

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480005704.2

[51] Int. Cl.

G01N 1/22 (2006.01)

G01N 30/00 (2006.01)

C01B 37/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100549658C

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200480005704.2

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 6 [33] JP [31] 030556/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/018932 2004.12.17

[87] 国际公布 WO2005/075954 日 2005.8.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.1

[73] 专利权人 日本电信电话株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 上野祐子 馆彰之 丹羽修

[56] 参考文献

JP2000-88827A 2000.3.31

JP2003-21595A 2003.1.24

JP10-62401A 1998.3.6

审查员 阎良萍

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司

代理人 王达佐 方挺

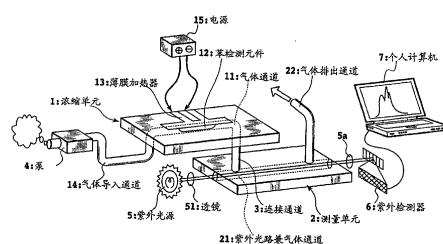
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 6 页

[54] 发明名称

苯检测元件及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及可以选择性地且高灵敏度地检测苯的苯检测元件及其制造方法。本发明的苯检测元件是用于选择性地且高灵敏度地检测大气中的苯的中孔二氧化硅，所述检测元件具有拥有高度有序的周期性小孔结构的纳米尺寸的小孔，在所述纳米尺寸的小孔的壁面具有亚纳米尺寸的小孔。所述纳米尺寸的小孔具有半径为 0.15 ~ 50nm 的孔径，所述亚纳米尺寸的小孔具有半径为 0.05 ~ 0.5nm 的孔径，而且，所述小孔中的至少亚纳米尺寸的小孔由具有苯基的有机硅官能团或者硅烷醇基修饰。本发明也提供此检测元件的制造方法。



1. 一种苯检测元件，所述苯检测元件由中孔二氧化硅构成，用来选择性地且高灵敏度地检测苯，其特征在于，

所述检测元件具有拥有高度有序的周期性小孔结构的纳米尺寸的小孔，在所述纳米尺寸的小孔的壁面具有亚纳米尺寸的小孔，所述纳米尺寸的小孔具有半径为 0.15~50nm 的孔径，所述亚纳米尺寸的小孔具有半径为 0.05~0.5nm 的孔径，而且，在所述小孔中的至少亚纳米尺寸的小孔表面由具有苯基的有机硅官能团或者硅烷醇基修饰。

2. 如权利要求 1 所述的苯检测元件，其特征在于，所述有机硅官能团为二甲基苯基硅氧基 ($\text{Me}_2\text{PhSiO}-$)。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的苯检测元件，其特征在于，所述亚纳米尺寸的小孔在具有立方晶体结构、且半径为 1.5~2.0nm 的纳米尺寸的小孔的壁面上以连接所述纳米尺寸的小孔的结构存在。

4. 一种苯检测元件的制造方法，其特征在于，对含有作为小孔铸型物质的 $\text{EO}_{100}\text{-PO}_{65}\text{-EO}_{100}$ 的溶液在 30~130°C 温度范围内进行加热，在其中添加二氧化硅的前体形成沉淀，对所述沉淀进行干燥，然后，在 450~600°C 温度下进行烧结，由此获得具有拥有高度有序的周期性小孔结构的纳米尺寸的小孔且在所述纳米尺寸的小孔的壁面具有亚纳米尺寸的小孔的苯检测元件，其中 EO 为环氧乙烷、PO 为环氧丙烷、数字表示单位块中的各分子数。

5. 如权利要求 4 所述的苯检测元件的制造方法，其特征在于，所述纳米尺寸的小孔具有半径为 0.15~50nm 的孔径，所述亚纳米尺寸的小孔具有半径为 0.05~0.5nm 的孔径。

6. 如权利要求 4 所述的苯检测元件的制造方法，其特征在于，进一

步包括使具有苯基的硅烷偶联剂与所述苯检测元件反应，至少在所述亚纳米尺寸的小孔表面导入具有苯基的有机硅官能团的步骤。

7. 如权利要求 6 所述的苯检测元件的制造方法，其特征在于，所述有机硅官能团为二甲基苯基硅烷基。

苯检测元件及其制造方法

技术领域

本发明涉及苯检测元件及其制造方法，该元件用于选择性地且高灵敏度地检测大气中的苯。

背景技术

作为选择性地且高灵敏度地检测大气中微量存在的苯检测元件有利利用吸附剂吸附目标分子并将其浓缩的检测元件（非专利文献1）。该吸附剂利用了与苯和类似于苯的芳香族的亲和性高的取代基。在采用该现有方法的情况下，存在以下问题。即，因为该现有方法仅利用了物理化学性质的分离方法，所以不适合对与苯性质和结构相似的分子和苯分子进行分离。另外，虽然也可以考虑采用使用具有仅识别苯分子的视域的基质分子的元件的方法，但是，其制造需要复杂的合成工序，对于如苯这样反应性极低且稳定的分子而言，其元件的合成更加困难。

专利文献1：特开2003-021595号公报

非专利文献1：新实验化学讲座9，“分析化学II”，社团法人日本化学会编 丸善株式会社

非专利文献2：A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, Adv. Mater. 12(19), 1403(2000)

发明内容

本发明的目的在于提供一种由中孔二氧化硅构成的检测元件，该元件可选择性地且高灵敏度地检测大气中微量存在的苯。该检测元件按照苯分子和与苯类似的芳香族分子之间产生亲和性之差异的方式适当地设计而成的。另外，本发明的目的在于提供一种采用比较简单的合成方法制造上述检测元件的方法。

