

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

可定量化偵測氨氣之顯色材料研究

Study of sensing materials for the quantitative
detection of ammonia vapors

研究生：張祐萑

指導教授：白曠綾教授

民國九十九年八月

可定量化偵測氨氣之顯色材料研究

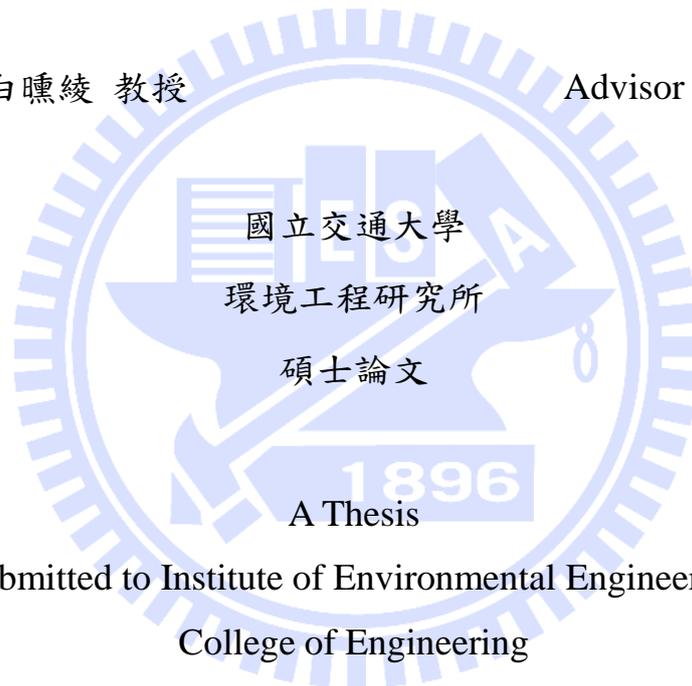
Study of sensing materials for the quantitative detection of ammonia
vapors

研 究 生：張祐菴

Student: Yu-chang Chang

指 導 教 授：白曠綾 教授

Advisor : Hsunling Bai



國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

August 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年八月

致謝

本論文的完成，真得很謝謝很多人對我的關心和支持，首先感謝我的指導教授-白曠綾教授，在研究過程總會遇到許多考驗，但老師不吝於分享自己的經驗，給予我極大的肯定及鼓勵，讓我對研究充滿信心，真得很謝謝老師的指導！也很感謝董瑞安教授與李壽南博士於口試期間，分享許多研究經驗，讓我更清楚論文撰寫的重點，使論文更趨於完善，謝謝你們的寶貴建議。

也很謝謝工研院能環組的所有前輩，李壽南博士、郭峻男博士、許榮男學長、賴博、還有常常幫助我的致傑、惠羚、怡靜，謝謝你們給我這個機會去工研院學習，並且時常撥空指導我不足的地方，讓我研究更加順利。當然，我也很想跟實驗室的所有人說聲感謝，印度級的博士後研究生 Dr. Mani Karthik，錦德學長、承業學長、亮毅學長、瑋婷學姐、劉凱學長、祈緯學長、建廷學長、以及侑霖、瓜地馬拉來的 Rosa、詩婉、志成、佳錡、國華、崇瑋，謝謝你們教我實驗的方法，在我不知道該怎麼辦時拉我一把，帶給我歡樂，讓我的研究生生活過得很開心，謝謝你們。我也想感謝我的室友，俊宏、一川，還有我的大學領袖社夥伴，洵好、怡昕、懿珊、志逸、柏翰、軍廷、凱蔚、柏臻、湘珺、益嘉、俊賢、益偉、佑嘉、以陞，謝謝你們願意與我分享生活的點點滴滴，真得很謝謝你們大家。

最後，最感謝的就是我的家人，爸爸、媽媽、哥哥，讓我可以無後顧之憂地、恣意地享受自己所選擇的生活，謝謝你們！

交通大學 環境工程研究所

張祐菖 2010年8月

可定量化偵測氨氣之顯色材料研究

研究生:張祐菖

指導教授:白曠綾 教授

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘要

隨著科技的進展，在工業製程、作業環境安全、環境保護等方面都面臨氨氣污染的問題，可知氨氣的去除及偵測相關研究日益重要。本研究利用鋁改質之中孔洞分子篩 MCM-41 與溴甲酚綠染劑，合成氨氣顯色感知材料。在接觸氨氣時，會產生肉眼可辨識之反應，顏色由黃褐色轉變為藍色。在低濃度氨氣環境中，本材料反應相當靈敏，利用改良的 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究顯示，僅需 5 分鐘，便可偵測 ppmv 甚至 sub-ppmv 的氨氣濃度，在 0.25~2ppmv 氨氣濃度範圍其檢量線之線性關係相當高($R > 0.998$)，理論偵測極限為 0.185ppmv；此外，本研究也發現相對溼度可幫助感知材料的變色反應，且填充不同樣品重量可改變其適用偵測範圍；在高溫脫附後，本材料經數十次反覆使用測試，證實其擁有重複使用之特性，為一表現性優異之氨氣顯色感知材料。本研究第二部分則是研發可重複使用之檢知管材料，使用中孔洞材料如 SBA、MCM-41 與 Al-MCM-41 為載體，與溴甲酚綠染劑結合，合成氨氣顯色感知材料。探討流量、相對溼度的影響，以及適用濃度範圍，以開發為低成本，可重複使用之氨氣檢知管感測材料，期待能應用於各式工業用途。

關鍵字：氨氣、UV 偵測器、溴甲酚綠、中孔洞材料、檢知管、臭味

Study of sensing materials for the quantitative detection of ammonia vapors

Student: Yu-Chang Chang

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

A color change mesoporous adsorbent for sensing ammonia gas was developed. Meso-structured MCM-41 impregnated with bromocresol green (BG) dye was prepared as an ammonia sensing material. It was then incorporated into a UV-Vis DRA spectroscopic instrument for online detection of ammonia gas. The results showed that the absorption response of the sensing material was very sensitive upon exposure to ammonia gas, and high linear correlation in the absorbance was achieved with the ammonia test range from 0.25 to 2 ppmv with response time of only 5 minutes. The method of detection limit is 0.185ppmv. Moreover, the effects of relative humidity and sample weight were studied in the UV-Vis DRA system. The color change process was fully reversible during tens of cyclic tests upon repeated adsorption-desorption of the ammonia gas. Such features enable the mesoporous materials to be very promising for optical sensing applications.

Furthermore, we applied different mesoporous materials, such as SBA and MCM-41, impregnated with bromocresol green (BG) dye to the ammonia sensing materials. And compare the differences between materials to be applied as the detector tube.

Keywords: Ammonia, UV Sensor, Bromocresol Green, Mesoporous Material, Detector Tube, Odor

目錄

摘要	I
Abstract	II
目錄	III
圖目錄	VI
表目錄	VIII
第一章 前言	1
1.1 研究源起	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 空氣污染源氨氣介紹	4
2.2 氨氣感知材料之相關研究	5
2.3 以孔洞矽材進行氨氣偵測之相關研究	9
2.3.1 中孔洞材料基本特性	12
2.3.2 染劑嵌入孔洞材料之研究	17
2.4 氨氣量測方法	23
2.4.1 檢知管偵測之研究	23
2.4.2 氨氣偵測器之研究	26
第三章 實驗方法與步驟	28
3.1 實驗流程	28
3.2 實驗藥品及設備	30
3.2.1 實驗藥品及耗材	30
3.2.2 實驗儀器設備	30
3.3 實驗材料製備	31

3.3.1 Al-MCM-41 之製備	31
3.3.2 SBA 之製備	32
3.3.3 染劑嵌入中孔洞吸附材	32
3.4 材料基本特性分析	33
3.4.1 X 光粉末繞射分析	33
3.4.2 高解析比表面積分析儀	34
3.4.3 掃描式電子顯微鏡(SEM)	35
3.4.4 穿透式電子顯微鏡(TEM)	35
3.4.5 UV-Vis 即時偵測分光光譜儀	35
3.6 氨氣吸附試驗	38
3.6.1 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究系統測試	38
3.6.2 檢知管測試	41
第四章結果與討論	44
4.1 顯色材料物化特性分析	44
4.1.1 X 光粉末繞射分析	44
4.1.2 比表面積與孔徑分析	47
4.1.3 掃描式電子顯微鏡與高解析度穿透式電子顯微鏡分析	50
4.2 利用 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究材料吸附氨氣之變化	52
4.2.1 用 UV 即時偵測系統測試 Al-MCM-41 和 Al-MCM-41/BG	52
4.2.2 影響 UV 即時偵測系統的因素	54
4.2.3 空白測試	57
4.2.4 長時間吸附氨氣測試	58
4.2.5 重複測試	60
4.2.6 氨氣濃度的影響	62

4.2.7 方法偵測極限 (Method of detection limit, MDL)	66
4.2.8 不同重量錠片對吸光度之影響.....	68
4.2.9 相對溼度(Relative Humidity, RH)的影響.....	74
4.3 檢知管氨氣吸附測試.....	77
4.3.1 不同流量的影響.....	77
4.3.2 不同溼度的影響.....	79
4.3.3 重複使用性.....	80
4.3.4 檢知管變色高度之測試.....	81
4.3.5 比較染劑嵌入之 Al-MCM-41、MCM-41 和 SBA 的差異.....	83
第五章 結論與建議	89
5.1 結論.....	89
5.2 建議.....	90
第六章 參考文獻	91

圖目錄

圖 2-1 利用 Recharadt' s dye 嵌入中孔洞 SBA 材料進行氦氣偵測示意圖.....	10
圖 2-2 中孔洞結構 M41S 材料.....	13
圖 2-3 金屬植入中孔洞 MCM-41 材料結構中.....	16
圖 2-4 中孔洞材料之 SEM 相片與 TEM 相片.....	20
圖 2-5 不同材料其 XRD 分析圖譜.....	21
圖 3-1 本研究流程圖.....	29
圖 3-2 溴甲酚綠(Bromocresol Green)及其共軛鹼(conjugate base)...	33
圖 3.3 X-射線在結晶面間的繞射示意圖.....	34
圖 3-4 UV-Vis 即時偵測光譜儀.....	37
圖 3-5 UV-Vis 即時偵測分光光譜儀套件中的散射套件 (DRA) ...	38
圖 3-6 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究系統示意圖.....	41
圖 3-7 檢知管測試系統示意圖.....	43
圖 4-1 嵌入染劑前後之材料其 XRD 圖譜.....	46
圖 4-2 等溫吸附/脫附曲線	48
圖 4-3 SBA、MCM-41/BG、Al-MCM-41 之孔洞分佈.....	49
圖 4-4 中孔洞材料之 SEM 相片與 TEM 相片.....	51
圖 4-5 以 UV-Vis 光譜儀測試材料吸附氦氣之結果.....	53
圖 4-6 以 UV-Vis 光譜儀測試粉末 Al-MCM-41/BG 吸收氦氣之結果.....	55
圖 4-7 Al-MCM-41/BG 吸收氦氣之結果.....	56
圖 4-8 Al-MCM-41/BG 之空白測試結果.....	57
圖 4-9 Al-MCM-41/BG 之長時間吸附結果.....	59

圖 4-10 Al-MCM-41/BG 之 1pmv 重複測試.....	61
圖 4-11 Al-MCM-41/BG 在氨氣濃度 0.25~4.3ppmv 之檢量線	64
圖 4-12 Al-MCM-41/BG 在氨氣濃度 0.25~2ppmv 之檢量線.....	65
圖 4-13 Al-MCM-41/BG 在氨氣環境為 1~5ppmv 之影響	70
圖 4-14 Al-MCM-41/BG 填充 0.03g，在氨氣濃度 1~5ppmv 之檢量線.....	71
圖 4-15 不同重量 Al-MCM-41/BG 之檢量線 R 值隨時間變化圖...	72
圖 4-16 不同重量錠片在相同反應時間之氨氣擴散式意圖	73
圖 4-17 相對溼度的光譜圖校正示意圖.....	75
圖 4-18 相對溼度對於 Al-MCM-41 偵測 sub-ppmv 之氨氣 濃度的影響.....	76
圖 4-19 不同流量跟反應時間的關係	78
圖 4-20 不同溼度跟反應時間的關係	79
圖 4-21 重複測試 21 次的結果	80
圖 4-22 Al-MCM-41/BG 檢知管測試.....	82
圖 4-23 Al-MCM-41/BG、MCM-41/BG、SBA/BG 之檢知管 重覆測試.....	85
圖 4-24 檢知管重覆測試十次之後顏色變化照片	86
圖 4-25 在相對溼度為 50%和 80%之檢知管變色達 1 公分所 需時間.....	87
圖 4-26 檢知管不同濃度測試	87

表目錄

表 2-1 可感知氨氣之染劑嵌入式感知材料.....	6
表 2-2 可定量偵測氨氣濃度之染劑嵌入式感知材料.....	7
表 2-3 不同種類之中孔洞型材料之物理特性.....	15
表 2-4 有機染劑之物理特性.....	19
表 2-5 不同染劑嵌入中孔洞材料之基本特性.....	22
表 2-6 針對不同氨氣來源的氨氣偵測需求.....	24
表 2-7 Drager 氨氣檢知管價格.....	25
表 2-8 電化學式氨氣偵測器價格.....	27
表 3-1 氨氣濃度之稀釋比例.....	40
表 3-2 UV-Vis 即時偵測光譜儀實驗設定參數.....	40
表 3-3 檢知管測試實驗參數.....	42
表 4-1 MCM-41 及 Al-MCM-41 經過染劑嵌入前後其 在各晶面之間距.....	46
表 4-2 材料孔洞結構特性分析表.....	48
表 4-3 利用 Al-MCM-41/BG 重複測試 0.75ppmv 七次之結果.....	67
表 4-4 SBA、MCM-41、Al-MCM-41 之檢知管反應時間與變色 一公分所需時間之比較.....	86
表 4-5 中孔洞變色材料所需藥品原料價格.....	88
表 4-6 製成感知材料所需藥劑之成本比較.....	88

第一章 前言

1.1 研究源起

氨氣是一種普遍存在於地球上的氣體，其具有惡臭性、刺激性及腐蝕性的特性，在我國現今之空氣污染防治法規中亦將氨氣列為毒性污染物。氨氣的產生來源眾多，人為性排放源非常廣泛，以農牧業為例，飼養家禽、家畜場所之氨氣蒸散、肥料中氨氣的逸散及動物廢棄物(糞便、屍體)的臭味逸散，皆為常見之氨氣排放源。另外在工業製程中所產生之氨氣逸散，以及高溫燃燒作業的場所，皆為常見的氨氣產生源。在高科技廠發展上，隨著半導體晶圓尺寸逐漸變小，先進製程產品正面臨微量污染物之嚴重威脅，為大幅提昇產品良率，氨氣等微污染控制儼然成為研究重點。因此，不管在生活環境面、半導體製程、作業環境安全、環境保護等都面臨氨氣污染的問題，氨氣的去除及偵測之研究日益重要。

而有學者也開始從事氨氣的偵測研究，利用不同的製備方法及材料，來達到氨氣的控管及有效防治，經由文獻可得知，氨氣的移除效率以活性碳及沸石兩種材料較好，且被較多團隊所研究 (Guo et al., 2005; Helminen et al., 2001)，而氨氣的感測以微孔洞的二氧化矽、薄膜、奈米碳管及中孔洞 SBA 皆有被應用 (Rivolo et al., 2004; Malins et al., 2000; Bendahan et al., 2003; Quang et al., 2006; Onida et al., 2004)。本研究所選用之中孔洞矽質材料，MCM-41 及 SBA 在文獻中多以觸媒及 VOCs 吸附目的被應用，鮮少見其應用於氨氣吸附及感測。本研究團隊曾利用 MCM-41 結合染劑合成氨氣顯色感知材料，能在 30 秒就偵測到 1ppmv 等級的氨氣存在，並指出若能利用光學儀器偵測，將可大幅提升其偵測能力(江學詩，2008)。Tao et al.(2006)

曾利用光纖探針結合感知材料，以 UV 光譜儀偵測氨氣，其反應相當靈敏。另外，在許多空污現場，研究人員可使用檢知管評估空氣中氨氣濃度。因此，本研究使用江學詩(2008)所研發之材料，分別利用改良的 UV-Vis 即時偵測光譜儀系統以及檢知管系統，來探討監測與檢測之定量化可行性研究，以開發可定量偵測氨氣濃度之感知材料為目標，期待能應用於後續實場吸附感測材料。

1.2 研究目的

為有效控管及感知氨氣，本研究結合孔洞吸附材及染劑製備氨氣感知顯色材料，開發更靈敏、可定量化偵測氨氣濃度之顯色材料。本研究目的說明如下：

(1) 探討利用光學儀器與感知顯色材料即時定量低濃度氨氣

市面上常見之電化學式氨氣偵測器測濃度範圍多為 5-100ppmv，但其精準度低($\pm 5\%$)，而且無法應用於低濃度的環境中；光學式氨氣分析儀雖可精準定量 sub-ppmv 之氨氣，但是其售價偏高，無法普及。為了降低氨氣偵測的成本，許多學者開始研究不同的偵測設備。其中感知材料與偵測儀器的結合受到許多學者的重視，因此若能研發成本更低、更靈敏之氨氣偵測材料，便可望大幅下降定量偵測氨氣之成本。

中孔洞材料與染劑結合後，由於孔洞材料的高比表面積具有優異吸附能力，使其可望成為靈敏的氨氣顯色感知材料。江學詩(2008)以溴甲酚綠染劑嵌入鋁改質 MCM-41，合成氨氣顯色感知材料，並指出其在 30 秒、1ppmv 的環境下可產生明顯的顏色改變，此一靈敏變化表示其可能成為氨氣偵測器的明日之星。因此本研究將應用此材料，藉由 UV-Vis 光學儀器辨識肉眼無法判斷的顏色差距，進一步了解本材料定量偵測 sub-ppmv 之低濃度氨氣的可能性，期待能開發成為氨

氣偵測器內部的優良感知顯色材料，以降低現有氨氣偵測器價格，為氨氣的偵測領域作出一大貢獻。

(2) 開發可定量偵測氨氣之檢知管材料。

檢知管為一種可簡易偵測氨氣濃度的設備，其藉由簡易的抽氣裝置，便可偵測環境中看不見的氨氣存在，而且檢知管的應用範圍相當廣泛，舉凡實驗室、工廠、畜牧業，空污現場等等，都可利用此法估計氨氣濃度，再加上其有趣的變色反應，也可成為國中小自然科學的教材。但目前商用檢知管僅能使用一次，多次使用也造成一筆負擔。因此若能研發可重複使用之檢知管，其低成本優勢，將可大幅增加購買意願。因此本研究將測試不同中孔洞吸附材，包括 SBA 以及 MCM-41，與溴甲酚綠染劑結合，探討其適用濃度範圍，期待能開發為可重複使用、價格低廉，可簡易判斷氨氣濃度之檢知管檢測材料。

第二章 文獻回顧

2.1 空氣污染源氨氣介紹

氨為一種無色氣體，具有嗆鼻、厭膩、令人討厭的味道。一般無污染大氣中氨氣的典型濃度為 0.1-1.0ppb(Seinfeld and Pandis, 2006)。若環境發生氨氣污染，含量達 700 ppmv 時會引起眼睛刺激，若不立刻治療會造成永久性的傷害；5000 ppmv 時則能因咽喉痙攣、發炎、水腫而引起立刻死亡。皮膚接觸到氨液體，組織凍傷且產生腐蝕性灼傷。而我國現今之空氣污染防治法規中之固定污染源空氣污染防制法施行細則第二條，將氨氣列為毒性污染物列管，其法規標準限制周界濃度不得超過 1 ppmv (行政院環境保護署，2003)。OSHA (The US Occupational Safety and Health Administration)訂定工作場所氨氣標準濃度不得超過 50 ppmv，且一天不得暴露超過 8 小時；而 NIOSH (The US National Institute of Occupational Safety and Health)更嚴格規定在長時間暴露之工作場所其氨氣濃度不得超過 25 ppmv。

氨氣的產生來源眾多，人為性排放源非常廣泛，以農牧業為例，飼養家禽、家畜場所之氨氣蒸散、肥料中氨氣的逸散及動物廢棄物(糞便、屍體)的臭味逸散，皆為常見之氨氣排放源。另外在工業製程中所產生之氨氣逸散，以及高溫燃燒作業的場所，皆為常見的氨氣產生源。在高科技廠發展上，隨著半導體晶圓尺寸逐漸變小，先進製程產品正面臨微量污染物之嚴重威脅，為大幅提昇產品良率，氨氣等微污染控制儼然成為研究重點。因此，不管在生活環境面、半導體製程、作業環境安全、環境保護等都面臨氨氣污染的問題，氨氣的去除及偵測之研究日益重要。

2.2 氨氣感知材料之相關研究

表 2-1 為目前文獻提出可感知氨氣之材料，並列出其實驗條件與反應時間以茲比較；表 2-2 則整理出可定量偵測氨氣濃度之材料，並列出其適用濃度範圍、靈敏度、檢量線之相關係數與定量時間以比較其定量偵測能力。從表 2-1 與表 2-2 可知，其所選用材料皆為吸附能力良好之載體，包括孔洞纖維(Nakano et al., 1995)、孔洞型氧化金屬(Yimit et al., 2003, Markovics et al., 2009)、高分子(Malins et al., 1998, Courbat et al., 2009, Waich et al., 2010)、多孔洞矽材(Malins et al., 2000, Onida et al., 2004, Fiorilli et al., 2004, Cao et al., 2005, Tao et al., 2006, Tao et al., 2007, Chaillou et al., 2006, Persad et al., 2008, 江學詩, 2008)等。

此種將染劑嵌入材料中進行目標污染物的感測技術早在 1995 年就有團隊進行研究，Nakano et al. (1995)利用指示劑 EB (Eosine bluish) 嵌入纖維貼布上，並以雷射光入射提供能量，當帶有染劑之貼布與氨氣產生反應會放出螢光，並利用螢光光譜儀探測，在流量 400 ccm，0.1 ppmv 氨氣濃度，反應時間僅需 40 秒。

Yimit et al.(2003)利用 TiO_2 薄膜附著在玻璃片上，再利用溴瑞香草藍指示劑(Bromothymol blue)嵌入 TiO_2 中，其偵測方法是藉由偵測消逝波(evanescent wave)之改變而得知氨氣存在。當一入射光在兩介質發生全反射時，在光線折點處，仍有電磁波會穿出重介質，此電磁波稱為消逝波。由於染劑與氨氣結合會吸收漸逝波，造成漸逝波本身之強度下降，藉由偵測消逝波之強度變化定量氨氣濃度。此種技術在 30 ccm 之低流量，1ppt 之氨氣濃度，反應時間僅需 2 分鐘，但也由於其反應靈敏，些許變動易造成很大的偵測誤差。

表 2-1 可感知氨氣之染劑嵌入式感知材料

Adsorbent	Dye	Ammonia concentration	Flow rate	Relative humidity	Response time	reference
Cellulose Tape						
Cellulose tape	EB	0.1ppmv	400 ccm	/	40s	Nakano et al., 1995
Oxidized Metal						
TiO ₂ film/K ⁺ ion exchanged glass	BTB	1ppt	30ccm	/	2min	Yimit et al., 2003
anodized aluminum	BPB	10ppmv	33ccm	/	4-10 s	Markovics et al., 2009
anodized aluminum	BG	10ppmv	33ccm	/	4-10 s	Markovics et al., 2009
anodized aluminum	BP	10ppmv	33ccm	/	4-10 s	Markovics et al., 2009
Polymer						
thin-film PVC	Methylated	100ppmv	500 ccm	100%	45s	Malins et al., 1998
thin-film PVC	Ethylated	100ppmv	500 ccm	100%	150s	Malins et al., 1998
poly(methyl methacrylate)	BPB	5ppmv	1 lpm	50%	10min	Courbat et al., 2009
polystyrene	Eosin	25ppbv		/	40-60min	Waich et al., 2010
Porous Silica Material						
sol-gel film	BP	50 ppmv	500 ccm	0%	60 min	Malins et al., 2000
SBA-3	RD	1000 ppmv	/	/	27s	Onida et al., 2004
SBA-15	RD	1%	/	/	A few seconds	Fiorilli et al., 2004
sol-gel film	BP	145 ppmv	1 lpm	/	1-2min	Cao et al., 2005
porous silica	BP	1.4ppmv	/	19%	1min	Tao et al., 2006
Fused silica	O-170	0.2%	/	/	30min	Tao et al., 2007
mesoporous silicon	BTB	1 ppmv	200ccm	/	100s	Chaillou et al., 2006
Sol-gel film	FL	9ppmv	90ccm	60%	2min	Persad et al., 2008
Al-MCM-41	BG	1ppmv	1 lpm	55%	20-30S	江學詩, 2008
EB: Eosine Bluish			BTB: bromothymol Blue			
BPB: Bromophenol blue			BG: bromocresol green			
BP: bromocresol purple						
Methylated : Methyl-derivatives of a 5-(4'-dialkylaminophenylimino)quinolin-8-one copper(II)perchlorate						
Ethylated : Ethyl-derivatives of a 5-(4'-dialkylaminophenylimino)quinolin-8-one copper(II)perchlorate						
RD: Reichardt's betaine dye [2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-N-pyridinio)-phenolate]						
O-170: Oxazine 170			FL: fluorescein			

表 2-2 可定量偵測氨氣濃度之染劑嵌入式感知材料

Adsorbent	Dye	ammonia concentration region	Sensitivity*	R	Quantified time	theoretical detection limit	reference
Oxidized Metal							
anodized aluminum	BPB	10 –80 ppmv	/	/	4–10 s,	100ppbv	Markovics et al., 2009
anodized aluminum	BG	10 –90 ppmv	/	/	4–10 s,	5ppmv	Markovics et al., 2009
anodized aluminum	BP	100 –600 ppmv	/	/	4–10 s,	50ppmv	Markovics et al., 2009
Polymer							
thin-film PVC	Ethylated	10-100ppmv	/	/	150s	1ppmv	Malins et al., 1998
thin-film PVC	Methylated	10-100ppmv	/	/	45s	1ppmv	Malins et al., 1998
poly(methyl methacrylate)	BPB	0.25 - 5ppmv	/	0.997	30-40min	/	Courbat et al., 2009
polystyrene	Eosin	25-1000ppbv	/	/	120min	25ppbv	Waich et al., 2010
Porous Silica Material							
sol-gel film	BP	145-1000ppmv	/	/	5min	10ppmv	Cao et al., 2005
porous silica	BP	1.4- 5 ppmv	0.0129	0.9899	1min	13ppbv	Tao et al., 2006
porous silica/CuCl ₂	/	1.5 - 7.5 ppmv	0.012	0.9813	20 min	0.24ppmv	Tao et al., 2008

*Sensitivity: the slope of calibration line

BPB: Bromophenol blue

BG: bromocresol green

BP: bromocresol purple

Ethylated : Ethyl-derivatives of a 5-(4%-dialkylaminophenylimino)quinolin-8-one copper(II)perchlorate

Methylated : Methyl-derivatives of a 5-(4%-dialkylaminophenylimino)quinolin-8-one copper(II)perchlorate

除了偵測螢光、消逝波的變化外，也可偵測特定波長的強度變化值來定量氨氣的存在。Markovics et al. (2009)利用氧化鋁與 BPB、BG、BP 染劑結合，由於氨氣與感知材料結合造成顏色變化，藉由偵測特定波長之變化值得知氨氣濃度，其適用偵測範圍分別為 10-80ppmv、10-90ppmv、100-600ppmv，其定量時間相當快速，僅需要 4-10 秒。

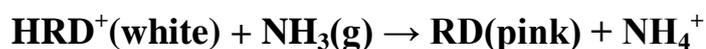
在聚合物載體方面，Malins et al.(1998)提出利用將聚氯乙烯薄膜結合 Methylated 和 Ethylated 染料，此感知薄膜與氨氣反應會產生紅外線波段的吸收波峰變化(740nm 和 770nm)，藉由 CCD 光譜儀偵測其特定波長的變化，其定量時間分別為 45 秒與 150 秒，偵測範圍為 10-100ppmv，濃度與校正吸收度關係為線性，而且 Methylated 染料較 Ethylated 更為靈敏。Courbat et al. (2009)利用聚乙烯醇縮丁醛薄膜與塑化劑以及染劑 BPB 結合，開發出可偵測 0.25-2ppmv 濃度之感知材料，定量時間約為 30-40 分鐘，從檢量線之相關係數為 0.997 知其具有相當優異之定量能力，但是使用之載體材料含有塑化劑，此添加劑雖可穩定材料對光學的反应程度，卻也會加速材料老化現象，減少使用壽命。Waich et al.(2010)使用聚乙烯高分子以及螢光染劑，製作一可偵測 ppb 等級之感知材料，其理論偵測極限為 25ppbv，偵測濃度範圍為 1000ppb-25ppb，但定量時間相當久，約需要 120 分鐘。

除了纖維、氧化金屬、高分子外，由表 2-1 與表 2-2 可知，最常見之感知材料載體為孔洞矽材。孔洞矽材具有諸多優點，包括高比表面積，代表其吸附效果更好，可望提升先前感知材料之性能，達到更快速定量氨氣濃度之可能性。除此之外，孔洞矽材表面反應性高、表面易改質、良好的熱穩定，以及價格低廉、製作簡易等優勢(莊連春，2003)，受到許多學者的重視，因此將於下一章節討論之。

