

聚苯胺運用於毒品鑑定之研究

袁俊龍 張章平 何子萬 馮嘉齊

國防大學理工學院應用化學及材料科學系

摘 要

本文是研究利用化學聚合的方式合成共軛導電高分子聚苯胺(Polyaniline, PANI)鹼態，並利用紅外光譜、掃描式電子顯微鏡、熱重量分析儀等儀器分析其結構，應用其導電高分子之特性，作為濫用藥物偵檢器感應材料，提高材料與藥劑作用效果並縮短其反應時程。本研究是採用藥品甲基安非他命、K 他命，進行室溫下偵檢實驗，並使用半導體電阻元件量測儀測試吸、脫附作用後之電阻變化作一系列探討。結果顯示，聚苯胺與甲基安非他命作用後，其電阻產生上升(導電度下降)現象；而 K 他命卻產生電阻下降現象(導電度上升)。由此可知聚苯胺在感測毒品電阻變化方面，顯示其反應性快、良好再現性及重複性，且對感測甲基安非他命與其他毒品均有明顯差異性。因此共軛導電高分子聚苯胺可成為高選擇性、高靈敏性、高安定性及來源獲得容易之偵檢器材料。

關鍵字：聚苯胺、化學偵檢器、甲基安非他命

PANI for Abuse Drugs Vapor Detection

Chun-Lung Yuan, Cheng-Ping Chang, Chi-Man Ho and Chia-Chi Feng

Department of Applied Chemistry and Materials Science of Technology National Defense University

ABSTRACT

The results of the experiment show that possesses fast response time and higher semiconductivity sample. The fact that polyaniline (PANI) showed high conductive toward incapacitating agent simulation indicated its potential candidates chemosensor material for detecting Abuse Drugs. In this work, the synthesis and properties of polyaniline (PANI) was conductive by oxidation state and Fourier-transform infrared (FTIR) spectra, Scanning electron microscope (SEM) and Thermal gravimetric analyzer (TGA). The sensing property of polyaniline for Abuse Drugs (such as Methamphetamine and Ketamine) was studied by resistivity sheet resistance tester analyte sensitive to changes in surface resistance and conductivity.

Keywords: Polyaniline; Chemosensor; Methamphetamine

一、前言

有機導電高分子(Conducting polymer)最近數十年，已被成功地開發出來，因其兼具高分子材料及導電材料特性，引起了高分子、化學、物理及光電領域學者廣泛的研究。此類高分子材料之共同特色為主鏈是由單鍵及雙鍵交替的共軛鍵(Conjugate Bond)結構所組成。與一般的金屬導體相比較，共軛導電高分子可藉由化學合成的方式來改變其化學結構及特性，或與其他高分子材料摻合(Doping)，以獲得所需之性質，並提升其應用範圍[1-6]。除此之外，導電性高分子材料，還具備質輕、性質穩定及價格便宜等優點，在軍事用途上，舉凡化學戰劑偵檢、武器、船艦、砲彈等亦極需良好之材質改良，以適應戰場之所需。由於軍隊成員均由社會而來其潛藏危險之麻醉藥品有其可能性，但在檢測方面卻是非常欠缺，若能建立良好快速偵檢器材料，而使藥品濫用情形降到最低，則得以維持部隊戰力。