为了解决上述课题，本发明的苯检测元件是一种由中孔二氧化硅构

成的检测元件，用于选择性地且高灵敏度地检测尤其在大气中的苯。该检测元件的特征在于，其具有拥有高度有序的周期性小孔结构的纳米尺寸的小孔，在所述纳米尺寸的小孔的壁面具有亚纳米尺寸的小孔，所述纳米尺寸的小孔具有半径为 0.15 ~ 50nm 的孔径，所述亚纳米尺寸的小孔具有半径为 0.05 ~ 0.5nm 的孔径，而且，所述小孔中的至少亚纳米尺寸的小孔由具有苯基的有机硅官能团或者硅烷醇基修饰。有机硅官能团优选是二甲基苯基硅氧基 ($\text{Me}_2\text{PhSiO}-$)。更优选地，纳米尺寸的小孔还可以是具有立方晶体结构、且半径为 1.5 ~ 2.0nm，在该纳米尺寸的小孔的壁面上以连接该纳米尺寸的小孔的结构存在亚纳米尺寸的小孔。

另外，本发明的苯检测元件的制造方法的特征在于，对含有作为小孔铸型物质的 $\text{EO}_{100}\text{-PO}_{65}\text{-EO}_{100}$ (EO：环氧乙烷、PO：环氧丙烷，数字表示单位块中的各分子数)的溶液进行加热，在其中添加二氧化硅的前体形成沉淀，对该沉淀进行干燥，然后，进行烧结，由此获得具有拥有高度有序的周期性小孔结构的纳米尺寸的小孔，且在所述纳米尺寸的小孔的壁面具有亚纳米尺寸的小孔的苯检测元件。加热优选在 30 ~ 130°C 的温度范围内进行。烧结优选在 450 ~ 600°C 温度下进行。在本发明的方法中，可获得纳米尺寸的小孔具有半径为 0.15 ~ 50nm 的孔径，所述亚纳米尺寸的小孔具有半径为 0.05 ~ 0.5nm 的孔径的检测元件。另外，本发明的方法优选的是，进一步包括将具有苯基的硅烷偶联剂与苯检测元件反应，至少在所述亚纳米尺寸的小孔中导入具有苯基的有机硅官能团的步骤。有机硅官能团优选的是二甲基苯基硅烷基。

在本发明中，在中孔二氧化硅中，通过对其中的亚纳米尺寸的小孔的周期性的结构、亚纳米尺寸的小孔的孔径、亚纳米尺寸的小孔内部表面的取代基的种类和密度，以及亚纳米尺寸的小孔的内表面和苯分子之间的亲和性进行控制，由此可以选择性地且高灵敏度地对大气中微量存在的苯进行检测。根据本发明显示了可提供能够选择性地且高灵敏度地对大气中微量存在的苯进行检测的苯检测元件及其制造方法。

附图说明

图 1 是用来说明利用与目标分子的亲和性高的取代基对目标分子进

行吸附而对其进行检测的情况的本发明特征的图；

图 2 是本发明的检测元件的特征的示意图；

图 3 是本发明材料的制造方法的流程图；

图 4 是在实施例 1 中、对在本发明中使用的装置进行说明的图；

图 5A 是在实施例 1 中、使用图 4 所示的装置并根据现有方法对苯气体进行检测时的对苯、甲苯和邻二甲苯的信号强度进行比较的图；

图 5B 是在实施例 1 中、使用图 4 所示的装置并根据本发明对苯气体进行检测时的对苯、甲苯和邻二甲苯的信号强度进行比较的图；

图 6A 是在实施例 2 中、根据现有方法的苯的信号强度的示意图；

图 6B 是在实施例 2 中、根据本发明的苯的信号强度的示意图。

具体实施方式

本发明涉及在三维空间上具有高度有序的周期性小孔结构的由中孔二氧化硅构成的苯检测元件及其制造方法。尤其是本发明的检测元件具有纳米尺寸的小孔，且在该壁面上具有亚纳米尺寸的小孔。在本发明中，提供一种将该亚纳米尺寸的小孔的孔径及其亚纳米尺寸的小孔表面的特性按照适合苯的选择性检测的方式进行控制的苯检测元件。而且，本发明提供具有这种特征的苯检测元件的简便的制造方法。

另外，在本说明书中，所谓“控制”或者“进行控制”是指：对小孔内部表面的物理结构，以及小孔内部表面与目标分子（苯分子）之间的相互作用适当地进行选择，用以能够将目标分子选择性地吸附在检测元件上（也就是说，将小孔内部的孔径调节在特定的范围内或者在小孔表面引入适当的取代基等）。

以下对这些发明进行说明。另外，虽然以下参照了适当的附图进行说明，但这些附图只是本发明的举例说明，而不是旨在对本发明进行限制。

首先，对本发明的检测元件进行说明。

本发明的检测元件可在具有纳米尺寸的高度有序的周期性小孔结构的中孔二氧化硅中，

按照与目标分子相适应的方式对 (i) 小孔的形状以及尺寸；(ii) 小

孔内部表面的取代基的种类以及密度等的小孔内表面的结构；以及（iii）与作为检测对象的分子（以下也称为苯分子或者目标分子）的亲和性进行控制，其中，亲和性通过选择不同的小孔内表面取代基来实现。在本发明中，优选特别控制亚纳米尺寸的小孔。由此，可以选择性地将苯分子吸附在检测元件上。

具体地说，例如，如图 1 的（A-1）(a) 以及 (b) 所示，本发明的检测元件具有在三维空间上高度有序的周期性小孔结构，用以选择性地吸附目标分子。

本发明的检测元件具有图 1 的（A-1）(a) 以及 (b) 中记载的高度有序（例如，六方晶形、立方晶形、片层状的小孔形状）的纳米尺寸的小孔（以下也称为中孔）。并且，在此纳米尺寸的小孔的壁面形成有亚纳米尺寸的小孔（以下也称为微孔）。例如，在如图 2 所示的检测元件的情况下，中孔是以小孔 32 的方式表示的孔，微孔是以小孔 34 的方式表示的孔。本发明的检测元件控制至少亚纳米尺寸的小孔形状以及小孔孔径，用以适应苯的选择性检测，而且将小孔的表面通过各种取代基（例如羟基）或者有机官能团（例如有机硅官能团）进行修饰，用以适应苯的选择性检测。