2.3 以孔洞矽材進行氨氣偵測之相關研究

由表 2-1 與表 2-2 之比較可知，高比表面積的孔洞材料與染劑結合具有相當優異的偵測能力，隨著研究技術的提升，目前孔洞矽材之感知能力可達到 ppmv 等級，而且僅需數分鐘便可反應。Malins et al. (2000)將指示劑 BP (Bromocresol purple)作為前驅物加入溶膠凝膠法的薄膜製備中，將帶有染劑結構的薄膜進行氨氣的感測，此種氨氣感知技術在流量為 500 ccm 下，氨氣濃度為 50 ppmv 時反應時間需長達 60 分鐘，另外，當利用薄膜作為染劑的載體時，薄膜的厚度及材料的擴散係數皆會影響感測效果。

Fiorilli et al. (2004)選用中孔洞材料 SBA-15 作為擔體，利用嵌入染劑 RD (Reichardt's dye)來進行氨氣的偵測，其偵測原理如圖 2-1 所示。此種 SBA-15 屬於中孔洞型分子篩，此類型材料具有高比表面積 (500-700 m²/g)及孔洞大小約為 9nm 且表面由許多羥基(silanol)所組成，當染劑嵌入材料時，材料表面會有去質子化(deprotonation)發生，其表面羥基會提供質子給染劑分子，此時染劑產生質子化現象(protonation)而變成白色(圖 2-1-a)；然而，當氨氣分子被吸附在材料表面上，此時氨氣分子會發生質子化現象形成胺鹽(NH₄⁺)，此時，染劑再度回到去質子化型態而變成粉紅色(圖 2-1-b)，其材料感知氨氣機制如下：



透過 FT-IR 鑑定可得到在波數為 1435 cm⁻¹和 1465 cm⁻¹時出現 NH₃ 和 NH₄⁺的吸收波峰。另外，隸屬於同研究團隊的 Onida et al. (2004)利用和 Fiorilli et al. (2004)相同方式，將載體換成中孔洞 SBA-3 進行氨氣感知測試。此種利用帶有染劑之中孔洞 SBA 材料進行氨氣感測，在高氨氣濃度(1000 ppmv 及 1%)下可得到快速的反應時間，此

外，比較兩種不同孔洞排列型式的中孔洞 SBA 可得知，孔洞排列形式並不會對氨氣感測造成影響。

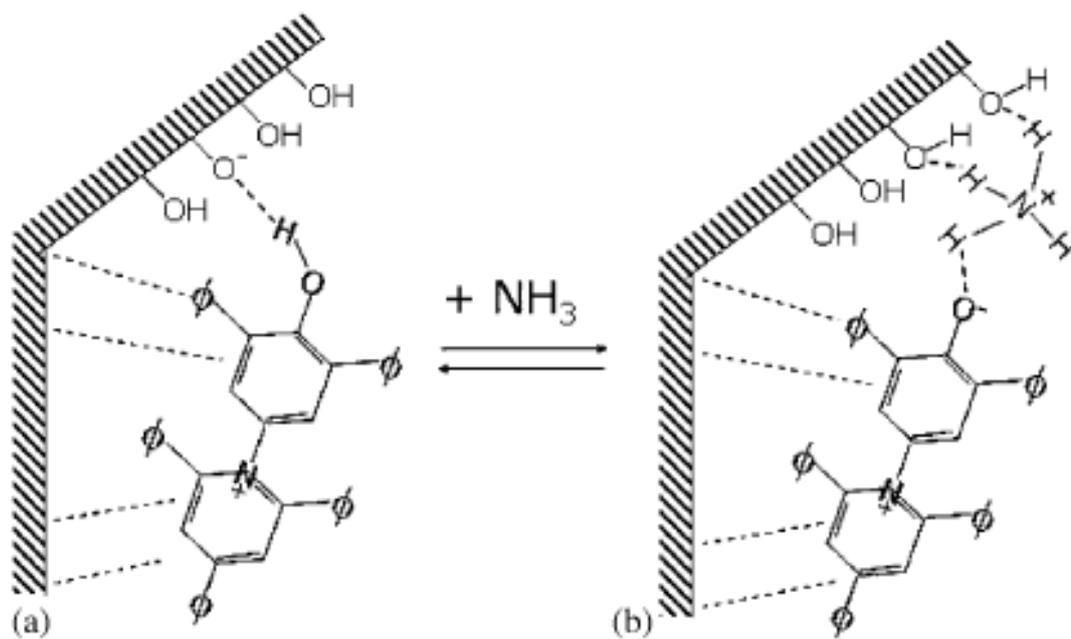


圖 2-1 利用 Reichardt's dye 嵌入中孔洞 SBA 材料進行氨氣偵測示意圖 (Fiorilli et al., 2004)

Cao et al. (2005)也同樣地利用 BP (Bromocresol purple)嵌入薄膜結構中進行氨氣的感測，其在流量為 1 LPM 及偵測濃度 145 ppmv 時，材料反應時間僅需 1-2 分鐘。Chaillou et al.(2006)利用 BTB 嵌入中空洞氧化矽材料，在 1ppmv 的氨氣濃度以及流量 200ccm 的環境中，反應時間約為 100 秒，而且其可辨別 1000ppmv-1ppmv 之氨氣，證明其可定量偵測氨氣。Persad et al.(2008)則使用 sol-gel 薄膜與螢光染劑，在氨氣濃度為 9ppmv 及 90ccm 的低流量中，反應時間僅需 2 分鐘便可偵測到氨氣的存在。

除了可偵測氨氣外，也有學者提出可定量氨氣濃度之感測材

料。Tao et al.(2006)結合光纖探針和 UV 光譜儀，製作一套可精準定量之 UV-Vis 偵測系統。光纖探針是將傳統的矽材光纖外層夾層去除，使矽基材料和染劑均勻分布在光纖表面上，再將光纖探針一端連接光源，另一端連接 UV-Vis 光譜儀。並探討在通入氨氣後，在波長 595nm 的光吸收度變化，發現在氨氣濃度 1-5ppmv 的環境中，可得一高度線性相關檢量線(R 為 0.9889)；在氨氣濃度 10-50ppmv 中，可得一對數相關之檢量線(R 為 0.9978)。

研發可於實場中應用之感知材料，其特點應包括：反應時間少於 10 分鐘、能精準定量未知氨氣濃度、感知能力維持穩定，不易受環境中其他物質影響、兼具低成本優勢、技術設備簡單等優點，始能成為一優異氨氣感知材料。由於孔洞材料之高比表面積，表示其吸附能力良好，可應用於偵測低濃度之氨氣環境；另外，孔洞矽材之耐熱性佳、表面易改質、表面反性高，表示其材料穩定，可經由改質而產生不同表現性，應用於各式環境中；再加上其孔洞矽材價格低廉，若能研發設備簡單之偵測系統，便能使孔洞矽材成為氨氣感知材的明日之星。

而從表 2-1 得知，以孔洞矽材為載體之感知材料已可在短時間內(2min-20s)感知 1ppmv 之氨氣環境，但鮮少有文獻探討孔洞矽材之定量偵測能力。Tao et al., (2006)提出之光纖探針雖能定量偵測 1.4-5ppmv 之氨氣環境，但其檢量線線性相關係數($R = 0.9899$)，尚無法達到定量偵測之標準($R > 0.995$)(Skoog et al., 2000))，而且目前尚無文獻利用孔洞矽材探討定量偵測 sub-ppmv 之氨氣濃度。

江學詩(2008)之研究指出，溴甲酚綠染劑嵌入之 Al-MCM-41 在 1ppmv 之下，用肉眼觀察，其反應時間只有 20~30 秒，可知此種感知材料相當靈敏，若能利用光學儀器偵測，勢必能大幅提升其偵測能

力。再加上此材料成本較低，而且其變色波段為可見光波段，若能利用普遍且較便宜之 UV 光譜儀來偵測，其所使用設備之技術較低，將具備成為實場應用之潛力。

因此本研究將即以溴甲酚綠染劑嵌入中孔洞感知材料 Al-MCM-41，結合 UV 光譜儀，探討其在 sub-ppmv 之定量偵測能力，期待能研發可於短時間內定量偵測氨氣濃度，同時可重複使用之穩定感知氨氣材料，以突破現有技術之侷限。

2.3.1 中孔洞材料基本特性

依據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 的定義，所謂的孔洞型材料(mesoporous material)是指孔洞大小介於 2nm-50nm 間的材料。一共分為三種不同類型：微孔洞(<2nm)、中孔洞(2-50nm)及巨孔洞(>50nm)材料 (Sing, 2004)。

而近年來中孔洞材料的應用蓬勃發展，Kresge et al. (1992)利用液相模板結晶機制成功合成中孔洞結構之材料，稱之為 M41S 家族。由圖 2-2 中所示，此 M41S 家族大致上包含四種不同的結構排列，而依據其材料之熱穩定性區分，可分為熱穩定型與非熱穩定型，其中熱穩定型包括 MCM-41 及 MCM-48 兩種，MCM-41 之孔洞結構呈現六角柱狀堆集排列，其具有孔洞單一方向性，而 MCM-48 結構則是呈現立體不規則狀之孔洞系統所組成；非熱穩定型則是呈現片狀排列結構的 MCM-50 及一種由界面活性劑及矽元素所組成之分子有機八面結構(molecular organic octomer)。

而在 M41S 家族之孔洞材料最耳熟能詳的是 MCM-41 (Mobil Catalytic Material Number 41)，此材料之所以受到重視，是由於材料本身的一些特性所致，如六角柱狀堆積的孔洞排列、孔洞大小分布範

圍窄、完整的孔洞大小、材料內之孔洞體積大($>0.6\text{cm}^3/\text{g}$)、良好的吸附容積($>0.7\text{ cm}^3/\text{g}$)、高比表面積($\sim 700\text{-}1500\text{m}^2/\text{g}$)、內部的 silanol(Si-OH)基很多($\sim 40\text{-}60\%$)、高的表面反應性、表面易改質性以及良好的熱穩定、化學穩定與機械穩定性等 (莊連春, 2003), 因此不論在觸媒(catalysts)(Wan et al., 2004)、濾材(filters) (Beck et al., 1992)、分子篩(molecular sieve)(Beck et al., 1992)、吸附材(adsorbent) (Zhao et al., 1998)、偵測材料(sensing material)等各方面的應用上皆受好評。除了 M41S 型的中孔洞材料外, 尚有些學者利用不同的前驅物配合不同之介面活性劑作為結構基板, 成功地合成其它種類的中孔洞型材料。表 2-3 為 MCM、SBA、MSU 等常見之中孔洞材之孔洞大小及材料結構(Selvam et al., 2001), 這些材料個別具有其特別之孔洞結構排列且孔洞大小皆分布在中孔洞材料 2-10nm 範圍內。

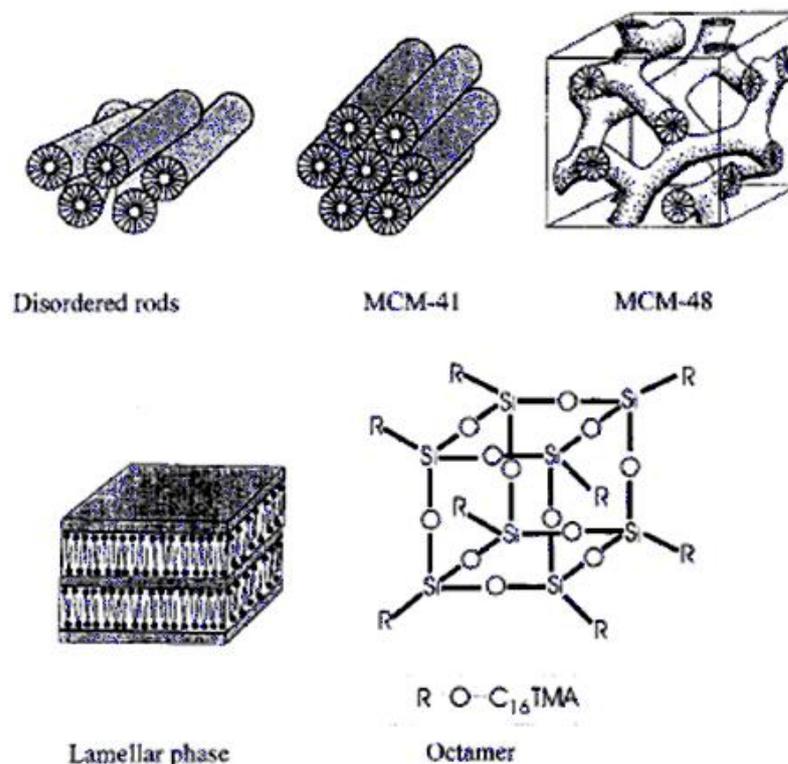


圖 2-2 中孔洞結構 M41S 材料 (Selvam et al., 2001)

典型的中孔洞 MCM-41 分子篩屬於疏水性材料，當植入不同金屬在材料結構中，可以改變材料物化特性，因而提升應用範圍。而利用金屬修飾材料方式，依造鍵結反應之方式又可以分為三類：(1)離子交換法(ion-exchange)、(2)濕式含浸法(impregnation)、(3)骨架之部分取代(substitution)。根據文獻指出，目前已有 Al (Kosslick et al., 1997; Shen and Kawi, 1999; Kosslick et al., 1999; Dedecek et al., 2001; Russo et al., 2007)、Ga (Kosslick et al., 1997)、Cu (Xu et al., 2000; Batista et al., 2005)、Zn (Choi et al., 2002)、Mn (Iwamoto and Tanaka, 2001)、Ti (Zheng et al., 2000)、V (Lang et al., 2002)等金屬離子成功導入 MCM-41。

本研究製備之 Al-MCM-41 是利用金屬 Al 修飾 MCM-41，由圖 2-3 中可見，中孔洞 MCM-41 其網絡結構中的 M 是提供給金屬植入的位置，因此當材料中植入越多金屬時，代表結構中 M 將取代 Si 之位置，此方式稱為骨架之部分取代。

Matsumoto et al. (1999)利用不同 Si/Al 比的 MCM-41 所得之 X 光繞射分析圖譜顯示，當 Al 離子植入量達一極值會導致中孔洞 MCM-41 材料其表面結構改變且破壞了整個材料晶體結構均勻度。Kosslick et al. (1999)提到當 Al 離子的植入量越多其所能提供的 Bronsted acid site 和 Lewis acid site 也相對增加，此即表示作用的活性位置也會相對提高。在江學詩(2008)的研究 Si/Al 比為 25、50、75、100 及 150 吸附氨氣的影響，發現其總累積吸附量分別為 2.7、4.3、3.5、3.3 及 3.2 mg/g，其中以 Si/Al 為 50 有最高的氨氣總累積吸附量。這主要是因為當材料中的 Al 含量越高，可以增加材料表面的活性位置，但當 Al 含量超過一極限值則會導致材料結構破壞，進而影響材料比表面積、孔洞體積等特性，並造成對於氣體吸附效果下降。由於感知材料吸附氨氣而變色，因此本研究將選擇吸附量最高之 Si/Al 比為 50 的 Al-MCM-41 做為中孔洞吸附材料。

表 2-3 不同種類之中孔洞型材料之物理特性 (Selvam et al., 2001)

sample code	reference	structural data		
		dimensionality	unit cell dimension (nm)	pore size (nm)
MCM-41	Beck et al. (1992)	2D hexagonal	4.04	3.70
MCM-48	Beck et al. (1992)	cubic	8.08	3.49
SBA-1	Huo et al. (1994)	cubic	7.92	2.00
SBA-2	Huo et al. (1995)	3D hexagonal	5.40	2.22
SBA-3	Huo et al. (1994)	2D hexagonal	4.75	2.77
SBA-8	Zhao et al. (1999)	2D rectangular	7.57	1.87
SBA-11	Zhao et al. (1998)	cubic	10.64	2.50
SBA-12	Zhao et al. (1998)	3D hexagonal	5.40	3.10
SBA-14	Zhao et al. (1998)	cubic	4.47	2,40
SBA-15	Zhao et al. (1999)	2D hexagonal	11.60	7.80
SBA-16	Zhao et al. (1998)	cubic	17.60	5.40
FSM-16	Inagaki et al. (1996)	2D hexagonal	4.38	2.80
MSU-1	Bagshaw et al. (1995)	hexagonal	4.73	3.10
MSU-2	Bagshaw et al. (1995)	hexagonal	7.16	3.50
MSU-3	Bagshaw et al. (1995)	hexagonal	7.04	5.80
MSU-4	Prouzet et al. (1999)	hexagonal	6.01	-
MSU-V	Tanev et al. (1997)	lamellar	3.87	-
MSU-G	Kim et al. (1998)	lamellar	6.54	3.20
HMM	Inagaki et al. (1999)	2D hexagonal	5.70	3.10
HMM	Inagaki et al. (1999)	3D hexagonal	8.86	2.70
HMS	Zhang et al. (1997)	hexagonal	4.55	2.80
KIT-1	Ryoo et al. (1996)	hexagona;	4.80	3.52
CMK-1	Ryoo et al. (1999)	cubic	8.33	3.00
APO	Kimura et al. (1998)	2D hexagonal	4.27	2.80

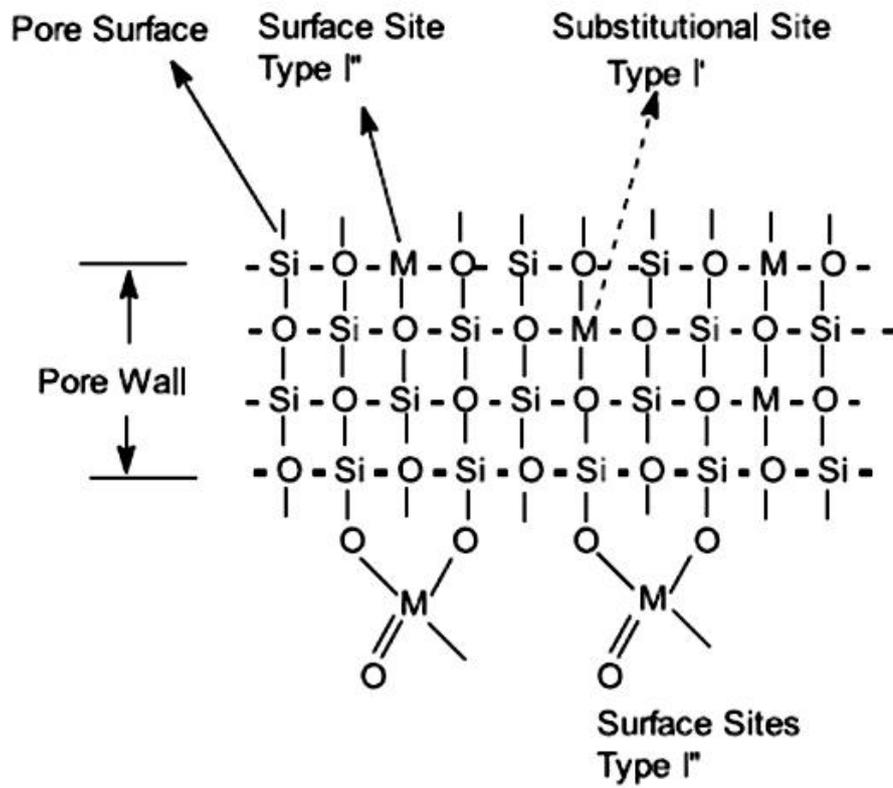


圖 2-3 金屬植入中孔洞 MCM-41 材料結構中
(Chaudhari et al., 2001)

2.3.2 染劑嵌入孔洞材料之研究

將染劑嵌入孔洞材料中之方法有兩種，第一種是一步合成法(One pot synthesis)，亦即在孔洞材料合成時，將染劑直接加入前驅物的步驟中，可得到帶有染劑結構的孔洞材料。Chen et al. (2004)曾利用合成材料之溶膠凝膠法(sol-gel)過程中，利用不同種類的前驅物加入之螢光指示劑 aminofluorescein (AF)進而合成不同產物，並測試各種產物對於氨氣的偵測極限以及反應性。

另外，有學者在中孔洞材料合成過程中加入各種不同的染劑，其所使用染劑之特性如表 2-4 所示，不同的染劑吸附於材料上的量也不相同，而此文獻所得到的結果為 NR > MR ~ BBF > MO > BP ~ PR，而主要造成其吸附量不均的原因是由於 gel 和染劑表面之反應影響，包括了氫鍵、靜電吸引力以及表面極性 (Wu et al., 2006)。

第二種將染劑嵌入孔洞方式則是濕式含浸法，此種方法是直接將染劑溶入溶劑中，接著加入吸附材料在室溫下均勻攪拌一段時間，將材料取出並在 110°C 烘乾，則可得到帶有染劑的粉體。

另一方面，當染劑與孔洞吸附材結合後，將會使孔洞吸附材表面結構改變。Ren et al. (2007)利用不同的中孔洞吸附材進行染劑吸附，使用的中孔洞材料包括 CMI-1、MCM-41、SBA-15 以及 Al-CMI-1 四種，經由 TEM 相片(圖 2-4)可知，此四種中孔洞的吸附材其孔洞排列

皆呈現完整六角柱狀堆積排列(ordered hexagonal channel)，且由相片下觀察並無孔洞堵塞現象；而由 XRD 圖譜可知，未經過染劑吸附之 CMI-1、SBA-15 及 Al-CMI-1 之 d100 為 4.5、5.6 以及 5.4nm，由圖 2-5 中明顯可見，當材料經過染劑嵌入後，會造成 d100 之繞射峰偏移以及繞射峰強度下降，此外，材料其它晶面的繞射峰也會因染劑的嵌入而消失，主要原因是由於有機染劑嵌入中孔洞材料表面及孔洞

中，進而造成材料表面結構改變所致 (Ren et al., 2007)，此結果和 Juang et al. (2006)之結果相符。

表 2-5 為利用不同中孔洞材料去除水中染劑之研究，未經染劑吸附之中孔洞材料其孔洞大小皆分布在 2-5nm，而透過表中可見，當中孔洞結構之分子篩經吸附去除染劑，會造成材料之孔洞大小、比表面積及孔洞體積皆有明顯下降之趨勢，此結果也再度驗證染劑的吸附會造成中孔洞吸附材的結構受到破壞，進而間接影響到材料基本特性。

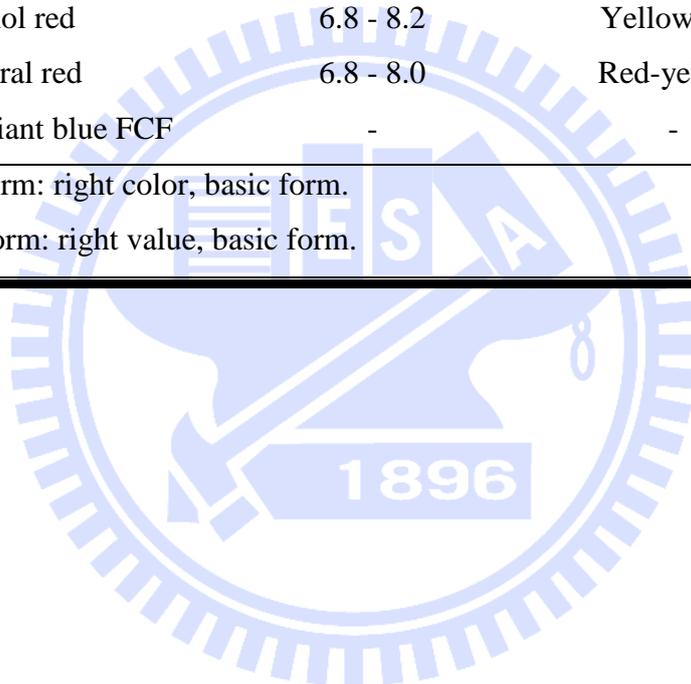
除此之外，不同的染劑也會對氨氣感知能力造成影響。Markovics 在 2009 年曾經比較三種不同 pH 指示劑的效果，分別是 pKa 為 3.8 的 BPB、pKa 為 4.7 的 BG、以及 pKa 為 6.0 的 BP，並比較在反應程度為 25%的濃度值，其結果分別為 25、50、400ppm，証實 pKa 值越低，其對於低濃度的氨氣反應更靈敏，而且 BP 在 100ppm 以下的氨氣環境無顯著反應；但對於重複使用之研究，比較達到同樣脫附程度所需花費的時間，BPB、BG、BP 分別為 20、9、3min，得知 pKa 值越低之指示劑，脫附更加困難。在 2005 年，Oberg 曾使用 BG 與矽材結合，研發一種反應相當靈敏之氨氣感知設備，可在 2-20 秒的時間內偵測 sub-ppmv 之氨氣，可知 BG 染劑與矽材結合，也可以在短時間內偵測低濃度之氨氣。因此本研究即選用 pKa 值較低，同時兼具較短脫附時間之 pH 指示劑 BG，作為研究的材料。

表 2-4 有機染劑之物理特性 (Wu et al., 2006)

Abbreviation	Name	pH indicating range	Color change ^a	λ_{\max}^b (nm)
MO	Methyl orange	2.9 – 4.6	Red-yellow	510, 466
BG	Bromocresol green	3.8–5.4	Orange-blue	500, 614
MR	Methyl red	4.2 - 6.2	Red-yellow	518, 436
BP	Bromocresol purple	5.2 - 6.8	Yellow-purple	434, 588
PR	Phenol red	6.8 - 8.2	Yellow-red	432, 588
NR	Neutral red	6.8 - 8.0	Red-yellow	530, 450
BBF	Brilliant blue FCF	-	-	630

^a Left color, acidic form: right color, basic form.

^b Left value, acidic form: right value, basic form.