根據行政院衛生署管制藥品管理局於 96 年 2 月藥物濫用案件暨檢驗統計資料顯示，2006 年 1 月台灣地區檢、警、憲、調等司法機關緝獲之毒品共計約 41.8 公斤，緝獲量前三位順序為：甲基安非他命(Methamphetamine)15.6 公斤、海洛因 14.4 公斤、K 他命(ketamine) 11.4 公斤。其中，甲基安非他命(第二級毒品)屬於中樞神經興奮劑，服用後的症狀會使服用者覺得意靜飄然、警覺性高、不想睡覺、精神旺盛、毫無食慾及渾身舒暢等。但其副作用會造成血管收縮、瞳孔放大、心跳加速、呼吸急促及血壓升高等。過量使用時會導致神經質、猜忌、癲狂及對任何人保持敵對態度。超過量使用時會發高燒、內出血、痙攣以致不省人事或死亡；Ketamine (第三級毒品)俗稱：卡門、K 他命、Special K 用作人或畜之麻醉劑，具肌肉鬆弛作用。吸食後產生類似天使塵之幻覺效果，藥效約可持續一小時，而對身體協調及判斷力之影響則可長達 16 至 24 小時。而目前快速檢驗是建立於競爭型免疫層析法，利用膜上鍵結的甲基安非他命特異性抗原，當檢體尿液中出現甲基安非他命及其代謝物時，會與甲基安非他命代謝物與抗體-膠體金之結合物形成複合體競爭，快速並準確的經由尿中測出甲基安非他命及其代謝物。其閾值標準設為 500 ng/ml。但

其檢測費時且儀器昂貴又笨重，在運作上有其困難度，因此，開發快速、靈敏、有效的偵檢器，在刑事監測及防治杜絕藥品濫用，已成為十分重要的課題。

本研究擬以共軛導電高分子其獨特的導電性質，開發新的偵檢器材感應材料物質，期能提昇軍事刑事犯罪鑑定濫用藥物快速偵檢能力。

二、理論

2.1. 引言

導電性高分子的發展，興起於 1970 年代，1977 年 MacDiarmid、Heeger 及 Shirakawa 共同發現用碘摻雜的聚乙炔，在室溫下之導電率提高了 12 個數量級，摻雜後由絕緣體($\sigma \sim 10^{-9} \text{S/cm}$)變成導體($\sigma \sim 10^{-3} \text{S/cm}$)。藉由摻雜觀念，電子接受者如碘或五硫化二砷以及鈉等電子供應者的添加，導電性高分子可變為 P 型或 N 型的半導體，導電度可增加數個數量級[7]。從此，高分子聚合體被認為是絕緣體的傳統觀念完全的被打破了，一個全新跨領域的導電高分子學術及應用研究出現了。

2.2 導電高分子導電原理

一般固態物質的電子導電性質取決於電子能帶結構，可以電子能帶理論(Band Theory)[8]來解釋其電子性質。物質導電性的大小與導電過程中所參與的電子數目、電子能階的排列及電子佔據能階的方式有關，即最外層電子能帶的排列和電子填充的方式。由各單獨原子的原子軌域重疊組成的分子軌域，其能量分佈為近似於連續性的能帶(Energy Band)，能帶中的電子數、最高電子佔據軌域(Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)和最低電子未佔據軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO)的位置，依原始電子軌域中的電子數和軌域能量而定。價帶(Valence Band)的最高電子能量與導帶(Conduction Band)的最低電子能量之間的能量間隔為能量間隙(Energy Band-gap)。材料的電子性質依這些能帶填充的情況及能帶間隙的寬窄而定，當能帶被完全填滿或全空時，則無電荷傳遞發生。絕緣體與半導體兩者的能帶結構相似，價帶中的所有能階為電子所完全填滿，且價帶與空導帶間並無重疊。不同的是，半導體的能帶間隙較窄，在一般室溫下電子可

從價帶經由熱激發到導帶而產生導電現象；而絕緣體因能帶間隙大，電子一般室溫下仍未能被激發而無法跨越能量間隙。

當一個電子從共軛高分子的共價帶上被移除時，則產生一個空缺(Vacancy)稱之為電洞或自由基陽離子(Radical Cation)。此空缺為部分非定域化(Delocalize)，此部份非定域化將擴展至幾個單體單位，並造成高分子結構變形。由於自由基陽離子為不安定的鍵軌域(Bonding Orbital)，因此其能階比價帶能階高；在物理學上稱此自由基陽離子或電子-電洞對(Electron-hole Pair)為偏極子。若從已含偏極子的高分子再移去一個電子時，則可能會將先前形成偏極子的能階上再移去其未成對電子，而產生雙陽離子(Bication)也就是雙偏極子(Bipolaron)，這兩個正電荷並非各自獨立，而是形成一對。藉著共軛系統在電場下單雙鍵的重新排列，偏極子與雙偏極子可沿著高分子鏈移動，產生導電行為。一般來說，當共軛高分子摻雜的程度增加，較多的雙偏極子形成，則其能階發生重疊，因此在能帶間隙中產生較窄的雙偏極子能帶，提昇其導電性質。