在本发明中，如上所述，检测元件为中孔二氧化硅，并具有在三维空间上高度有序的周期性小孔结构。优选的是，纳米尺寸的小孔具有 $0.5\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 的半径。在此纳米尺寸的小孔壁面存在的亚纳米尺寸的小孔优选具有 $0.05\text{nm} \sim 0.5\text{nm}$ 的半径。而且，优选的是，至少该亚纳米尺寸的小孔表面通过对苯具有亲和性的取代基（例如硅烷醇基）或者有机官能团（例如有机硅官能团）进行修饰。

在本发明中，检测元件优选具有拥有周期性立方晶体结构、且该结构高度有序地排列的纳米尺寸的小孔。而且，优选的是，在其纳米尺寸的小孔壁面存在亚纳米尺寸的小孔，用以连接纳米尺寸的小孔。更优选的是，纳米尺寸的小孔具有 $1.5\text{nm} \sim 2.5\text{nm}$ 的半径，上述亚纳米尺寸的小孔半径大于苯分子尺寸（约 0.3nm ）的一半，优选具有 $0.2\text{nm} \sim 0.5\text{nm}$ 的范围（也就是为 $0.15\text{nm} \sim 0.5\text{nm}$ ，优选为 $0.2\text{nm} \sim 0.5\text{nm}$ ）。此外，亚纳米尺寸的小孔的小孔径分布是，其中心部的半宽度为 0.06nm 以下，优选为

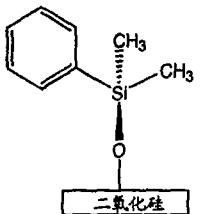
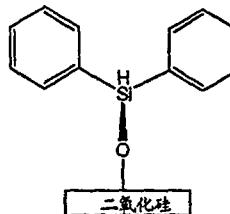
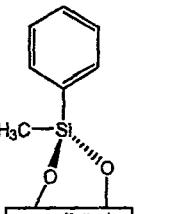
$0.05\text{nm} \pm 0.01\text{nm}$ 。也就是说，本发明的苯检测元件的尺寸要大于只能容纳一个苯分子进入的大小，且其尺寸难以吸附其他分子（例如甲苯）。半宽度为上述的 0.06nm 以下，但是，如果此分布变大，则苯以外的分子可以进入。通过使用这种小孔结构的中孔二氧化硅，可以选择性地吸附苯，并可以高灵敏度地检测苯。

另外，本发明的检测元件的纳米尺寸的小孔具有周期性结构。亚纳米尺寸的小孔结构不必是周期性的。因此，本说明书中所使用的“周期性结构”或者“三维空间上的周期性结构”用语指的是将纳米尺寸的小孔作为对象的结构。此外，纳米尺寸的小孔孔径是均匀的，同样，亚纳米尺寸的小孔孔径也是均匀的。

根据本发明，优选小孔表面尤其是上述亚纳米尺寸的小孔表面包括作为取代基的硅烷醇基。而且，更优选的是，上述亚纳米尺寸的小孔表面以具有苯基的有机官能团进行修饰。尤其在本发明中上述有机官能团优选为二甲基苯基硅烷基、甲基苯基硅烷基或者二苯基硅烷基，最优先的是，二甲基苯基硅烷基。

在本发明中，优选的是，如下表 1 所示，有机官能团用一个 Si-O 键与中孔二氧化硅的小孔表面结合。

表 1

Si 上的取代基	(A) Me ₂ Ph	(B) Ph ₂ H	(C) MePh
与二氧化硅表面的结合结构			
结合方式	一个 SiO 键	一个 SiO 键	两个 SiO 键
特征	因为容易移动，所以容易进行相互作用	可进行相互作用的结构有两个	因为难以移动，所以难以进行相互作用

如上表 1 所示，如果为 (A) 以及 (B) 所示的结合方式，则可以认为有机官能团可以在中孔二氧化硅上比较自由地移动，并且检测分子(苯

分子)与有机官能团上的苯基的相互作用也变得容易。另外，如(C)所示，在有机官能团以两个Si-O-键的方式结合在中孔二氧化硅的情况下，有机官能团不能自由移动，并且存在检测分子(苯分子)与有机官能团的相互作用降低的情况。

此外，在本发明中，即使是在(A)以及(B)所示的结合方式，也存在选择性方面产生差异的情况。例如，即使在以具有上述(B)所示的取代基的有机官能团进行修饰的情况下，苯分子的选择性检测也是可能的，但在与以后述的SBA-16所表示的中孔二氧化硅的组合中，以具有(A)的取代基的官能团进行修饰的场合和以具有(B)的取代基的官能团进行修饰的场合，在苯和甲苯的混合气体的检测中，存在两者之间的选择性产生差异的情况(参照实施例)。

虽然不应该受到理论的束缚，但产生如上所述的选择性的差异的原因可以认为是，由于在包括如(B)所示的基的有机官能团中存在两个苯分子，因此引起位阻现象，由此选择性降低。因此，本发明的苯检测元件作为以有机官能团进行修饰的中孔二氧化硅，最优先的是以二甲基苯基硅烷基对SBA-16的小孔表面进行修饰。以此组合方式，可以高选择性地对苯进行检测。

如此，在本发明中，通过以如上所述的官能团进行修饰，可以将小孔内部的立体结构形成为更容易吸收苯的结构，并且还可以提高与苯的亲和性。本发明的苯检测元件可以增强亚纳米尺寸的小孔的苯吸附性能和苯的浓缩效果，从而可以提高苯的选择性检测，并且能够高灵敏度地进行检测。

在本发明中，通过利用中孔二氧化硅合成时的温度/酸碱度/作为小孔铸型的物质(表面活性剂和自组装高分子等)、烧结温度、光或热等物理的刺激，对小孔的形状、尺寸、小孔内部表面的取代基或者有机官能团的种类和密度等，以及小孔内表面与目标分子的亲和性进行控制，从而使仅借助三维结构或者表面的亲和性难以实现选择性吸附的分子可以实现选择性的浓缩。