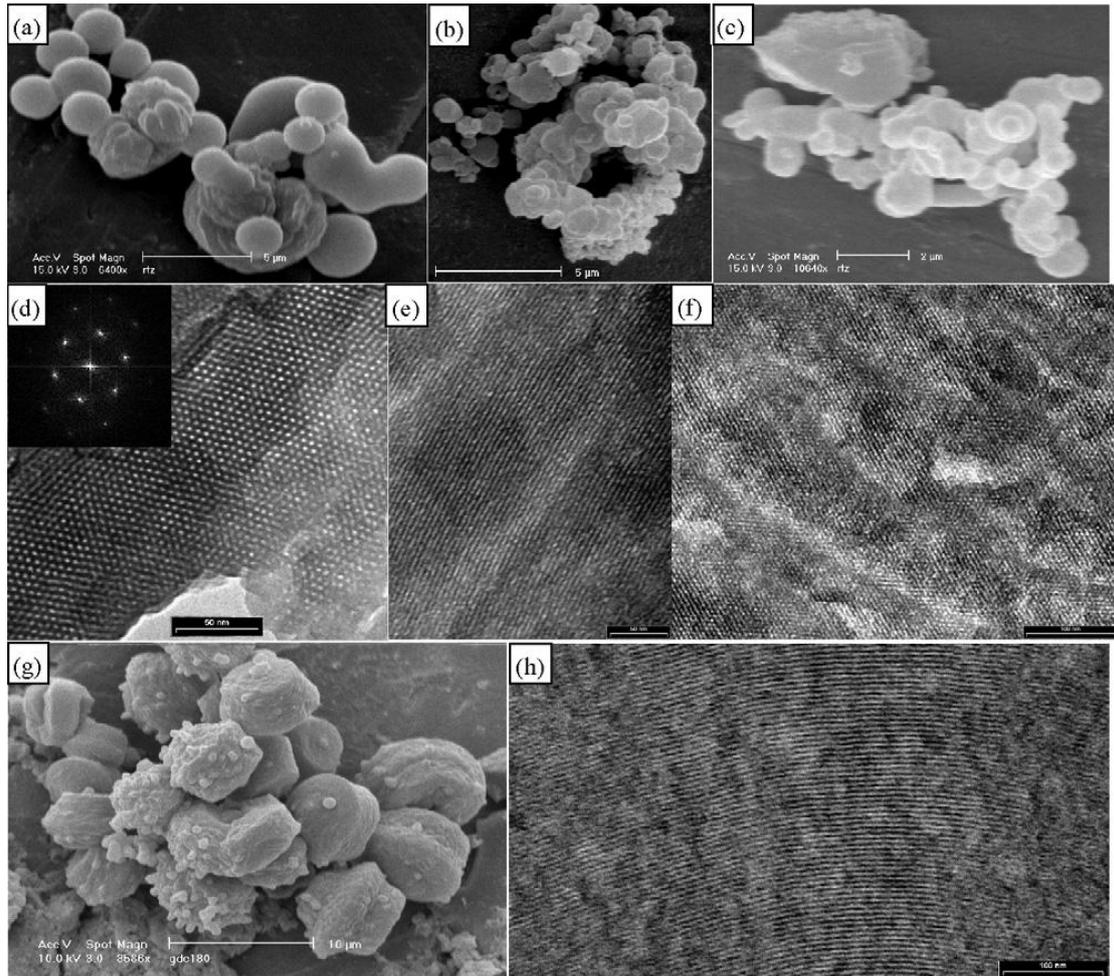


圖 2-4 中孔洞材料之 SEM 相片與 TEM 相片

SEM : (a) CMI-1 、(b) MCM-41 、(c) SBA-15 、(g) Al-CMI-1 ；

TEM : (d,e) CMI-1 、(f) SBA-15 、(h) Al-CMI-1 (Ren et al., 2007)

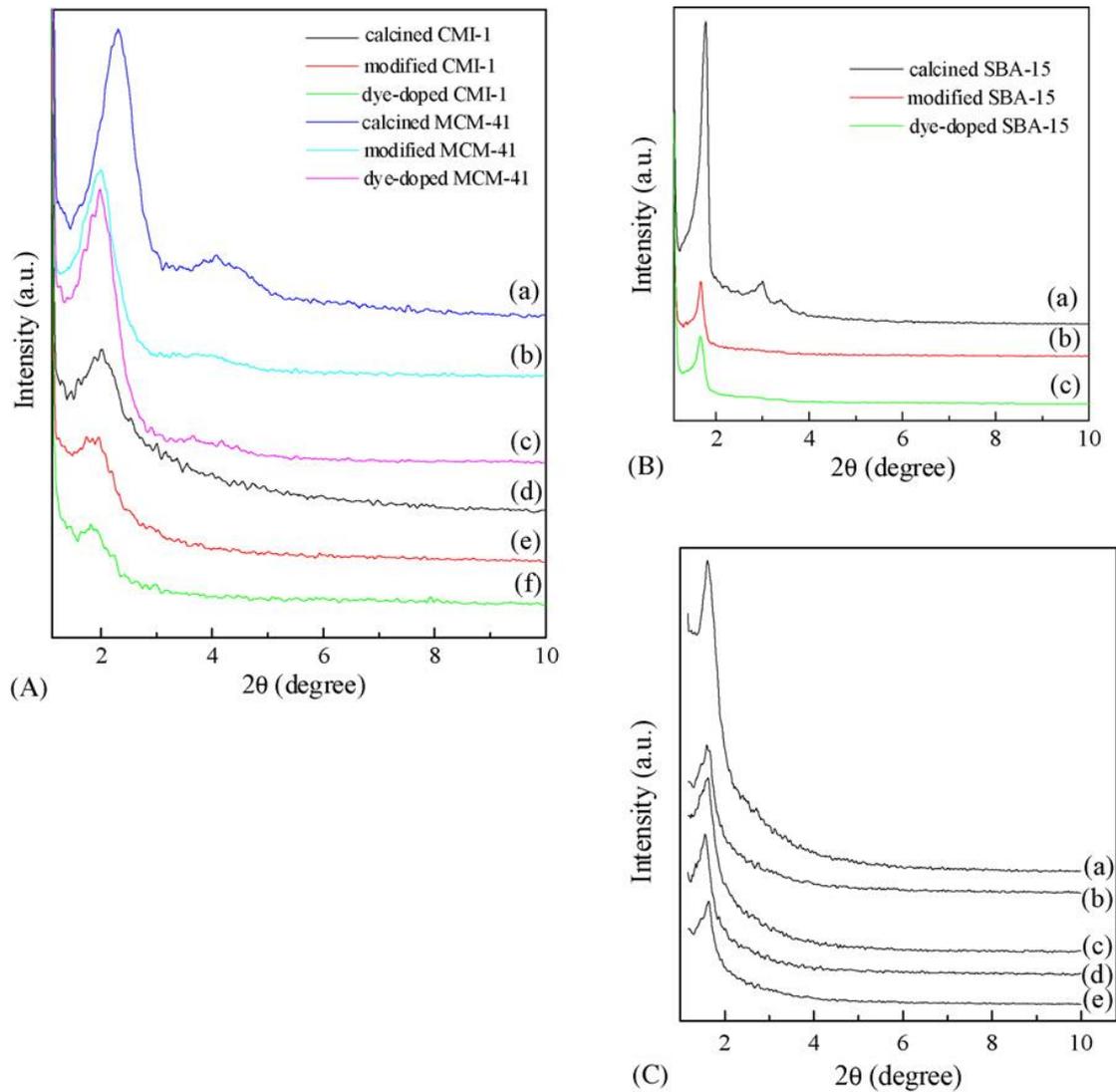


圖 2-5 不同材料其 XRD 分析圖譜：(A-a)鍛燒過之 MCM-41、(A-b)經 APTES 修飾之 MCM-41、(A-c)染劑嵌入之 MCM-41、(A-d)鍛燒過之 CMI-1、(A-e)經 APTES 修飾之 CMI-1、(A-f)染劑嵌入之 CMI-1；(B-a)鍛燒過之 SBA-15、(B-b)經 APTES 修飾之 SBA-15、(B-c)染劑嵌入之 SBA-15；(C-a)鍛燒過之 Al-CMI-1、(C-b)經 APTES 修飾之 Al-CMI-1、(C-c)染劑嵌入之 Al-CMI-1 (Ren et al., 2007)

表 2-5 不同染劑嵌入中孔洞材料之基本特性

reference	sample code	pore size (nm)	surface area (m ² /g)	pore volume (cm ³ /g)
Juang et al., 2006	MCM-41	3.96	1003.5	0.76
	BG5/MCM-41	-	458.4	0.25
	BV10/MCM-41	2.11	265.8	0.13
Zanjanchi et al., 2007	Al-MCM-41	2.50	940	0.33
	MB/Al-MCM-41	-	850	-
	R6G/Al-MCM-41	-	770	-
	TH/Al-MCM-41	-	667	-
Ren et al., 2007	CMI-1	2.00	885	0.52
	DB-71-APTES/CMI-1	1.60	291	0.14
	MCM-41	2.70	987	0.70
	DB-71-APTES/MCM-41	2.10	604	0.33
	SBA-15	3.80	884	1.09
	DB-71-APTES/SBA-15	3.30	442	0.63
	Al-CMI-1	3.60	1044	0.98
	DB-71-APTES/Al-CMI-1	2.50	376	0.34

^a BG5 : Basic Green 5

^b BV10 : Basic Violet 10

^c MB : Methylene Blue

^d R6G : Rhodamine 6G

^e TH : Thionine

^f DB-71 : Direct blue 71

2.4 氨氣量測方法

氨氣普遍存在於人類的生活環境中，不同的污染源所造成的氨氣濃度不一，因此氨氣偵測的要求也不相同，表 2-6 為各環境偵測氨氣的需求。舉例來說，在一般農場的氨氣偵測器，為保護農民的安全，偵測濃度需求約為 ppb 等級到 200ppmv 不等(Erisman et al, 2001)；半導體工廠的無塵室，為避免微量污染，偵測需求則約為 ppb 到 ppt 等級。氨氣偵測器有相當多種類別，下面就分別介紹幾種常見之氨氣偵測器，包括檢知管、電化學式氨氣偵測器以及光學儀器偵測。

2.4.1 檢知管偵測之研究

檢知管(detector tube)為所有偵測方法中最簡易使用的一種，在我國勞工委員會亦將檢知管法公告為測量有害物之分析方法之一(行政院勞工委員會，1995)。1919 年美國人 A. B. Lamb 及 C. R. Ilover 獲得首先檢知管的專利權，其首次應用在美國礦業上，為保障礦工免於一氧化碳的毒害，因此需要一種方便攜帶且可即時偵測的裝置偵測一氧化碳的濃度。世界上第一個檢知管是利用五氧化二碘及發煙硫酸的混合物吸附在輕沸石上作為顯色劑，並稱之為”Hoolamite”。將試劑放進玻璃管中，當含有一氧化碳氣體被吸入管中，充填物就會變成綠色，再由變色的程度，淡綠色或深綠，可估算出一氧化碳的濃度。

檢知管系以顯色劑作為基礎，這種試劑的配方屬於化學的領域，因此在檢知管內所配製的顯色劑是利用快速且穩定的成色反應試劑所製成。直至今日已有數百種各式各樣的檢知管上市，在氣體分析的領域上已佔有一定的地位。

檢知管的原理跟吸附塔填充材料吸附一樣，當吸附塔在吸附時，

可約略分為三個區域，吸附帶（adsorption zone, AZ），飽和帶（saturationzone, SZ）及乾淨帶（clean zone, CZ）。吸附帶指的是真正進行吸附之區域。飽和帶則已完成吸附，乾淨帶表尚未進行之區域，隨著吸附塔操作時間之增加，飽和帶逐漸增加，吸附帶將逐漸下移，乾淨帶逐漸縮短。同理可知，當檢知管內填充材料接觸到氣狀污染物，飽和帶和吸附帶都會發生顏色變化，乾淨帶則沒有顏色變化，若固定一段吸附的時間，同樣的污染源濃度在同樣的檢知管內會得到一樣長度的顏色變化，利用這樣的概念，即可在檢知管上繪製出濃度刻度，搭配抽氣裝置來偵測環境濃度。

表 2-6 針對不同氨氣來源的氨氣偵測需求 (Timmer et al., 2005)

Ammonia sensor application	Detection limit	Required response time	Required detection temperature	Ref.
Monitoring ambient conditions	0.1 ppb – >200 ppmv	Minutes	0–40 °C	Erisman et al., 2001
Measure NH ₃ emission from vehicles	4–>2000 g/min	Seconds	Up to 300 °C	Durbin et al., 2002
Passenger cabinet air control	50 ppmv	1 s	0–40 °C	Budarvari, et al., 1996
Detect ammonia slip	1–100 ppmv	Seconds	Up to 600 °C	Moos et al., 2002
Leakage alarm	20–>1000 ppmv	Minutes	Up to 500 °C	Hoz et al., 1996
Breath analysis	50–2000 ppb	1 min	20–40 °C	Kearney et al., 2002

表 2-7 為檢知管價格以及其適用範圍，目前商業化的氨氣檢知管可偵測濃度有 0.25ppmv-3ppmv、2ppmv-30ppmv、5ppmv-70ppmv、50-700ppmv 等各種適用濃度範圍，所需吸附時間為 1 分鐘，流量約 100ccm，誤差±10-15%，顏色變化為黃色到藍色，室溫下即可使用 (Draeger,2009)。但檢知管無法重複使用，單支檢知管售價約在台幣 200-300 元，多次使用下來也造成一筆不小的負擔。若能研發可重複使用檢知管，其低成本優勢，將可大幅增加購買意願，因此本研究也將材料填充成為檢知管，測試其適用濃度範圍，以達到定量化偵測氨氣濃度之目標。

表 2-7 Drager 氨氣檢知管價格

型號	適用範圍	平衡時間	價格 ^a
檢知管-Ammonia 5/a	5-70ppmv / 50-700ppmv	1min	NT 2,500/10 支
檢知管-Ammonia 0.25/a	0.25-3ppmv	1min	NT 2950/10 支
檢知管-Ammonia 2/a	2 to 30 ppmv	1min	NT 2500/10 支
檢知管-Ammonia 5/b	5 to 100 ppmv	1min	NT 2,350/10 支
檢知管-Ammonia 0.5%/a	0.5 to Vol.-%	10 s	NT 2,500/10 支

註：檢知管應搭配抽氣幫浦，其抽氣幫浦價格約為台幣 44,200~17,000 元不等。
此表為 2010 年 4 月電話詢價結果。

2.4.2 氨氣偵測器之研究

市面上最常見的氨氣偵測器是電化學式的氨氣偵測器，表 2-8 整理出目前市面上攜帶型氨氣偵測器之價格，可知售價約為台幣兩萬到七萬不等，使用成本比檢知管高出許多，其偵測濃度範圍從 ppmv 等級到百分比等級都有。電化學式氨氣偵測器原理是在電極上配製不同的材料，當氨氣通過電極時，由於電極材料吸附氨氣分子，導致其電阻改變，藉由偵測此項變化而得知氨氣濃度。其優點為使用便利，缺點是不穩定性高，無法應用在低濃度環境，偵測下限約為 5-10ppmv，且測量最小單位為 1ppmv，誤差為 $\pm 5\%$ ，

若需要更靈敏的氨氣偵測器，一般都是使用固定式的氨氣分析儀，氨氣分析儀多為光學原理偵測，但必須將空氣採樣帶入實驗室，利用此分析儀偵測。此種方法的優點是相當精準，且可以偵測相當低的氨氣濃度，缺點是無法做到即時偵測，使用不方便，且價格昂貴。

另一常見的氨氣偵測器是結合感知材料與光學儀器的偵測器，其原理為感知材料在吸附氨氣時會改變顏色，搭配光學儀器的偵測，可達到即時偵測氨氣的效果。光學儀器可避免人為觀察的誤差，達到更精準的定量需求，而且光學儀器可辨識肉眼無法分辨的顏色差別，提高感知材料應用於偵測低氨氣濃度的能力。另外，與氨氣分析儀比較，應用感知材料來偵測氨氣濃度，可避免分析儀的貴重偵測部分與氨氣氣體直接接觸，可延長儀器使用壽命。綜合上述優勢，此種可達到

精準及靈敏偵測效果的光學氣體偵測器，受到相當多的注目，因此氨氣偵測器的感知材料研究，近年來更受到許多學者的關注 (Nakano et al., 1995, Malins et al., 2000, Nivens et al., 2002, Onida et al., 2004, Fiorilli et al., 2004, Rivolo et al., 2004, Cao et al., 2005)。

為了能有效控制及感知氨氣的存在，本研究將以探討最具潛力的

光學氣體偵測器內部之感知材料為方向，希望能開發具價格優勢，且可定量低濃度之氨氣感知顯色材料。另一方面，江學詩(2008)也指出此材料具有良好重複使用性，因此也嘗試開發為檢知管材料，期待能在氣體污染物防治上作出貢獻。

表 2-8 電化學式氨氣偵測器價格

型號	偵測範圍	平衡時間	價格
美國 ISC			
Gasbadge Pro NH ₃ 攜帶型單用氣體偵測器	5-100 ppmv	1min	NT 22,000
GT 500-NH ₃ 攜帶式氨氣偵測器	5~150ppmv	3min	NT 14,999
QRAE_Plus 手提式 NH ₃ 氣體偵測器(吸引式)	0~50ppmv	1.5min	NT 42,000
ToxiRAEII NH ₃ (氨氣)氣體偵測器	0~50ppmv	1min	NT 20,000
TOX 毒性氣體探棒 (含 pump) 氣氣體偵測器	0~100ppmv	30s	NT 70,000
GasAlert-EXTREME	0~100ppmv	~min	NT 24,500

註：此表為 2010 年 4 月電話詢價結果。

第三章 實驗方法與步驟

3.1 實驗流程

本實驗的研究流程如圖 3-1 所示，於研究中先製作出 Si/Al 比為 50 之中孔洞 Al-MCM-41 材料，利用濕式含浸法將染劑嵌入材料表面，合成出帶有染劑之中孔洞吸附材，並利用 X 光繞射分析(XRD)、比表面積分析(BET)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)進行材料物理化學特性分析。而後以 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究可偵測氨氣濃度範圍、以及相對溼度、不同填充重量等條件的影響。另一方面，亦嘗試使用不同的中孔洞材料，包括 SBA、MCM-41，利用濕式含浸法將染劑嵌入材料表面，合成出帶有染劑之中孔洞吸附材，並研究流量、溼度、濃度之影響，以開發成為檢知管材料。

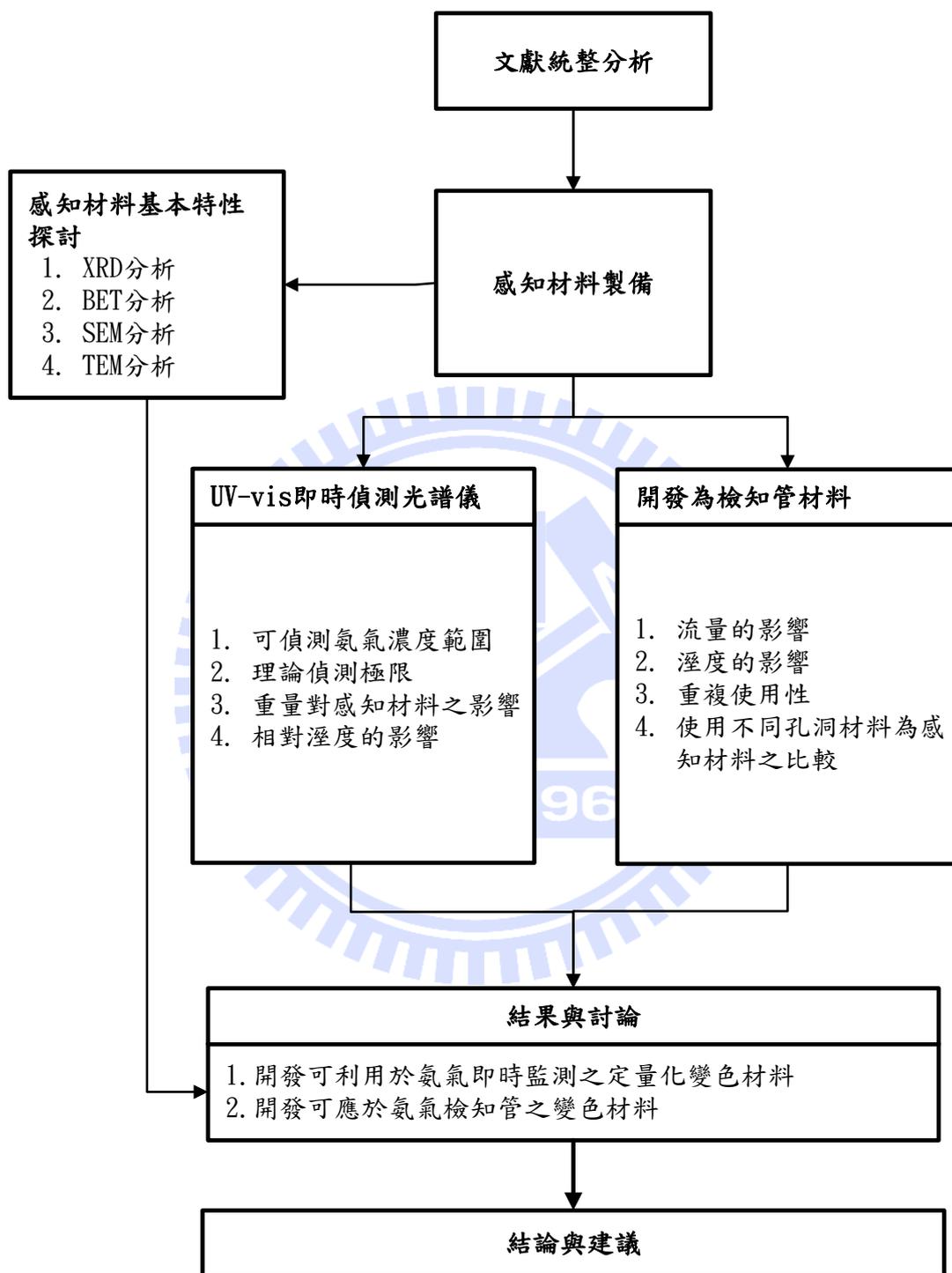


圖 3-1 本研究流程圖

3.2 實驗藥品及設備

3.2.1 實驗藥品及耗材

- (1) 丙酮(Acetone)：藥品級 99%，Merck & Co. Inc., Germany
- (2) 溴甲酚綠(Bromocresol green)：Acros Organics Co., USA
- (3) 偏矽酸鈉(Sodium metasilicate)：Kanto Chemical Co. Inc., Japan
- (4) 硫酸鋁(Aluminum sulfate)：Showa Chemicals Inc., Japan
- (5) 硫酸(Sulfuric acid 98 %，Panreac)：Panreac Chemicals Co., Spain
- (6) CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide: C₁₉H₄₂BrN)：Merck & Co. Inc., Germany
- (7) PEG6000(Polyethylene glycol, M.W.~6000):Sigma- Aldrich, USA
- (8) 氨氣(NH₃)氣體供應鋼瓶：NH₃ (100ppm、52ppm、4.3ppm) + N₂，
錦德氣體，Taiwan

3.2.2 實驗儀器設備

- (1) 分光光譜儀(DRS UV-Vis)：EVOLUTION 300, Thermo Scientific, England
- (2) 分光光譜儀即時偵測套件：Harrick Scientific, the Praying Mantis™: Diffuse Reflection Accessory, the Praying Mantis™: High Temperature Reaction Chamber
- (3) 超音波震盪水槽(Ultrasonic cleaner)：Tohama DC-400, Taiwan
- (4) 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Co., USA,

20-6000ccm

- (5) 高溫爐(Furnace) : Thermolyne, 48000, USA
- (6) 質量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller) : MKS, 1179A, range: 20sccm、500sccm、1000sccm, USA(UV-Vis 即時偵測光譜儀研究系統), 質量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller) : Brooks, 5850E, range 200sccm, 1000sccm. (檢知管測試系統)
- (7) 紅外線光譜分析儀(FT-IR): Work IR-104, ABB Bomem, Quebec, Canada)
- (8) 溼度計 : CENTER 310 RS-232 HUMIDITY TEMPERATURE METER, 詠欣, Taiwan

3.3 實驗材料製備

3.3.1 Al-MCM-41 之製備

秤量偏矽酸鈉(Sodium metasilicate)21.2g，以 80mL 的去離子水使其攪拌融解。接著秤量硫酸鋁(aluminum sulfate) 0.342g 加入 20mL 去離子水中，將兩種溶液混合攪拌 30 分鐘。接著以 4N 硫酸(Sulfuric acid 98 %)溶液緩緩滴入，控制溶液 pH 值到 10.5，此時溶液會形成凝膠狀。秤量 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) 7.2g 並加入 25mL 的去離子水中攪拌至完全溶解，而後緩緩滴入前置步驟溶液中，此時溶液會有絮凝的現象產生。經過 3 小時攪拌後，將溶液置入高壓釜中並放入烘箱中，以 145°C 水熱法進行 36 小時合成。從烘箱取出待冷

卻後進行抽氣過濾，並以去離子水重複沖洗數次，接著取出濾餅置於 110°C 下烘乾 12 小時，最後再以 550°C 鍛燒 10 小時。

3.3.2 SBA 之製備

本 SBA 製備方法參考許君漢(2006)之研究。取 2.0 克的 PEO 高分子溶於 50.0 克水中，攪拌約 60 分鐘至完全溶解。取 8.0 克的矽酸鈉溶液溶於 50.0 克水中，溶解約 20 分鐘。另外取 6M 的硫酸溶液約 2.0 ml 加入 50.0 克水中，攪拌均勻，即可得 pH 值約略為 1 的酸性水溶液。混合矽酸鈉溶液以及硫酸溶液之溶液，此時 pH 值約 2，在攪拌過程中加入 6M 氫氧化鈉水溶液，將 pH 值調整至 5 後加入 PEG 溶液，攪拌 3 分鐘。接著，混和液置於高壓釜 100 °C 烘箱進行水熱反應一天。將所得的產物過濾、水洗、在 60°C 乾燥一天後，即可得到含有 PEO 高分子的中孔洞氧化矽材料，經由 500 °C，5-6 小時煅燒移除有機物後，即可得到中孔洞氧化矽材料(SBA)。

3.3.3 染劑嵌入中孔洞吸附材

本研究選擇溴甲酚綠(Bromocresol Green)是常被應用於酸鹼滴定之變色型 pH 指示劑，簡稱為 BG，其變色範圍在 pH 3.8 (橘黃色) 到 pH 5.4 (藍綠色)，其結構為 C₂₁H₁₄Br₄O₅S，各元素的含量分別是 C：36.41 %、H：2.02 %、Br：45.79 %、O：11.46 %、S：4.59 %，分子量為 698.02 g/mol，熔點在 218 °C，其可以溶在醇類、丙酮、醚類、水、乙酸乙酯等溶液中。由於其對鹼性物質的敏感度好，常被用來測量鹼性溶液，此指示劑之結構如圖 3-2 所示 (Ibarra et al., 2004)。

本研究的染劑嵌入方法，是先將 0.001g 染劑溶入 2-3ml 丙酮中，之後再倒入以 100ml 丙酮中，與 0.1g 的乾燥過後之中孔洞材料混和，

使染劑與中孔洞材料混合比例為 1:100。將其混合攪拌 3 小時，將溶液倒入坩鍋中並置入 110°C 烘箱中進行乾燥 4 小時，待丙銅完全蒸發乾燥後，坩鍋壁上的粉末即為經過染劑修飾之產物。

本研究之材料命名為：Al-MCM-41/BG 表示溴甲酚綠染劑嵌入的矽鋁比 50 之 Al-MCM-41，以 MCM-41/BG 來代表溴甲酚綠染劑嵌入之 MCM-41，以 SBA/BG 代表溴甲酚綠染劑嵌入之 SBA。

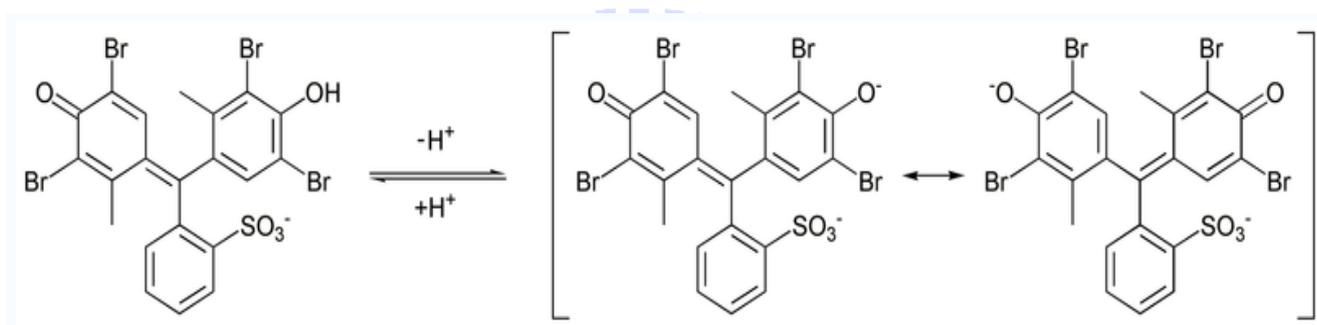


圖 3-2 溴甲酚綠(Bromocresol Green)及其共軛鹼(conjugate base)

(Ibarra et al., 2004)

3.4 材料基本特性分析

3.4.1 X 光粉末繞射分析

X 光散射儀(X-ray powder diffraction ; XRPD)的原理，即是當 X 光照射於一物體的表面時，除了會產生反射光以外，並會透過物體表面，在下層的各層的結晶面位置產生反射光，因為下層之反射光比上一層的反射光多走一段 CB-BD 距離(圖 3.3)，因此反射光的行走距離不同，而使的光線產生布拉格繞射現象，其公式如下：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (其中當做為布拉格繞射計算時 } n = 1)$$

λ ：入射光波長

d ：晶格距

θ ：入射角

X 光粉末散射儀光譜之所以可以鑑定結晶性物質的存在，是因為粉末的表面結晶結構若是規律的成某平面排列，當 X 光照射後則會產生繞射現象。粉末內部的晶格排列情況皆會影響到會產生繞射的角度及其強度，因此可觀察出不同樣品其中的晶格差異，並鑑定出某一結晶物質的存在。本篇研究藉由粉末繞射儀分析吸附材的晶格排列情況，瞭解製成之樣品其晶格組成之特性。

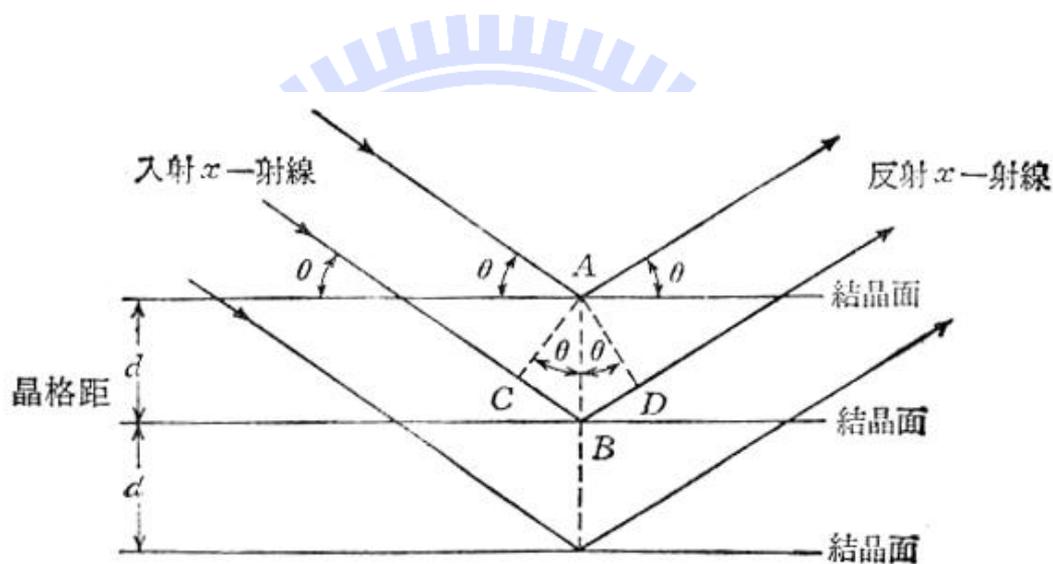


圖 3.3 X-射線在結晶面間的繞射示意圖

3.4.2 高解析比表面積分析儀

Brunauer, Emmett 及 Teller 於 1938 年提出了由 Langmuir isothermal 衍生為多層分子等溫吸附關係公式，其是利用氣體吸附實驗所得到的數據來推算樣品之表面積，簡稱 BET 法。

而比表面積分析技術(Specific surface area analysis ; BET)是利用存在氣體分子與樣品表面之間的凡得瓦力，當吸附氣體達平衡時，測量平衡吸附壓力和吸附的氣體量，根據 BET 方程式，可以求出試樣

單分子層吸附量，從而計算出試樣的比表面積。BET 法適用於粉末及多孔材料比表面積的測定，一般採用氮氣作為吸附氣體，但比表面積極小的樣品可選用氬氣進行量測。在測量前須將試樣進行脫氣處理，此步驟對於奈米級材料特別重要，利用脫氣處理可將試樣表面原已吸附的物質給去除，但要避面表面之不可逆的變化。