2.3. 聚苯胺

聚苯胺(Polyaniline)，是常用的導電高分子中最好的一種。在1910-1912年之間A.G. Green和A.E. Woodhead就曾描述聚苯胺存在著四種不同氧化態[9]，在1968年被發現它經過質子酸摻雜後其導電度高達10 S/cm，近年來國際上對於此系列高分子的基礎及應用研究頗多，此高分子和別類共軛高分子不同之處乃在於，它可以被質子酸摻雜，且它在空氣中相當的穩定，並且在摻雜後可以溶於濃硫酸，也可以進行電化學摻雜，去摻雜時，其顏色由綠色轉變呈藍色；在1985年MacDiarmid發表了其對聚苯胺的導電性的研究成果，正式的引起對導電高分子聚苯胺的重視。1985年MacDiarmid等人也提出聚苯胺具摻雜及氧化還原之四種形態變化，但是只有鹽式型態具有導電度。聚苯胺的導電度可由摻雜前的 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ S/cm 提高到摻雜後的0.1~100 S/cm。

聚苯胺由於價格低、合成過程幾乎沒有副反應且具有良好的化學及熱安定性。投入此方面的人也相當多，其應用在導電材料的發展日益重要。

三、實驗方法

3.1 聚苯胺之合成

取1 mol 苯胺單體(Aniline)，溶在盛有2 mol 十二烷基苯磺酸鈉 300 ml 反應瓶中，攪拌0.5 小時。取適量氧化劑過硫酸銨溶於蒸餾水中後，倒入溶液中，室溫下繼續攪拌12 小時；抽氣過濾，用蒸餾水清洗產物，再將產物倒入有300 ml 1N 氨水的燒杯中攪拌1 小時，用蒸餾水將產物清洗乾淨後，置入真空烘箱內以90℃烘乾24 小時後，取出之產物即為聚苯胺(如圖1)。

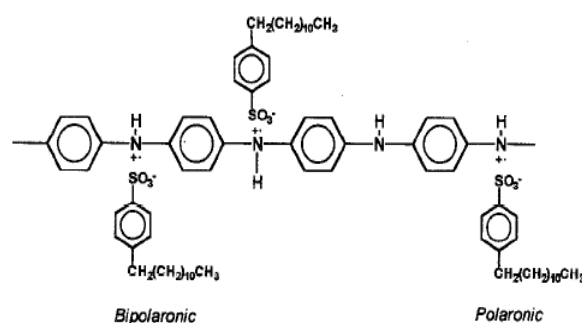
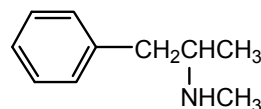


圖1 聚苯胺的結構。

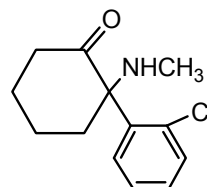
3.2 電阻率測試

本研究採用之藥劑為：

甲基安非他命(Methamphetamine): 購自美國 Cerilliant 公司出品之實驗室使用標準溶液。



K 他命(Ketamine): 購自美國 Cerilliant 公司出品之實驗室使用標準溶液。



本實驗裝置所使用之氣體產生器主要是以擴散瓶在室溫下裝載毒品溶液，在以恆溫方式將毒品揮發成液態，並外加固定流速的攜行氣體將氣態的毒品攜出至反應器內。藉由固定溫度及流量控制下控制擴散速率，待整個系統達到穩定後，來偵測電阻變化。