此外，本发明通过对具有上述纳米尺寸的高度有序的周期性小孔结构的中孔二氧化硅的小孔内部进行控制，以使合成后将有机官能团导入

小孔内部，或者，通过酸或碱等化学物质、物理的氧化还原反应从而控制小孔内表面的取代基的种类（例如硅烷醇基等）和密度，以适应苯分子的吸附，从而可以实现苯分子的选择性分离和浓缩。

此外，在用于本发明的具有小孔结构的中孔二氧化硅中，如果将具有与苯的亲和性高的取代基的有机官能团（例如有机硅官能团）固定在小孔内部，则苯分子与其官能团的相互作用不仅来自二维表面的一个方向，而且苯分子还与例如孔的上下的官能团相互作用，这就成了三维空间的相互作用。这样的作用也可以认为是高选择性地进行苯分子的分离的主要原因。

接下来，对本发明的苯检测元件的制造方法进行说明。

本发明提供一种上述苯检测元件的制造方法。在本发明的苯检测元件制造方法中，将包括作为小孔铸型的物质的溶液加热至 30~130°C 的温度，在其中添加二氧化硅的前体并形成沉淀，将上述沉淀干燥后，以规定的温度将其烧结。通过这种方式可以得到作为本发明苯检测元件的中孔二氧化硅。作为纳米尺寸的小孔的铸型物质优选为 EO₁₀₀-PO₆₅-EO₁₀₀ (EO：环氧乙烷、PO：环氧丙烷，数字为单位块的各分子数) (以下也称为 F127)。

在本发明的制造方法中，铸型物质除了上述 F127 以外，还可以使用例如 EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ 等，但优选使用 F127。其理由是因为在由这些铸型获得的中孔二氧化硅中存在产生选择性差异的情况。选择性差异出现的原因可以认为是，可能在使用 EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ 作为铸型物质的情况下，获得的中孔二氧化硅（六方晶）的纳米尺寸的小孔的表面积比使用 F127 获得的中孔二氧化硅（立方晶）更小，因此，在使用 EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ 获得的中孔二氧化硅中，亚纳米尺寸的小孔露出的数量减少。

将包括上述的铸型物质 (F127) 的溶液 (例如稀盐酸溶液) 加热至 30°C~130°C 的温度，添加二氧化硅的前体 (例如可以使用 TEOS (四乙基原硅酸盐)) 并形成沉淀。将上述沉淀干燥后，以 450°C~600°C 的温度将其烧结，从而可以得到本发明的苯检测元件。另外，在本说明书中，将以上述材料以及顺序获得的中孔二氧化硅称为 SBA-16。

如果反应温度 (溶液的温度) 脱离 30~130°C 的范围，则有可能不

能获得良好的小孔孔径。此外，如果烧结温度超过 600°C，则有可能影响结晶化的进程，使小孔变小。如果小孔变小，则在小孔表面的硅烷醇基的密度减小时，有可能不发生目标分子的选择性吸附。如果烧结温度不足 450°C，则有可能作为小孔铸型物质的嵌段共聚物等的除去将变得不充分。

在本发明中，如上所述将二氧化硅的前体添加进铸型的溶液中以后，还可以将其涂抹在基底材料（例如波导型芯片）上并形成薄膜，除去铸型物质从而形成检测元件。

如上所述，以本发明的方法获得的苯检测元件具有在三维空间上高度有序的周期性纳米尺寸的小孔结构，并且在其壁面存在亚纳米尺寸的小孔。

在如上所述制造的中孔二氧化硅中存在硅烷醇基。通过例如以硫酸过氧化氢溶液处理可以使上述硅烷醇基增加。通过对上述中孔二氧化硅进行加热或者以中性至酸性的溶液对其进行表面处理，可以使硅烷醇基减少，并使亲水性降低。作为酸性溶液可以使用盐酸、硝酸、硫酸等。这些溶液优选例如 pH 值为 1~6。此外，在本发明中，通过以硫酸和过氧化氢溶液的混合液（混合比例例如为，浓硫酸（96%）：过氧化氢：水 = 2:1:1~3:1:1）的溶液对表面进行处理，可以使小孔表面具有亲水性。也就是说，可以控制小孔表面的硅烷醇基的量。

在本发明的制造方法中，优选使上述中孔二氧化硅与偶联剂起作用，以官能团修饰其小孔表面。官能团优选的是有机官能团，且为二甲基苯基硅烷基、甲基苯基硅烷基或者二苯基硅烷基，最优选的是二甲基苯基硅烷基。硅烷偶联剂与中孔二氧化硅的小孔表面的硅烷醇基反应，有机硅官能团结合于小孔表面。

在本发明中，最优选的是，使用特定的中孔二氧化硅的前体来制造检测元件，并用二甲基苯基硅烷基这样的特定的有机官能团对所获得的检测元件的小孔表面进行修饰。这样，本发明的检测元件具有特定的晶体结构，并通过以有机官能团对其小孔内部进行修饰，从而可以选择性地检测苯分子。

如上所述，本发明的苯检测元件是一种可以选择性地分离并浓缩苯

分子的检测元件，该检测元件通过对孔的尺寸、向孔内引入的官能团的种类和大小以及/或者密度进行适当地选择，并对小孔的物理尺寸和小孔内部表面的立体效果（尺寸效果）以及化学亲和性的两方面的效果同时地且三维地进行利用，从而可以选择性地分离并浓缩苯分子。而且，此检测元件不必使用复杂的合成方法，并可以实现高选择性。

在本发明中，使用上述的检测元件可以进行苯的选择性检测。该检测方法可以通过一种装置实施。例如，该装置至少具有：分离部，其包括本发明的检测元件，用于选择性地分离苯分子；和检测部，其用于检测由分离部分离的目标物质。作为这种装置的例子，例如有在特开 2003 - 021595 号公报（专利文献 1）中所公开的装置。在本发明中，检测部可以组装在分离部中。

