

裁军谈判会议

CD/998
CD/CW/WP.294
12 June 1990
CHINESE
Original: ENGLISH

德意志民主共和国

在质疑视察中为利用记忆效应而使用痕量分析方法

导 言

为有效地进行质疑视察，适当的分析概念、方法以及仪器必不可少。视察须具有高度的针对性、敏感性，同时要尽可能少的侵入性。另外，使用的方法应在一定程度上能够使人知悉视察现场先前进行的活动。可携带和费用合理也将是重要的。

本工作文件简要叙述了民主德国在一化学工业工厂进行的试验性质疑视察过程中发展出的一种办法（参见作为另一份工作文件提交的有关报告）。这次试验试图通过使用便携式离子淌度谱仪（ion mobility spectrometer）以利用化学工厂的记忆效应，为快速现场视察找出取样和分析方法。为进一步改进这个想法，试验工作仍在进行。

1. 视察前在实验室试验中对方法的探索

1. 1. 一般资料

使用的仪器：民主德国科学院莱比锡同位素和辐射中央研究所研制的有微机辅助的便携式离子淌度谱仪原型

仪器校准

为了预测神经毒剂在流动时间轴上的位置，使用好几种神经毒剂模拟物来测定离子质量—离子淌度的相依性。在一个渗气室里，神经毒剂的浓度在5到50 ppb之间。二聚作用峰值一般在浓度为5至35 ppb时记录到。一般选定对应于 M_2H^+ 型离子（ M = 待测物质的分子）——这是产生的能量上最稳定的离子——的峰值用于识别目的。对应于 $M(H_2O)$ 、 H^+ 型离子的峰值也用于识别目的。对应的关系是：

— 对于 M_2H^+ 型离子:

$$\lg m = -0.544 \times K_{O^+} + 3.176 \quad (r=0.998)$$

— 对于 $M(H_2O)_6H^+$ 型和 M_2H^+ 型离子:

$$\lg m = -0.510 \times K_{O^+} + 3.137 \quad (r=0.995)$$

这些相关关系与文献中所载的数据一致。

在以后进行的所有试验中都使用 DIMP (甲基磷酸二异丙脂) 作为模拟附表 1 化学品的典型物质。

1. 2. 视察前的实验室试验

在试验性视察之前进行了若干次试验, 为的是寻求符合下列要求的方法:

- 能验证在工厂里选定的取样点;
- 能从存在的背景化学品中识别出附表 1 中的有机磷化学品痕迹;
- 能检测出在视察开始前发生的生产活动在厂区遗留的化学品痕迹。

1. 2. 1 在有机含磷杀虫剂含量过高的混合物中检测 DIMP

试验中使用了下列有机含磷杀虫剂(制品和/或纯化合物):

- Bi-58 EC (含有乐果的杀虫剂制品)
- Wofatox (含有甲基对硫磷的杀虫剂制品)
- Fekama Tribuphon Ec 50 (含有丁脂磷的杀虫剂制品)
- 敌敌畏 (纯化学品)
- 甲胺磷 (纯化学品)

DIMP 的检测和识别是在气体样品中以及在液体混合物(放在扩散箱中)液面上空间中进行的。得出的结论如下:

- 如果 DIMP 在气相中的含量大约为 0.04 毫克/立方米, DIMP 在杀虫剂制品中与杀虫剂的比例为 1: (13 500-22 000) 这相当于杀虫剂本身的比例为 1: (1 000-10 000), 则在所有情况下都能清楚地识别出 (DIMP)₂ 的峰值。在把杀虫剂作为纯化学品进行试验时, 这些数值进一步得到证实。

- 在 D I M P 与杀虫剂制品的液体混合物中（杀虫剂含量超出 1 000 倍以上），在混合物配制后数小时能从这些混合物的液面上空间清楚地测出 D I M P。

图 1 至图 4 列举了在这些试验中用离子淌度谱仪得出的谱像。

1. 2. 2. 从橡胶材料中识别 D I M P

为了调查接口等部位密封所用的有机材料因吸收化学品而预计存在的记忆效应，将一支橡胶管插入含有大约 0.1 % D I M P 的甲基对硫磷制品中停留 16 小时。然后将橡胶管取出擦干，放在试验室保护罩下。测量时将橡胶管放入与离子淌度谱仪相联的扩散箱中，测量后再放回保护罩下。在最初准备好样品之后隔 120 小时，240 小时，410 小时，580 小时进行信号记录。

从图 5 可以看出，即使在最初准备好样品之后隔了 580 小时的能相当可靠地识别出 D I M P。

1. 2. 3. 擦拭试验

为了评定在可能沾染有附表 1 化学品的金属表面上进行的擦拭试验的检测限度，把 10 到 100 微升 D I M P 浓度为 10 微克/微升的正己烷溶液撒到气溶胶滤纸上（直径为 2 厘米）。滤纸经过 2 分钟的风干，然后放入离子淌度谱仪的样品舱进行分析。用此法确定的检测限度为大约 1 微克 D I M P。然后用 D I M P 与杀虫剂的混合物（甲基对硫磷制品）重复此试验，结果证实了此检测限度。

在随后的试验中，将一钢质表面沾染上 D I M P 和杀虫剂的混合物（将 1 微克的 D I M P 散布到约 5 平方厘米的表面上）。2 分钟后，用滤纸擦拭钢质表面，然后把它放入离子淌度谱仪的样品舱。记录到的信号证实了首次试验得出的检测限度。

为了说明，图 6 和图 7 提供了记录下来的谱像。

2. 试验性视察的分析结果

试验性视察的详细过程和使用的基基本方法载于另外两份工作文件，这里不再重复。本节只把分析结果介绍一下。

2. 1. 测量点的选择

图 8 简要地说明了所选择的测量点。 这些点是在分析了工厂的设计并在目测了工厂之后确定的，详列如下：

1. 在厂房外边，用和仪器相联的空气过滤系统提取环境空气样品。

目的：对环境进行快速分析，确定其他试验的分析基线。

2. 同 1，但不用空气过滤系统。

目的：对环境进行快速分析，检测受禁化学品和现在实际生产的化学品。

3. 在厂房内提取空气样品。

目的：检测受禁化学品以及工厂生产的杀虫剂，并检测所装设备的气密性。

4. 在很接近建筑物内墙壁表面处提取空气样品。

目的：利用记忆效应检测先前的活动。

5. 在与反应器相联的接口进行吸气试验。

目的：同 4。

6. 从反应器表面提取擦拭样品。

目的：在反应器表面清洗或消毒之后检测预料存在的化学品残余浓度，检测消毒剂残余。

7. 从厂房内地面提取灰尘样品。

目的：同 4。

8. 从反应器内取样。

目的：在最近经过清洗，重新生产无害产品的情况下，检测先前生产的痕迹。

2. 2. 在第 1 至 4 测量点所得的结果

图 9 总结了这些结果。

虽然在厂房外面的空气中仅能检测到氯苯，但从厂房里面的空气中可以明确地找到甲基对硫磷。在紧挨墙壁表面处检测到的杀虫剂浓度远远高于离反应器大约1米处检测到的杀虫剂浓度。

得出的结论是：

1. 就气密性来说，现场设备显然不适于神经毒气的生产。厂房内的空气已被工厂的产品和用作原料的化学品污染。
2. 在墙壁处发现较高浓度的甲基对硫磷可以用记忆效应解释。现场存在的化学品将在厂房内停留很长时间，仍可用痕量分析方法检测到。

2. 3. 在第5测量点进行的测量

图10说明了对从接口密封材料提取的样品测量所得的结果。接口缝隙中的空气被抽出。在验证试验中，在气流中插入一支扩散管，加进去大约45 ppb（单位：十亿分之一）的DIMP。在密封材料所吸收的并在取样过程中释放出来的超高含量的化学品中，能够清晰地识别DIMP。这么高含量的甲基对硫磷反过来证明，在这类部位利用记忆效应是可行的。