將聚苯胺試片置入緊密接合樣品瓶中，另將甲基安非他命及 K 他命各配製成 500、250、100、50 ppm 四種不同濃度，分別置入擴散瓶內，攜行氣體為空氣，流量控制器設定流速為 500 ml / min。以半導體元件特性量測裝置施以固定電壓(0.6V)連續量測聚苯胺試片(如圖 2)，控制器設定吸附 60 秒，通入乾燥空氣脫附 600 秒，設定實驗時間共 2500 秒，觀察其電阻值變化。

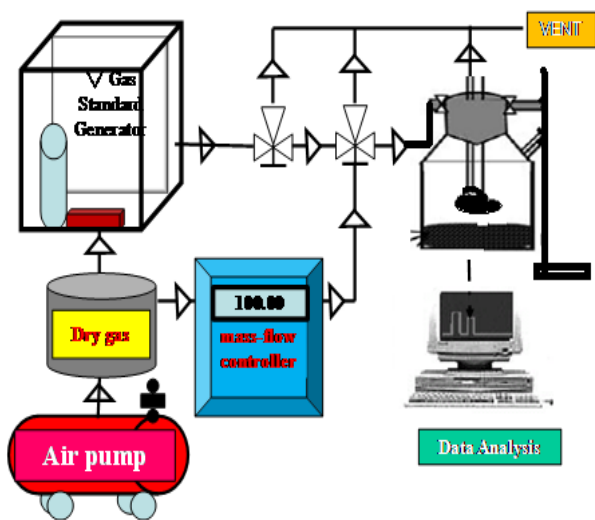


圖 2 量測氣體電阻值裝置。

四、結果與討論

4.1. 紅外光譜鑑定分析

圖 3 的紅外光譜(FT-IR)聚苯胺(PANI) 在 1558 cm^{-1} 及 1471 cm^{-1} 處為 PANI 的特性吸收峰，分別為醌環和苯環 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{Q}-\text{N}$ 伸縮振動引起的。而在 3226 cm^{-1} 處的吸收為亞胺的 $\text{N}-\text{H}$ 伸縮振動吸收，在 1301 cm^{-1} 中此處有 $\text{C}-\text{N}$ 特性吸收峰出現， 1245 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{N}$ 雙極子伸縮振動特性吸收峰出現， 1112 cm^{-1} 是 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 醌環伸縮振動特性吸收峰出現，這結果說明了氧化態 PANI 分子鏈的質子化程度。

4.2 掃描式電子顯微鏡

利用掃描式電子顯微鏡(SEM)可以判斷聚苯胺之表面型態，而在圖 4 是由掃描式電子顯微鏡以一萬倍倍率，觀察導電高分子聚苯胺，可以清楚的看到導電高分子聚苯胺奈米型粒子聚集而成的微觀型態，類似於珊瑚狀並且具有可吸附氣體粒子的孔洞結構。

