

以金屬有機骨架材料 UiO-66 以及 UiO-67 應用在氣相層析 技術分析空氣中有機污染物

Using metal organic frameworks UiO-66 and UiO-67 as a thermal desorption sorbent for analysis of ambient volatile organic compounds by gas chromatography

王品濠(P.C, Wang)¹, 陳芳翊(F.I, Chen)¹, 劉文治(W.T, Liu)², * 謝發坤
(F.K, Shieh)¹, 王家麟(J.L, Wang)^{1**}

1 國立中央大學化學系 cwang@cc.ncu.edu.tw

2 中原大學化學系

摘要

金屬有機骨架(Metal Organic Frameworks, MOFs)由無機金屬鹽離子或金屬團簇提供中心點(metal center)，與有機配位體(organic linker)橋接，形成微孔洞材料，優點為具有可調控的孔徑、孔隙率高、高比表面積與可重複使用，因此被廣泛應用於催化、感測、藥物載體、氣體吸附和氣體分離等領域。本研究選用 MOFs 系列之 UiO-66、UiO-67 作為氣體吸附材料，UiO-66 主要由銦金屬團簇與對苯二甲酸(Benzene-1,4-dicarboxylic acid, BDC)結合而成，化學式為 $C_{48}H_{28}O_{32}Zr_6$ ，有高熱穩定性、疏水性之特質；UiO-67 相較於 UiO-66 為增加一配位體苯環(配位體:4,4'-Biphenyldicarboxylic acid, BPDC)。本研究針對上述兩種 MOFs 研析作為空氣樣品中揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)之吸附材料，測試 MOFs 吸附能力，並與傳統商業化碳材料比較吸附特性。

本團隊使用含有 54 種臭氧光化前驅物(PAMS)之標準氣體鋼瓶，內含 C_2 - C_{12} VOCs，以此測試 UiO-66 以及 UiO-67 對 VOCs 的吸附和脫附行為。選用儀器為氣相層析火焰離子偵測器(GC-FID)，氣體吸附體積以 200-600 mL 為主，單一材料 UiO-66 以及 UiO-67 即可吸附範圍涵蓋 C_3 - C_{12} VOCs，吸附碳數範圍與商業化多重床碳吸附材料(Carboxen 1003、Carboxen 1000、Carbotrap)相似。 C_3 - C_{12} 物種檢量線線性良好，線性 R^2 可達 0.9950 以上。根據孔徑大小測量結果，UiO-66 平均孔徑為 6Å，UiO-67 平均孔徑為 8Å，多重床碳吸附劑孔徑範圍為 5-100Å。

在實驗室測試標準品吸脫附，在單位碳感度上 C_3 - C_{12} 物種與商業化多重床碳吸附材料相似，吸附量則為碳吸附材料 72%-119%。在二十二筆周界空氣、每日執行一筆標氣查核與空白測試，在連續測試五天結果顯示 C_3 - C_{12} PAMS 標氣查核中 UiO-66 以及 UiO-67 回收率效果與多重床碳材相似，標氣查核回收率相對標準偏差小於 3%，且符合 NIEA A505.12B 所規範之查核規範(相對誤差 <25%)。UiO-66 以及 UiO-67 材料經過反覆升降溫後(連續施打周界 120 小時)，比對材料測試前後 XRD 發現特徵峰仍維持不變，證實其結構穩定使耐用性佳，綜上所述 UiO-66 以及 UiO-67 適合作為 VOCs 周界實測之吸附材料。

關鍵字：金屬有機骨架、吸附劑、揮發性有機物、熱脫附

Keywords：Metal Organic Frameworks (MOFs)、Adsorbent、VOCs、Thermal desorption