1-5) 的液相層析方法，選取可以分離第二份清單中 (編號 A-E) 的化合物種類相配對。(25 分)

- 1、離子交換層析 (ion-exchange chromatography)
  - 2、大小排拒層析 (size-exclusion chromatography)
  - 3、正相層析 (normal-phase chromatography)
  - 4、鍵結逆相層析 (bonded reverse-phase chromatography)
  - 5、親和交互層析 (hydrophilic interaction chromatography (HILIC))
- A. 分子量  $< 2000$ ，可溶於辛烷
  - B. 分子量  $< 2000$ ，可溶於甲醇/水的混合物
  - C. 分子量  $< 2000$ ，高極性
  - D. 分子量  $< 2000$ ，離子性
  - E. 分子量  $> 2000$ ，溶於四氫呋喃 (tetrahydrofuran)

三、為了要校正測量槽 (measurement cells) 的內部光學路徑或要計算透明薄膜 (film) 的厚度，其折射率為  $n$  (除非這些是反射式的)，我們採用干涉測量法，其在於記錄空的測量槽 (或薄膜) 於波數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 在  $\bar{\nu}_1$  與  $\bar{\nu}_2$  間的穿透度 (transmittance)。所得到的圖呈現波線 (參見下圖)。

- (一) 試推導方程式，以計算問題中 (測量槽或薄膜) 的路徑厚度  $l$ 。(15 分)
- (二) 計算聚苯乙烯 (polystyrene) 薄膜的厚度，其紅外光 (IR) 圖譜如下所示 (波數  $2760 \text{ cm}^{-1}$  與  $2010 \text{ cm}^{-1}$  間的圖譜，特放大顯示)。使用平均折射率  $n = 1.59$ 。(10 分)



四、螢光光譜術被選用為測量商用飲料中的奎寧 (quinine) 濃度的方法。激發光源的波長為 350 nm (奈米)，而測量的波長則為 450 nm。吾人從濃度為 0.1 mg/L (毫克/升) 的奎寧溶液 A，製備出一系列的標準溶液以建立檢量線，如下表：

Solution (溶液)	Volume of A (A 的體積)	Fluorescence (arb. units), $I_f$ (螢光發射強度 (任意單位))	Volume of 0.05M $H_2SO_4$ (0.05 莫耳體積濃度的硫酸之體積)
Standard 1 (標準樣品 1)	20	182	0
Standard 2 (標準樣品 2)	16	138.8	4
Standard 3 (標準樣品 3)	12	109.2	8
Standard 4 (標準樣品 4)	8	75.8	12
Standard 5 (標準樣品 5)	4	39.5	16
Blank (空白樣品)	0	0	20

從原始的溶液中先抽取 0.1 mL，再稀釋為 100 mL，其中並添加了硫酸，使其濃度為 0.05 M。此溶液的螢光發射訊號的強度值為 113。

- (一) 利用最小平方法，由表中的所有 6 組數據，求算出檢量線的方程式 (即  $I_f$  (任意單位) 與 C (奎寧濃度，以 g/L 為單位) 的定量關係)。(9 分)
- (二) 奎寧的濃度為何？請分別以克/升 (g/L) 及 ppm 為單位表示。(8 分)
- (三) 為何在定量分析中，我們比較偏好使用螢光光度計 (fluorometer)，而不是螢光分光光度計 (spectrofluorometer)？(8 分)

註：對於 n 組數據對  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ ，以線性迴歸法 (最小平方法) 所得到的線性方程式為  $y = mx + b$ ，其中直線的斜率 m 及 y 截距 b，可以下列算式求出：

$$m = \frac{[n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)]}{[n(\sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]}$$

$$b = \frac{[(\sum_{i=1}^n x_i^2)(\sum_{i=1}^n y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i y_i)(\sum_{i=1}^n x_i)]}{[n(\sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]}$$