可以适用于苯分子检测的方法有：通过例如加热将选择性地吸附在检测元件上的苯分子排出，对排出的浓缩气体进行光学测量，或者在将苯分子吸附并浓缩在检测元件上的状态下，进行光学测量等的方法。光学测量法没有特别地限定，例如可以使用紫外光检测器等。由此，可以检测目标分子。

实施例

以下，将通过实施例对本发明进行更详细地说明。另外，本发明并不仅仅局限于以下的实施例。

（实施例 1）

本发明的苯检测元件按照以下所述进行制造。制造方法的流程图如图 3 所示。

将嵌段共聚物 EO₁₀₀-PO₆₅-EO₁₀₀（EO：环氧乙烷、PO：环氧丙烷）（F127）溶解于稀盐酸。对所获得的溶液在 Ts=40°C 的溶解温度进行搅拌，如果加入作为二氧化硅前体的 TEOS（四乙基原硅酸盐），则生成沉淀。将此溶液以及沉淀物以 80°C 存放一天，然后进行过滤，用水冲洗并以室温进行风干。最后慢慢地烧结。烧结通过以下方式进行，即用 8 个小时将温度从室温升高到 450°C 后，以 450°C 放置 6 个小时，用 8 个小时将温度从 450°C 冷却至 100°C，最后自然冷却至室温。

通过以上方法，可以获得具有直径为 4.0nm 的纳米尺寸的小孔以及

0.44nm 的亚纳米尺寸的小孔的两种均匀小孔的中孔二氧化硅 (SBA-16)。此时，纳米尺寸的小孔具有立方晶的周期结构，亚纳米尺寸的小孔按照与纳米尺寸的小孔连接的方式存在于纳米尺寸的小孔的壁面上。在如此制造的中孔二氧化硅的小孔表面存在 40%~60% 的硅烷醇基。通过例如以硫酸过氧化氢溶液 (硫酸和过氧化氢的混合液 (比例为，浓硫酸(96%)：过氧化氢：水 = 2:1:1~3:1:1)) 进行处理，可以使硅烷醇基增加。

中孔二氧化硅的表面可以通过偶联剂的选择以任意的有机官能团进行修饰，此外，其密度也可以通过如前所述的表面处理进行控制。还报告有若干的例子 (非专利文献 2)。在本实施例中，将 $\text{Me}_2\text{PhEtO-Si}$ (二甲基苯基乙氧基硅烷) 作为偶联剂使用。官能团修饰过程在氩气中使用特氟隆 (注册商标) 容器进行。将 SBA-16 和 $\text{Me}_2\text{PhEtO-Si}$ 以重量比 1:1 混合在甲苯中，以 125°C 回流 3 个小时。冷却至室温，过滤沉淀物，以二氯甲烷和二乙醚 1:1 的混合溶液进行冲洗。在 60°C 使其干燥 3 个小时，从而获得苯检测元件。

将此苯检测元件安装在例如微量流动单元装置 (例如特开 2003-021595 号公报所公开的装置) 中，从 ppb~ppm 级别的低浓度的苯、甲苯、邻二甲苯各混合气体中进行苯的定量和选择性的检测。

将苯、甲苯、邻二甲苯各混合气体填充在如图 4 所示的微量流动单元通道内。

微量流动单元包括浓缩单元 1 和测量单元 2，在上述浓缩单元上具有：气体通道 11，其用于使测量的气体流通；苯检测元件 12，其填充于上述气体通道 11 中；薄膜加热器 13，其用于对吸附固定在上述苯检测元件 12 上的物质进行加热。另外，在测量单元 2 上具有紫外光路兼气体通道 21，其从上述气体通道 11 使应该被测量的物质的气体流通，而且使测量用的紫外线通过。此外，微量流动单元还包括：连接通道 3，其用于将上述气体通道 11 与紫外光路兼气体通道 21 连通；气体导入通道 14，其使要被测量的气体流入浓缩单元 1 的气体通道 11 中；以及气体排出通道 22，其将测量结束的气体排出。另外，4 是用于将气体导入气体导入通道 14 的泵，15 是用于对上述薄膜加热器 13 进行加热的电源，5 是用于将紫外线射入上述紫外光路兼气体通道 21 中的紫外光源，5a 是紫外线用的透镜，

6是用于检测射出的紫外线的紫外检测器，7是个人计算机。

以下对测量的顺序进行示例说明。通过泵4将包含苯的空气从浓缩单元1的气体导入通道14导入气体通道11中，并使苯吸附固定在填充于此气体通道11内的苯检测元件12上。在通气一段时间以后，通过电源15对薄膜加热器13进行通电并加热，并对吸附在苯检测元件12上的苯气体进行加热，将温度上升至解吸温度使苯解吸。通过连接通道3将此解吸分离的气体导入测量单元2的紫外光路兼气体通道21中。通过与紫外光源5以及紫外检测器6连接的光纤，根据吸收光谱进行污染物质的检测。将测量后的气体从气体排出通道22排出。数据由个人计算机7进行处理。

甲苯和邻二甲苯是与苯结构、形状、性质非常相似的分子，使用现有材料的情况下选择性地吸附苯是困难的。然而，在使用本发明的情况下，苯：甲苯：邻二甲苯检测信号强度的比约为10：1：1，很明显对于苯的检测灵敏度变得更高（图5A-5B）。图5A表示的是现有苯检测元件的信号强度的坐标图，图5B表示的是本发明苯检测元件的信号强度的坐标图。具体地说，如图5A所示，苯、甲苯以及邻二甲苯在浓度0~1000ppb的范围具有相同的信号强度（另外，图中，苯的黑圆点与甲苯（白四方形）以及邻二甲苯（黑三角）的符号重合）。此外，如图5B所示，甲苯以及邻二甲苯在浓度0~1000ppb的范围具有相同的信号强度，而苯在此范围显示出为甲苯以及邻二甲苯十倍的信号强度。