为了进一步验证这些结果，在实验室里用工厂实际使用的同种密封材料又进行了试验。试验条件同上文1. 2. 2. 段中所述。试验结果见图11和12。在经过235个多小时之后，从试验的两种材料中仍都能清楚发现模拟物质。初步的实验室结果表明，密封材料所吸收的化学品在材料中停留的时间要长得多。进一步的试验仍在进行。

根据迄今为止得到的试验数据，把用于识别某些化学品的痕量分析方法同用于检测接口密封材料是否换过的目测法结合起来，似乎是可行的。这种做法应该有很大的追溯能力，同时也能使人辨别出工厂先前使用或生产的化学品，即使不从反应器等内部取样（即以不干扰正常生产活动的无侵扰性方式）。

2. 4. 擦拭试验结果（第6测量点）

在试验开始两个半小时前，把含有DIMP的正己烷溶液喷到反应器的表面上。

这样喷在钢质表面的溶液数量大约是每平方厘米 10 微克。 取样工具是一张气溶胶滤纸（直径为 2 厘米）。 取样后，滤纸放入离子淌度谱仪的样品舱。 所记录的结果见图 13。 从样品中可以清晰地查到 D I M P。

进一步的试验仍在进行，以便确定上述试验在时间上的追溯能力。

2. 5. 灰尘样品测验结果

对从工厂地面采集的灰尘样品进行了分析。 在验证试验中，这种灰尘样品被移到实验室，然后掺入不同浓度的 D I M P。 几小时之后，将样品放入离子淌度谱仪的特别样品舱，将随后得到的谱像记录下来。 图 14 提供了试验结果。 在 7 克灰尘样品中可以清楚地识别出 10 到 100 微克的 D I M P。进一步的试验仍在进行。

2. 6. 在实际的甲基对硫磷产品溶液中识别 D I M P（第 8 取样点）

从装有最后产品溶液的反应器中提取样品，带到实验室。 把 D I M P 以 0.04% 的浓度（与甲基对硫磷相比）加进去。 据认为，工厂在清洗后重新开始合成另一种产品时，第一批产品含有的先前产品残余浓度大概就是这个水平。

图 15 提供了所记录的信号与时间的相关性。 这种时间相交性可能是因样品随着时间发生变化，部分相分离，以及蒸发而出现的。 然而，结果清楚地说明，在选定的含量水平上总是可以检测到痕量的模拟物。

3. 结果和结论

1. 民主德国在试验性质疑视察采用的把取样方法和分析技术结合起来的办法，已证明原则上可适用于：

- 选择和/或验证有关取样点，特别是先前遗留在工厂结构里的化学品浓度增加了的取样点；
- 在含量超高的化学上十分接近的物质（特别是有机含磷杀虫剂）中识别神经毒剂模拟物质。

