

国外化学毒剂检测器 技术与评价

纪 军 黄启斌 丁学全 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

国外化学毒剂检测器 技术与评价

纪军 黄启斌 丁学全 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

国外化学毒剂检测器技术与评价 / 纪军, 黄启斌, 丁学全编著. —北京: 国防工业出版社, 2006. 4

ISBN 7-118-04333-8

I. 国... II. ①纪... ②黄... ③丁... III. 毒剂化
验器材 - 国外 IV. TJ92

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 014637 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

京南印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850 × 1168 1/32 印张 11 1/4 字数 290 千字

2006 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 25.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422

发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535

发行业务: (010) 68472764

编委会名单

编 著 纪 军 黄启斌 丁学全

顾 问 梁 坚

审 校 郭成海

参编人员 (按姓氏笔画排序)

王梨平 伍智仲 李翠萍 张国胜

张 彦 赵纪萍 赵建军 曹树亚

温红宇 蒋颜玮 董晓强 潘 勇

序

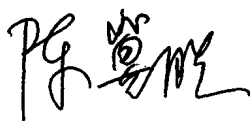
和平与发展已成为当今世界的两大主题。然而,由于各种矛盾所引发的地区性冲突和局部战争却从未中断过,大规模杀伤性武器,尤其是生物武器和化学武器,被使用的事实和可能性却一直存在着,这对全球所有地区构成了现实的威胁。1972年《禁止生物武器公约》和1993年《禁止化学武器公约》的缔结,是人类为维护世界安全所做出的积极努力。然而,生物武器和化学武器以其成本低和容易生产等特点,在某些国家被秘密研制和生产的情况一直存在,并且冷战时期一些国家遗留下来了大量生化武器储备,这些都极大地增加了生化武器被滥用的可能性。此外,由于《禁止生物武器公约》与《禁止化学武器公约》尚存在一定的局限性,因此生化武器扩散的风险仍然存在,且其态势十分严峻。近几年来相继发生的几起生物和化学恐怖袭击事件印证了这一点:1995年3月由奥姆真理教发动的东京地铁“沙林”事件,2001年9月和10月发生在美国的“炭疽信件”事件以及后来在美国国会参议院接连发生的两起可疑毒素事件,不但造成了严重的人员伤亡,而且对社会和经济造成了严重的冲击,给社会造成了极度的恐慌和不安。

恐怖袭击没有国界,它可能会发生在世界的任何一个角落,这对相应的防护侦检措施提出了严峻的挑战。因此,许多国家都非常重视生化武器侦检器材和装备的研制工作,并取得了快速进展,基于各种原理的商业化侦检器材竞相被推出。为了验证这些器材用于生化毒剂检测的实际性能,由美国有关防务部门牵头组织实施了一项测试评价工作,其中涉及多种基于不同检测原理的生化

毒剂检测器。《国外化学毒剂检测器技术与评价》和《国外生化反恐检测设备及选择指南》这两本书所介绍的内容正是国外在生化检测技术领域所取得进展的集中体现,它们提供的数据和信息全面、科学、严谨,反映了国外在生化反恐检测高技术领域的新成果和新进展。书中所介绍的生物与化学检测技术原理及其相关的检测产品种类齐全,对于检测设备所进行的评价客观、公正,所提出的检测器选择与采购建议中肯、适度。

我相信,这两本书将为我国生化反恐的科研、教学、管理和生产工作提供一个学习、了解和借鉴国外生化反恐检测技术和设备系统的平台,有利于读者掌握国外在这个领域的最新进展情况,帮助相关专业人员在选购国外此类产品时做出更科学和更理性的决策,同时也有助于启发国内从事这个领域的研究人员把握正确的研究方向,进一步提升我国在生化检测技术领域的自主创新能力和核心竞争力,为做好我国的生化反恐工作发挥积极的作用。

中国工程院院士



前 言

美国国防部依据公共法案 104 - 201, 于 1996 年制定了一个“国内准备计划”(Domestic Preparedness Program, DP)。其目的之一就是要加强各联邦州以及地方应对核、生、化(NBC)恐怖袭击的能力。突发事件的第一反应人在遇到一个受污染或可能受污染的地区时,他们必须对该地区存在的有毒或爆炸性气体进行侦查。目前,通常使用的气体探测器并不是用来专门检测和识别化学毒剂的。对于这些作为一般用途的商业化检测设备具有的检测化学毒剂的数据知之甚微。在“国内准备计划”专家协助(测试仪器)项目(Domestic Preparedness Expert Assistance (Test Equipment) Program)下,美国陆军和生物化学指挥部(SBCCOM)等部门制定了一个计划来解决这种需要。应用化学组(ACT),以前称作设计评价实验室(DEI),在马里兰州埃奇伍德地区的阿伯丁试验场进行了检测器的测试工作。应用化学组的任务是在当局选择可用的检测设备时为他们提供必要的信息帮助。