由此结果可知，使用本发明，可以选择性地且高灵敏度地检测大气中的微量苯。

（实施例2）

与实施例1同样，进行汽车排出气体的检测。排出气体在湿度变为80%以上的情况下，在气体中包含的分子的数量中水占绝大多数，在使用现有吸附剂的检测方法中水的妨碍成了严重的问题。然而，在使用本发明的情况下，与湿度无关地，可以非常强地检测苯的信号（图6A-6B）。图6A表示的是现有苯检测元件的信号强度的坐标图，图6B表示的是本发明苯检测元件的信号强度的坐标图。从以上可以看出，使用本发明，可以有选择地且高灵敏度地检测大气中的微量苯。

(比较例 1、2)

在本实验中，通过 SBA-16 和对其进行修饰的有机官能团的组合，研究苯的选择性的变化。

除了引入具有下表 2 所示的 (B) 以及 (C) 中记载的取代基的官能团以外，还可以按照与实施例 1 同样的顺序制造以官能团修饰的中孔二氧化硅。使用以实施例 1 制造的中孔二氧化硅（以二甲基苯基硅烷基进行修饰）和以所获得的官能团修饰的中孔二氧化硅，按照与实施例 1 中记载的顺序相同的顺序进行苯-甲苯 (100ppb 混合气体) 中的苯分子的检测。检测的结果同时表示在表 2 中。检测的结果（实验结果）通过将以具有 (C) 的取代基的官能团修饰的中孔二氧化硅的选择性作为与 1 的情况的对照来表示。

表 2

Si 上的取代基	(A) Me ₂ Ph	(B) Ph ₂ H	(C) MePh
与二氧化硅表面 的结合结构			
结合方式	一个 SiO 键	一个 SiO 键	两个 SiO 键
特征	因为容易移动，所以 容易进行相互作用	可进行相互作用的 结构有两个	因为难以移动，所以 难以进行相互作用
效果	有较高的选择性	位阻现象较大，难以 进行相互作用	没有选择性
实验结果	> 5	~ 1	1

由上述结果可知，即使以具有上述表 (B) 以及 (C) 所示的取代基的有机官能团修饰的情况下，苯分子的检测也是可能的，但是选择性还是以具有 (A) 的取代基的官能团修饰的中孔二氧化硅更优秀。尤其以 (B) 的取代基修饰的中孔二氧化硅的选择性在与 SBA-16 的组合中降低。这被认为是，在此组合中，由于有机官能团中存在两个苯分子，由位阻现象

引起选择性降低。

另外，苯和甲苯之间的选择性比苯二甲苯的选择性更困难。因此，本发明最优选的苯检测元件具有优秀的选择性。

工业实用性

本发明可以运用在选择性地检测特定分子的分析领域中。尤其是本发明使用由中孔二氧化硅构成的苯检测元件，其中，中孔二氧化硅的小孔或者没有被特定的取代基修饰，或者被特定的取代基修饰。此检测元件是一种控制亚纳米尺寸的小孔的结构、孔径、小孔内部表面的修饰的状态（具有特定的取代基的有机官能团的种类和密度等）以及小孔内表面和苯分子的亲和性的元件。通过使用本发明的检测元件可以选择性地且高灵敏度地检测大气中微量存在的苯。