3.4.3 掃描式電子顯微鏡(SEM)

SEM 的原理為利用電子槍產生電子束經柵極 (Wehnelt cylinder) 聚集而形成幾十 μm 大小的點光源，在陽極加速電壓 (0.2~0.4kV) 作用下，再經過包含個電磁透鏡將電子束聚焦成一細小約幾個奈米的電子束照射試片表面，使電子束在試片上作二度空間的掃描。透過高能電子射束與電子交互作用產生各種電子訊號，訊號經由偵測器接受後在由放大器放大，然後送到顯像管呈像，可觀察樣品表面的形態。

3.4.4 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束(一般約在 100keV~1MeV) 穿透厚度低於 100nm 以下之薄樣品，和薄樣品內的各種組織產生不同程度之散射。散射後的電子以不同的行徑通過後續的透鏡組合和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，而這些明暗對比之微結構影像是藉由螢光板來呈現。TEM 可提供材料內部的形態、晶體原子結構等訊息。

3.4.5 UV-Vis 即時偵測分光光譜儀

一般來說，可見光的波長(λ)範圍為 400-800nm，而紫外光(UV)的波長範圍為 200-400nm。而紫外光/可見光分光光譜儀(UV-Vis

spectrophotometer) 是用來偵測分子的電子躍遷能量 (electronic transition) 的原理，分子處於基態時受電磁波干擾，使電子由能量較低的分子軌域躍遷至能量較高的分子軌域(由基態躍遷到激發態)，利用紀錄分子吸收光之後所呈現在電子激發態時的振動模式 (vibronic modes) 並以吸收光強度對吸收光波長作圖，可得到紫外光/可見光分光光譜。

本研究使用分光光譜儀 (EVOLUTION 300, Thermo Scientific, England) 之燈源是 Xenon lamp，偵測器是 Dual Matched Silicon Photodiodes，光柵為 1200 lines/mm，最大資料解析度 (Maximum Data Resolution) 為 0.05nm，光波的準確度為 ± 0.30 nm (190-900 nm)，光徑範圍大於 4Å，光度準確度 (Photometric Accuracy): 0.0004 Å (at 1 Å)，0.0004 Å (at 2 Å)，0.0006 Å (at 3 Å)，基線平坦度 (Baseline Flatness) 是 0.0015 Å (200-800nm)，波長再現性 (Repeatability) 是 ± 0.0025 Å (Evolution 300 handbook)。而本實驗所使用的即時偵測系統如圖 3-4，是由 Harrick Scientific 所開發出來的 the Praying Mantis™: Diffuse Reflection Accessory (DRA) 套件，此散射輔助套件可對粉末或是粗糙的固體表面進行分析研究。

此套件的光學配置如圖 3-5 所示。兩個 6:1 90° off-axis 的橢圓鏡面配置在上面，當 UV 入射光由圖 3-5 左方進入，經過兩面反射鏡之後，將入射到其中一個橢圓形鏡面。在第一個橢圓形鏡面的焦距處，設有一個圓形直徑 6mm 的載台，入射光碰觸到材料的表面之後發生散射，再由第二個橢圓形鏡面收集散射光、兩面反射鏡將光線反射出來，偵測反射光的強度可了解材料表面的特性。圖 3-4(b) 為高溫反應槽，反應槽中間設有一個 6mm 的材料載台，載台利用一個蓋子罩住，製造出一個密閉環境。此蓋子在相距 120 度方位設有 KBr 玻璃窗，

分別供光線入射、材料表面散射光射出以及肉眼觀察使用。由圖 3-4(a) 可見到高溫反應槽上接有二個管道。氣體從右邊管道流入槽中，從載台貫穿後，由中間管道流出，搭配溫度控制器可控制實驗反應的溫度。

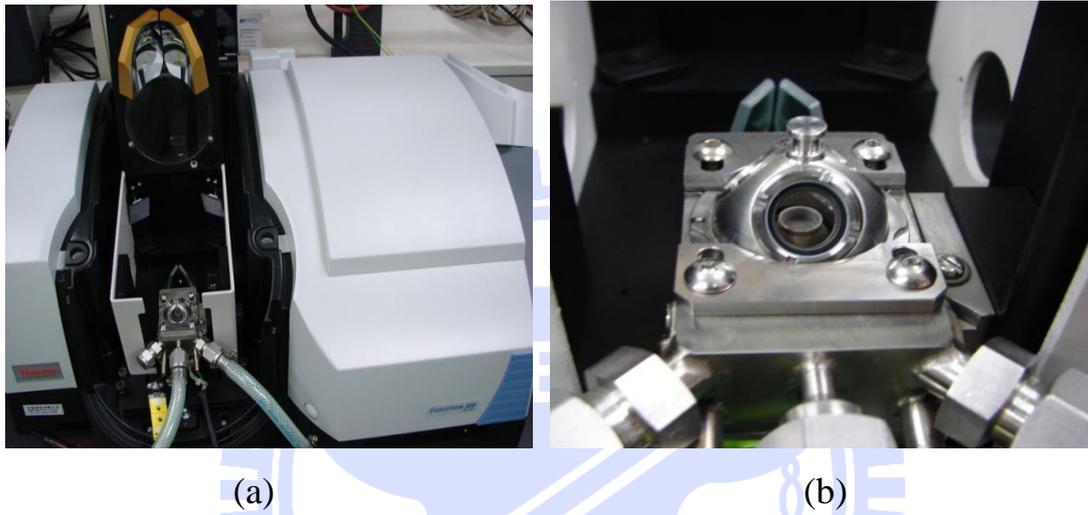


圖 3-4 UV-Vis 即時偵測光譜儀 (a)為 UV-Vis 即時偵測光譜儀的散射套件(b)為高溫控制槽，圖片中間為放置樣品的載台，直徑約 6mm。

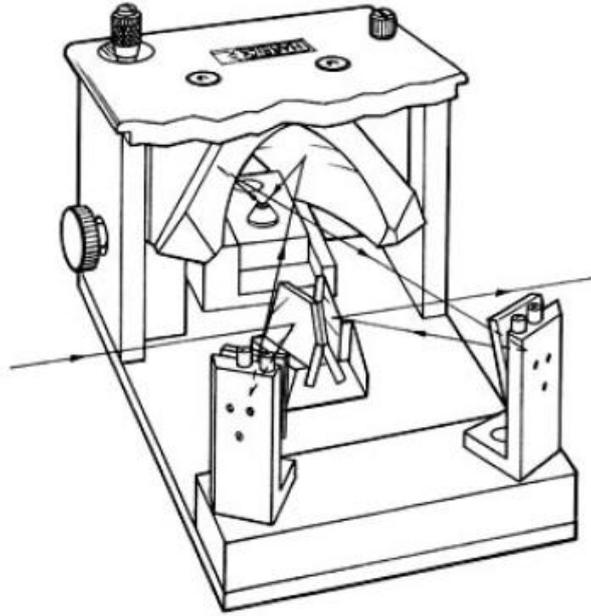


圖 3-5 UV-Vis 即時偵測分光光譜儀套件中的散射套件 The Praying Mantis™ Diffuse Reflection Accessory (DRA), Harrick Scientific

3.6 氮氣吸附試驗

3.6.1 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究系統測試

本系統使用之裝置如圖 3-6 所示。實驗所需的氣體皆由鋼瓶提供，實驗首先將鋼瓶內的氮氣長時間通入 FTIR 作濃度測定，之後再利用調整空氣、氮氣、氧氣的流量來控制實驗所需的氮氣濃度，此流量皆使用泡沫流量計做校正，稀釋比例如表 3-1 所示。

空氣在進入混合槽前，先經過曝氣瓶，藉由調整空氣和氮氣進流比例，控制實驗所需的相對溼度，每次測試前皆使用溼度計確認溼度。氣體會先在混合槽穩定 30 分鐘以上，才使氣體通入 UV-Vis 即時偵測分光光譜儀測試。搭配的套件為 the Praying Mantis™: Diffuse Reflection Accessory、High Temperature Reaction Chamber，詳見 3.4.5

節說明。所有測試前皆會先利用鋼瓶氮氣沖洗高溫反應槽 20 分鐘，才再載台上放入樣品，確保實驗準確性，詳細實驗參數如表 3-2 所示。壓錠時先秤重 0.15g 與 0.03g 粉末，利用手動方式壓錠，在壓力 1500kg 下保持 2 分鐘，而 0.015g 之錠片直徑 6mm，厚度約 0.02mm，而 0.03g 之錠片直徑 6mm，厚度約 0.04mm。

UV-Vis 光譜儀的設定如下：量測範圍為 400-850nm，slit 為 1nm，掃瞄速度選擇 600nm/min，光源為 xenon，掃描頻率為每一分鐘量測一次。由於本材料有極佳重複使用性，本研究將脫附條件設定為 150°C 加熱 1 小時，以確保加熱脫附完整。



表 3-1 氨氣濃度之稀釋比例

氨氣濃度 (ppmv)	氨氣鋼瓶流量 (ccm)	氨氣與空氣氣體總流量 (ccm)
0.1	8	392
0.25	20	380
0.5	40	360
0.75	60	340
1	80	320
1.5	120	280
1.75	140	260
2	160	240
3	240	160
4	320	80
4.3	344	56
5	400	0

表 3-2 UV-Vis 即時偵測光譜儀實驗設定參數

實驗參數	
填充樣品重量	粉末樣品：約0.01~0.02g 壓錠樣品：0.015g、0.03g
溫度	23°C±2°C
氣體流量	400ccm
相對溼度	0%±5%、50%±5%
氨氣濃度	0.25ppm~5ppm

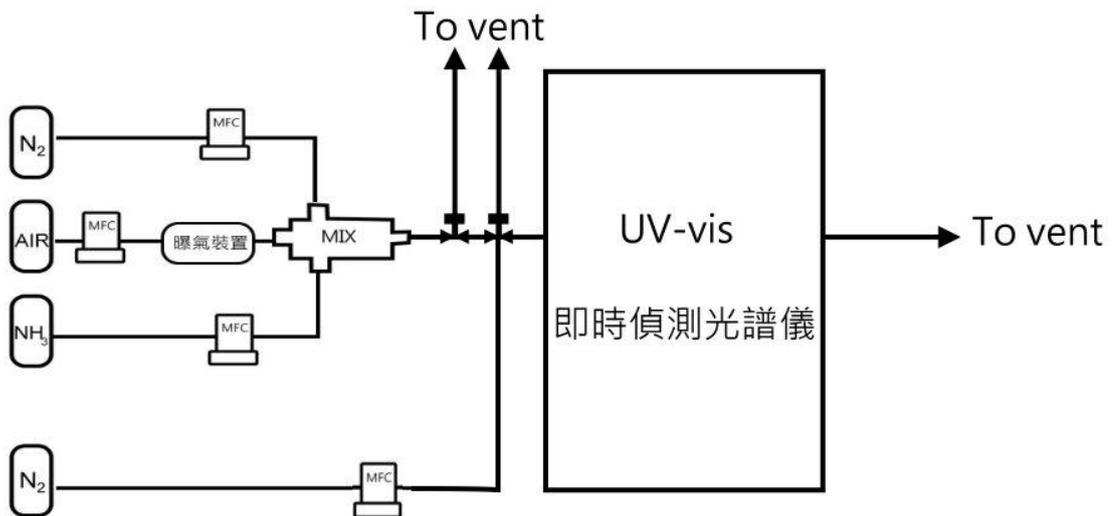


圖 3-6 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究系統示意圖

3.6.2 檢知管測試

本研究之檢知管測試將反應系統架設於一恆溫冰箱中，實驗進行時則控制於 25°C 下進行，其系統的配置如圖 3-7 所示。

壓縮空氣先通過過濾裝置將小粒子、水氣濾掉，再通過曝氣裝置控制相對溼度。實驗所需之 NH_3 濃度經由質量流量控制器控制一定流量並與壓縮空氣均勻混合。當系統穩定之後，才進入測試反應管中。

檢知管測試則是使用內徑為 0.4 公分之玻璃細管，管內使用壓降較小之海綿作為載台。為了使偵測材料的變色能逐層水平向下均勻變化，達到和商用檢知管同樣的效果，在測試時尚須注意以下幾點：

- (1) 要保持測試時管子的垂直性，確保氣體流速在更位置都是均勻流入。
- (2) 在氣體流入前，增加一個層流裝置，使得氣體的流向分佈能夠更加均勻，可確保變色係逐層向下均勻變化。
- (3) 降低填充顆粒的大小，以往是利用 16 mesh~30 mesh，但發現此大小的顆粒會造成變色不均勻。因此使用 30mesh~50mesh 填充，

在 4mm 玻璃管內約填充約 3 公分感知材料，以達到逐層向下均勻變化。

詳細實驗參數如表 3-3 所示，本部分皆利用肉眼觀察，而檢知管測試則利用計算顏色變化達 1 公分所需時間作為比較方法。

表 3-3 檢知管測試實驗參數

	流量、溼度、重複測試	不同孔洞矽材之檢知管測試
反應管內徑	0.8 cm	0.4 cm
填充樣品重量	0.5 g	約0.02 g (填充高度為3公分)
溫度	25°C±2°C	25°C±2°C
氣體流量	400~1000ccm	1000ccm
相對溼度	20%±5%~80%±5%	50%±5%、80%±5%
氨氣濃度	5ppm	5~50ppm

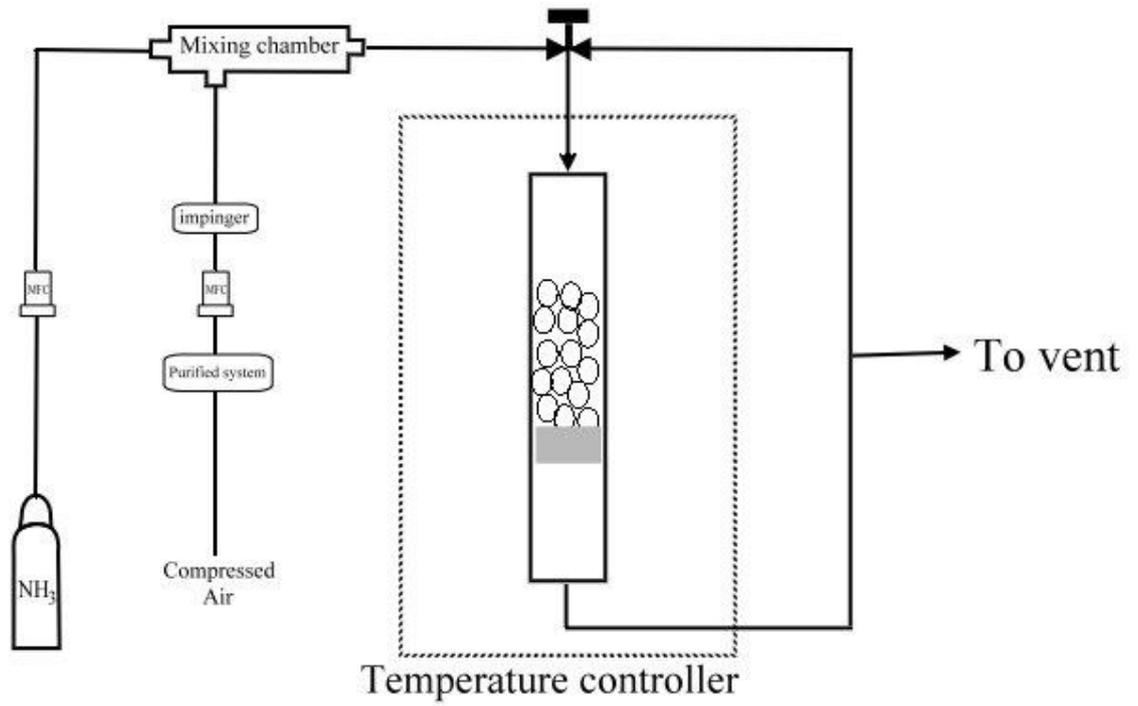


圖 3-7 檢知管測試系統示意圖



第四章結果與討論

4.1 顯色材料物化特性分析

4.1.1 X 光粉末繞射分析

本研究利用清華大學貴儀中心之 Rigaku X-ray diffractometer 進行 MCM-41 和 Si/Al 比為 50 之 Al-MCM-41 的結構分析；以 Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) 作為放射源，操控電壓為 30KV，電流為 20mA，掃描範圍 $2^\circ \sim 15^\circ$ ，掃描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。而 SBA 則是利用台灣科技大學貴儀中心之 X 射向光電子能譜儀(ESCA)研究，以 Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) 作為放射源，操控電壓為 45KV，電流為 40mA，掃描範圍 $0.3^\circ \sim 5^\circ$ 。

圖 4-1 則是本研究所製備之材料經過 X 光繞射分析後的圖譜以及染劑嵌入的樣品。由圖 4-1 可發現，其繞射圖譜有三個主要特徵坡峰 (100)、(110)、(200)，經由文獻比對可得知，(100)坡峰代表的是六角柱狀的晶體結構，而(110)及(200)坡峰則是代表整個晶體結構是屬於一個均勻分布的現象 (Kresge et al., 1992)。透過圖 4-1 中，可得知(100)坡峰其 2θ 範圍為 $2.1^\circ \sim 2.2^\circ$ ，此數據與文獻數據相符(江學詩,2008)由文獻可知，矽源來源的不同、以及不同矽鋁比例、合成環境的酸鹼度控制等等，都會影響晶格的大小(Busio et al., 1995, Marler et al., 1996)。根據 Bragg's law: $2d\sin\theta = n\lambda$ ，利用 $n = 1$ 帶入換算(100)之波峰數值，可得到各個不同材料的晶面層間距值(d-spacing)如表 4-1 中所示，再經由計算可得到各種材料之單位晶格(a_0)，由表 4-1 可見，當金屬鋁離子植入中孔洞材料 MCM-41 結構中，可以明顯發現在(100)坡峰其 2θ 有偏移之趨勢，而導致材料單位晶格大小有所增長，主要原因是由於結構中之 Al 與結構中之氧所形成的 Al-O-Si 化學鍵長 $1.755\text{-}1.766 \text{ \AA}$ (Marezio, 1965)比原先 Si-O-Si 鍵長 1.55 \AA (Dove et al,

1997)來的長所導致，而此結果也與 Selvam et al., 2001 之結果相同。

從圖 4-1 之 SBA 的 XRD 圖譜，在 0.75° 產生一特徵波峰，經計算得其晶格間距為 15.67nm，由其較寬的波峰可得知本材料具有重複排列之孔洞結構，但其均勻度較低。SBA-15 會產生三個特徵波峰，(100)、(110)、(200)，產生的位置分別在 $0.8^\circ \sim 0.9^\circ$ 、 $1.2^\circ \sim 1.4^\circ$ 、 $1.4^\circ \sim 1.6^\circ$ ，且其晶格間距會在 104-320 Å 之間(Zhou et al., 2005; Zhao et al., 1998)，可得知本研究合成之 SBA 為一排列不均勻之孔洞材料。

接著再比較圖 4-1 中染劑嵌入 MCM-41、Al-MCM-41 以及 SBA 的結果，由圖可以明顯發現染劑嵌入會造成 MCM-41、Al-MCM-41(50) 以及 SBA 在(100)晶面之坡峰強度及 2θ 有偏移之趨勢，未帶有染劑之 MCM-41、Al-MCM-41(50)以及 SBA 其(100)坡峰 2θ 由原先 2.20° 、 2.24° 以及 0.75° ，經由染劑嵌入變成 2.24° 、 2.26° 、 0.77° 。因此可以得知，當材料經過染劑嵌入後，會造成 d100 之繞射峰偏移以及繞射峰強度下降，此外，材料其他晶面的繞射峰也會因染劑的嵌入而降低，主要原因是因為有機染劑嵌入中孔洞材料的表面以及孔洞中，進而造成材料表面結構改變。此結果之趨勢與 Ren et al. (2007)以及 Juang et al. (2006)之趨勢相符合。

表 4-1 MCM-41 及 Al-MCM-41 經過染劑嵌入前後其在各晶面之間距

Sample	interplanar	2θ	d-spacing (nm)	a_0 (nm)
MCM-41	(100)	2.20	4.01	4.63
MCM-41/BG	(100)	2.24	3.94	4.55
Al-MCM-41	(100)	2.16	4.08	4.71
Al-MCM-41/BG	(100)	2.26	3.91	4.51
SBA	(100)	0.75	11.76	15.67
SBA/BG	(100)	0.77	11.45	15.27

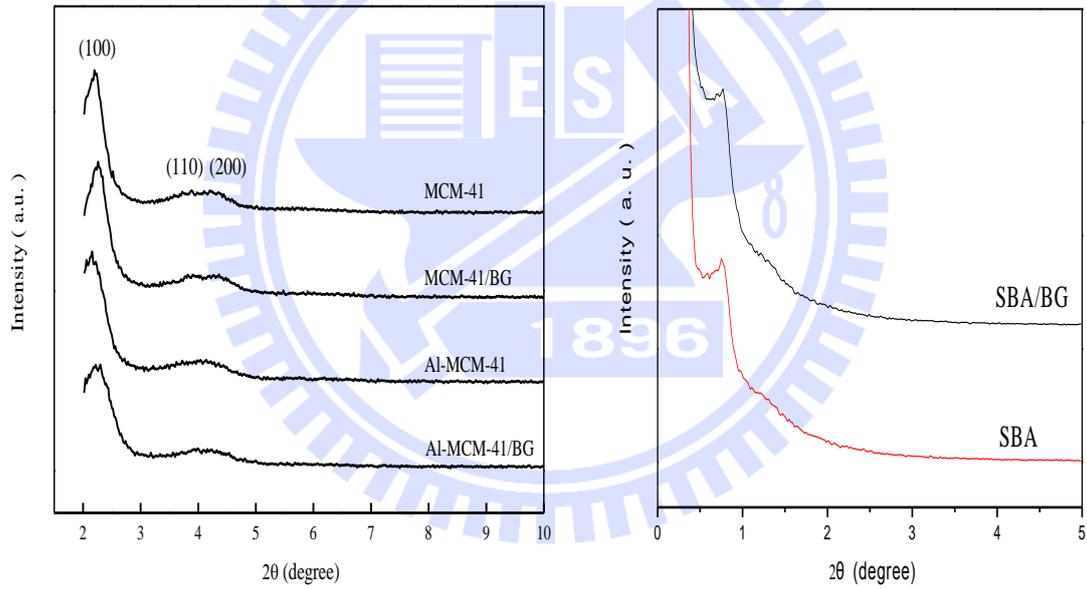


圖 4-1 嵌入染劑前後之材料其 XRD 圖譜

4.1.2 比表面積與孔徑分析

本研究之比表面積、孔徑分布及孔洞體積之測量乃利用 Micromeritics, ASAP 2000 氮氣吸附儀進行量測，其設定條件為 350°C (10⁻⁶ mbar) 下除氣 6 小時，再於 77K 下吸附氮氣所得到之等溫吸附曲線圖。

圖 4-2 是 MCM-41、Al-MCM-41 以及 SBA 氮氣吸/脫附等溫曲線。由圖中可見，各吸附曲線皆屬於第四型吸附(type IV)，此種吸附型態也是典型中孔洞材料吸附型態，透過多層吸附機制，隨著相對分壓增高其氮氣吸附量也隨之上升；MCM-41、Al-MCM-41 在相對分壓為 0.3-0.5 時，氮氣的吸/脫附總量產生急劇的坡度，此現象為中孔洞材料之毛細濃縮吸附(capillary condensation)所造成 (Matsumoto et al., 1999)。SBA 則在相對分壓為 0.6-0.8 時，氮氣的吸/脫附總量產生急劇的坡度，此與許君漢(2006)之結果相符。

圖 4-3 為 MCM-41、Al-MCM-41 及 SBA 的材料孔洞分布結果，其孔洞分布分別為 2.7、3.1、9.3nm，屬於 IUPAC 分類中的中孔洞型材料；氮氣吸附脫附圖的數據整理如表 4-2，未包含鋁金屬的 MCM-41 其比表面積及孔洞體積為 1079 m²/g 及 1.00 cm³/g，而 Al 改質之 MCM-41 比表面積及孔洞體積都明顯下降，其值為 985 m²/g 及 0.96 cm³/g，可知植入鋁金屬之後，造成材料晶體結構改變而導致比表面積下降。

另外，由表 4-2 得知 SBA 材料具有比 MCM-41 更低的比表面積，更大的孔洞半徑分布，而且 SBA 的比表面積為 460 m²/g，與許君漢(2006)之結果 500 m²/g 相近。

表 4-2 材料孔洞結構特性分析表

Sample	Surface area (m^2/g)	Pore diameter (nm)	Total pore volume (cm^3/g)
MCM-41	1079.23	2.7	1.00
Al-MCM-41	985.39	3.1	0.96
SBA	460.24	9.3	0.85

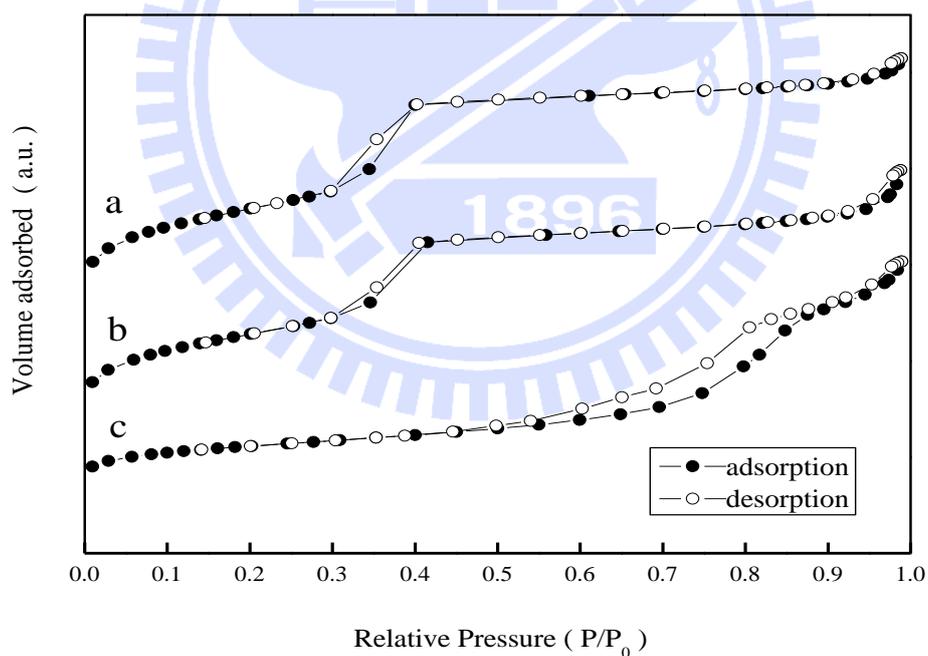


圖 4-2 等溫吸附/脫附曲線：(a) MCM-41、(b) Al-MCM-41、(c) SBA

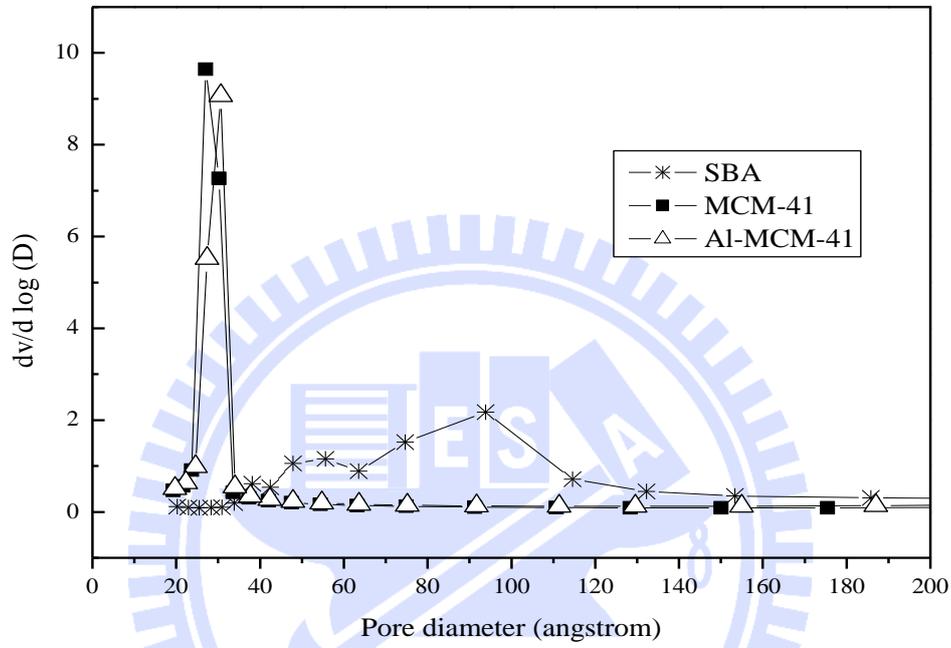


圖 4-3 SBA、MCM-41/BG、Al-MCM-41 之孔洞分佈

4.1.3 掃描式電子顯微鏡與高解析度穿透式電子顯微鏡分析

材料之表面觀察送往交通大學貴儀中心以高解析度場射掃描電子顯微鏡暨能量散佈分析儀(High-Resolution Scanning Electron Microscope & Energy Dispersive Spectrometer, SEM & EDS, Hitachi, S4700, Japan)進行微粒之表面觀察。