自从 1998 年以来,他们对一系列的商业化气体检测器进行了评价,其中涉及多种基于不同检测技术原理的气体检测器。在国际恐怖主义的现实威胁之下,生物、化学武器被恐怖分子滥用已是不争的事实。因此我们有必要对有关的化学毒剂检测技术和相关的生化反恐检测设备检测化学毒剂的评价结果进行介绍,为国内关心反恐问题的大众、专家、相关部门以及准备进行相关仪器采购或研制的人员等提供一套客观的参考资料。

本书较全面地介绍了化学毒剂检测技术种类和基本原理,以及一系列国外商业化生化检测器的相关评价工作,涉及 19 篇报告的 20 余种国外主流生化检测器。每篇测试评价报告都对相应的

检测器检测化学毒剂的潜力进行了介绍。在不同的条件下,用HD、GB和GA等化学毒剂气体等对这些检测器进行了测试,其目的在于为涉及化学毒剂检测的应急反应人员提供一个关于这些检测器性能的大概了解。

本书既有对国外主流化学毒剂检测技术的系统介绍,又有对相关检测器特征和工作原理的直观描述,更有对深具研究参考价值的评价方法和实验数据等的公开报道。尤其是在对每种检测器进行评价之后所做出的结论,都凸显出科学、严谨和客观的特点。

由于编译者水平有限,加之时间仓促,在书中难免有错误和不妥之处,敬请有关同行、专家和广大读者批评指正。

目 录

第一章 离子迁移谱 (IMS) 检测器技术	1
第一节 离子迁移谱检测器技术原理简介.....	1
一、结构和工作原理	1
二、基于离子迁移谱技术的化学毒剂检测器	3
第二节 商业化离子迁移谱检测器对化学毒剂的 检测性能评价.....	5
一、SABRE 2000 手提式残留液体及气体检测器对 化学毒剂的测试评价	5
二、M90 - D1 - C 化学毒剂检测器对化学毒剂的测试 评价	27
三、CAM 化学毒剂检测器(L 型)对化学毒剂的测试评价 ..	40
四、IMS2000™ 化学毒剂检测器对化学毒剂的测试评价	55
五、APD2000 化学毒剂检测器对化学毒剂的测试评价	73
六、VaporTracer 化学毒剂检测器对化学毒剂的 测试评价	87
参考文献.....	104
第二章 声表面波检测器技术 (SAW) 及电化学检测器 技术.....	106
第一节 声表面波检测器技术原理简介.....	106
一、压电效应.....	106
二、声表面波.....	107
三、化学物质在声表面波器件表面的吸附作用	108

四、SAW 化学传感器检测气体的机制与过程	109
五、声表面波气敏器件的结构与工作原理	110
六、声表面波化学毒剂检测器	111
第二节 电化学检测器技术	112
一、氧化还原反应	112
二、电化学传感器检测原理	113
三、用于检测化学毒剂的电化传感器	115
第三节 商业化声表面波检测器对化学毒剂的检测 性能评价	117
一、声表面波检测器 MiniCAD mkII 对化学毒剂的 测试评价	117
二、HAZMATCAD 检测器对化学毒剂的测试评价	131
三、改进型 HAZMATCAD™ 检测器对化学毒剂的 测试评价	152
参考文献	161
第三章 光电离检测器 (PID) 技术	163
第一节 光电离检测器技术原理简介	163
一、PID 结构和工作原理	163
二、光电离化学毒剂检测器	167
第二节 商业化光电离检测器对化学毒剂的检测 性能评价	167
参考文献	180
第四章 火焰光度法检测器 (FPD) 技术	181
第一节 火焰光度法检测器技术原理简介	181
一、工作原理	181
二、火焰光度法化学毒剂检测器	184
第二节 商业化火焰光度法检测器对化学毒剂的检测 性能评价	184

参考文献	199
第五章 火焰离子化检测器(FID)技术	200
第一节 火焰离子化检测器技术原理简介	200
一、FID 工作原理和检测电路	200
二、用于有害气体检测的火焰离子化检测器	201
第二节 商业化火焰离子化检测器对化学毒剂的检测	
性能评价	202
参考文献	209
第六章 红外光谱法检测器技术	210
第一节 红外光谱法检测器技术原理简介	210
一、工作原理	211
二、红外光谱法化学毒剂检测器	218
第二节 商业化红外光谱法检测器对化学毒剂的	
检测性能评价	220
一、Miran SapphIRe 便携式环境空气分析仪对化学毒剂	
的测试评价	220
二、TravellR HCl™ HazMat 化学鉴定仪用于生、化分析	
的评价	234
参考文献	248
第七章 化学比色法检测器技术	249
第一节 化学比色法检测器技术原理简介	249
第二节 商业化化学比色法检测器对化学毒剂的检测	
性能评价	250
一、NEXTTEQ CIVIL DEFENSE KIT™ 对化学毒剂的	
测试评价	250
二、MSA 检测管对化学毒剂的测试评价	271
参考文献	284
第八章 仪器分析检测器技术	285