2. 在初步试验中,发展出并成功测验了可用于利用记忆效应对化学工厂的以往生产进行检测和识别的分析概念。 试验工作仍在继续,以后会提出后续报告。

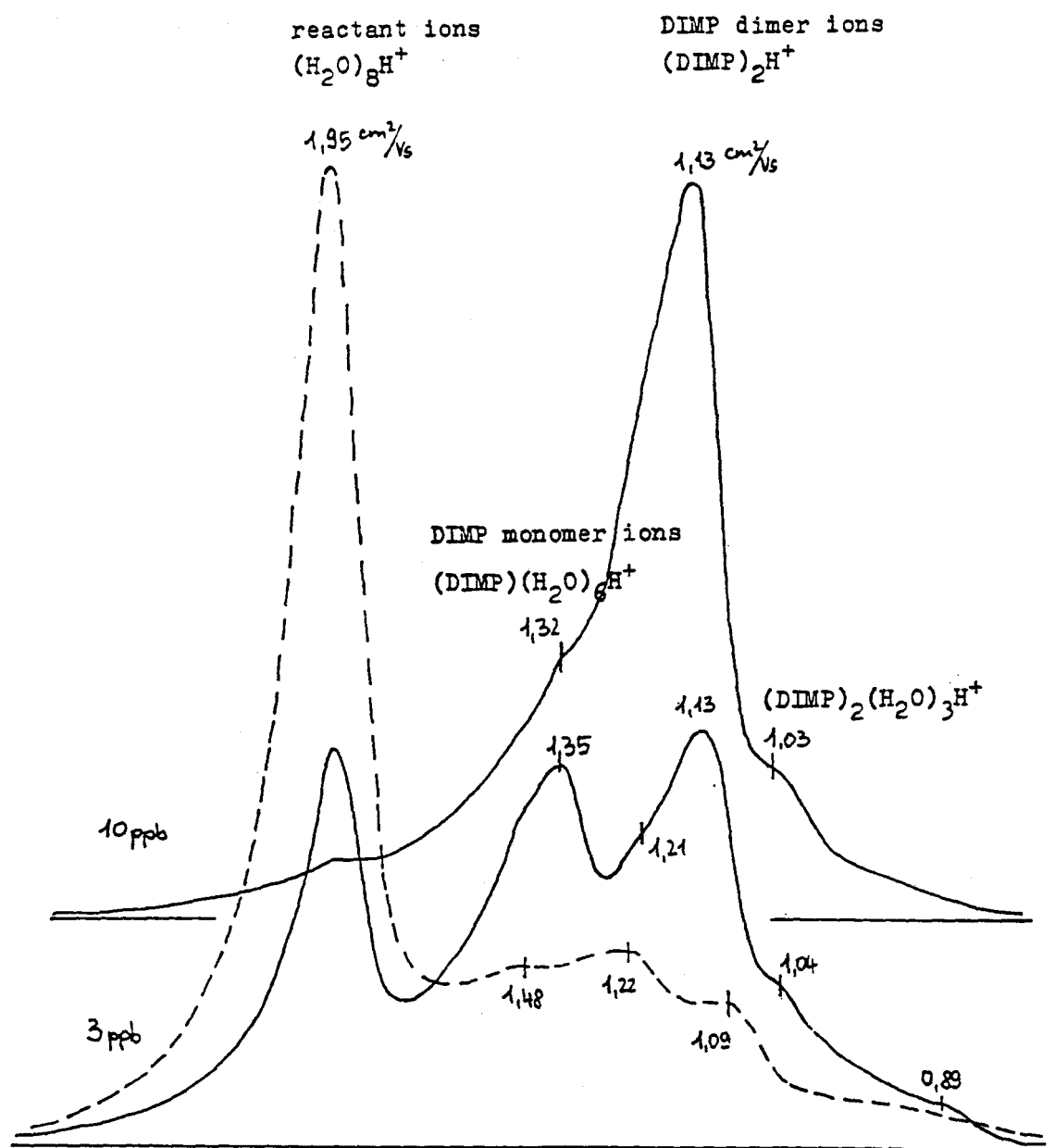


Fig. 1: IMS spectra recorded for 3 and 10 ppb DIMP in air

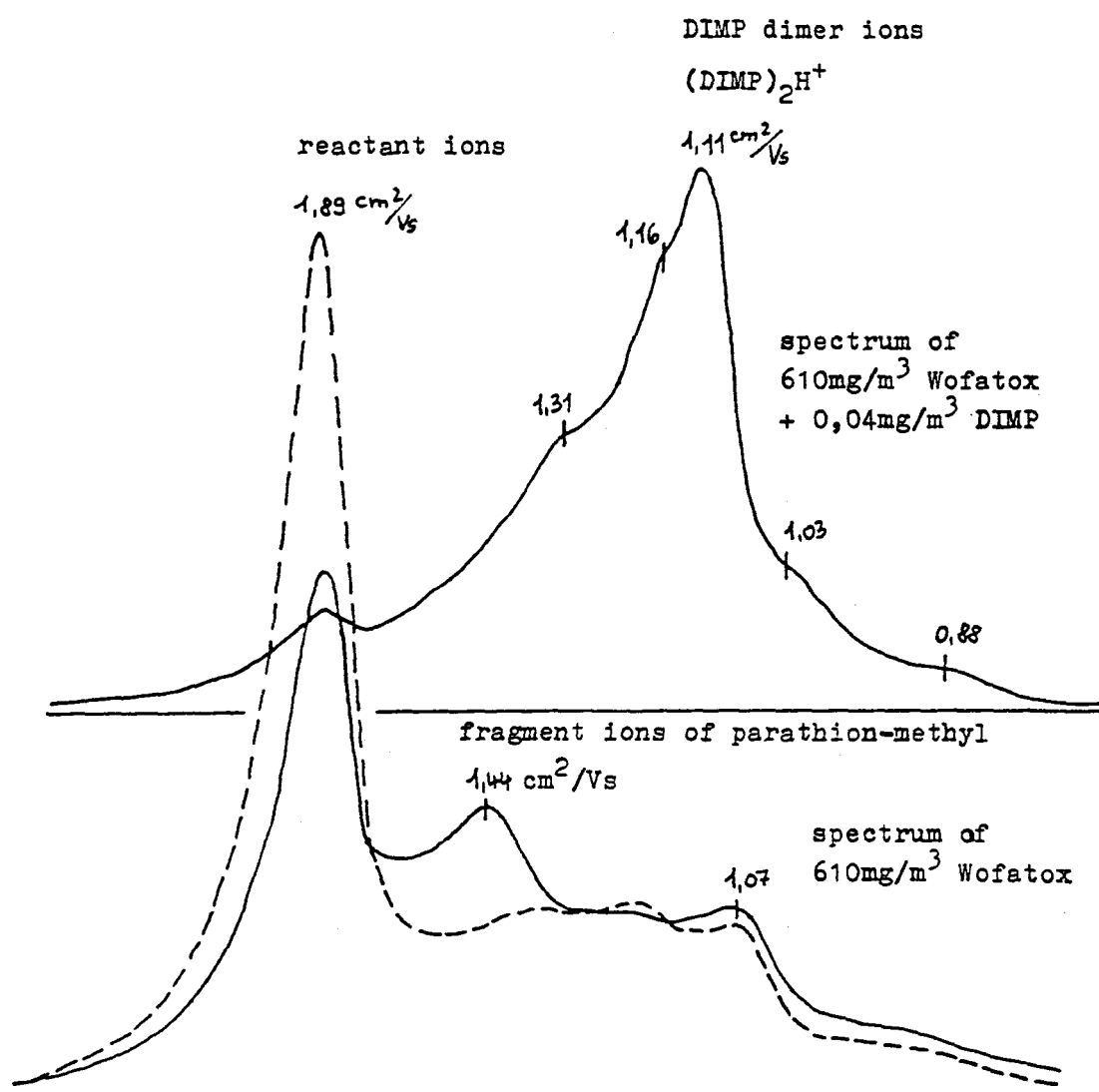


Fig. 2: Influence of 610mg/m 3 Wofatox on the shape
of the spectrum of 0,04mg/m 3 DIMP