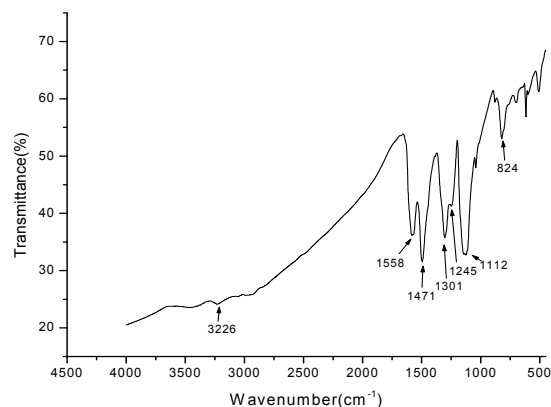


圖 3 聚苯胺的紅外光譜圖。

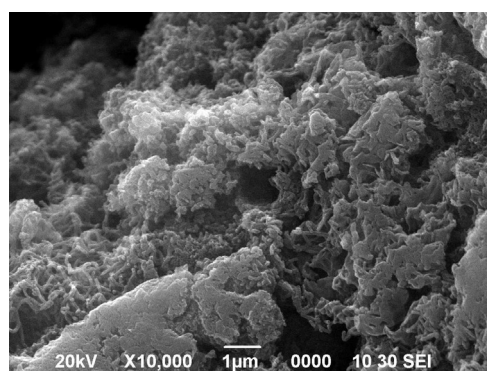


圖 4 聚苯胺的掃描式電子顯微鏡圖。

4.3 熱重量分析

圖 5 為聚苯胺(PANI)高分子之熱重量分析(TGA) (升溫速度為 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，載氣為氮氣 $20\text{ ml}/\text{min}$)，其測試結果在 $100\sim 190^{\circ}\text{C}$ 時聚苯胺有重量損失為 10%，推論可能為低分子量或水蒸發。在溫度為 200°C 時起開始分解推論可能為支鏈受熱分解，而到達 900°C 時 PANI 之重量損失僅達 60%，由圖中可見聚苯胺(PANI)高分子之熱穩定性佳。

4.4 電阻率測試

電阻之變化率即靈敏度對於電阻式感測器感測有極大影響，且攸關感測器偵測成果。一般而言電阻變化率愈高之感測器代表其偵測能力愈強，其運用層面也越之廣泛。因此，電阻式氣體感測器之靈敏度($\Delta R\%$)可定義為：

$$\Delta R \% = \left[\frac{(R_{\text{gas}} - R_{\text{air}})}{R_{\text{air}}} \right] = \left[\frac{(\Delta R)}{R_{\text{air}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

其中 R_{air} 為感測器在空氣中的電阻， R_{gas} 為在吸收到測物氣體後之電阻。

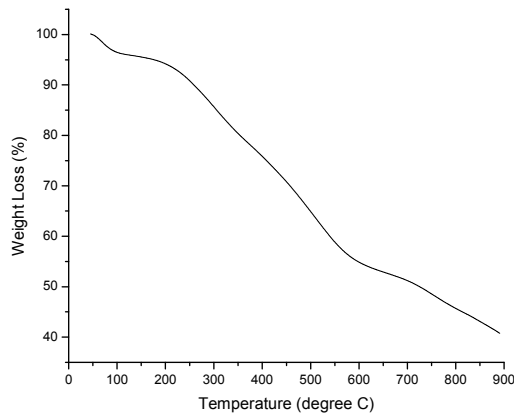


圖 5 聚苯胺的熱重量分析(TGA)圖。

導電高分子經過甲基安非他命 (Methamphetamine, MA) 和 K 他命 (Ketamine, K) 摻雜後會產生極子(Polaron)，極子為一個帶有自由基的陽離子，當摻雜百分率越高時，就會使傳導帶和價電子帶間的能隙變小，因此電子較容易由價電子帶躍升至傳導帶，所以導電度逐漸提高，當摻雜程度達飽和狀態時，因電子佈滿了價電子至傳導帶之間，導電率因此提升(如圖 6)。

在本研究中是以聚苯胺對中樞神經興奮劑及麻醉劑的吸、脫附連續電阻變化量作比較。並且比較聚苯胺在吸附兩種不同濃度藥劑氣體後，藉由隨著時間的增加而觀察吸、脫附後電阻變化之現象；由於電流(I)與電阻(R)成反比其相對性亦代表了導電度變大，但也因藥劑的不同則有不同的電阻吸附變化。圖 7 及圖 8 為聚苯胺吸附 50、100、250、500 ppm 甲基安非他命、K 他命藥劑後其電阻吸、脫附現象趨勢變化之比較圖。由圖 7 得知在吸附甲基安非他命 (Methamphetamine, MA) 後，即有明顯電阻向上之變化，當脫附時也是快速下降但是有拖尾情