第一节 仪器分析检测器技术原理简介	285
一、质谱(MS)检测器技术	285
二、气相色谱(GC)检测器技术	286
三、高效液相色谱(HPLC)检测器技术	287
四、离子色谱(IC)技术	288
五、毛细管区带电泳技术	289
第二节 仪器分析检测器对化学毒剂的检测性能 评价	290
一、气相色谱—火焰光度检测器/质量选择性检测器 (AGILENT GC- FPD/MSD)对化学毒剂的测试评价	290
二、SCENTOSCREEN 气相色谱仪对化学毒剂的测试 评价	309
参考文献	320
第九章 基于三种不同检测技术原理的综合对比测试	322
参考文献	338
第十章 其他化学毒剂检测器技术	339
一、远距离检测器(红外光谱法)技术	339
二、传感器阵列技术	341
三、测量热、电导率技术	342
常用符号缩写	343

第一章 离子迁移谱(IMS)检测器技术

第一节 离子迁移谱检测器技术原理简介

离子迁移谱检测器(Ion Mobility Spectrometer, IMS)又叫做离子迁移率检测器(Ion Mobility Detector, IMD),它是一种将气相电离和电泳技术相结合、对痕量有机物进行检测的色谱检测器。它是一种高灵敏度的通用型或可调选择性的独特检测器,现已广泛用于环境分析、药物、工业大气有害物以及化学毒剂等检测领域。

一、结构和工作原理

图1-1为IMS结构示意图。它的经典结构可分成五部分:电离区、离子-分子反应区、离子闸门区、离子迁移区和离子收集区。

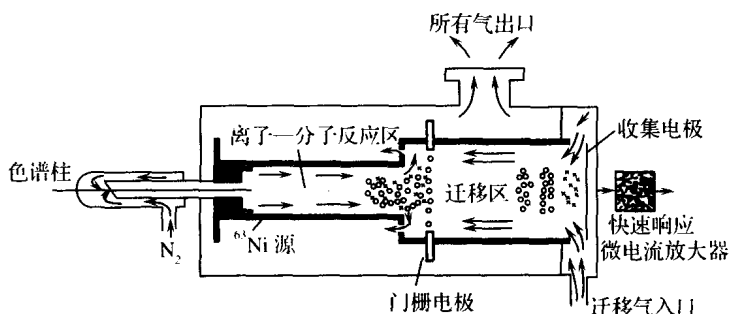


图1-1 IMS结构示意图

(一) 电离区

电离区是将载气电离,然后与反应气发生反应形成反应离子。

电离源可用常压电离源,如放射源、光电离和电喷雾电离源等。 ^{63}Ni 放射源是IMD中最常用的电离源, N_2 作为载气时,它放出的射线可使 N_2 电离成 N_2^+ ,同时放出热电子。然后该正离子和电子可与检测器中痕量的 H_2O 、 NH_3 和 NO 反应,产生稳定的二次簇离子,称反应离子。 ^{63}Ni 源产生的正反应离子有 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NH}_4^+$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 。同样,电子被 O_2 、 H_2O 和 CO_2 俘获,可形成以下负反应离子: $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CO}_2)_m\text{O}_2^-$ 。

(二) 离子—分子反应区

被测组分进入IMD,即与上述正、负反应离子产生离子—分子反应,得到产物离子,如单体离子和二聚物离子等。正离子与分子反应得正产物离子,负离子与分子反应得负产物离子。

(三) 离子闸门区

电离和离子—分子反应是处于同一个电场中,在电场作用下,向迁移区方向移动,但至离子闸门区时被截止。离子闸门的作用是瞬间打开,如0.2ms,各离子进入迁移区后立即关闭,待这些离子在迁移区完成一次迁移如20ms后,再打开,第二次各离子进入迁移区……,如此反复开、关,用闸门频率来控制迁移区的时间间隔。