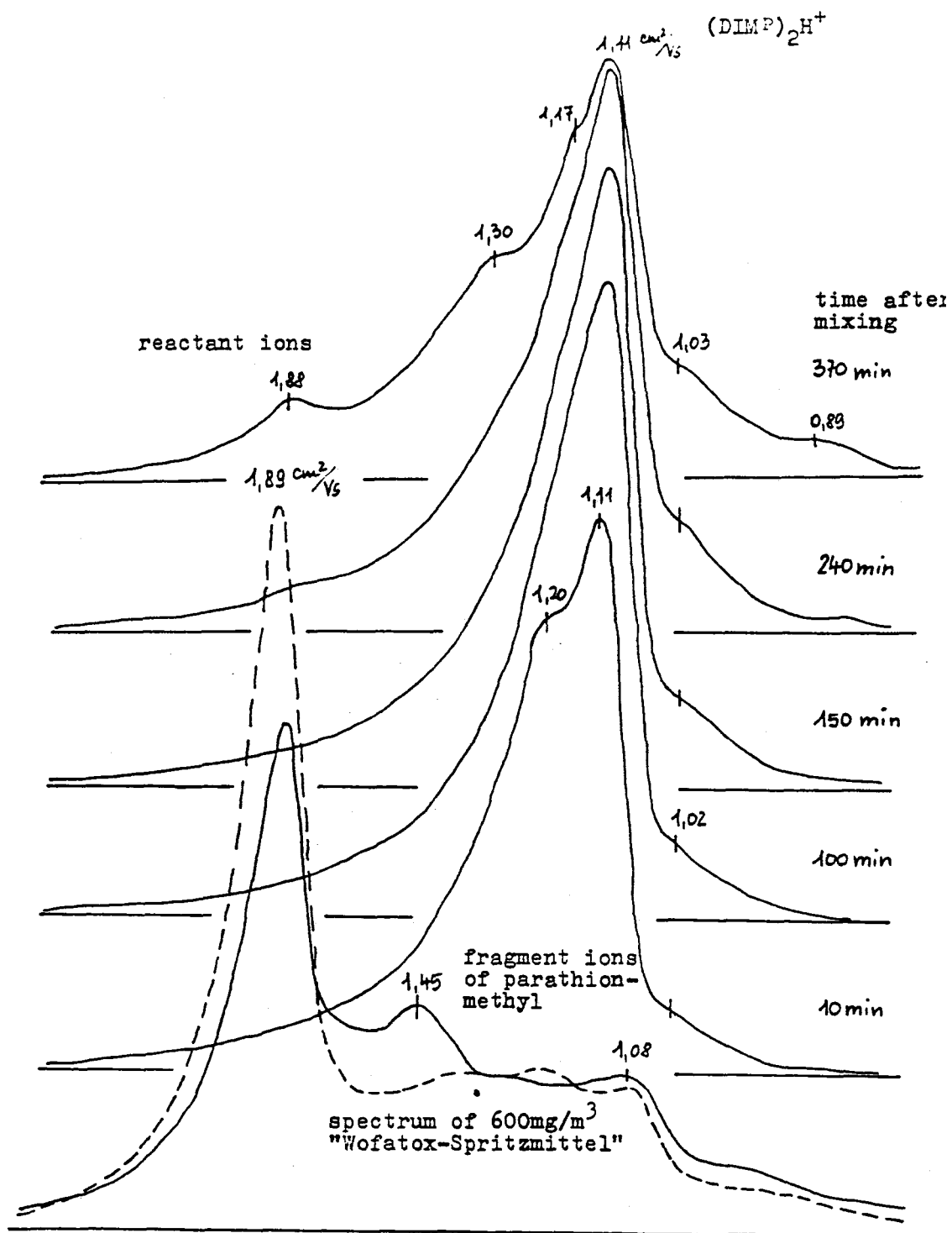


Fig. 3: Spectrum of a mixture of "Wofatox-Spritzmittel" and 1⁰/₀₀ DIMP

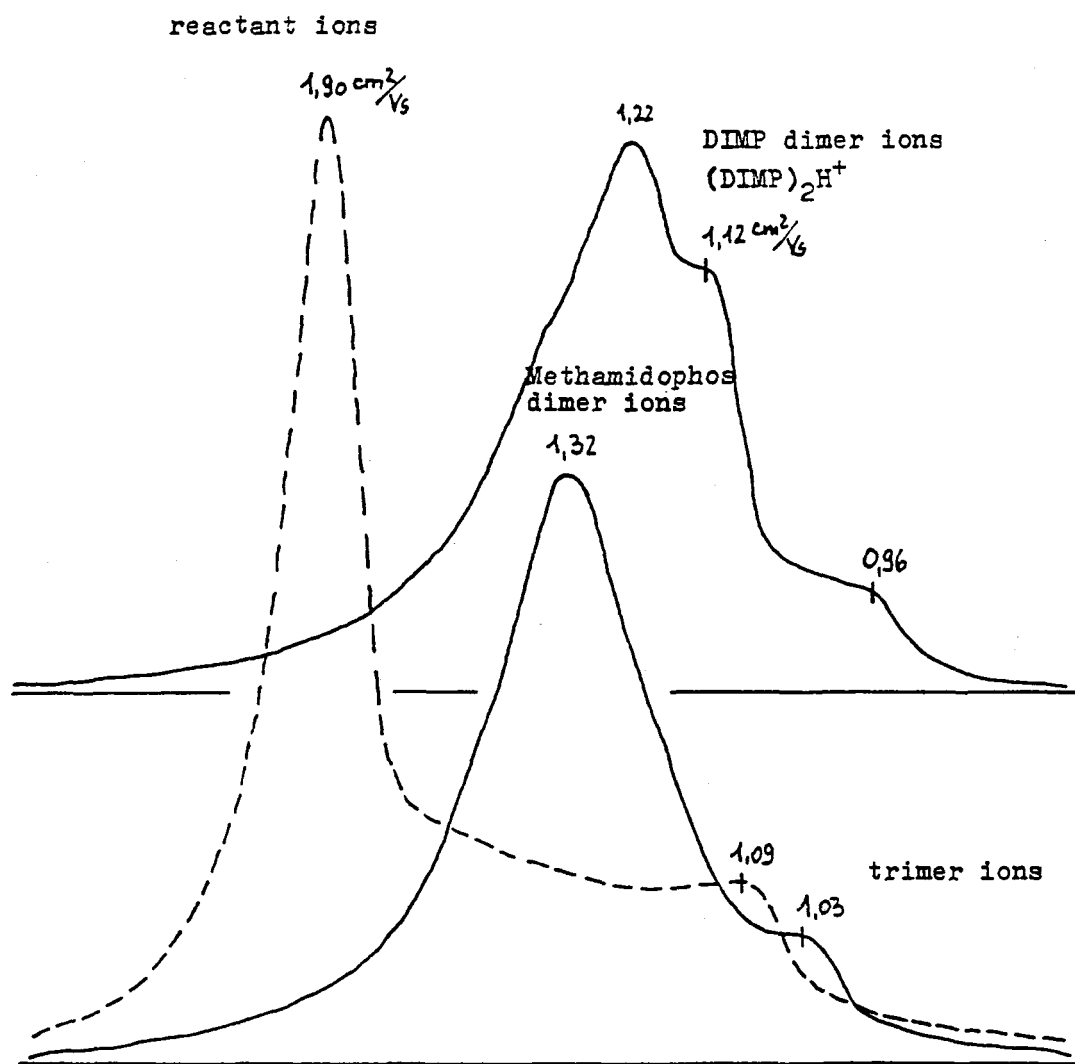


Fig. 4: Spectrum of a gasphase mixture of
 10 ... 20 ppm "Methamidophos" and 5 ppb DIMP

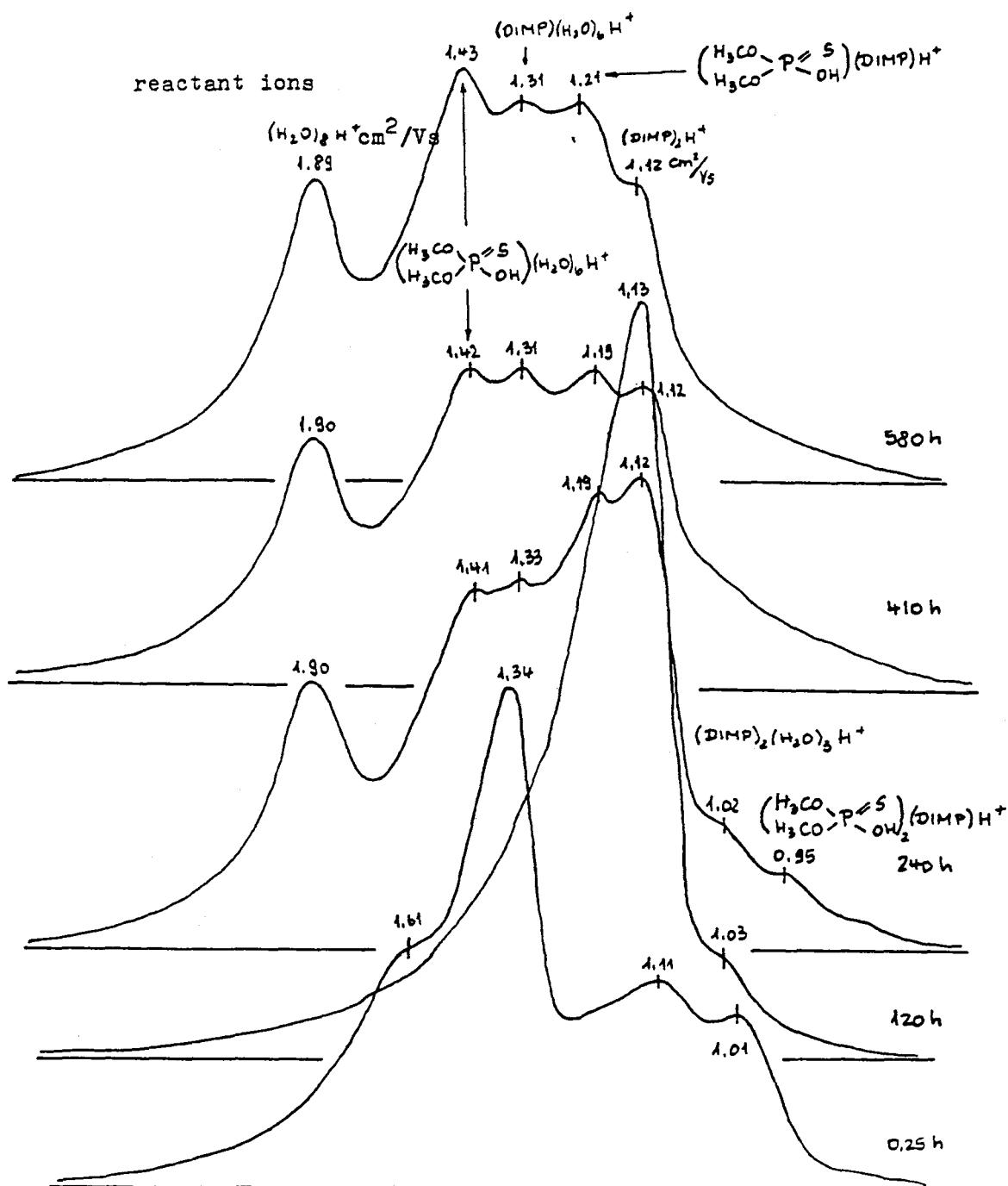


Fig. 5: Spectra recorded from a rubber sample contaminated with Wofatox + 1^o/_{oo} DIMP mixture, with increasing storage time