由圖4-4(a)可知本實驗製備之 SBA 沒有一特定之形狀，由文獻知 SBA-15有呈現圓球狀(許君漢,2006)、或是圓柱狀(Zhou, 2005)，這有可能是因為有機矽源與無機矽源的不同、或矽源在酸性環境中的水解速度不同、也有可能是煅燒時間、溫度、或是矽源與界面活性劑的比例不同所造成。圖4-4(b)為 MCM-41，其形狀呈現圓柱狀。而圖4-4(c)為 Al-MCM-41，其形狀為小顆圓球群聚在一起，這可能是由於金屬鋁的存在，使得材料的結構造成改變，進而影響其形狀。

本研究使用中興大學奈米中心之 JEOL JEM 1210進行樣品之型態分析。取5-10 mg 樣品溶於乙醇中，並以超音波震盪分散均勻後，再利用針筒取1-3滴於銅網上，待樣品乾燥後放置於 JEOL JEM 1210進型樣品型態分析，加速電壓為120KV。其結果如圖4-4(a)、(b)、(c)所示，其放大倍率皆為10000X。

圖4-4(d)可知 SBA 材料擁有孔洞結構，但呈現較不均勻之孔洞分布。由圖4-4(e)也可知 MCM-41也是屬於孔洞結構，但是由於拍攝當天儀器狀況不佳，無法獲得更清晰照片。但是由 XRD、BET 之鑑定結果，可得知本實驗合成之 MCM-41、Al-MCM-41、SBA 皆為中孔洞材料，MCM-41、Al-MCM-41其孔洞大小分別為2.7、3.1nm，而 SBA 呈現較不均勻之孔洞分布。

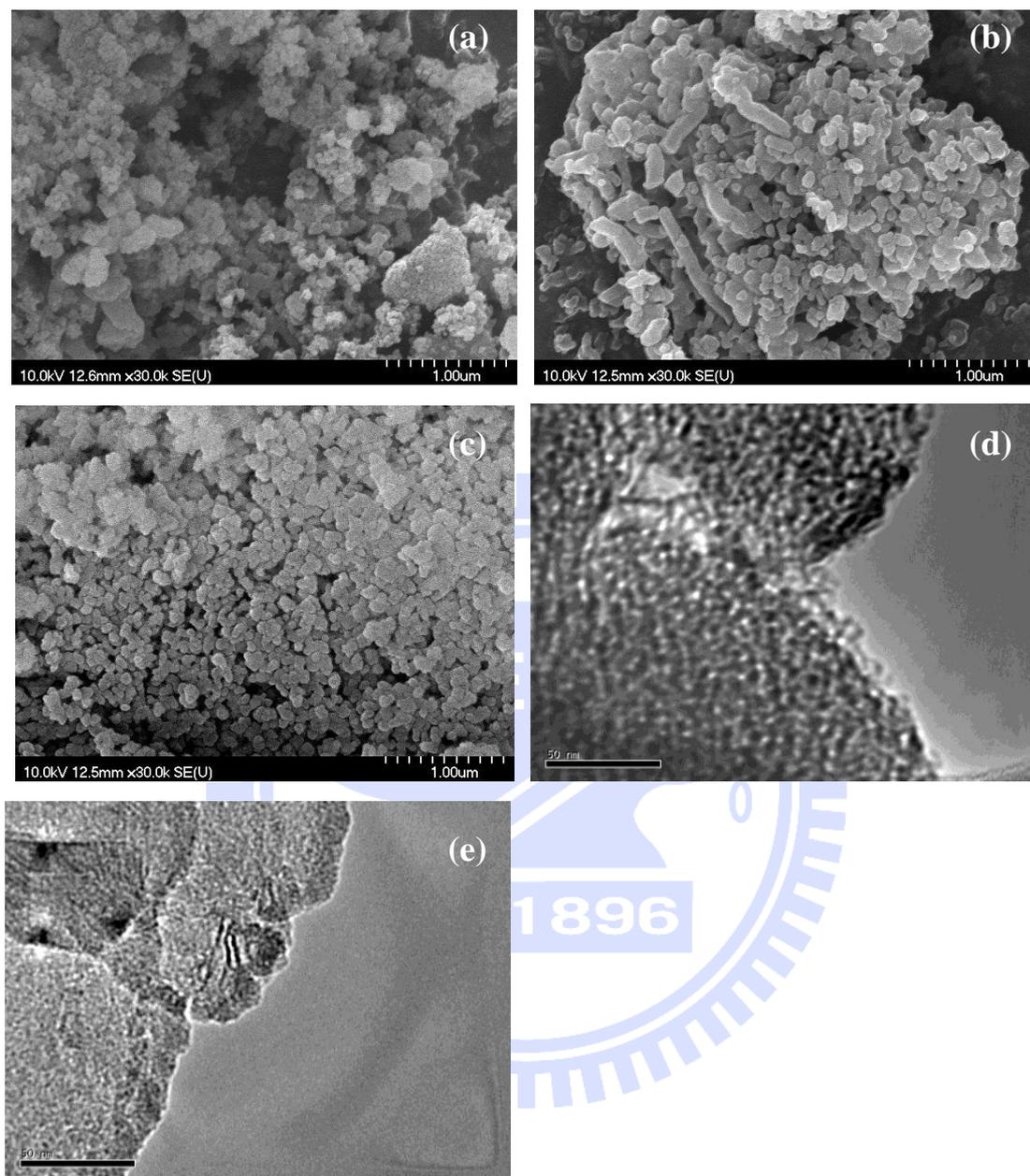


圖 4-4 中孔洞材料之 SEM 相片與 TEM 相片

SEM 相片：(a) SBA、(b)MCM-41、(c)Al-MCM-41

TEM 相片：(d)SBA、(e)MCM-41

4.2 利用 UV-Vis 即時偵測光譜儀研究材料吸附氨氣之變化

4.2.1 用 UV 即時偵測系統測試 Al-MCM-41 和 Al-MCM-41/BG

江學詩(2008)的研究曾指出, Al-MCM-41 結合染劑之氨氣感知材料在氨氣環境中, 其表面顏色會由橘黃色轉變為藍色, 由於此變化乃屬於可見光波段變化, 因此本研究選擇使用 UV-Vis 光譜儀, 結合 DRA 套件, 可達到即時偵測之效果, 因此簡稱為 UV 即時偵測系統(如 3.4.5 節所述)。

在沒有相對溼度的環境中, 許多利用氨氣感知材料偵測能力將大幅受限, Malins et al.(1998)曾在其研究指出若能研發出不需要相對溼度即可偵測氨氣存在的感知材料, 將可擴大氨氣偵測器運用之範圍, 如將未知氣體除濕後再進行氨氣的定量偵測, 或是運用在無塵室之環境偵測氨氣, 因此本研究也將進行在沒有相對溼度的環境中偵測氨氣的測試。另一方面, 由於大氣環境中也含有微量氨氣, 為了避免實驗誤差, 本實驗使用氣體鋼瓶之氨氣來稀釋氨氣濃度。

實驗首先比較 Al-MCM-41 以及 Al-MCM-41/BG 之差別, 以確認是嵌入染劑而造成顏色之變化。圖 4-5(a)為沒有染劑嵌入的 Al-MCM-41 以 UV-Vis 光譜儀偵測吸光度之結果, 而圖 4-5(b)為 Al-MCM-41/BG 以 UV-Vis 光譜儀偵測吸光度之結果, 實驗設定為一分鐘掃描偵測一次。由圖 4-5(a)可知光譜圖並無任何改變, 反觀圖 4-5(b), 約在波長為 450nm 與 630nm 產生吸收波峰的改變, 比較兩圖譜可得知本感知材料之變色乃因染劑之嵌入。

在利用光學儀器研究感知材料的表現時, 許多學者都是選定一特定之波長作探討, 而由圖 4-5(b), 本研究選定吸光度改變最大的 630nm 作為探討研究的波長。

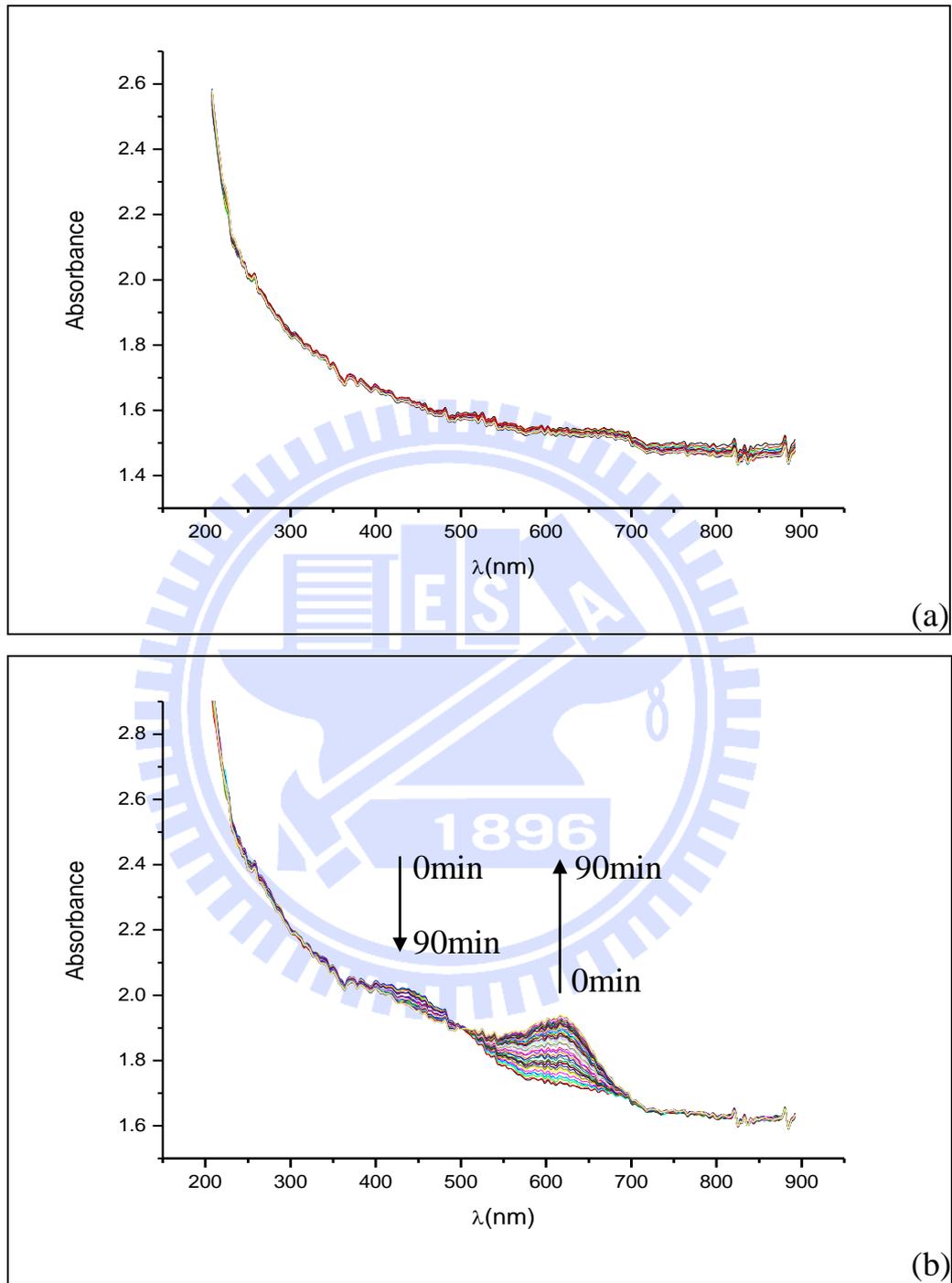


圖 4-5 以 UV-Vis 光譜儀測試材料吸附氨氣之結果(a) Al-MCM-41、
(b) Al-MCM-41/BG。實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，
氨氣濃度 5ppmv，測試時間為 90 分鐘，每 1 分鐘掃描一次。

4.2.2 影響 UV 即時偵測系統的因素

本系統藉由偵測感知材料對於某波長的吸光度變化，來判斷感知材料對於氨氣的反應程度。而吸光度的變化與材料的表面反射光強度有相當大的關係，因此會影響反射光強度的因素，例如載台內材料填充的表面平均度、材料表面的孔隙度、材料的顆粒大小等，都會影響實驗的結果，所以本定量化研究必須先了解影響 UV 即時偵測系統的因素。

研究首先探討材料填充方式對吸光度之影響，圖 4-6 為 Al-MCM-41/BG 粉末測試之結果，圖 4-7 為 Al-MCM-41/BG 錠片測試之結果。比較圖 4-6 與圖 4-7 可知，粉末填充樣品在吸附氨氣的前幾分鐘，吸光度變化明顯較錠片快。推測是因為當粉末填充在載台上，氨氣必須貫穿粉末才可流出；而錠片之半徑略小於載台，當氨氣通過樣品載台時，可能會由載台與樣品間的空隙流過，無法確認氨氣是否完全貫穿錠片。此一系統設計之誤差，造成填充粉末之樣品可在相同時間獲得更大的吸光度變化，因此可得到較為靈敏之結果。但是填充粉末最大的缺點為無法控制其表面光滑的程度，造成實驗難以得到重複結果，此對於要求嚴謹的定量化測試造成一大障礙。

而在填充錠片測試之結果可知，雖然較不靈敏，但錠片表面光滑平整，可避免填充粉末的誤差，提供穩定且可重複之結果；另外本研究為定量化研究，固定偵測材料的重量為定量化研究中一個相當重要的因素，而錠片恰可固定試樣的重量，因此本研究將選用錠片為測試樣品。

其次，本系統不是利用積分球收集所有反射光，而是利用景觀窗偵測部分反射光，因此吸光度的絕對值在相同條件下重複測試常有飄動的現象；而且研究也發現，反應槽中若有粉塵或是相對溼度的存

在，也將影響反射光的路徑，造成光譜圖產生飄動。因此本研究將探討吸光度的差異值作為比較，以達到定量之目標。

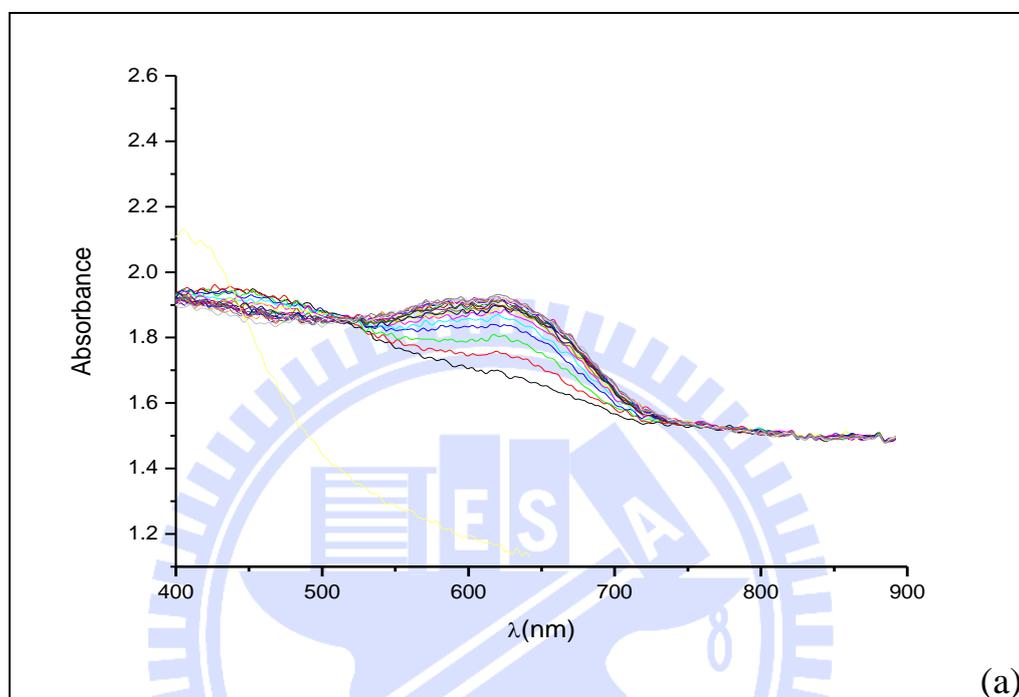
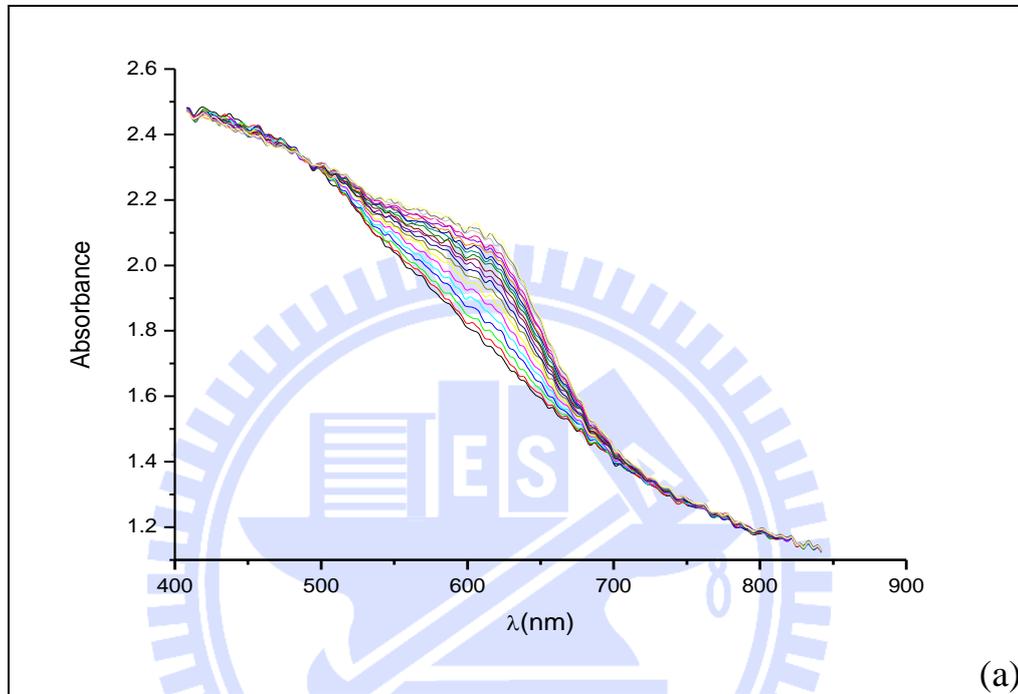
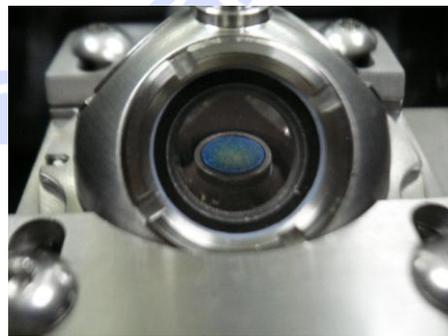


圖 4-6 (a) 以 UV-Vis 光譜儀測試粉末 Al-MCM-41/BG 吸收氨氣之結果，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，氨氣濃度 5ppmv，測試時間為 20 分鐘，每 1 分鐘掃描一次。(b)為吸附氨氣前粉末呈現橘黃色，(c)為吸附氨氣後粉末呈現藍色。



(b)



(c)

圖 4-7 (a) 以 UV-Vis 光譜儀測試錠片 Al-MCM-41/BG 吸收氨氣之結果，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，氨氣濃度 5ppmv，測試時間為 20 分鐘，每 1 分鐘掃描一次。(b)為吸附氨氣前錠片呈現橘黃色，(c)為吸附氨氣後錠片呈現藍色。

4.2.3 空白測試

為確認本材料在氮氣的環境中並不會產生吸光度之變化，因此針對 0.015g 之錠片進行空白測試，而圖 4-8 為空白測試之結果。圖 4-8 以吸光度差異值隨時間的變化來表示，所謂的吸光度差異值是計算波長在 630nm 的變化，以第 0 分鐘之 630nm 吸光度為基準值，計算其後每分鐘吸光度的差異繪製而成。從圖 4-8 可知測試 40 分鐘後吸光度並無變化，其空白測試平均值為 0.0015，標準偏差為 0.0037，造成吸光度些許震盪的原因推測是來自光源的不穩定、或是反應槽中的微小粉塵影響反射光的路徑等。因此本實驗得知 Al-MCM-41/BG 在氮氣環境中，630nm 之空白(無氮氣)吸光度為一穩定值。

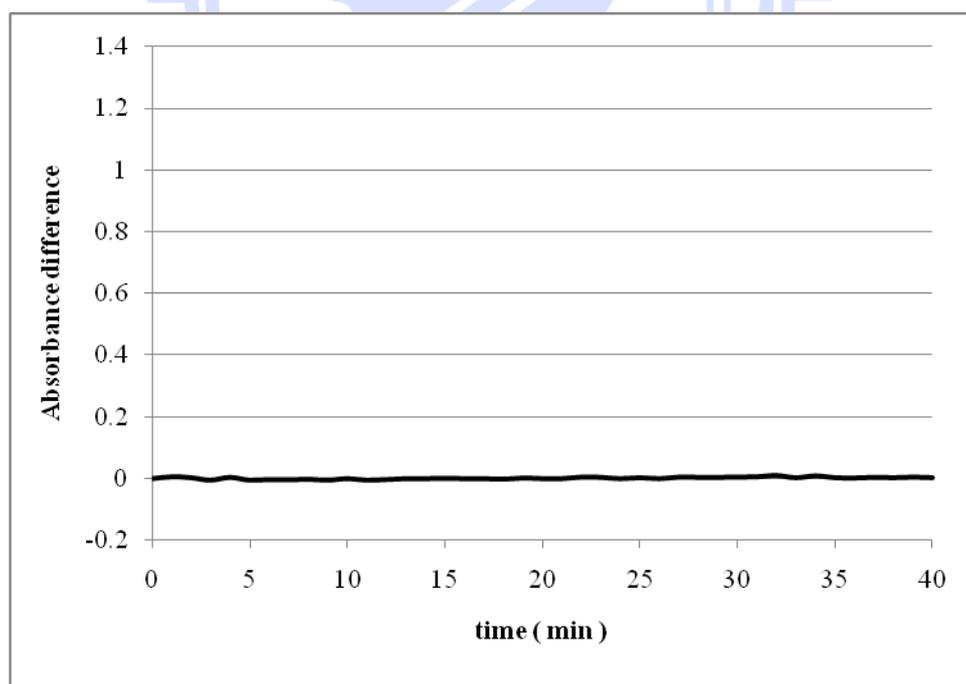


圖 4-8 以 UV-Vis 光譜儀測試 Al-MCM-41/BG 之空白測試結果，其使用 0.015g 之錠片樣品，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，測試時間為 40 分鐘，每 1 分鐘掃描一次。

4.2.4 長時間吸附氨氣測試

本感知材料是一嵌入染劑之中孔洞吸附材，由肉眼觀察得知本材料不管在高濃度或是低濃度的環境中，其顏色皆由橘黃色變化為藍色，主要差別為低濃度需花費更久時間，因此得知若固定一反應時間，當顏色變化程度越高就表示氨氣濃度越高。而從江學詩(2008)之結果僅指出隨著氨氣吸附量的增加，其顏色會逐漸變化成藍色，但其並無明確指出顏色變化與時間的關係，因此本章節探討長時間吸附下，其顏色變化與時間的關係，從而了解本材料之偵測反應時間。

圖 4-9 為 UV-Vis 光譜儀測試 Al-MCM-41/BG 錠片之長時間吸附結果，本實驗係利用重複使用多次的樣品做測試，在測試前先利用 150°C 進行脫附 1 小時。由圖 4-9 可知其顏色約呈兩階段變化，第一階段約為 0~20 分鐘，此時顏色變化相當快速；第二階段為 20~180 分鐘，此階段顏色變化逐漸趨緩，而從圖 4-9 中可知，在吸附 180 分鐘後本材料似乎仍未達到完全飽和。

由於定量化研究之檢量線必須選擇在吸光度變化為線性關係之區域。從圖 4-9 可知，吸光度在 20 分鐘內之變化與時間的關係為線性，顯示其吸收速率快速且穩定，因此推估 0.015g 的錠片可在此段時間內定量化偵測氨氣。

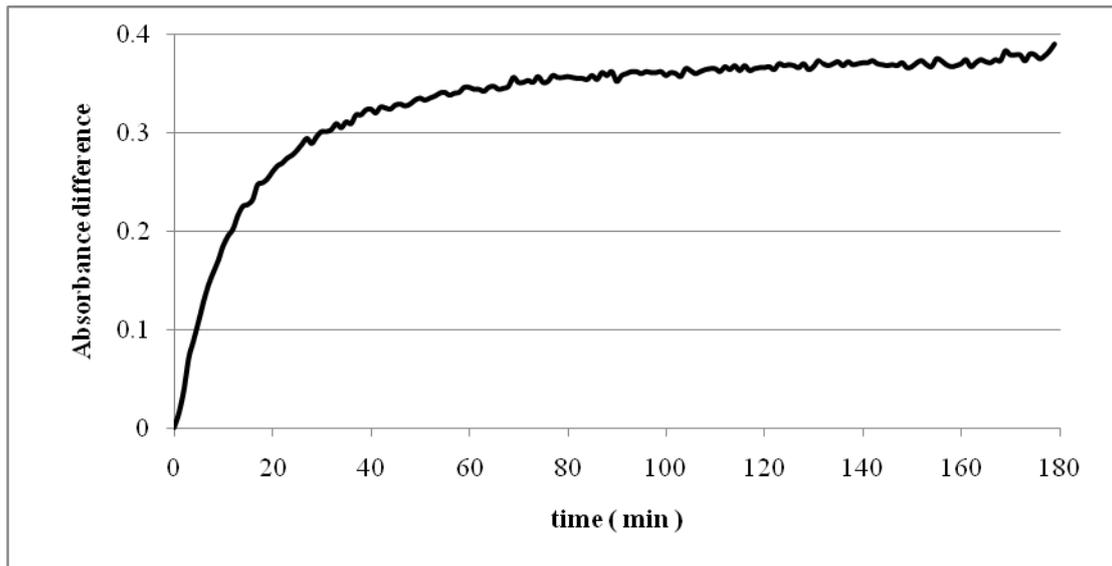


圖 4-9 以 UV-Vis 光譜儀測試 Al-MCM-41/BG 之長時間吸附結果，使用 0.015g 之錠片，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，氬氣濃度 4.3 ppmv，測試時間為 180 分鐘，每 1 分鐘掃描一次。

4.2.5 重複測試

良好之感知材料應能穩定重覆使用多次，因此本章節旨在討論 Al-MCM-41/BG 之重複使用性，其結果如圖 4-10 所示，而當中 X 軸之 virgin sample 代表新鮮的樣品。

從圖 4-10 可以發現，錠片第一次吸附之結果，與循環測試之結果有顯著的不同，這表示新鮮的樣品與循環測試結果無法比較，這個現象在每次測試皆會發生。推測原因為本材料也含有些許的微孔洞，在本實驗參數下，大部分氬氣分子皆脫附，但少數吸附在微孔洞的氬氣分子受限於較強之化學吸附鍵結力而無法脫附，由肉眼觀察，也可發現新鮮樣品和循環脫附的樣品顏色不相同。因此在接下來的實驗中，皆放棄新鮮樣品之結果，以確保實驗之重複性。

另一方面，在相同條件的測試中，本研究以相同樣本累計在不同氬氣濃度吸附實驗共 70 次的使用次數後，在針對 1ppm 氬氣之吸附時，發現其在第 2 次、第 45 次、第 46 次、第 55 次、第 56 次的吸光度差異值平均為 0.145 ± 0.007 (5.4%)，表示不同循環次數的結果仍可得到一穩定之數據，表示在此脫附條件下，本材料具有良好穩定之重複使用性。

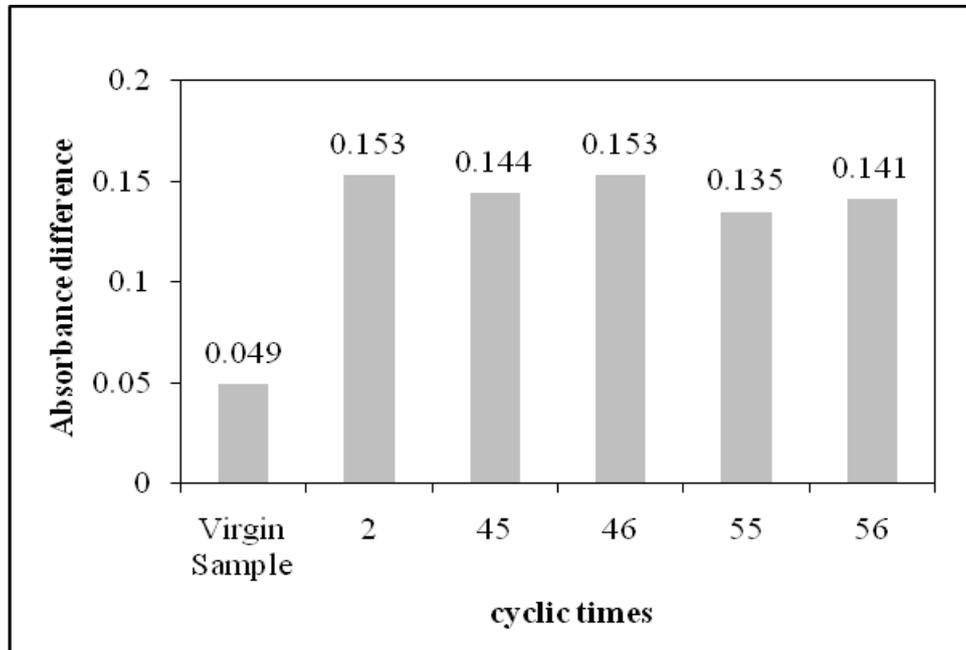


圖 4-10 以 UV-Vis 光譜儀測試 Al-MCM-41/BG 之 1ppmv 重複測試，使用 0.015g 之錠片樣品，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，氨氣濃度 1 ppmv，測試時間為 20 分鐘。