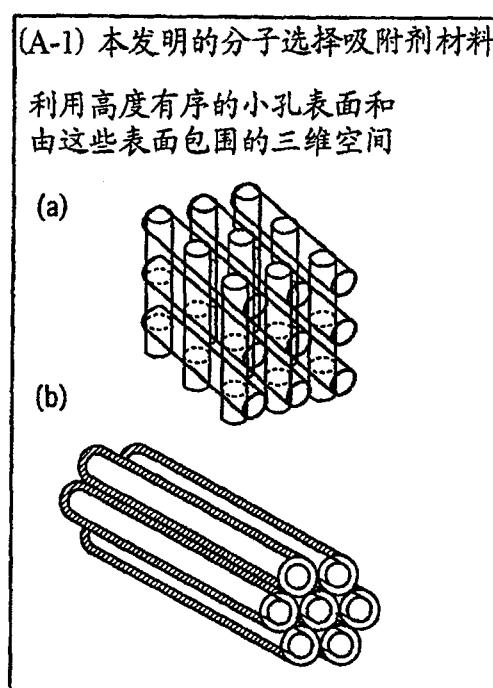


图 1

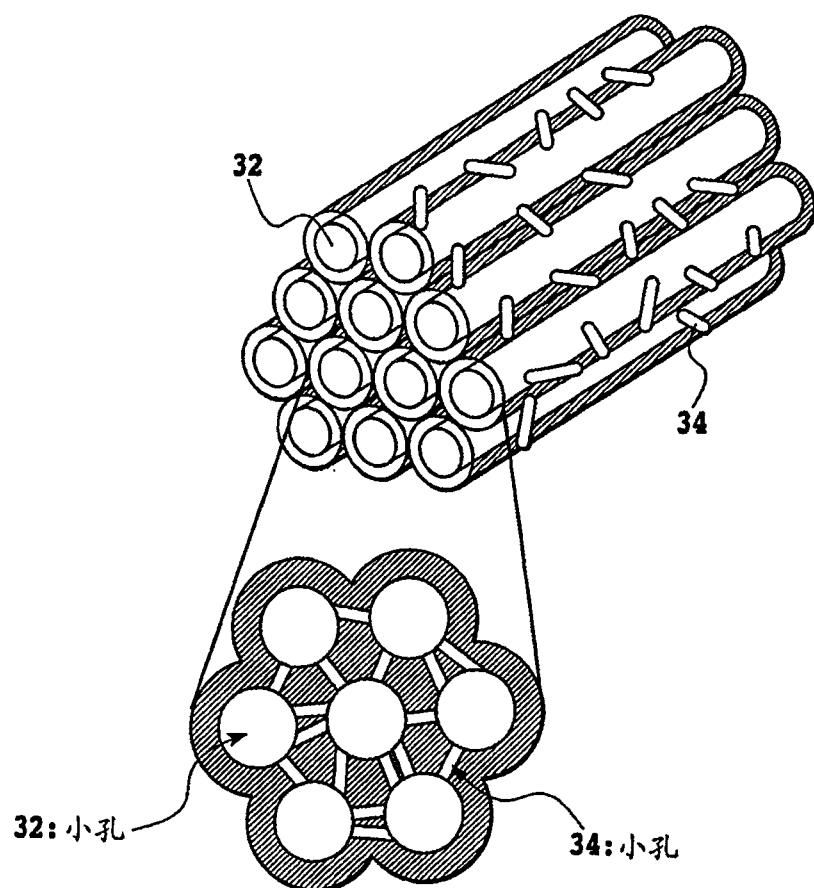
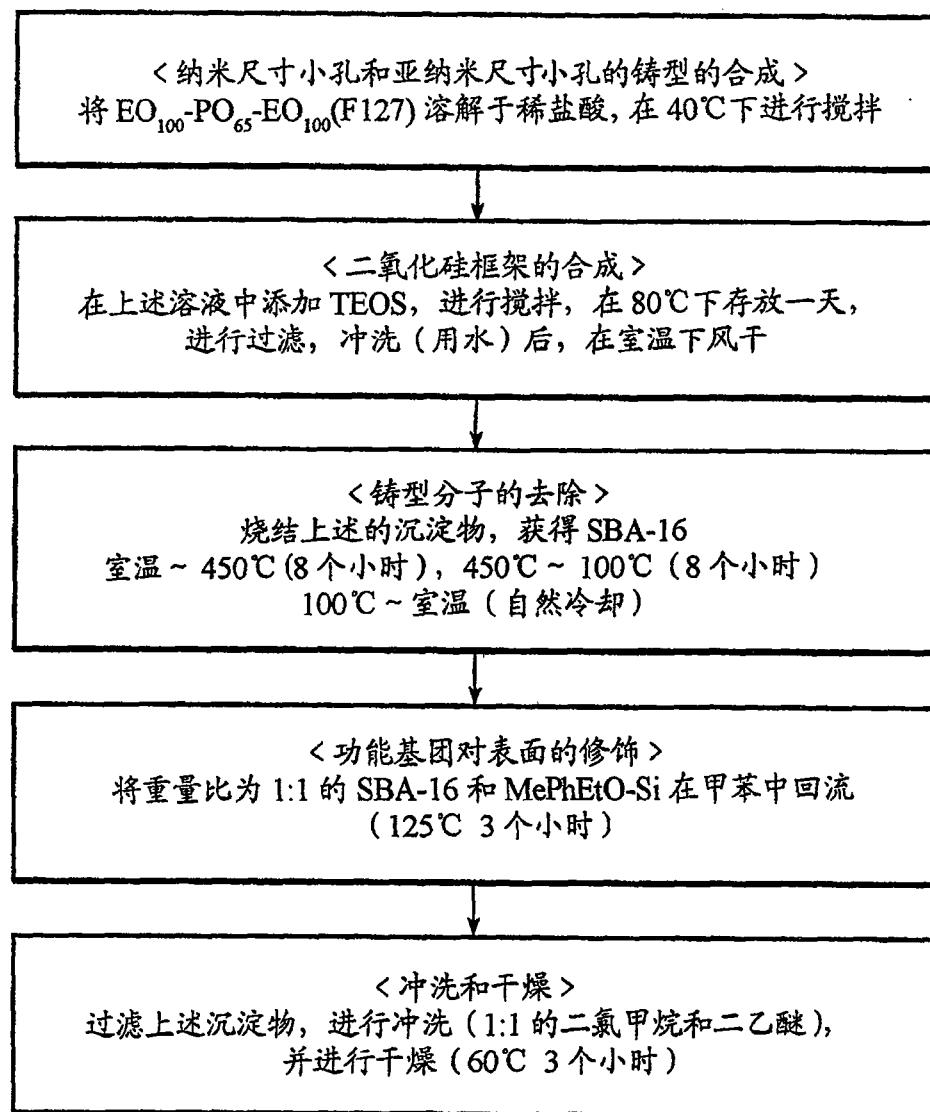