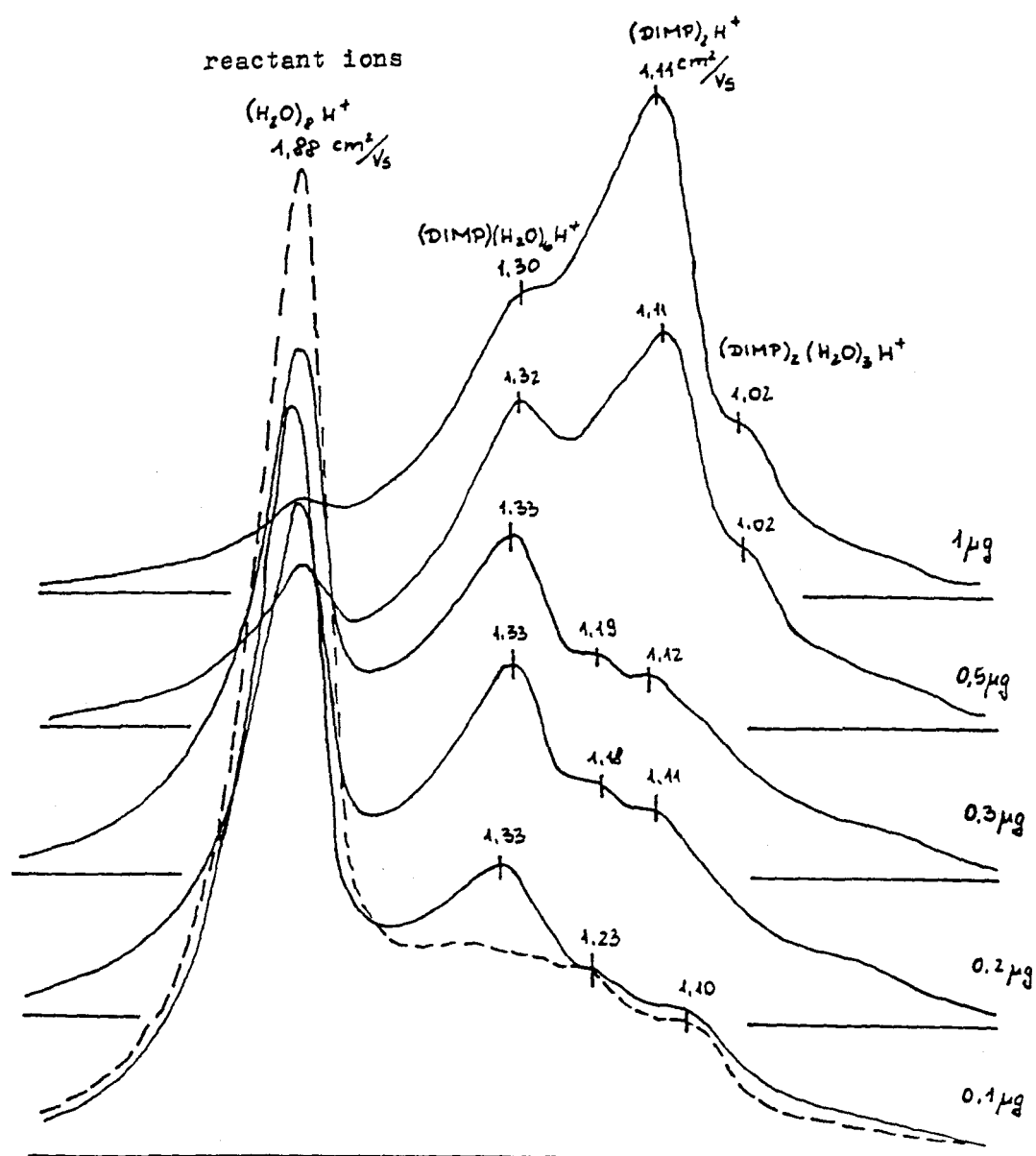


Fig. 6: Spectra of DIMP applied on aerosol filter paper,
for different contents of DIMP

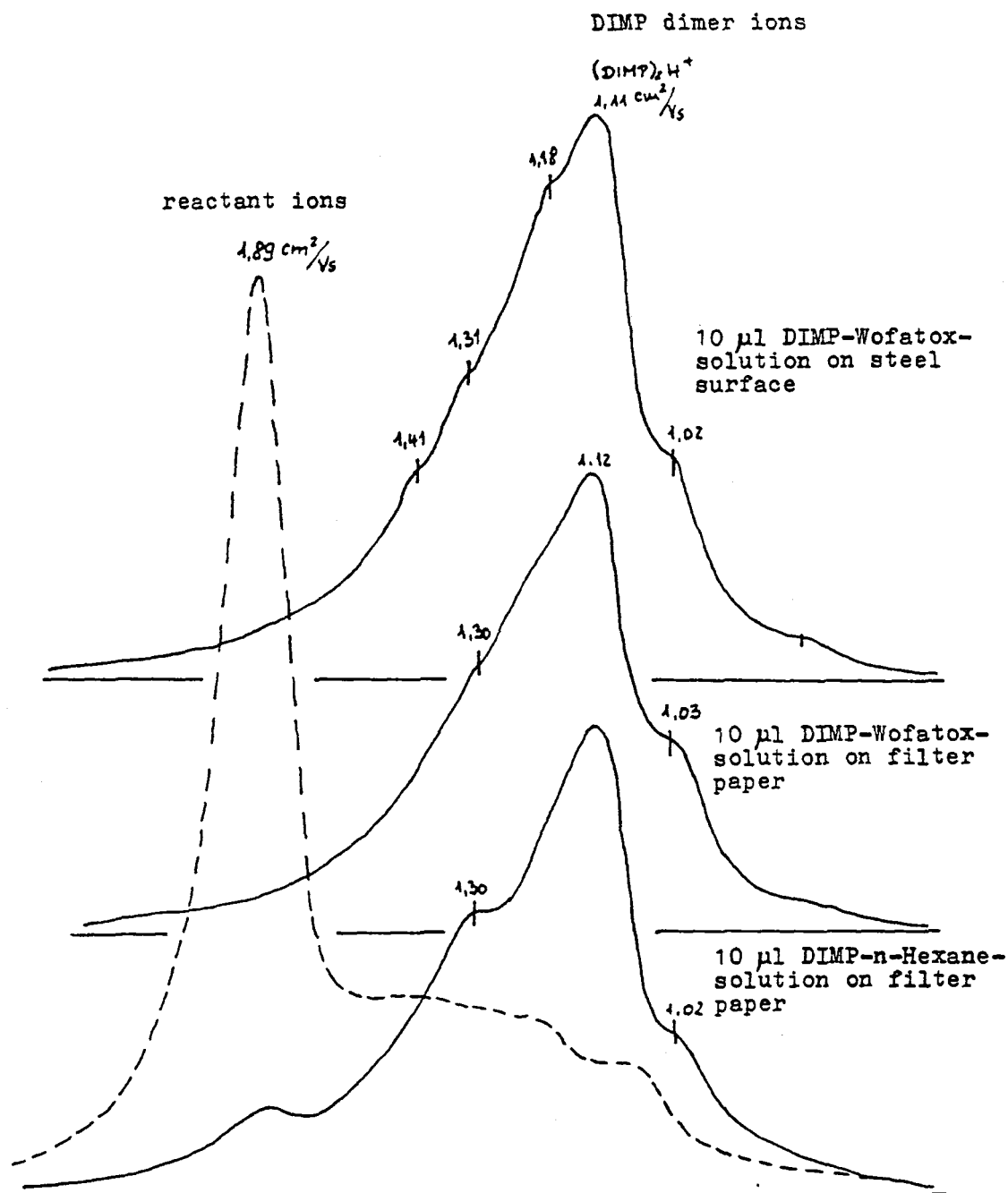
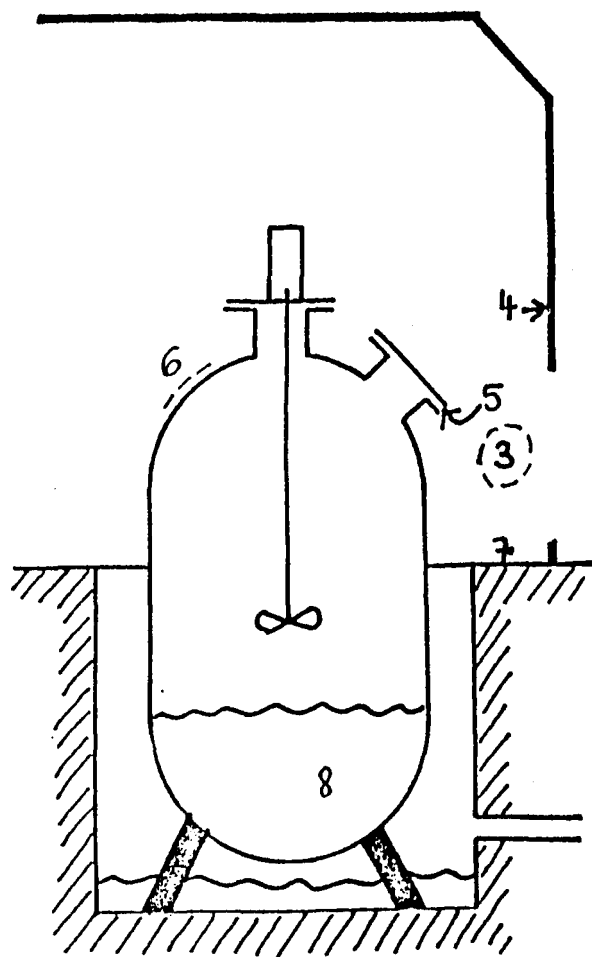