4.2.6 氨氣濃度的影響

(1) 線性關係濃度範圍之求取

由 4.2.4 節之長時間吸附之結果得知，0.015g 之錠片樣品應可以在 20 分鐘之內定量測量低於 4.3ppmv 氨氣濃度，因此本章節首先探討在 0.25ppmv~4.3ppmv 氨氣濃度之影響，其所選定的吸附時間為 5 分鐘。

由圖 4-11 可發現 0.015g 錠片在 0.25~4.3ppmv 之間呈現出兩種不同的線性關係。在濃度為 0.25~2ppmv 之間，測試五種不同的氨氣濃度，可得一相關係數(R)為 0.998 之檢量線，符合定量化之標準 ($R > 0.995$)，可知本材料在此濃度範圍具有一相當好之定量能力。而在濃度為 2~4.3ppmv 之間，也可得到一相關係數(R)為 0.995 之直線，由此可知本材料也可定量偵測 2~4.3ppmv 之氨氣環境。

Skoog et al., (2000)曾提到靈敏度(calibration sensitivity)之定義為校正曲線在待測物濃度的斜率值，其所代表的意義為當兩種分析方法具有相同之精密度時，具有較陡峭之校正曲線的方法將會較為靈敏。由此判斷，本材料在偵測 0.25~2ppmv 比偵測 2~4.3ppmv 時更為靈敏。

本研究目的在於研究低濃度氨氣濃度的定量化能力，因此將針對 0.25~2ppmv 低濃度範圍繼續深入探討。

(2) sub-ppmv(0.25~2ppmv)之 UV-Vis 吸光度變化

圖 4-12 探討本材料在 0.25~2ppmv 之檢量線結果，由圖可知在吸附時間為 3 分鐘，R 為 0.985，4 分鐘 R 為 0.997，5 分鐘 R 為 0.998，6 分鐘 R 為 0.992，7 分鐘 R 為 0.994，8 分鐘 R 為 0.987，可知本材料約在 5 分鐘時，R 大於 0.995，符合定量化標準。因此得知將 0.015g 的 Al-MCM-41 壓錠，只需要花費 5 分鐘，便可定量偵測 0.25~2ppmv

之低濃度氨氣。

由表 2-2 可知，藉由不同孔洞氧化矽材與染料結合的技術，目前已可達到定量偵測 1.4~5ppmv 等級的氨氣，但其檢量線之相關係數(R)為 0.9899，尚無法達到定量偵測之標準(R=0.995)；而且目前尚無文獻使用孔洞氧化矽材定量偵測 sub-ppmv 等級之氨氣濃度。而本研究之材料僅需要 5 分鐘，便可定量偵測 0.25~2ppmv 之低濃度氨氣，而且此反應不需要水氣的幫助，並可反覆使用，可謂一相當優異之感知材料。

與電子式偵測器相比較，本感知材料在吸附氨氣不受電磁波干擾，而且本材料所能定量之極限遠低於電子式偵測器所能偵測之最低濃度範圍(約 5~10ppmv)，再加上其反應時間僅需 5 分鐘，可知其相當適用於各式工業之測量。另外，相較於氨氣分析儀，本材料製作簡便，造價低廉，使用偵測儀器為 UV 光譜儀，相較於其他光譜儀如螢光光譜儀，其技術較為簡單。若以此偵測材料開發氨氣偵測器，便可望大幅下降氨氣分析儀的製作成本，而且分析時間短，相當具有實際應用潛力。

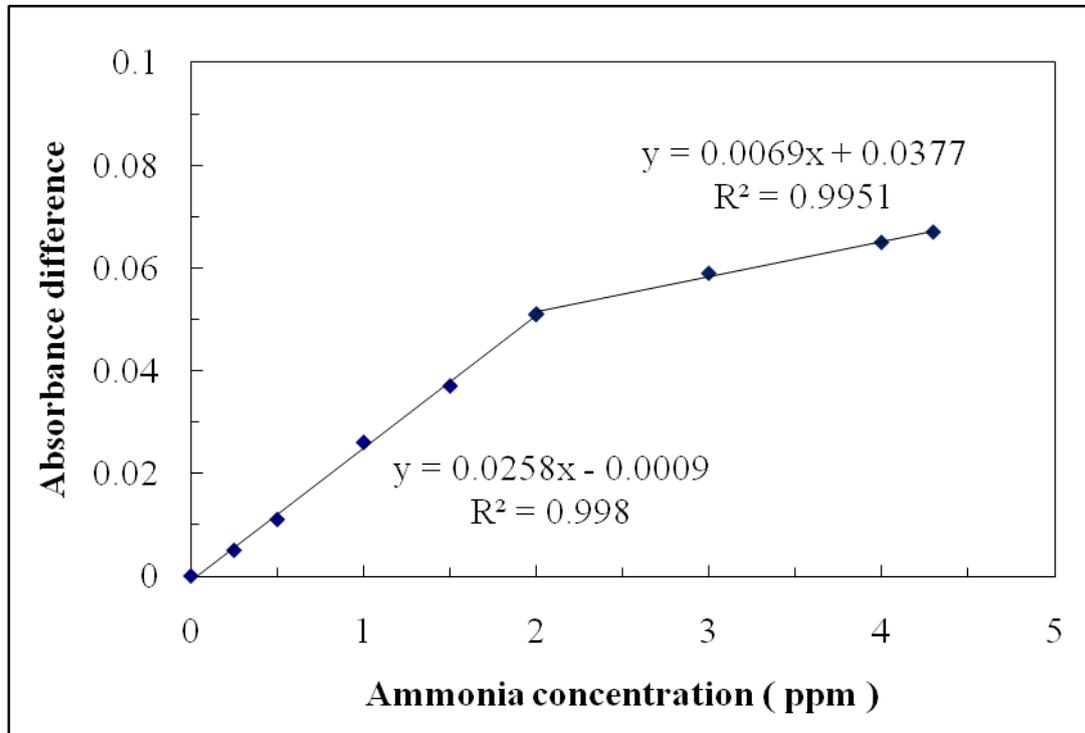
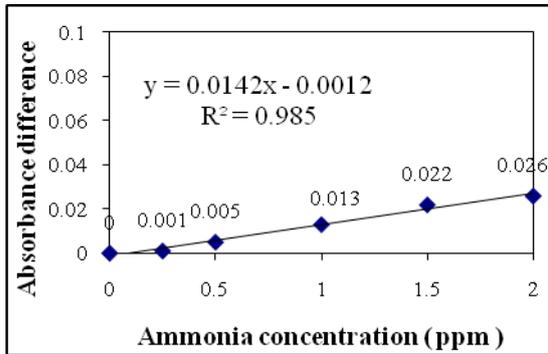
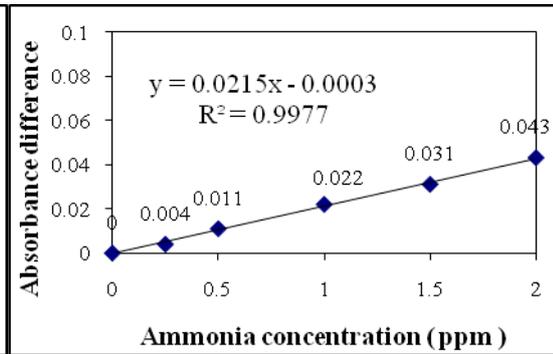


圖 4-11 以 UV-Vis 光譜儀測試 Al-MCM-41/BG 在氨氣濃度 0.25~4.3ppmv 之檢量線，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，氨氣濃度 0.25ppmv、0.5ppmv、1 ppmv、1.5 ppmv、2 ppmv、3 ppmv、4 ppmv、4.3 ppmv，吸附時間 5 分鐘。

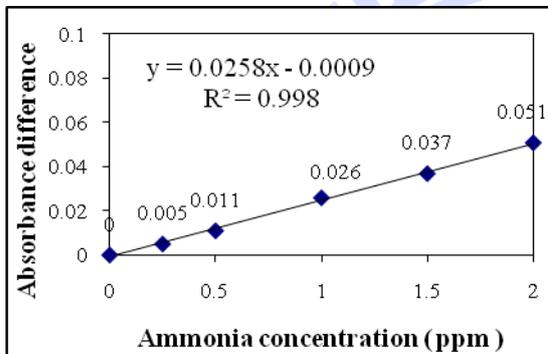
(a) 3分鐘



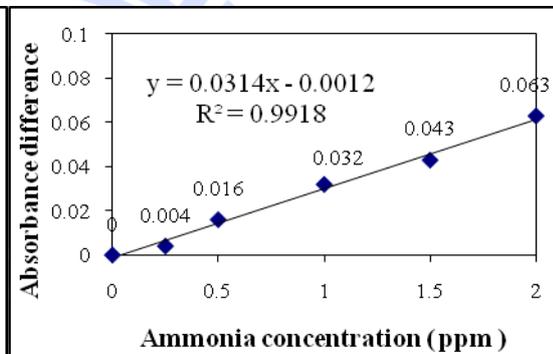
(b) 4分鐘



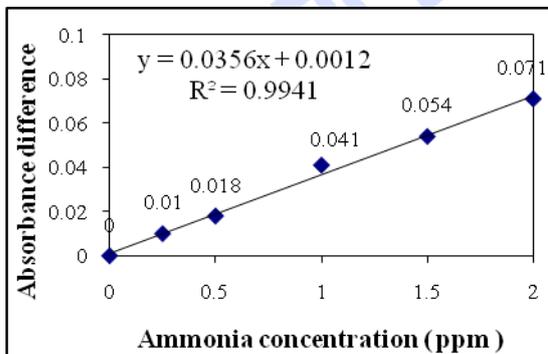
(c) 5分鐘



(d) 6分鐘



(e) 7分鐘



(f) 8分鐘

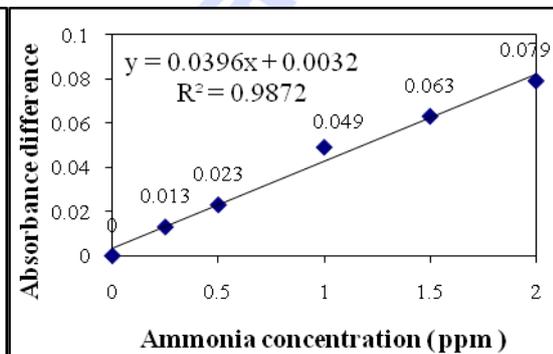


圖 4-12 Al-MCM-41/BG 在氨氣濃度 0.25~2ppmv 之檢量線，(a)~(f)分別為吸附時間 3 分鐘、4 分鐘、5 分鐘、6 分鐘、7 分鐘、8 分鐘。其使用 0.015g 之錠片樣品測試，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%。

4.2.7 方法偵測極限 (Method of detection limit, MDL)

由於材料本身偵測能力的限制，以及考量空白訊號所造成的隨機誤差，任何偵測系統皆會產生一極限的偵測能力。一般最被廣泛接受的偵測極限定義為，在已知之可信度內，可測得之分析物最小濃度值或重量值。此種極限值與分析訊號的大小和空白訊號之擾動大小的比例值有關。Kaiser 在 1987 年提出，相較於空白訊號因隨機誤差所造成之變化值，分析訊號必須大於空白訊號 3 倍，其偵測值始具有可信度。

方法偵測極限計算方法為在試劑中添加待測物，濃度為預估偵測極限之 1-5 倍，重複分析至少七次，將所得結果值(X_i)依下列公式計算：

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2 / n \right]$$
$$\text{MDL} = 3S$$

本章節重複測試 0.75ppmv 七次，其數據如表 4-3 所示，其中吸光度差異值為吸附時間五分鐘於 630nm 之差距，其吸光度標準偏差為 0.0016，除以檢量線之斜率 0.0262，得 $S=0.061$ ，因此計算出方法偵測極限為 0.185ppmv。

表 4-3 利用 Al-MCM-41/BG 重複測試 0.75ppmv 七次之結果，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，吸附時間 5 分鐘。

	Adsorption Difference
1	0.017
2	0.015
3	0.015
4	0.013
5	0.015
6	0.015
7	0.018
Average	0.015±0.0016

4.2.8 不同重量錠片對吸光度之影響

氨氣偵測器中，若能使用較少的感知材料，將可降低其成本，增加其價格優勢。文獻上許多氨氣偵測的光纖探針僅在表面沾附上一層薄膜，以此來測量氨氣濃度，也都獲得相當優異之定量效果(Tao et al., 2006)。由定量分析的原理可知，不同重量的感知材料將會影響其定量的能力。但本偵測系統只能偵測材料表面的反射光強度，對於填充不同重量是否造成影響仍是未知，因此本研究待續探討不同重量之錠片所造成之影響。另外，製作錠片的過程中發現太少的粉末將無法壓成一錠片，因此本章節選定探討重量為 0.03g 錠片與 0.015g 錠片之差異。

圖 4-13 為重量 0.03g 之錠片與 0.015g 之錠片在 5 分鐘的反應時間下，對於氨氣環境 1~5ppmv 之反應結果，由圖結果可清楚了解，相較於 0.015g 之錠片，0.03g 樣品在低於 1ppmv 的濃度下，無法獲得一可辨別之訊號，因此必須將偵測濃度增加，同時延長測試時間，圖 4-14 為其檢量線的結果。

由圖 4-14 可知，在吸附時間為 5 分鐘，其 R 為 0.9614，其後隨著時間增加，相關係數 R 先漸漸增加，再慢慢降低。在 24~34 分鐘期間，R 可大於 0.995，表示 0.030g 錠片的偵測濃度範圍在 1~5ppmv 時其所需花費時間約為 24 分鐘以上。

將 0.015g 錠片與本章節 0.03g 檢量線之 R 值隨時間變化作圖，其結果如圖 4-15，得知當填充 0.015g 錠片時，其可偵測的濃度範圍較低，在 0.25~2ppmv 時，所需花費的時間約為 5 分鐘；而當填充為 0.030g 之樣品時，其可偵測的濃度範圍較高，在 1~5ppmv 時，其所需花費時間約為 24 分鐘。可知當填充較少之樣品，可定量偵測較低氨氣濃度，且所花費的時間將更少。但相對的，在使用 0.030g 錠片

進行氨氣的偵測時，其在 24-34min 內之 R 變化不大，顯示儀器偵測之穩定性較高，不易受偵測時間所影響。

推測造成上述結果的原因為擴散效應，示意圖如圖 4-16 所示。0.015g 之錠片與 0.030g 之錠片直徑一樣，主要差別在於錠片之厚度。在吸附氨氣時，氨氣濃度也將由氣固介面向下逐漸降低。因此當錠片之外部氨氣濃度一樣，同樣時間下，與較厚之錠片(0.030g)相比，較薄之錠片(0.015g)擴散距離較短，因此表面累積之氨氣濃度會較高，使得其變色速率會較快。由此得知，若皆為偵測 0.25~2ppmv，相較於 0.015g 之錠片，0.03g 由於擴散的距離更長，預測必須花費更多時間，表面才可偵測到顏色變化。

由表 2-2 可知，藉由不同孔洞氧化矽材與染料結合的技術，目前已可達到定量偵測 1.4~5ppmv 等級的氨氣，但其檢量線之相關係數(R)為 0.9899，尚無法達到定量偵測之標準(R=0.995)，而且目前尚無文獻使用孔洞氧化矽材定量偵測 sub-ppmv 等級之氨氣濃度。本部分實驗證明錠片的重量會影響定量時間及偵測濃度之範圍，較輕之錠片可在更短時間內定量偵測更低濃度，更可降低使用成本，可得知其較具使用潛力。倘若可更進一步了解其他因素如溼度之影響，可以幫助未來的氨氣偵測器開發。

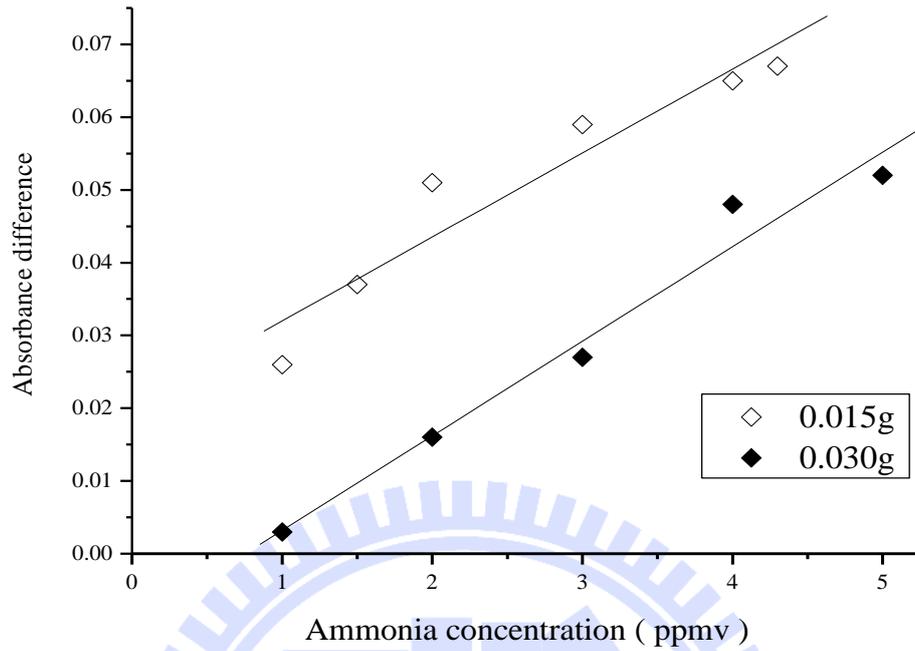
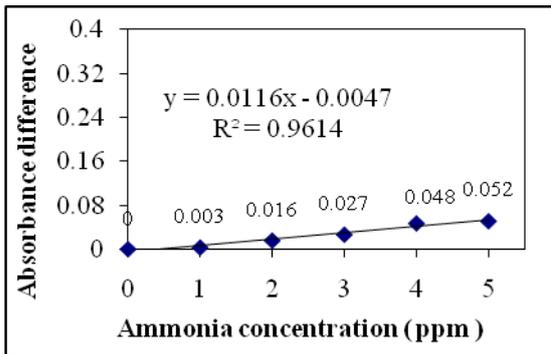
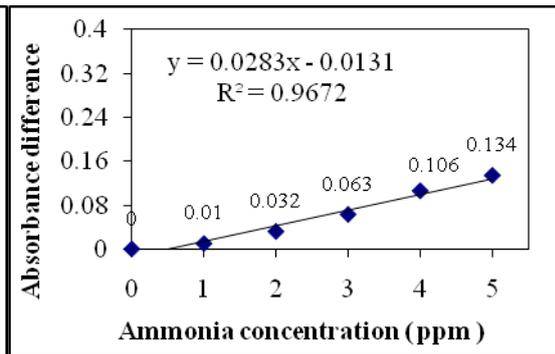


圖 4-13 以 UV-Vis 光譜儀測試不同重量之 Al-MCM-41/BG 在氨氣環境為 1~5ppmv 之影響。其錠片重量為 0.015g 與 0.030 g，實驗參數為流量 400ccm，相對溼度 0%，吸附時間 5 分鐘。

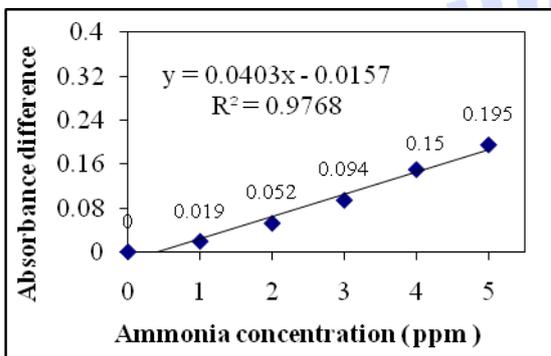
(a) 5分鐘



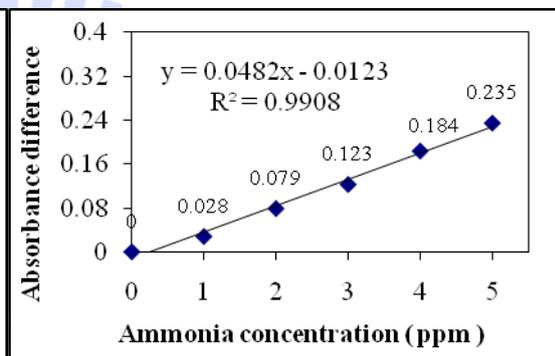
(b) 10分鐘



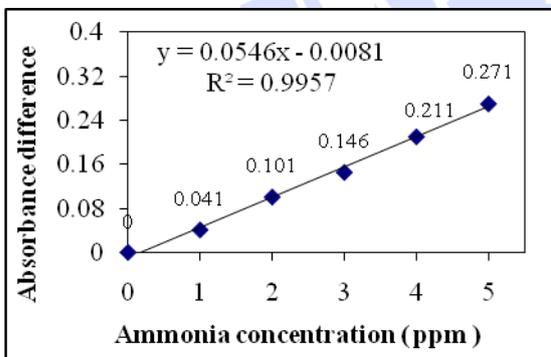
(c) 15分鐘



(d) 20分鐘



(e) 25分鐘



(f) 30分鐘

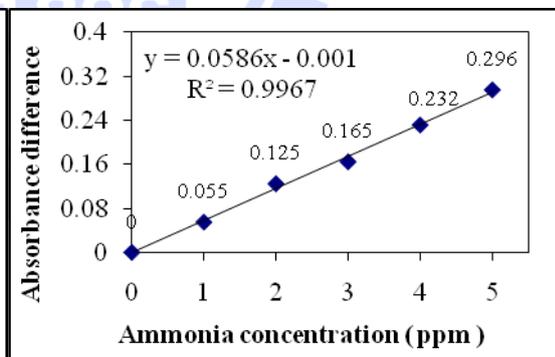


圖 4-14 Al-MCM-41/BG 填充 0.03g，在氨氣濃度 1~5ppmv 之檢量線，(a)~(f)分別為吸附時間 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘、30 分鐘，實驗參數為：流量 400ccm，相對溼度 0%。

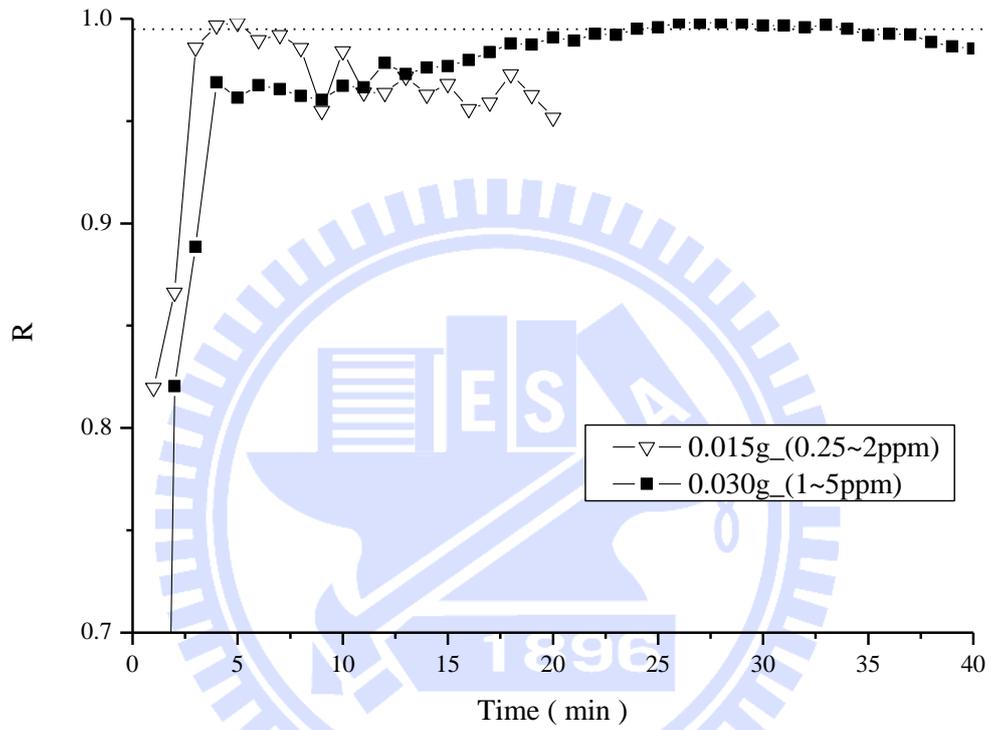


圖 4-15 不同重量 Al-MCM-41/BG 之檢量線 R 值隨時間變化圖。

0.015g_(0.25~2ppmv)表示 0.015g 之 Al-MCM-41/BG 壓錠，偵測 0.25~2ppmv 檢量線之 R 值。0.030g_(1~5ppmv)表示 0.030g 之 Al-MCM-41/BG 壓錠，偵測 1~5ppmv 檢量線之 R 值。

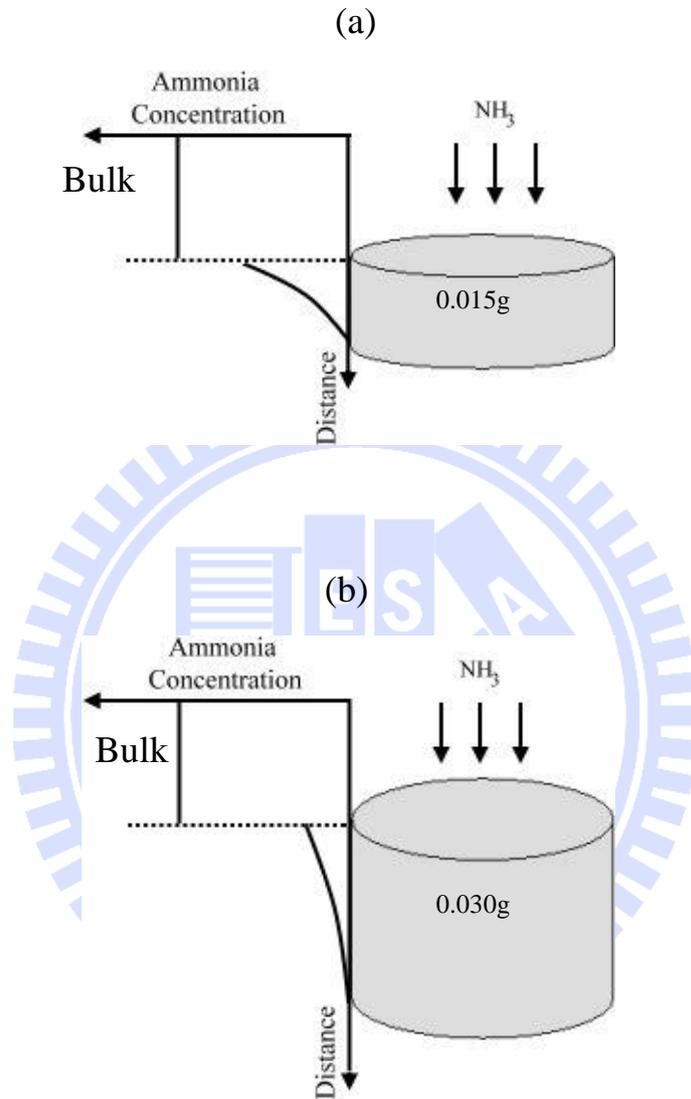


圖 4-16 不同重量錠片在相同反應時間之氨氣擴散示意圖。(a)為 0.015g 之錠片、(b)為 0.030g 之錠片

4.2.9 相對溼度(Relative Humidity, RH)的影響

許多的氨氣偵測器都會受到相對溼度的影響而改變其表現，本研究已證明所研發之材料可在無相對溼度的環境中偵測低濃度氨氣，為了提升本材料的應用範圍，本章節即探討相對溼度對於感知氨氣的影響。

圖 4-17(a)為相對溼度 50%測試之 UV-Vis 光譜圖結果，由圖中發現明顯出現光譜線漂移的現象，這主要是因為反應槽在實驗進行前，會先利用氨氣沖洗 20 分鐘，此時反應槽的相對溼度為 0%。當實驗開始通入 RH 為 50%之混合氣體，相對溼度的混合在達穩定前會影響光譜圖，因此在反應開始測試的前 3~4 分鐘，其測試之結果都會發生飄移之現象，因此需要一校正方式以改善此問題。從先前的無溼度測試發現，在波長約為 476nm 之吸附強度幾乎皆為固定，因此將圖 4-17(a)中，波長 476nm 各時間之值皆平移到同一個點上，而其他波長的吸收強度則跟著平移，因此得到圖 4-17(b)，藉由此方法校正後，來研究吸光度差異值。

圖 4-18(a)為有相對溼度與沒有相對溼度的檢量線比較，由圖中可知含有相對溼度時材料偵測之反應程度較快，其可能原因是水氣可幫助氨氣吸附上材料表面。而從兩條的檢量線的斜率較比較，得知在有相對溼度的環境中，其斜率較高，可知本材料在有溼度的環境中反應較為靈敏。再觀察相對溼度之相關係數，發現其 R 值僅為 0.96，此結果尚不符合定量化之標準。觀察有相對溼度之測試，發現低濃度 (0.25ppmv)之吸光度偏移較大，推測是因在有相對溼度的環境中，反應槽尚需一些時間才能達到溼度的穩定，此增加的新變數造成在低濃度偵測時受到明顯之干擾，因此提昇氨氣偵測範圍為 0.75ppmv 以上，圖 4-18(b)即是在 50%相對溼度環境中，針對濃度範圍為