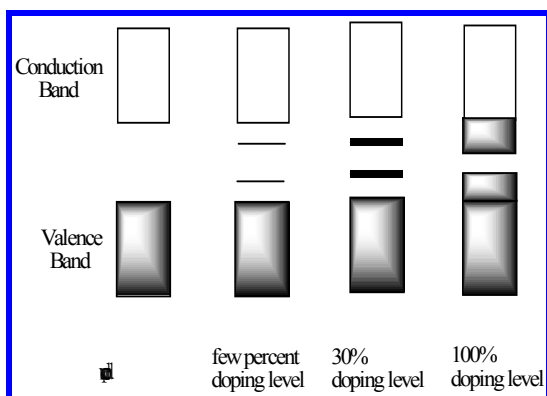


圖 6 不同摻雜程度的能隙(Energy Band-gap)比較圖。

形(Tailing)，研判是因為吸附反應效果非常好，導致脫附後仍繼續反應所造成，隨著濃度增加時吸、脫附效果反應愈明顯。而圖 8 得知，聚苯胺在吸附 K 他命(Ketamine, K)後，其電阻之變化趨勢卻是明顯向下與甲基安非他命相反，脫附時無脫尾情形，仍可觀察出吸、脫附情形，隨著濃度增加時吸、脫附效果也是增加；且經重複實驗發現吸脫、附圖形時間大致相同。因此可明顯得知聚苯胺對上述不同濃度毒品作用後產生之電阻趨勢變化現象，將有利於辨識不同毒品成分。

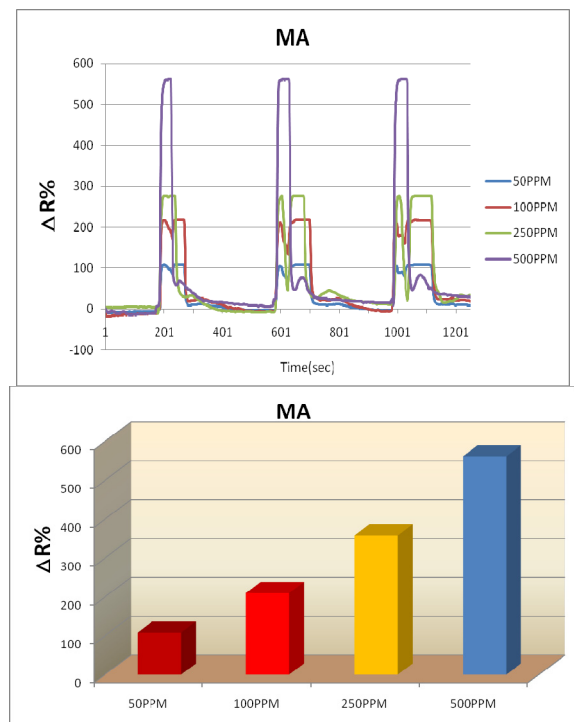


圖 7 聚苯胺吸附 50、100、250、500 ppm Methamphetamine 劑之電阻變化圖。

五、結論

聚苯胺的單體為苯胺，其價格便宜、來源獲得容易，且聚苯胺安定性佳。當聚苯胺與中樞神經興奮劑甲基安非他命 (Methamphetamine)、麻醉劑 K 他命 (Ketamine) 吸附後其電阻變化，發現確實有導電度增減之趨勢，而其電阻變化的趨勢現象足以做為濫用藥物偵檢器之材料。由本實驗發現聚苯胺吸附不同濃度藥劑甲基安非他命 (Methamphetamine)、K 他命 (Ketamine) 等後之電阻變化，在極短時間內皆可產生較大差距電阻變化現象，其中導電高分子聚苯胺對甲基安