Fig. 7: Simulation of wipe-tests on a steel surface contaminated with Wofatox-DIMP-solution of a concentration of $0,1 \mu\text{g DIMP} / \text{ml}$ solution, the DIMP content was about $1 \mu\text{g}$ in all tests



Measurement points selected

- 1 Air sample taken outdoors, filtered through activated carbon
- 2 Air sample taken outdoors, not filtered
- 3 Ambient air sample taken indoors
- 4 Air sample taken from a wall surface
- 5 Sniff-test from joint packing
- 6 Wipe test on reactor surface
- 7 Dust sample from ground or wall
- 8 Reactor fill sample

Fig. 8: Measurement points selected for trace analysis
at the Wofatox - plant (schematic)

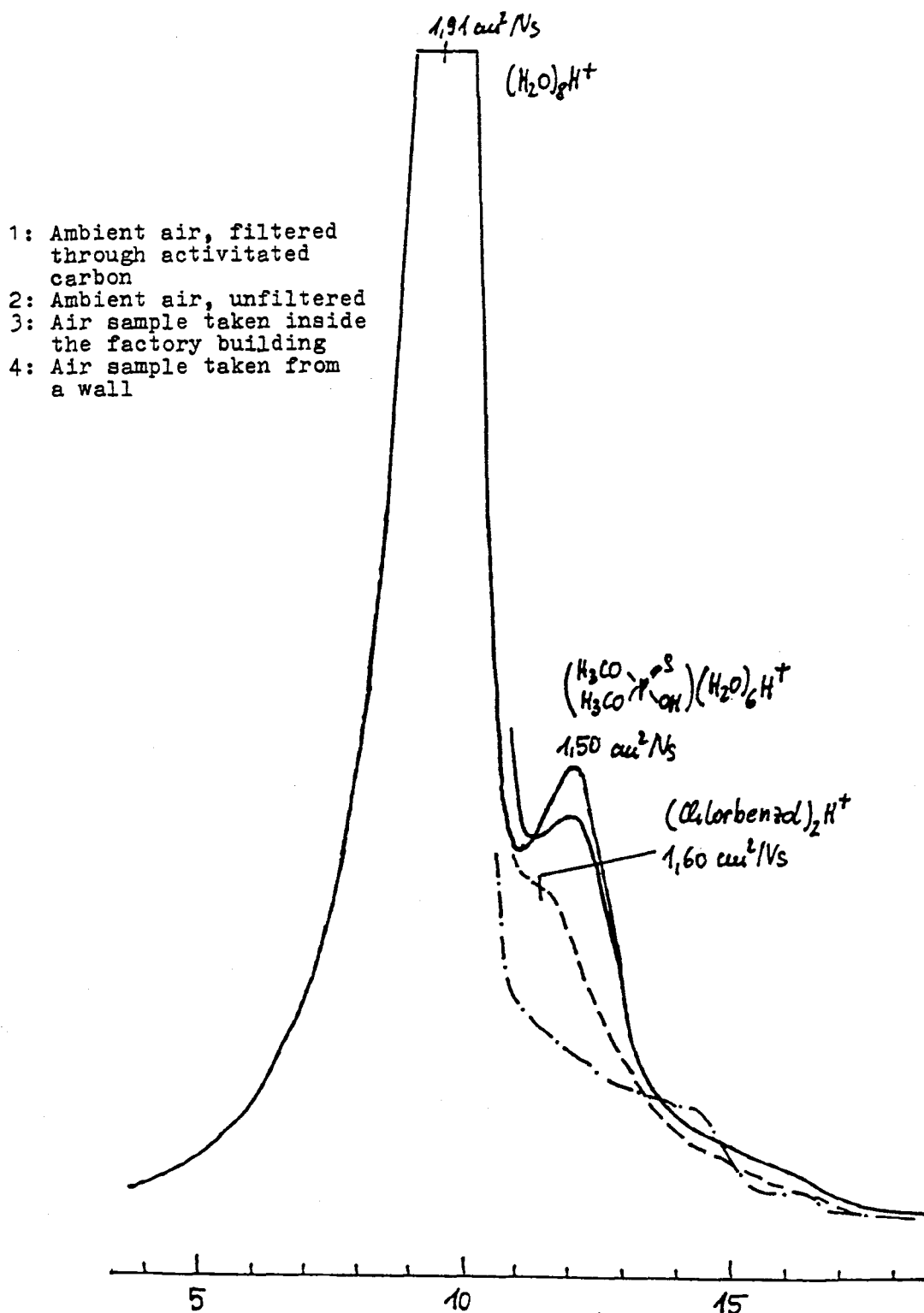


Fig. 9: IMS signals recorded at measurement points 1 to 4

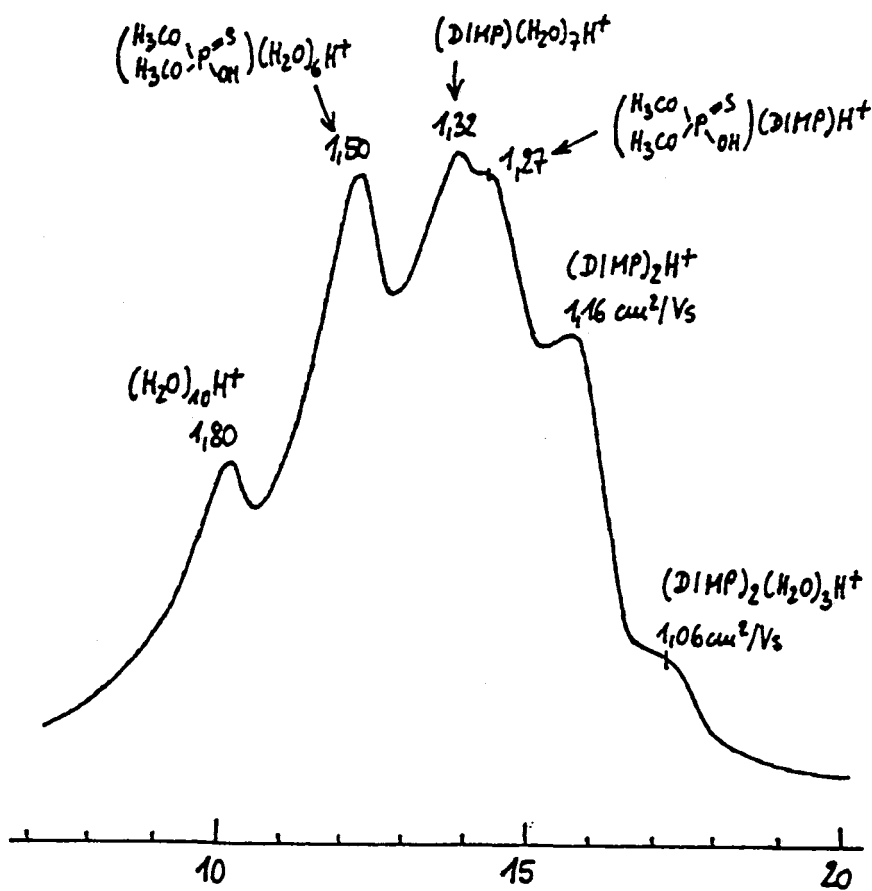


Fig. 10: IMS spectrum recorded at measurement point 5, approx. 45 ppb DIMP were added into the gas stream sampled from the joint

Fig. 11: IMS spectra recorded from fitting material (Kautasit), which was submerged into a parathion-methyl DIMP - mixture (1°/00) for 16 hours, time dependence