图 2



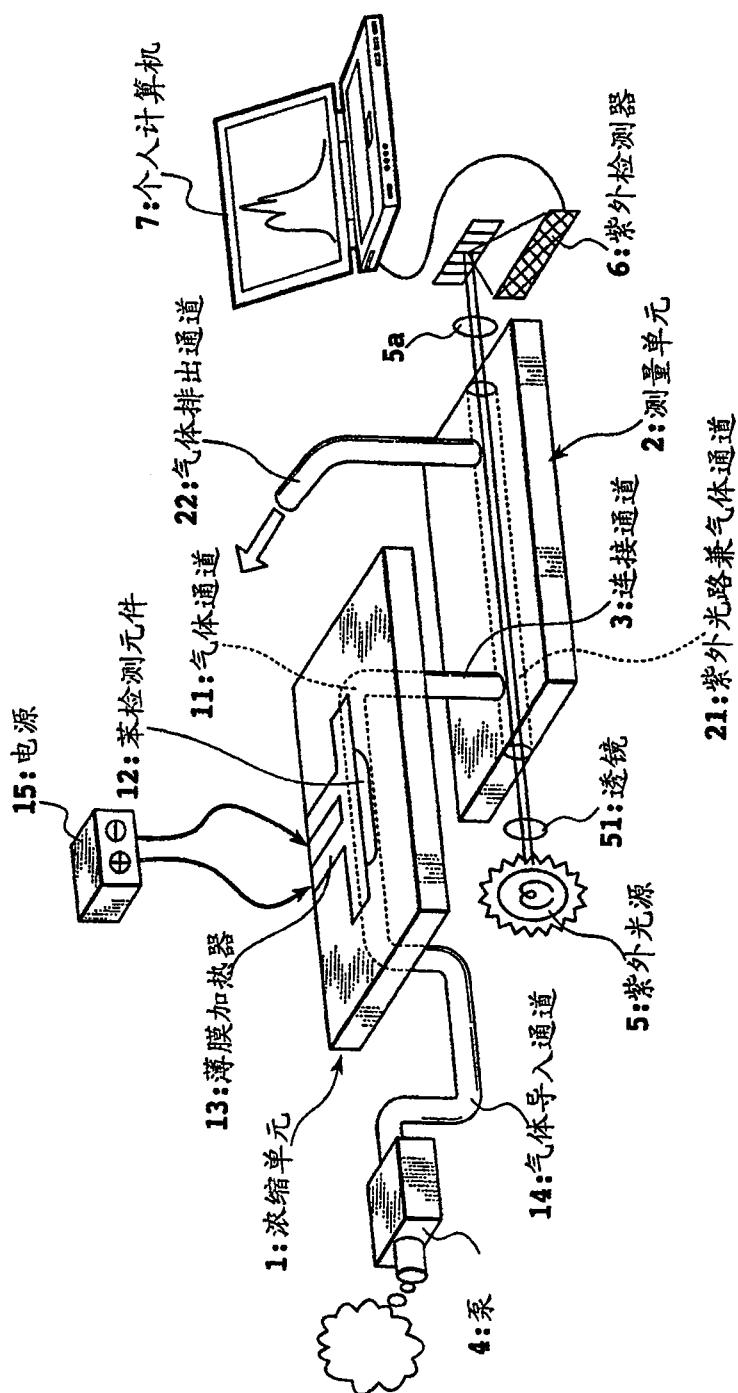


图 4

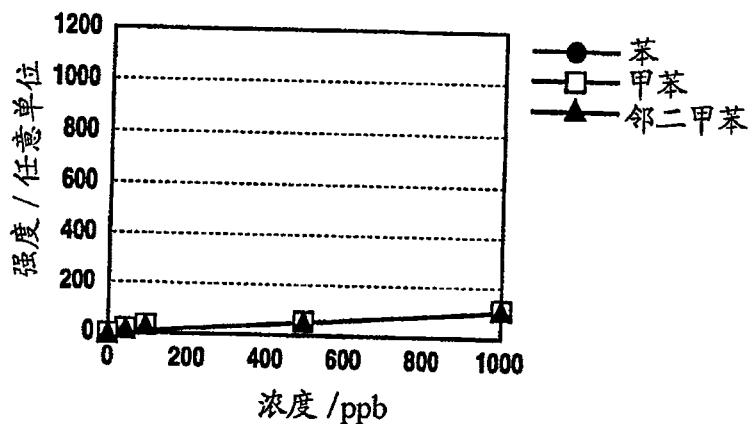


图 5A

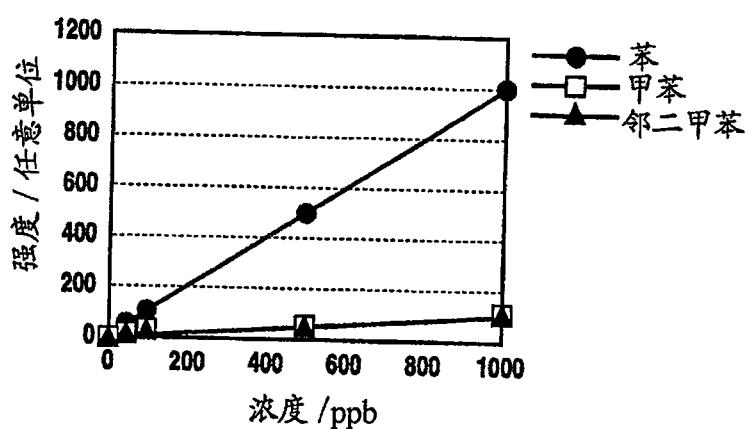


图 5B

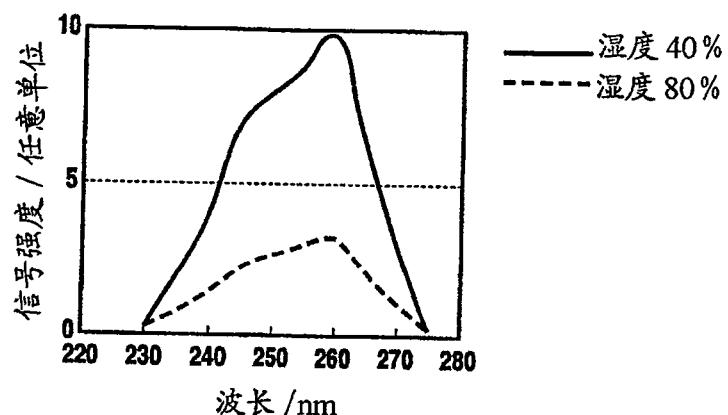


图 6A

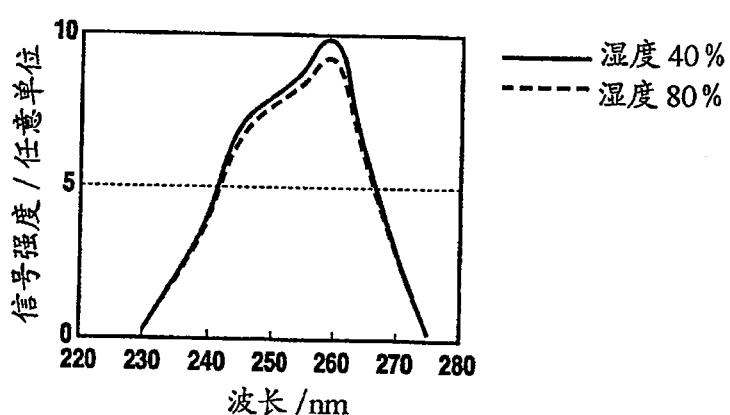


图 6B