0.75~2ppmv 的環境中進行測試所得的檢量線，而其相關係數(R)大於 0.995 之檢量線，顯示在有相對溼度的環境中，本材料之偵測下限也將向上提升。

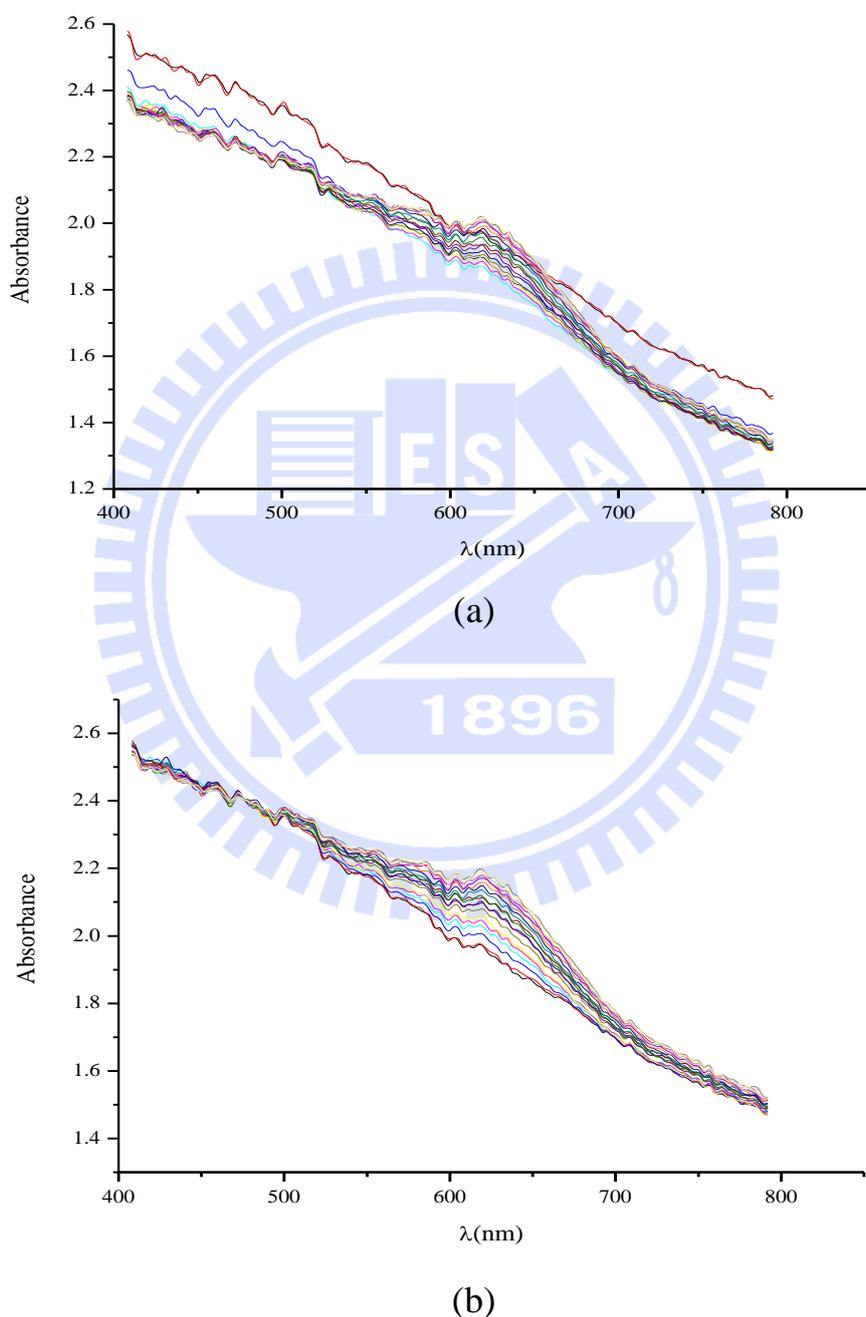


圖 4-17 相對溼度的光譜圖校正示意圖。(a)為原始之 UV-vis 光譜圖 (b) 將(a)圖經過校正後之結果。其實驗參數為相對溼度為 50%，流量 400ccm、氨氣濃度 1ppmv，測試時間為 20 分鐘。

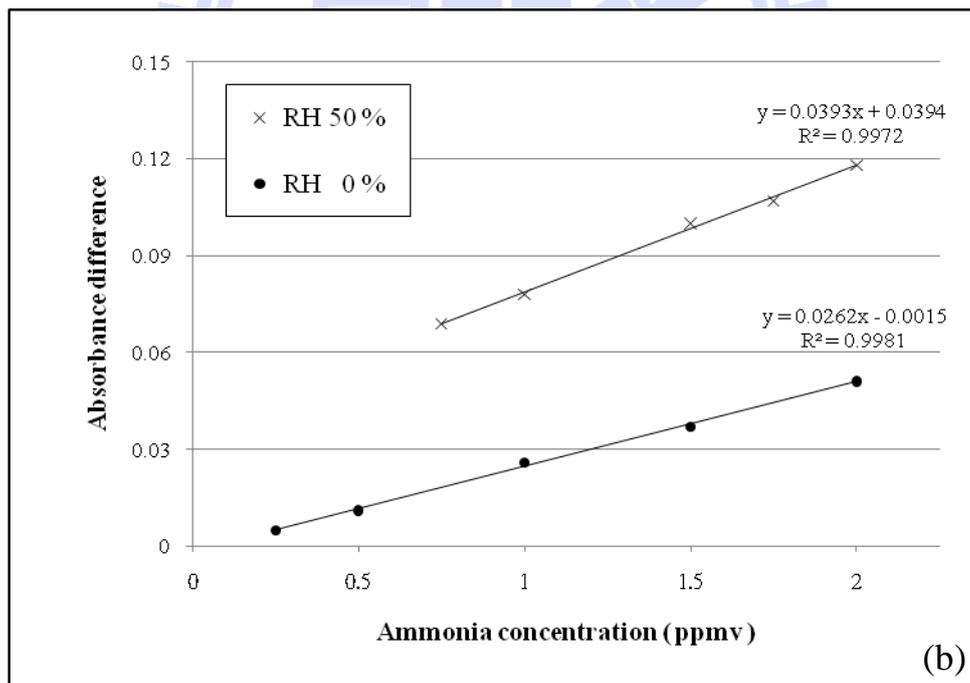
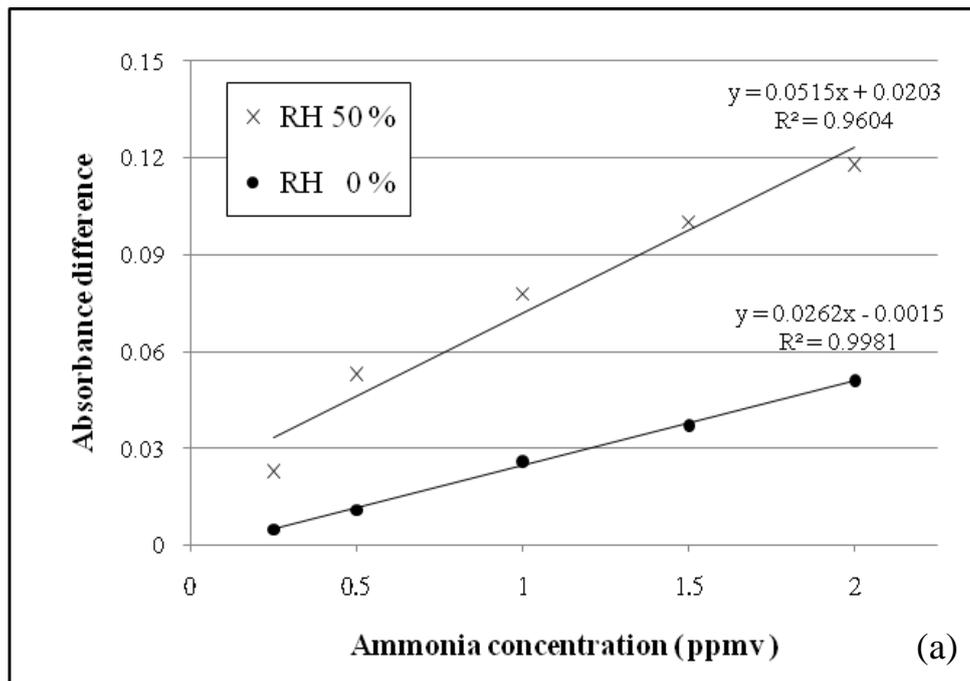


圖 4-18 相對溼度對於 Al-MCM-41 偵測 sub-ppmv 之氨氣濃度的影響

(a)為 0.25~2ppmv 之 RH 為 50%以及 0%之比較

(b)為 0.75~2ppmv 之 RH 為 50%以及 0.25~2ppmv 在 RH0%之比較

4.3 檢知管氨氣吸附測試

4.3.1 不同流量的影響

同樣的氨氣濃度，在不同的背景總流量下，會影響感知材料的表現。在檢知管之研究，首先使用 AI-MCM-41/BG 探討在不同流量下的影響。其比較標準為『反應時間』(Response Time)，而本實驗之反應時間定義為材料在系統通入氨氣後到材料產生可用肉眼辨識之顏色變化所需的時間。另外，本部分之脫附條件是 120°C 脫附 10 分鐘。

吸附材的填充方面，為了避免過大的壓降，將製作好的粉末壓錠過篩，篩選 16~30mesh(約 1.2mm)的顆粒作為測試樣品，填充量約 0.5g。另外由於第一次吸附和重複吸附的材料表現性不同(見 4.2.5 節)，因此本部分實驗皆使用重複測試樣品。

圖 4-19(a)為反應前照片、圖 4-19(b)為接觸氨氣約一分鐘後照片，本節實驗在每一個條件重覆測試過三次，並且將標準差標示在圖 4-19(c)。觀察圖表可發現，在低流量 400ccm 下，偵測 5ppmv 氨氣之反應時間約為 40s~45s，在高流量 1000ccm 下，反應時間僅約為 13s。可知同樣氨氣濃度下，流量越高材料變色時間越快，此即表示在高流量下，材料更加靈敏。這是由於在同樣條件下，高流量表示有更多的氨氣分子通過材料表面，使得材料表面吸附更多氨氣，更多被吸附的氨氣分子進而影響染料的結構，因此加速材料表面產生顏色變化。

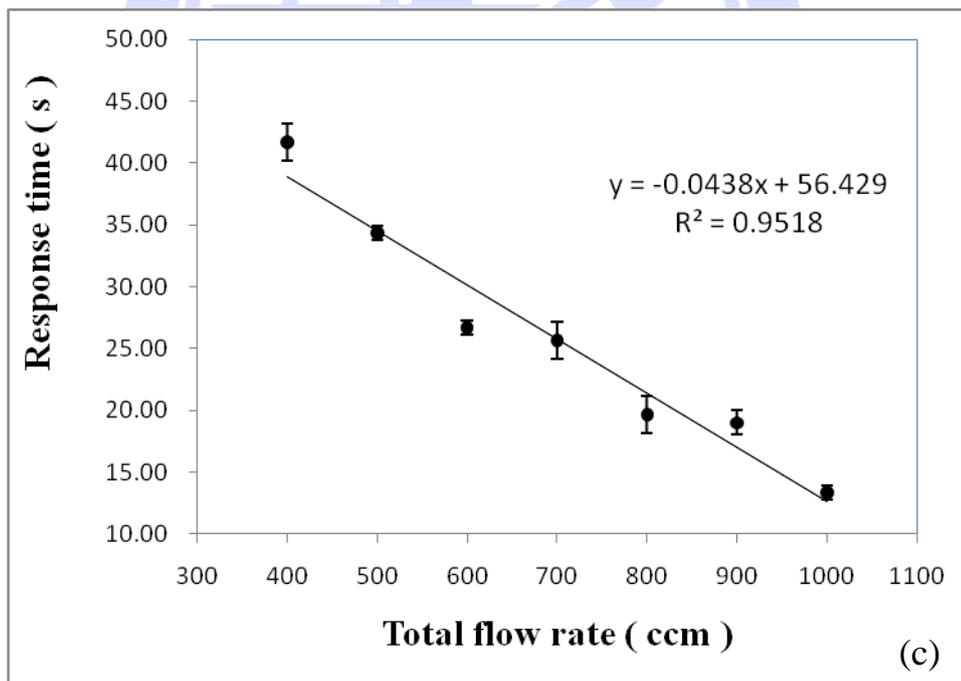
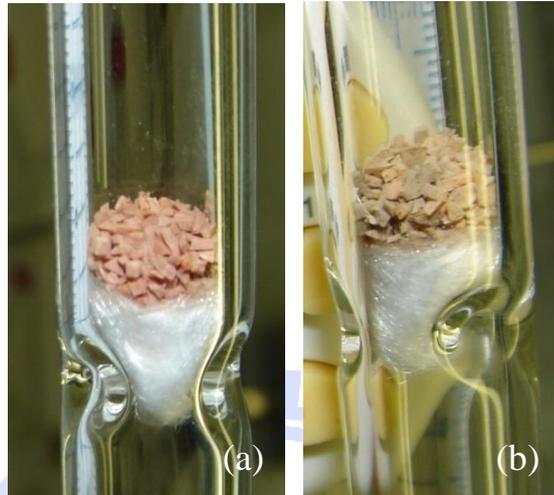


圖 4-19 不同流量跟反應時間的關係，(a)為 Al-MCM-41/BG 反應前、(b)為 Al-MCM-41/BG 接觸氨氣一分鐘後、(c)為不同流量的影響測試，實驗參數為氣體溼度 $80\% \pm 5\%$ ，氨氣濃度 5 ppmv，溫度 25°C 。

4.3.2 不同溼度的影響

本節研究探討不同相對溼度對於 Al-MCM-41/BG 材料變色的影響。圖 4-20 為不同溼度與反應時間的關係圖，每一個條件都重覆測試過三次，實驗以相同樣品重複吸脫附測試。由圖中可發現，當相對溼度大於 40%，材料反應時間皆小於 30s；當相對溼度為 20%，反應時間明顯拉長，約需 45 秒才會變色。

由結果可知隨著吸附系統中背景水氣減少，其顯色型材料反應時間變長，意指需要花更多時間材料才會發生變色反應，由於本研究所使用之染劑為 pH 指示劑，利用氨氣分子吸附在材料表面上而改變材料表面上之染劑酸鹼度，進而改變材料顏色而達到氨氣偵測效果，而氨氣分子本身不具有酸鹼性，此時系統中之背景水氣所扮演的角色是能將氨氣解離，進而改變材料表面的酸鹼性而使材料達變色效果，當因此當系統中水氣量漸減，使得氨氣解離速度變慢，間接影響到材料反應時間。

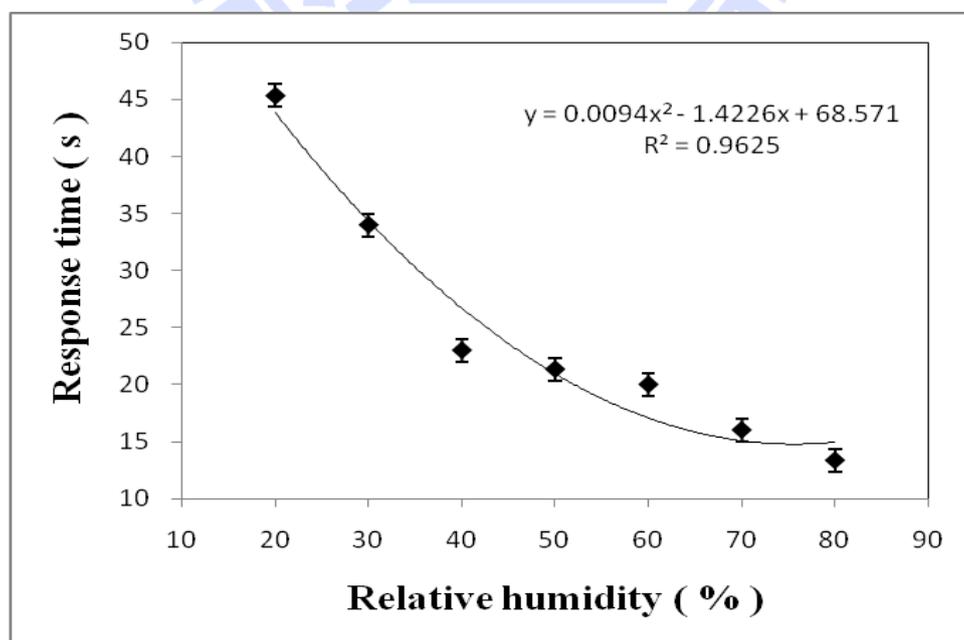


圖 4-20 不同溼度跟反應時間的關係，實驗參數為：流量 1000ccm，氨氣濃度 5 ppmv，溫度 25°C。

4.3.3 重複使用性

在本研究材料吸附測試中發現，進行氨氣吸附測試時，吸附氨氣之後會呈現藍色，而當吸附完成，氣流停止後放置在大氣中些許時間可發現，本材料其顏色由深藍色轉為較淺之藍色。此種褪色的現象，可能是因為此種材料產生自發性脫附，當原本經吸附的氨氣分子有些許脫附，造成材料表面鹼性濃度降低，因此材料會有轉淺藍色或是變回原先酸性結構的橘色的現象發生。此現象可以表示本材料有再生回覆使用的可能性。

本節實驗使用和 4.1.1 節、4.1.2 節同一批材料，在同樣的加熱脫附條件下，重複測試。由於先前兩節實驗已經讓同一批材料重複吸附 42 次。實驗結果如圖 4-21 所示，其反應時間平均值為 13s，與前面圖 4-19、圖 4-20 結果據一致性，標準差為 0.92，由於標準差很小，證明在本條件下反應時間仍維持一定，此即表示材料仍維持良好重複使用性。

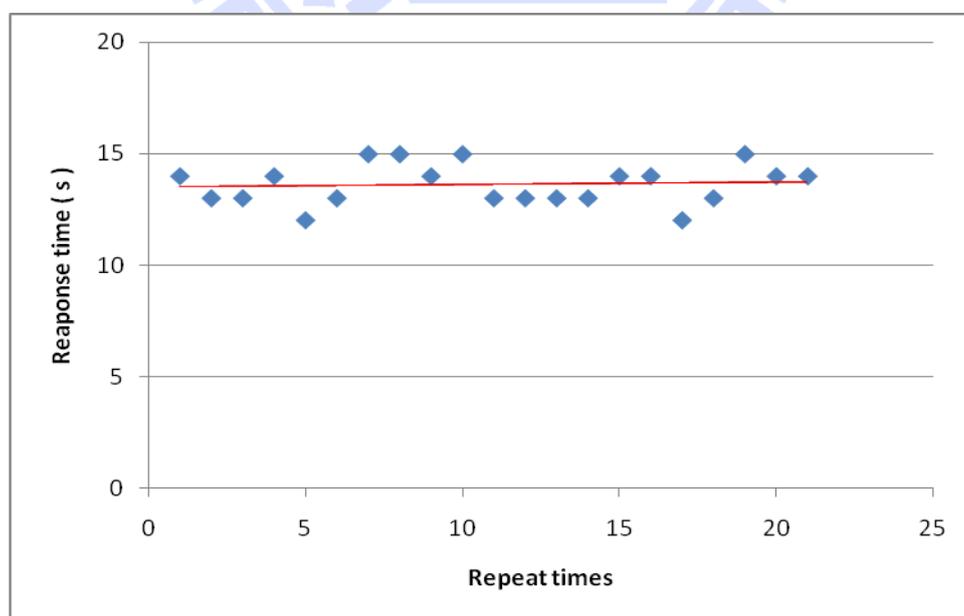


圖 4-21 重複測試 21 次的結果，實驗參數為：流量 1000ccm，相對溼度 80%，氨氣濃度 5 ppmv，溫度 25°C

4.3.4 檢知管變色高度之測試

市面上檢知管，利用定量幫浦抽取固定量氣體，觀察檢知管其顏色變化所對應之刻度值，進而了解周界氣體濃度為何。本研究所探討的顯色性氨氣偵測材料具有相當靈敏的特性，在 1000ccm，相對溼度 80% 下，約 13s 就有變色反應，極有可能研究應用在開發出更優良的檢知管填充材料。因此本節即在探討應用本材料在檢知管填充材料上的表現。

圖 4-22(a)為 Al-MCM-41/BG 填入檢知管的測試氨氣結果，實驗參數為流量 1000ccm，相對溼度 50%，氨氣濃度 10ppmv，溫度 25°C。圖 4-22(b)則為顏色變化的長度與時間的關係，由圖上可知，本材料在接觸氨氣之後，在 30 秒即可變化約 3mm，而後顏色變化的速度趨向一定，約 37 分鐘之後樣品全部變色。

檢知管藉由簡易的抽氣裝置，便可偵測環境當中看不見的有毒氨氣存在，加上其顯著的變色效果，對於國中小學的教育單位，檢知管是一非常優異的自然科學教材。但目前檢知管無法重複使用，一支售價約台幣 200~300 元不等，對於國中小而言算是一高成本教材，多次使用下來也造成一筆不小的負擔。若能研發一可重複使用之檢知管，其成本將可大幅下降，增加許多教育單位對於此教材的購買意願，對於推廣空氣污染的教育將是一大利多。

另一方面，氨氣檢知管應用範圍相當廣泛，舉凡實驗室、工廠、畜牧業，空汙現場等等，但只能使用一次的檢知管往往令使用者卻步，若能研發可重複使用檢知管，其低成本優勢，將可大幅增加購買者意願。綜合以上原因，本研究探討之中孔洞感知材料，在本章節測試中，確認其具有研發成為感知管的可能性，接下來將會研究提升感知材料的效能，以及其量測氨氣濃度範圍，做進一步的探討。

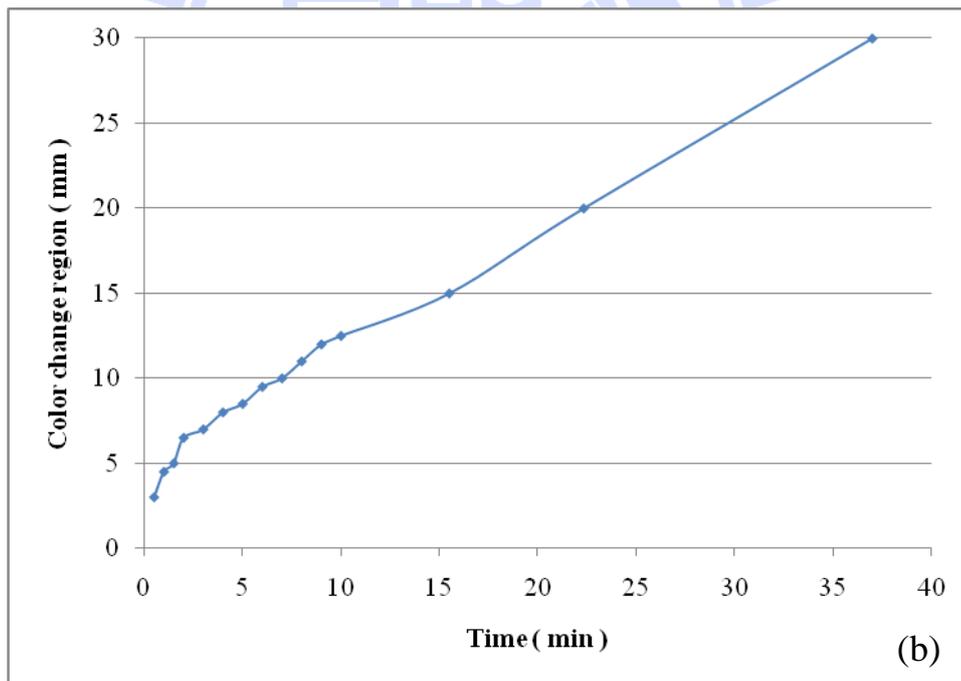
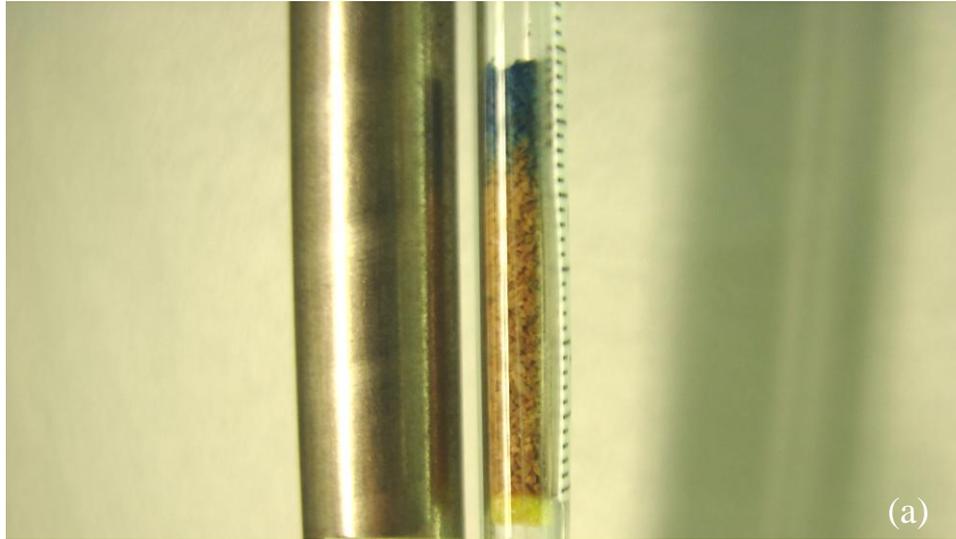


圖 4-22 Al-MCM-41/BG 檢知管測試，(a)為顏色變化的情形，玻璃管右邊貼有刻度，其間距為 1mm。(b)為顏色變化的長度與時間的關係。實驗參數為：流量 1000ccm，相對溼度 50%，氨氣濃度 10ppmv，溫度 25°C

4.3.5 比較染劑嵌入之 Al-MCM-41、MCM-41 和 SBA 的差異

在中孔洞材料除 MCM-41 之外，另一較為常見之中孔洞矽材為 SBA 系列。與 MCM-41 相比，SBA 特色為比表面積高(500~900 m²/g)、耐熱性佳，孔洞較大、孔壁較厚，而材料構造則因製備方式而有所不同。文獻上也有人應用 SBA 載體與染料結合來當作氨氣感知材料 (Fiorilli et al. 2004、Onida et al., 2004)。

本研究之目的為研發可重覆使用之檢知管材料，因此首先探討 Al-MCM-41/BG、MCM-41/BG 以及 SBA/BG 之重複使用性，其比較的方法是計算檢知管內變色達 1 公分所需之時間。為確保其完全脫附，在吸附完成後皆放入 120°C 的高溫環境中加熱 1 小時而再重複使用，而其結果如圖 4-23 所示，表 4-4 為其所需時間之比較。

從圖中可以發現，Al-MCM-41/BG 第一次使用之反應時間相當緩慢，約需要 1220 秒才可有 1 公分之變色反應，但在之後的重覆測試，其反應時間約只需要 350~400 秒，顯示新鮮樣品與重覆樣品表現不同，而且重覆樣品之結果較為靈敏，此現象與 4.2.5 節之結果相符。

而在觀察 Al-MCM-41/BG、MCM-41/BG 以及 SBA/BG 之重複使用性，發現重覆使用十次之後，其測試結果近乎相同，再由圖 4-24 觀察重覆使用 10 次之顏色變化，可知其仍具有明顯之變色差異，因此可以判斷這三樣材料都具有重複使用性。若不考慮 Al-MCM-41/BG 在第一次使用之效果，比較三者之變色速率大小順序為 SBA/BG > Al-MCM-41/BG > MCM-41/BG，將此結果與表 4-2 比照可得知當比表面積越小，其反應越快速，這可能是因為表面積小表示可吸附之活性位置較少，因此氨氣吸附量較低，導致顏色逐層向下變化的速度加快。而比較 Al-MCM-41/BG 與 MCM-41/BG 之重複測試結果得知，Al-MCM-41/BG 反應較快，其可能原因是鋁金屬改質之材料，其發生

化學性吸附之比例較高，而在此脫附條件下少數氨氣分子受限於較強之化學吸附鍵結力而無法脫附，因此 Al-MCM-41/BG 變色反應比 MCM-41/BG 快速。

為了要研發優異之感知材料，接下來針對相對溼度的影響作探討。台灣的天氣相對溼度偏高，一般都在 50%~80%之間，若要實際使用，此感知材料勢必要能應用在此相對溼度範圍，圖 4-25 為在同樣條件下不同相對溼度之測試。由結果可知 SBA/BG 以及 Al-MCM-41/BG 在相對溼度 50%以及 80%的環境中變化不大，由 4.3.2 節可知 Al-MCM-41/BG 在相對溼度為 50%~80%之間其差距並不顯著，而圖 4-25 恰可再次證實此現象。反觀 MCM-41/BG，其在高溼度的環境下需花更多的時間才可達同樣的變色程度，這其中的原因尚待探討，但從結果可以得知 MCM-41/BG 會因為環境溼度而影響其偵測能力。由於 SBA/BG 對於相對溼度之差別並不靈敏，而且其反應時間又比 Al-MCM-41/BG 快，顯示 SBA/BG 在應用於顯色材料有優異之表現。