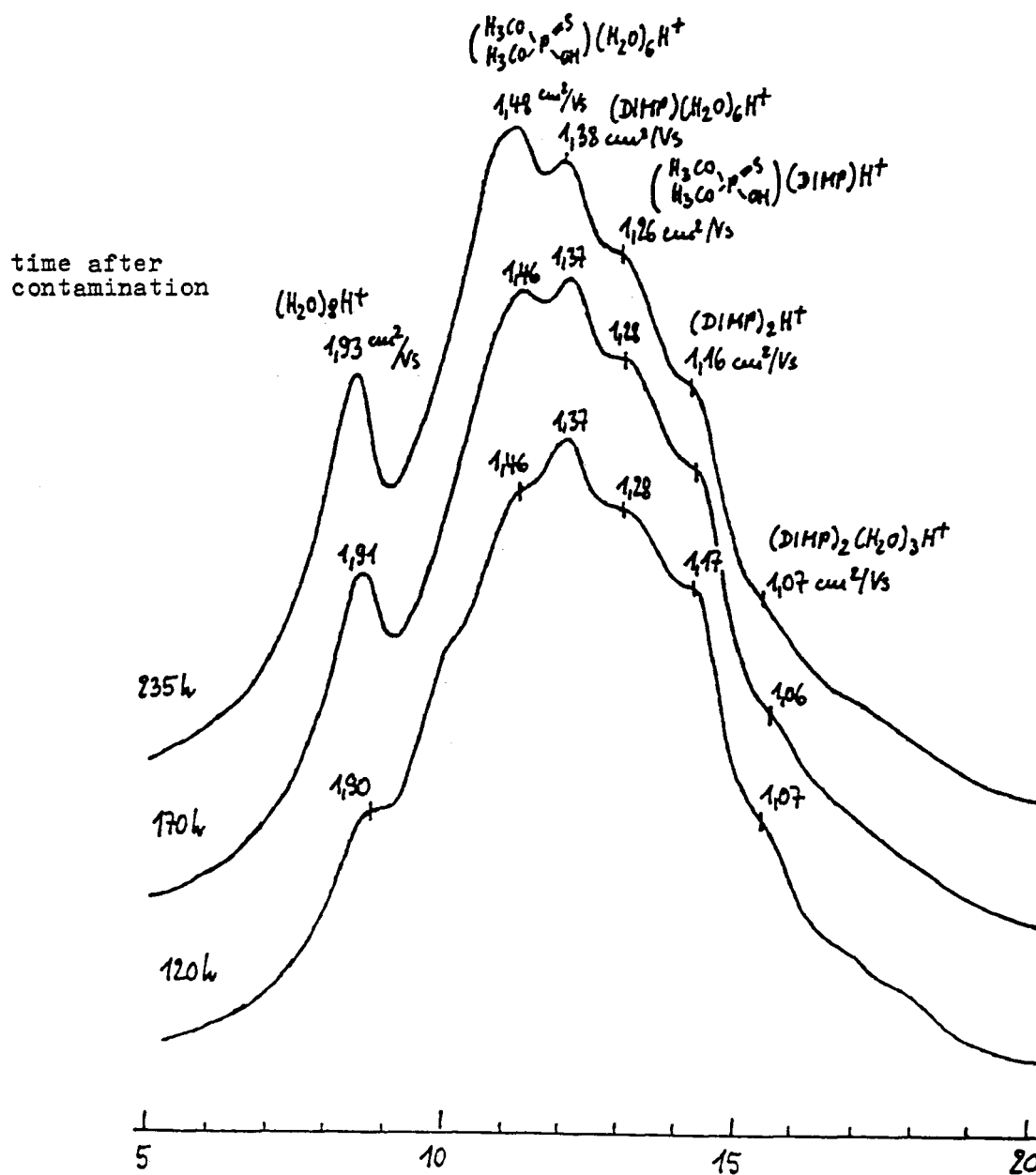
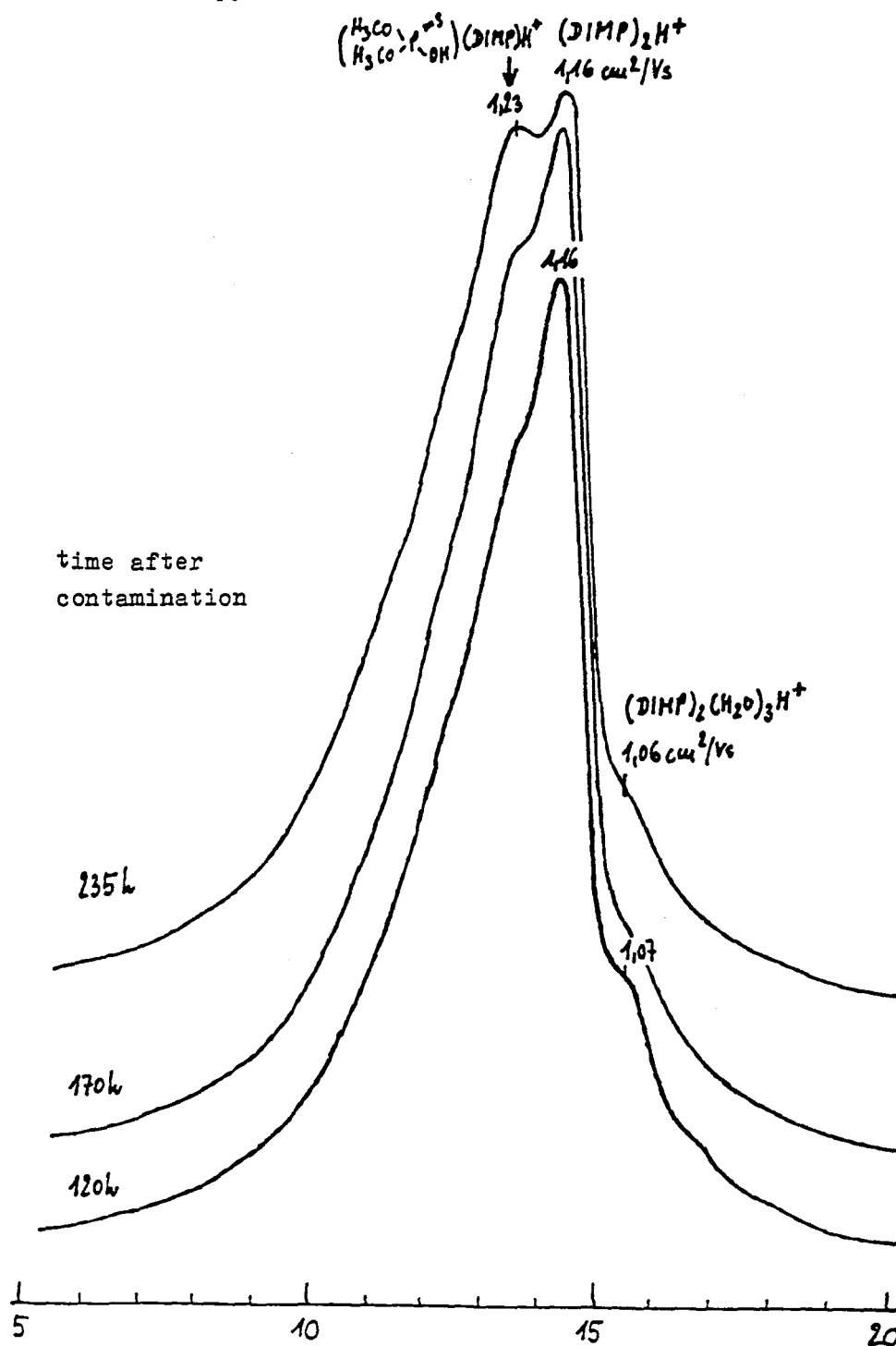


Fig. 12: IMS spectra recorded from packing material (PTFE) which was submerged into a parathion-methyl - DIMP mixture (1 %/100) for 16 hours, time dependence