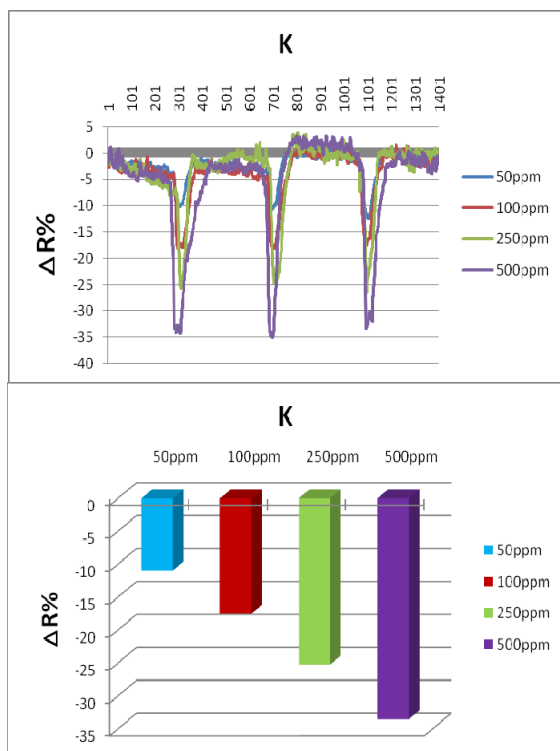


圖 8 聚苯胺吸附 50、100、250、500 ppm Ketamine 劑之電阻變化圖。

非他命(Methamphetamine)吸附產生電阻向上趨勢，而對 K 他命則產生電阻變化向下趨勢。依本研究初步結果得知利用聚苯胺將可成為特有甲基安非他命(Methamphetamine)及 K 他命(Ketamine)之高選擇性、重複性及良好再現性適當偵檢器材料，未來將繼續針對其相關衍生物作更深入之研究，以達到反毒科技發展，維護人身、部隊及國家安全。

六、誌謝

本研究承蒙國防部憲兵司令部刑事鑑識中心的支持，以及本院國科所、應用化學及材料科學系等各相關單位之協助配合，使研究得於順利進行，在此表達最大的謝意。

七、參考文獻

[1] Anderso, M. R., Matter, B. R., Reiss, H., and Kaner, R. B., "Conjugated Polymer Films for Gas Separation," Science, Vol.

252, No. 5011, pp. 1412-1415, 1991.
[2] Cao, Y., and Smith, P., "Liquid-Crystalline Solutions of Electrically Conducting Polyaniline," Polymer, Vol. 34, No. 15, pp. 3319-3143, 1993.
[3] Han, M. G., and Im, S. S., "Processable Conductive Blends of Polyaniline/ Polyimide," J Appl. Polym. Sci., Vol. 67, No. 11, pp. 1863-1870, 1998.
[4] Faez, R., Gazotti W. A., and Paoli M. D., "An Elastomeric Conductor Based on Polyaniline Prepared by Mechanical Mixing," Polymer, Vol. 40, No. 20, pp. 5497-5503, 1999.
[5] Goh, S. H., Chan H. S O., and Ong, C. H., "Miscible Blends of Conductive Polyaniline with Tertiary Amide Polymers," J. Appl. Polym. Sci, Vol. 68, No. 11, pp. 1839-1844, 1998.
[6] Wei, Y., Yang, C., Wei G., and Ferg, G., "A new Synthesis of Aniline Oligomers with Three to Eight Amine Units," Synth. Met, Vol. 84, No.1-3, pp. 289-291, 1997.
[7] Kumar, D., and Sharma, R.C., "Advances in conductive polymers," Eur. polym, Vol. 34, No. 8, pp. 1053-1060, 1998.
[8] Betty Lise, Anderson., Fundamentals of Semiconductor Devices, Mcgraw-Hill College, Chap. 1, pp. 20, 2005.
[9] Nicolas-Debarnot, D., and Pancin-Epaillard, F., "Review: Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," Analytica. Chimica. Acta, Vol. 475, No. 1-2, pp. 1-15, 2003.
[10] Levon, K., Ho, K. H., Zheng, W. Y., Laakso, J., Kiirnii, T., Taka, T., and Osterholm, J. E., "Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzene solvents," Polymer, Vol. 36 No. 14, pp. 2733-2738, 1995.