從圖 4-26 可知此三種材料對於濃度範圍 5~50ppmv 之表現，從結果得知 MCM-41/BG 在此濃度範圍內其變化為線性($R=0.9843$)，而 Al-MCM-41/BG 則呈對數相關($R=0.9867$)，SBA/BG 之相關性為對數相關($R=0.9893$)，當環境濃度上升時，其反應時間也縮短。比較三種感知材料可知，SBA 在每個濃度都反應最快速。在實場上之應用，時間為一相當大的關鍵，而 SBA/BG 正好具有此項優勢。

本研究目的為研發具有低價格且可重覆使用之感知材料，因此成本為相當重要之考量，表 4-3 列出 MCM-41 與 SBA 原料價格，由表 4-4 之感知材料成本比較得知，MCM-41 比 SBA 貴出約 4~5 倍，目前同等級之檢知管售價約為台幣 200~300 元之間，一隻檢知管約使用

0.2g 之 SBA/BG，由表 4-4，1gSBA/BG 約台幣 4.88 元，因此一隻檢知管成本將低於台幣 1 元。對於使用者而言，其可重複至少使用 10 次以上，在加上其對相對溼度較不敏感，顯示 SBA/BG 相當具有商業應用潛力。

綜合以上結果可知，本研究研發出一可重覆使用之檢知管感測材料 SBA/BG，其可在 360 秒內定量偵測 5~50ppmv 之氨氣濃度，此一偵測材料價格相當便宜，且可重覆至少使用十次以上，具有相當良好之市場競爭力。

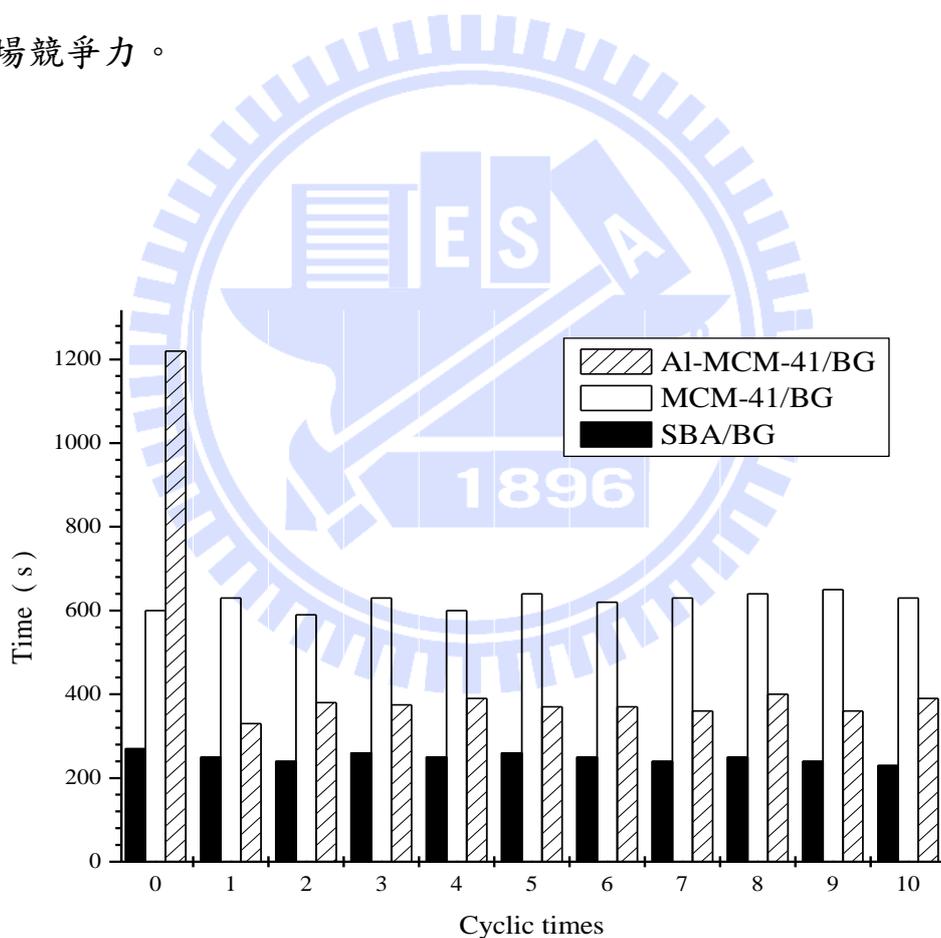


圖 4-23 AI-MCM-41/BG、MCM-41/BG、SBA/BG 之檢知管重覆測試，計算變色程度達 1 公分之所需時間，實驗參數為流量 1000ccm，相對溼度 80%、氨氣濃度 10ppmv、溫度 25°C

表 4-4 SBA、MCM-41、Al-MCM-41 之檢知管反應時間與變色一公分

所需時間之比較

	SBA/BG	MCM-41/BG	Al-MCM-41/BG
反應時間	< 5s	< 5s	< 5s
變色一公分所需時間 ^{*a}	249 ± 9 s (3.8%)	636 ± 18 s (2.9%)	372 ± 19 s (5.3%)
^{*a} : 取重複測試 1~10 次之結果計算			

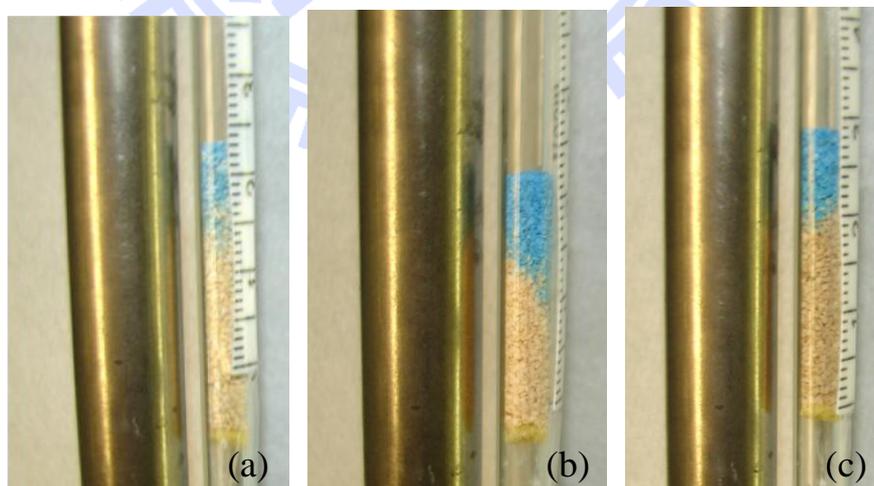


圖 4-24 檢知管重覆測試十次之後顏色變化照片

(a)SBA/BG、(b) MCM-41/BG、(c)Al-MCM-41/BG

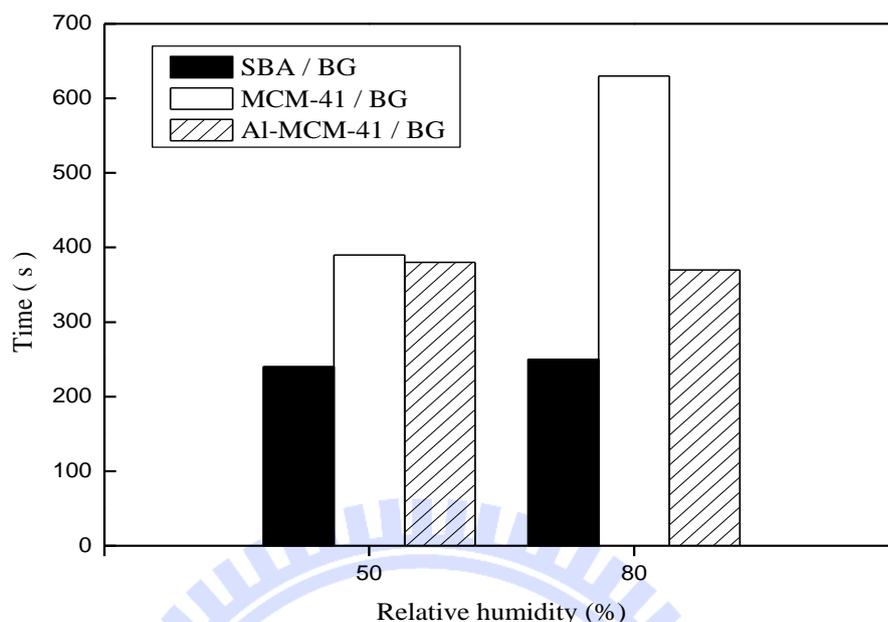


圖 4-25 在相對溼度為 50% 和 80% 之檢知管變色達 1 公分所需時間，實驗參數為 10ppmv、流量 1000ccm、溫度 25°C

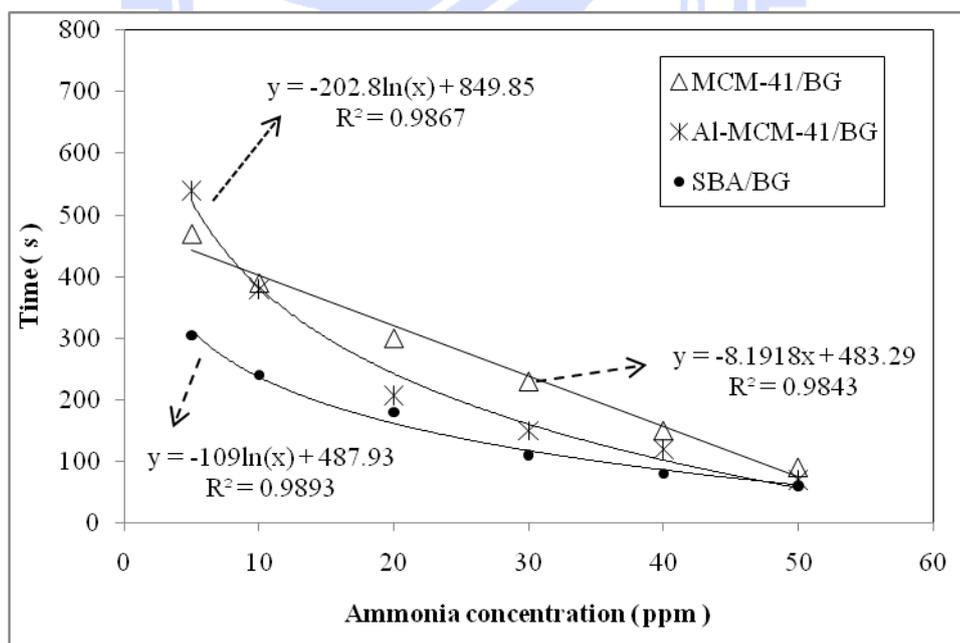


圖 4-26 檢知管不同濃度測試，實驗參數為氨氣濃度 5、10、20、30、40、50ppmv，流量 1000ccm，相對溼度 50%，溫度 25°C

表 4-5 中孔洞變色材料所需藥品原料價格

藥品	容量	價格(台幣) ^{*a}
Polyethylene glycol, MW:6000	1000g	3400
CTAB	1000g	8382
Sodium metasilicate ^{*b}	500g	80
Sodium silica	1390g	1795
H ₂ SO ₄	1000ml	500
NaOH ^{*b}	500g	300
Bromocresol green ^{*c}	25g	1400

^{*a} 本價格為 2010 年 4 月詢價，所有藥品皆為試藥級

^{*b} Sodium metasilicate 沒有 1000g 包裝，因此以 500g 量級價格計算

^{*c} Bromocresol green 最大包裝為 25g

表 4-6 製成感知材料所需藥劑之成本比較

	製作成本 ^{*a} (NT/g)
Al-MCM-41	23.45
MCM-41	23.38
SBA	4.37
Al-MCM-41/BG ^{*b}	23.77
MCM-41/BG ^{*b}	23.70
SBA/BG ^{*b}	4.88

^{*a} 本成本計算僅考量原料成本，並且以 MCM-41 一批次產生 3.5 克，SBA 一次產生 2 克計算

^{*b} 感知材料為載體加染料，依據比例為載體:染料為 100:1 來計算

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究探討染劑嵌入 Si/Al 為 50 之中孔洞 MCM-41 定量分析氨氣之能力，相較於現有感知材料在 sub-ppmv 氨氣環境必須長時間才可定量偵測之缺點，本研究藉由 UV-Vis DRA 系統探討發現本材料在數分鐘，即可定量偵測 sub-ppmv 之低濃度氨氣表現。另外，研究也研發可重複使用之氨氣檢知管，以降低氨氣檢知管成本。茲將研究成果整理以下結論：

1. 在低濃度氨氣環境中，Al-MCM-41 與溴甲酚綠染劑結合之氨氣感知材料反應相當靈敏，利用 UV-Vis DRA 即時偵測系統研究成果顯示，本材料不需水氣的幫助，便可於 5 分鐘之內定量偵測 0.25~2ppmv 之氨氣濃度，且其檢量線之相關係數 $R > 0.998$ ，理論偵測極限為 0.185ppmv。利用高溫脫附後，經反覆使用測試數十次，證實其擁有重複使用之特性，顯示本材料為一可定量偵測氨氣之優異感知材料。
2. 在 UV-Vis DRA 即時偵測系統中，填充不同重量之染劑嵌入 Al-MCM-41，結果顯示當填充較少之樣品，其可於較短的時間內定量偵測更低之氨氣濃度；而填充較多樣品時，儀器偵測穩定性較高且較不易受偵測時間所影響，此結果說明擴散效應將影響感知材料之適用偵測範圍與定量時間。
3. 由檢知管系統之結果得知，大氣中水氣將可加快材料變色反應，而利用 UV-Vis DRA 即時偵測系統研究，結果顯示本材料在相對濕度 50% 下，可在 5 分鐘內定量偵測在 0.75~2ppmv 之氨氣濃度，其相關係數 R 為 0.997，表示在有相對溼度的環境中，本材料仍

具有良好之定量偵測能力。

4. 利用檢知管系統探討比較染劑嵌入之 MCM-41、Al-MCM-41 以及 SBA 之差異，結果顯示三種中孔洞材皆可重複使用 20 次以上；在 5~50ppmv 之氨氣測試中，三種材料皆可定量偵測氨氣，其變色速率大小順序為：SBA/BG> Al-MCM-41/BG> MCM-41/BG；且在相對濕度 50%與 80%的環境中，SBA/BG 與 Al-MCM-41/BG 偵測氨氣能力不受影響；再由感知材料所需藥劑之成本比較，一支 SBA/BG 檢知管之偵測材料成本低於台幣一元，可知 SBA/BG 具有開發為商業化產品之潛力。

5.2 建議

1. 若要能開發成為一表現優異之感知材料，其偵測選擇性將是一大重點。因此若能針對本材料對於不同氣體之干擾測試，可更進一步確認本材料開發成為商業化氨氣感知器之可能性。
2. 本研究確立了兩種感知材料的可能應用方式，包括開發成為檢知管或是利用光學儀器研究。因此可在此基礎上，研究決定反應快慢之主要因素，有助於掌握製作感知材料的關鍵性步驟。其影響反應快慢之因素包括了：載體之表面積影響、載體之孔洞大小影響、載體之結構影響、染料分布的情形等，若能得知上述因素之影響程度，預期應可大幅改進感知材料之偵測能力。
3. 許多市面上氨氣感知器都會因為環境濕度而降低其偵測辨別能力，因此若能研發出相對較不受相對溼度影響之感知材料，將有助於氨氣偵測系統之開發。

第六章 參考文獻

- Adams, W. J., Bothwell, B. E., Bothwell, W. M., VanGiessen, G. J., Kaiser, D. G., “Simultaneous Determination of Flurbiprofen and Its Major Metabolite in Physiological Fluids Using Liquid Chromatography with Fluorescence Detection”, *Analytical Chemistry*, 1987, 59, 1504-1509.
- Batista, M. S., Melo, R. A. A., Wallau, M., Urquieta-Gonzalez, E. A., “ A Cu/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve – Application in the abatement of NO in exhaust gases ”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22, 2005, 433-442.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., Mccullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., “ A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates ”, *Journal of American Chemical Society*, 114, 1992, 10834-10843.
- Bendahan, M., Lauque, P., Sequin, J. L., Aguir, K., Knauth, P., “ Development of ammonia gas sensor ”, *Sensors and Actuators B*, 95, 2003, 170-176.
- Budarvari, S., “The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals Drugs and Biologicals ”, 12th ed., Merck, 1996.
- Busio M., Janchen J., Hooff J.H.C. van., “Aluminum incorporation in MCM-41 mesoporous molecular sieves”, *Microporous Materials*, 5, 1995, 211-218
- Cao, W., Duan, Y., “ Optical fiber-based evanescent ammonia sensor ”, *Sensors and Actuators B*, 110, 2005, 252-259.
- Chaillou, A., Charrier, J., Lorrain, N., Sarret, M., Haji, L., “Porous silicon

- ammonia gas sensor”, *Proceedings of SPIE*, Vol. 6189, 2006, 61890U.
- Chaudhari, K., Bal, R., Srinivas, D., Chandwadkar, A. J., Sivasanker, S., “Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconosilicate MCM-41 molecular sieves ”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 2001, 209–218.
- Chen, X., Lin, L., Li, P., Dai, Y., Wang, X., “ Fluorescent response of sol-gel derived ormosils for optical ammonia sensing film ”, *Analytica Chimica Acta*, 506, 2004, 9-15.
- Choi, J. R., Yoon, M., Yim, Y. H., Jeoung, S. C., “ Resonance Raman studies on Zn-II tetraphenylporphyrin encapsulated into MCM-41 and (CuAlMCM)-Al-II-41: catalytic ionization of (ZnTPP)-T-II and its central metal ion exchange ”, *Chemical Physics Letters*, 351, 2002, 391-396.
- Clifford, P.K., Tuma, D.T., “Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response”, *Sensors and Actuators B*, 3, 1983, 233–254.
- Courbat, J., Briand, D., Damon-Lacoste, J., Wollenstein, J., de Rooij, N.F.,” Evaluation of pH indicator-based colorimetric films for ammonia detection using optical waveguides”, *Sensors and Actuators B*, 143, 2009, 62–70.
- Dedecek, J., Zilkova, N., Cejka, J., “ Experimental study of the effect of Si/Al composition on the aluminum distribution in (Al)MCM-41 ”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, 2001, 259-266.
- Dove M. T., Keen D. A., Hannon A. C., Swainson I. P., “Direct measurement of the Si–O bond length and orientational disorder in the high-temperature phase of cristobalite”, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1997, 24, 311-317

DRAGER- :

http://www.skcgulfcoast.com/drager/Drager_Tube_Brochure.pdf,
access on Oct., 2009.

<http://www.buydraegertubes.com/ds/8101711.pdf>, access on Oct.,
2009.

Durbin , T.D., Wilson, R.D., Norbeck, J.M., Miller, J.W., Huai, T., Rhee, S.H., “Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using standard chassis dynamometer test cycles”, *Atmospheric environment*, 36 ,2002, 1475–1482.

Kearne, D. J., Hubbard, T., Putnam, D., “Breath ammonia measurement in Helicobacter pylori infection”, *Digestive Disease Sciences*, 47, 11, 2002, 2523–2530.

Erisman, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejan, P., Bulk, P. v. d., Khlystov, A., Mols, H., Slanina, S., “ Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia ”, *Atmospheric Environment*, 35, 2001, 1913-1922.

Fiorilli, S., Onida, B., Macquarrie, D., Garrone, E., “ Mesoporous SBA-15 silica impregnated with Reichardt’s dye: a material optically responding to NH₃ ”, *Sensors and Actuators B*, 100, 2004, 103-106.

Gao, Feng, Zhang, Huajun, Guo, Liangfeng, Garland, Marc, “Application of the BTEM family of algorithms to reconstruct individual UV–Vis spectra from multi-component mixtures” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 95, 2009, 94–100.

Guo J., Xu W. S., Chen Y. L., Lua A. C., “ Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄ ”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 2005, 285-290.

Evolution 300 handbook

- <https://www.thermoscientific.com/wps/portal/ts/techresource?productId=11956207&taxonomy=4&resourceId=87322&contentType=Data sheets#>, access on July., 2010.
- Helmminen, J., Helenius, J., Paatero, E., “ Adsorption Equilibria of Ammonia Gas on Inorganic and Organic Sorbents at 298.15 K ”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46, 2001, 291-299.
- Ibarra, J. C., Ortiz-Gutierrez, M., Alonso-Magana, P., “ Characterization of bromocresol green and resin as holographic film ”, *Optical Materials*, 27, 2004, 567-572.
- Iwamoto, M., Tanaka, Y., “ Preparation of metal ion-planted mesoporous silica by template ion-exchange method and its catalytic activity for asymmetric oxidation of sulfide ”, *Catalysis Surveys from Japan*, 5, 2001, 25-36.
- Juang, L. C., Wang, C. C., Lee, C. K., “ Adsorption of basic dyes onto MCM-41 ”, *Chemosphere*, 64, 2006, 1920-1928.
- Kosslick, H., Lischke, G., Parlitz, B., Fricke, R., “ Acidity and active sites of Al-MCM-41 ”, *Applied Catalysis A*, 184, 1999, 49-60.
- Kosslick, H., Lischke, G., Walther, W. S., Martin, A., Fricke, R., “ Physico-chemical and catalytic properties of Al-, Ga- and Fe-substituted mesoporous materials related to MCM-41 ”, *Microporous Materials*, 9, 1997, 13-33.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., “ Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism ”, *Nature*, 359, 1992, 710-712.
- Lang, N., Delichere, P., Tuel, A., “ Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials ”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 56, 2002, 203-217.
- Malins, C., Butler, T. M., MacCraith, B. D., “ Influence of the surface

- polarity of dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response”, *Thin Solid Films*, 368, 2000, 105-110.
- Malins, C., Landl, M., Simon, P., MacCraith, B.D., "Fibre optic ammonia sensing employing novel near infrared dyes", *Sensors and Actuators B*, 51, 1998, 359–367.
- Marezio M., “The crystal structure and anomalous dispersion of γ -LiAlO₂”, *Acta Crystallographica*, 19, 1965, 396
- Markovics, Akos, Nagy, Geza, Kovacs, Barna,, “Reflection-based sensor for gaseous ammonia”, *Sensors and Actuators B*, 139, 2009, 252–257.
- Marler B., Oberhagemann U., Vortmann S., Gies H., “Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41”, *Microporous Materials*, 6, 1996, 375-383.
- Matsumoto, A., Chen, H., Tsutsumi, K., Grun, M., Unger, K., “ Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization ”, *Microporous and Mesoporous Materials* ,32, 1999, 55-62.
- Mount, G.H., Rumburg, B., Havig, J., Lamb, B., Westberg H., Yonge, D., Johnson, K., Kincaid, R., “Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet”, *Atmospheric Environment*, 36, 2002, 1799–1810.
- Moos R., Müller R., Plog C., Knezevic A., Leye H., Irion E., Braun T., Marquardt K.-J., Binder K., “Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications”, *Sensors and Actuators B*, 83, 2002, 181–189.
- Nakano, N., Sugata, K., Nagashima, K., “ Development of a monitoring tape for ammonia gas in air by fluorescence detection ”, *Analytica Chimica Acta*, 302, 1995, 201-205.

- National Center for Biotechnology Information (NCBI), “ Pub. Chem. ”, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6451>, access on Oct., 2009.
- Nivens, D. A., Schiza, M. V., Angel, Michael S., “ Multilayer sol-gel membranes for optical sensing applications: single layer pH and dual layer CO₂ and NH₃ sensors ”, *Talanta*, 58, 2002, 543-550.
- Oberg, K. I., Hodyss, R., Beauchamp, J. L., “ Simple optical sensor for amine vapors based on dyed silica microspheres ”, *Sensors and Actuators B*, 115, 2006, 79-85.
- Onida, B., Borello, L., Fiorilli, S., Bonelli, B., Otero Arean, C., Garrone, E., “ Mesostructured SBA-3 silica containing Reichardt’s dye as an optical ammonia sensor ”, *Chemical Communications*, 2004, 2496-2497.
- Onida, B., Fiorilli, S., Borello, L., Viscardi, G., Macquarrie, D., Garrone, E., “ Mechanism of the optical response of mesoporous silica impregnated with Reichardt’s dye to NH₃ and other gases ”, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004, 16617-16620.
- Persad, Alvin, Chow, Kwok-Fan, Wang, Wenqun, Wang, Ann, Enjua, Okafor, Jespersen, Neil, Mann, Jonathan, Bocarsly, Andrew, “Investigation of dye-doped sol-gels for ammonia gas sensing”, *Sensors and Actuators B*, 129, 2008, 359–363.
- Pina, M. Neus, Soberats, Bartomeu, Rotger, Carmen, Ballester, Pablo, Deya, Pere M., Costa, Antoni, “Selective sensing of competitive anions by non-selective hosts: the case of sulfate and phosphate in water” *New Journal of Chemistry*, 2008, 32, 1919–1923 | 1919.
- Philip, Double, Miroslav, Macka, Paul, R. Haddad., “Use of dyes as indirect detection probes for the high-sensitivity determination of anions by capillary electrophoresis”, *Journal of Chromatography A*,

804, 1998, 327-336.

- Quang, N. H., Trinh, M. V., Lee, B. H., Huh, J. S., “ Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles ”, *Sensors and Actuators B*, 113, 2006, 341-346.
- Ren, T. Z., Yuan, Z. Y., Su, B. L., “ Encapsulation of direct blue dye into mesoporous silica-based material ”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 300, 2007, 79-87.
- Rivolo, P., Pirasteh, P., Chaillou, A., Joubert, P., Kloul, M., Bardeau, J. -F., Geobaldo, F., “ Oxidised porous silicon impregnated with Congo Red for chemical sensing applications ”, *Sensors and Actuators B*, 100, 2004, 99-102.
- Russo, P. A., Carrott, M. M. L. Ribeiro, Padre-Eterno, A., Carrott. P. J. M., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., “ Interaction of water vapour at 298 K with Al-MCM-41 materials synthesized at room temperature ”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 2007, 82-93.
- Seinfeld, John H., Pandis, Spyros N., *Atmospheric Chemistry and Physics, form Air pollution to Climate Change*, 2nd edition, John Wiley, New York, 2006.
- Selvam, P., Bhatia, S. K., Sonwane, C. G., “ Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves ”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2001, 3237-3261.
- Shen, S. C., Kawi, S., “ Understanding of the effect of Al substitution on the hydrothermal stability of MCM-41 ”, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 1999, 8870-8876.
- Skoog, Douglas A., Holler, F. James, Nieman, Timothy A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edition, Hardcover, Singapore, 2000.
- Tao, Shiquan, Xu, Lina, Fanguy, Joseph C., “Optical fiber ammonia

- sensing probes using reagent immobilized porous silica coating as transducers”, *Sensors and Actuators B*, 115, 2006, 158–163.
- Ghorai, Tanmay K., Pramanik, Susmita, Pramanik, Panchanan, “Synthesis and photocatalytic oxidation of different organic dyes by using Mn_2O_3/TiO_2 solid solution and visible light”, *Applied Surface Science*, 255, 2009, 9026–9031.
- The US National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH). <http://www.cdc.gov/niosh>, access on Oct. 2009.
- The US Occupational Safety and Health Administration (OSHA). <http://www.osha.gov>, access on Oct. 2009.
- Timmer, B., Olthuis, W., Berg, A. v. d., “Ammonia sensors and their applications – a review”, *Sensors and Actuators B*, 107, 2005, 666-677.
- Waich, K., Sandholzer, M., Mayr, T., Slugovc, C., Klimant, I., “A highly flexible polymerization technique to prepare fluorescent nanospheres for trace ammonia detection”, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12, 1095–1100.
- Wan, Y., Ma, J. X., Wang, Z., Zhou, W., Kaliaguine, S., “Selective catalytic reduction of NO over Cu-Al-MCM-41”, *Journal of Catalysis*, 227, 2004, 242-252.
- Wu, Z., You, L., Xiang, H., Jiang, Y., “Comparison of dye adsorption by mesoporous hybrid gels: understanding the interactions between dyes and gel surfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303, 2006, 346-352.
- Xu, J., Yu, J. S., Lee, S. J., Kim, B. Y., Kevan, L., “Electron spin resonance and electron spin echo modulation studies of adsorbate interactions with cupric ion on the aluminum content in Cu-Al-MCM-41 materials”, *Journal of Physical Chemistry B*, 104,

- 2000, 1307-1314.
- Yimit, A., Itoh, K., Murabayashi, M., “ Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH sensor ”, *Sensors and Actuators B*, 88, 2003, 239-245.
- Zhao Dongyuan, Huo Qisheng, Feng Jianglin, Chmelka Bradley F., Stucky Galen D., “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures”, *American Chemical Society Publications*, 1998, 120, 6024-6036
- Zhao, X. S., Ma, Q., Lu, G. Q. M., “ VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon ”, *Energy & Fuels*, 12, 1998, 1051-1054.
- Zheng, S., Gao, L. A., Zhang, Q. H., Guo, J. K., “ Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41 ”, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 2000, 723-727.
- Zhou Li, Liu Xiuwu, Sun Yan, Li Jingwen, Zhou Yaping, “Methane Sorption in Ordered Mesoporous Silica SBA-15 in the Presence of Water”, *The Journal of Physical Chemistry*, 2005, 109, 22710-22714
- 江學詩，2008，“利用顯色型中孔洞材料進行氨氣吸附及感測知研究”，交通大學環境工程研究所碩士論文
- 莊連春，2003，“行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告：改質 MCM-41 及蒙特石對染料廢水吸附之研究”，萬能科技大學環境工程系。
- 許君漢，2006，“以模板法合成中孔洞材料”，國立成功大學化學系研究所碩士論文

行政院環境保護署，2003，“空氣污染防治法施行細則”。

行政院勞工委員會，1995，勞工作業環境空氣中有害物採樣分析建議
方法通則篇。