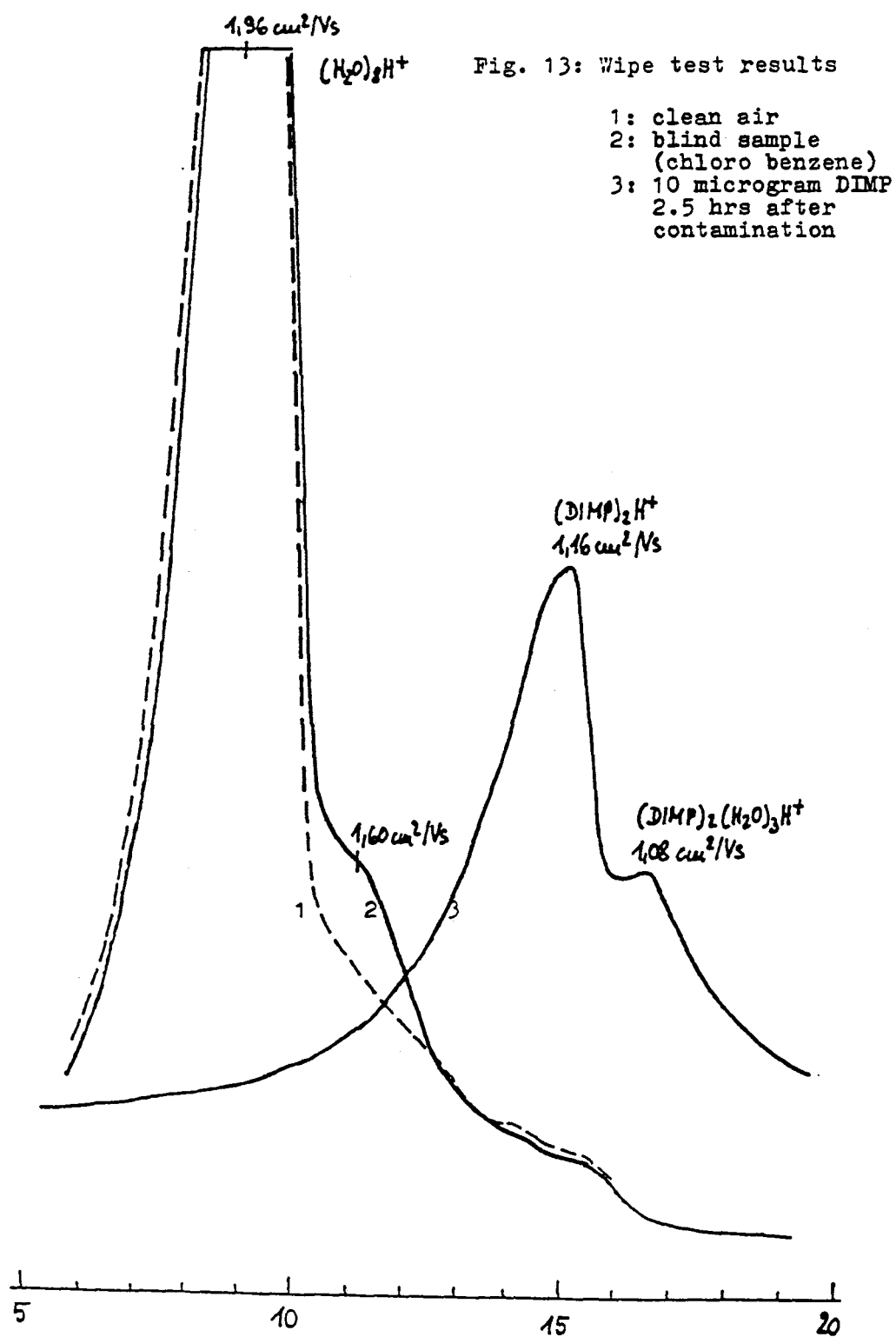


Fig. 14: IMS signals recorded from dust samples contaminated with different concentrations of DIMP

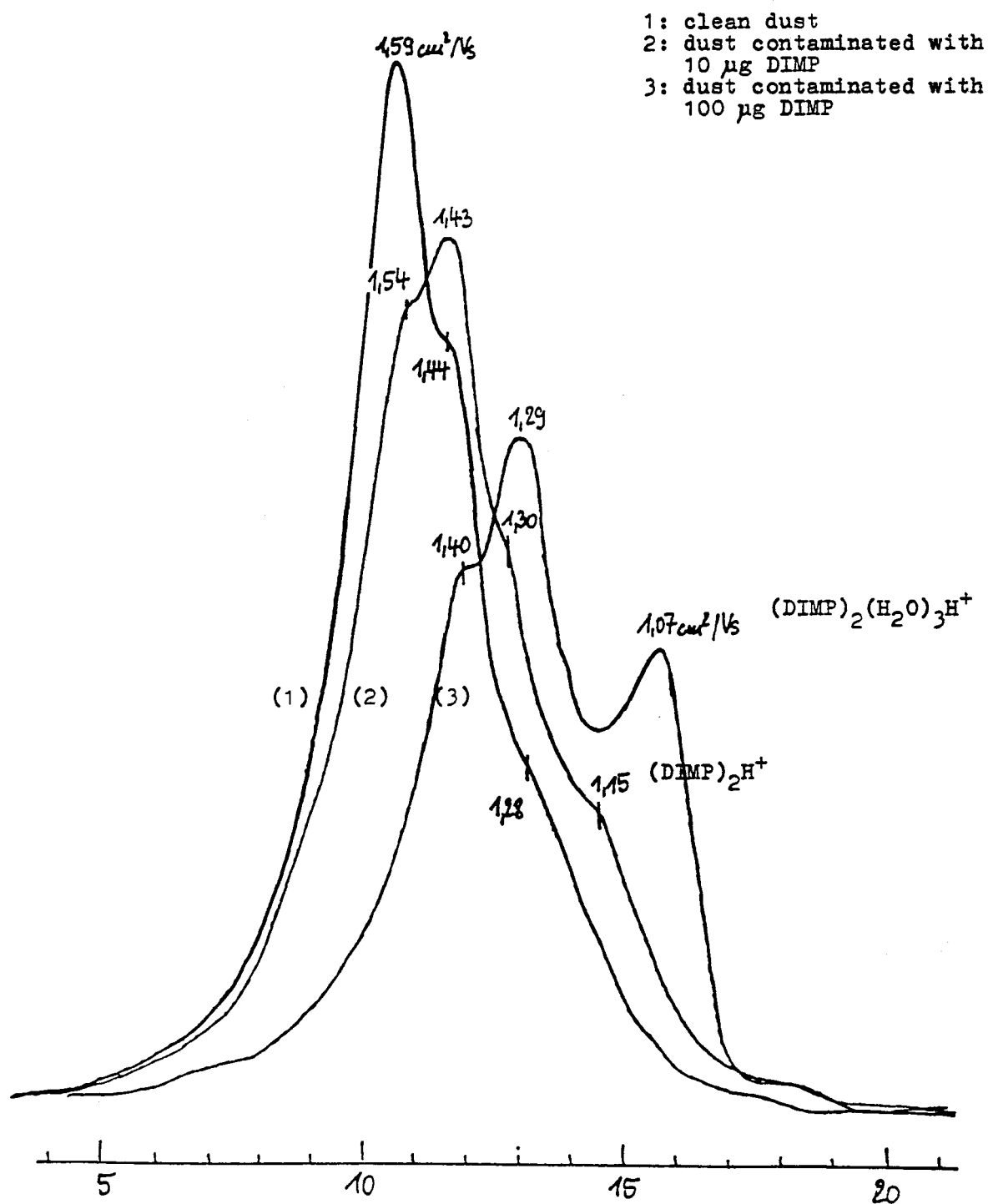


Fig. 15: IMS signals recorded at measurement point 8
(parathion-methyl, DIMP content was 0,4 ‰),
relationship between signal and time after mixing

