

等 別：三等考試
類 科：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)本科目得以本國文字或英文作答。

一、請回答下列有關儀器分析中之層析術 (chromatography) 的問題：

(一)置於圓錐形燒瓶內某一混合物，是由 6 毫升的矽膠 (silica gel) 及含有 100 毫克的非揮發性化合物的 40 毫升溶劑 (溶液狀態) 組成。攪拌後，混合物讓其靜置，隨後再取出 10 毫升用量，並使其蒸發至乾燥狀態。最後所測得的殘留物重量為 12 毫克。試計算在本實驗中的吸附係數 $K = (C_S/C_M)$ 。(8 分)

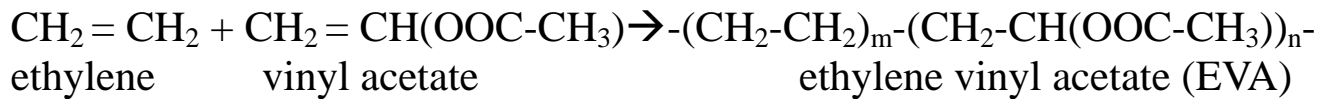
註：此處 C 為化合物的濃度，下標 S 及 M 分別代表固定相及流動相。

(二)化合物的滯留因子 (retention factor) 或稱容量因子 (capacity factor)， k 的定義為 $k = m_S/m_M$ ，即化合物在平衡時於兩相中，包括固定相 (S) 及流動相 (M) 的質量比值。試證明，在給定的相對應層析圖之資料中，吾人所使用的表示式： $k = (t_R - t_M)/t_M$ 與上述的定義，即 $k = m_S/m_M$ 相同。(8 分)

提示：對一個給定的化合物，滯留時間 t_R ，花用在流動相的時間 t_M (hold-up or dead time)，與花用在固定相的時間 t_S ，其關係式如下： $t_R = t_M + t_S$

(三)試計算兩化合物 1 與 2 間的分離因子 (separation factor) 或稱選擇性因子 (selectivity factor) α ，其中化合物 1 與 2 的滯留體積分別為 6 毫升及 7 毫升。所使用管柱的總體積 (dead volume) 為 1 毫升。(5 分)
試證分離因子 α 等於這兩個化合物的分配係數 (或稱吸附係數) 之比值 K_2/K_1 ， $t_{R(1)} < t_{R(2)}$ 。(4 分)

二、商用的高分子 (polymer) 包裝薄膜，乙烯-醋酸乙烯酯的共聚合物 (ethylene vinyl acetate, EVA)，是由乙烯與醋酸乙烯酯的兩種單體原料，經由自由基鏈成長聚合反應，得到長鏈的高分子後，再經由高分子加工製程而得。其反應方程式如下：



下列實驗是用來決定在商用的包裝薄膜 EVA 中，其醋酸乙烯酯 (vinyl ester, VA) 的含量。

已知醋酸乙烯酯含量的包裝薄膜之紅外光譜被記錄下來。吾人係利用基準線法 (baseline method)，測量 1030 cm^{-1} (波數) 的吸收度 (absorbance, A) 訊號峰，用來決定醋酸乙烯酯含量。($A = \log_{10}(I_0/I)$ ，式中 I_0 及 I 分別為入射光及穿透光的強度) 所得結果表列如下：

(EVA 薄膜)	%VA (醋酸乙烯酯含量)	A_{1030} (1030cm^{-1} 之吸收度)	A_{720} (720cm^{-1} 之吸收度)	薄膜厚度 d (μm , 微米)
1	0	0.01	1.18	56
2	2	0.16	1.55	80
3	7.5	0.61	1.49	82
4	15	0.36	0.45	27

(一)考慮薄膜的厚度，由表中的數據，利用線性迴歸法，對於 1 微米 (μm) 的薄膜厚度，試決定出最佳直線 $A_{1030}/d = f_1(\% \text{VA})$ 。(6 分)

(二)試解釋為何聚乙烯 (polyethylene，即 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m$ -鏈段) 在 720 cm^{-1} 的吸收峰可以選為內標準 (internal standard)。(5 分)

其後，對這四種薄膜，先計算其 A_{1030}/A_{720} 的吸收度比值，再決定出最佳直線 $A_{1030}/A_{720} = f_2(\% \text{VA})$ 。(6 分)

(三)使用上述兩種方法，計算一個未知 EVA 薄膜的醋酸乙烯酯含量 (%VA) (已知 $d = 90 \mu\text{m}$, $A_{1030} = 0.7$ 及 $A_{720} = 1.54$)。(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：

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

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

三、骨骼是由蛋白質膠原及無機氫氧基磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 所組成。由石墨爐原子吸收光譜術 (graphite furnace atomic absorption spectroscopy, GF-AAS) 所測量出的考古人類骨骼中的鉛含量，可透露出遠古時期人類的習俗與其經濟狀況。

- (一) 試解釋為何在以 GF-AAS 分析骨骼樣品中的鉛元素時，可添加三價的鑷離子 La^{+3} ，以抑制基材干擾 (matrix interference)？(5 分)
- (二) 試問 GF-AAS 實驗中的溫度對時間之變化歷程 (temperature profile) 為何？試解釋各不同加熱階段的目的。(10 分)
- (三) 配有 Zeeman 裝置 (Zeeman device) 的 GF-AAS 儀器，其目的在於背景校正。試以示意圖說明如何利用 Zeeman effect 校正背景吸收？(10 分)

四、為決定化合物 A 與化合物 B 在未知樣品中的濃度 (莫耳/升, mol/L)，吾人以紫外光/可見光譜儀 (UV/VIS)，求得下表的代表性吸收度 (absorbance) 數據如下：

A (mol/L)	B (mol/L)	272 nm (奈米)	327 nm (奈米)
5.30×10^{-5}	0	0.869	0.205
0	7.10×10^{-5}	0.283	0.456
未知樣品	未知樣品	0.957	0.559

測量是在光徑長 (即“樣品溶液厚度”) 為 1.0 cm (公分) 的玻璃樣品槽 (glass cell) 中進行。

- (一) 試計算四個莫耳吸收係數 (molar absorptivities)： $\epsilon_{A(272)}$, $\epsilon_{A(327)}$, $\epsilon_{B(272)}$, $\epsilon_{B(327)}$ 。(12 分)
- (二) 試計算在未知樣品中兩種化合物 A 與 B 的莫耳濃度 (molarities)。(13 分)