(四) 离子迁移区

各种离子进入迁移区,在电场加速下,向收集极方向迁移,与逆向流动的迁移气分子相撞。平衡时不同离子有不同的迁移速度(v),它与电场强度(E)成正比,其比例系数(K)称离子迁移率常数:

$$v = KE \quad (1-1)$$

离子迁移率常数 K 又与离子的电荷(Z)、质量(m)、中性漂移气体的质量(M)、漂移气的温度(T)和密度(N),以及离子—分子相互作用横截面(Ω_0)有关。

在温度、压力、电场强度和漂移长度固定时,离子通过漂移区的时间(t)与约化质量 $[\mu = mM/(m + M)]$ 的平方根、横截面(Ω_0)成正比,与离子电荷(Z)成反比,即

$$t = c' \frac{\mu^{1/2} \Omega_0}{Z} \quad (1-2)$$

式中: c' 是常数。

未被电离的分子,由逆向流动的迁移气体带出迁移区。

(五) 离子收集区

该区是收集通过迁移区的离子流。它的设计取决于得到离子迁移波谱的方法。最常用的方法是直接记录产物离子迁移时间与离子强度的波谱。因离子迁移时间以 ms 计,故要求快速响应放大器,并取这些波谱的平均值以增大信噪比。第二种方式是干涉仪法,它可提高 IMS 的分辨力和灵敏度。因时间是分散的,还可用一般响应的放大器得到干涉图。此干涉图经傅里叶变换后,即得到通常的 IMS 波谱图。

IMD 得到连续的、有一定时间间隔的 IMS 波谱图,即保留时间—离子流强度—迁移时间三维图。与 MSD 的三维图相似,该三维图也可分解成二种二维图:离子流强度—迁移时间图,称作 IMS 波谱图;离子流强度—保留时间图,称作色谱图。

使用离子迁移谱技术的检测器是典型的使用空气泵对环境进行采样的单机检测设备。样品空气中的污染物被电离成离子并穿过弱电场到达离子检测器。物质穿过这段距离的时间与被电离的化学物质的质量成比例并且作为一种识别的手段使用。分析时间范围从几秒钟到几分钟。

离子迁移谱需要用蒸气或气态样品作分析,因此,液体样品必须首先进行气化。

二、基于离子迁移谱技术的化学毒剂检测器

使用离子迁移谱技术的化学毒剂检测器是典型的使用空气泵对环境进行采样的单机检测设备。样品空气中的污染物被电离成离子并穿过弱电场到达离子检测器。物质穿过这段距离的时间与被电离的化学物质的质量成比例并且作为一种识别的手段使用。分析时间范围从几秒钟到几分钟。

气态物质的电离可以在大气压下完成。使用质子传递作用、电荷转移、解离电荷转移或诸如离子迁移这样的阴离子反应,几乎所有化学物质都能够被电离。然而,大多数的离子迁移谱便携式化学毒剂检测器都使用放射性 β 源来电离样品。

离子迁移谱需要用蒸气或气态样品作分析,因此,液体样品必须首先进行气化。气体样品被气泵吸入到反应室内,那里有一个放射源,通常是 ^{63}Ni (镍 - 63) 或 ^{241}Am (镅 - 241),这个放射源可以把样品中存在的分子电离成离子。被电离的空气样品(包含任何一种被电离的化学毒剂)通过一个栅极被注入到一个封闭的漂移管内,此栅极把漂移管的内部和大气隔离开来。漂移管内存在一个较小的电场梯度,它可以迁引样品朝着漂移管终端的收集电极运动。在离子的撞击下,收集电极上产生电荷并根据迁移的时间记录下来。迁移时间是指从引入栅极到收集电极之间测得的离子飞行时间。

离子以不同的时间间隔撞击在电极上,并产生一系列显示电荷电量的波峰和波谷,这通常在笛卡儿坐标系中图示出来。 Y 轴对应于漂移管内具有各自迁移时间的不同物质撞击在收集电极上所产生的电荷密度。由漂移管内的迁移时间和电荷强度可以得出样品中物质的一个相对浓度。

使用这种技术的一个例子是 APD 2000 手持检测器,它由 Environmental Technologies Group Incorporated 所制造。如图 1 - 2 所示。

M8A1 化学毒剂自动报警系统是使用离子迁移谱技术的化学毒剂检测和报警系统的另一个例子。它引入了 M43A1 检测器来检测神经毒气(可吸入气溶胶)。M43A1 检测器是一种离子化产物扩散/离子迁移类型的检测器。空气不断的被抽气泵以大约 1.2L/min 的速度吸入通过内部传感器。在气泵的作用下,空气和毒剂分子首先通过一个放射源镅 - 241 (^{241}Am),而其中的一小部分被 β 射线所电离。然后空气和毒剂离子穿过检测池的折流区。在这里,较轻的空气离子向池壁上扩散并被中和掉的速度要比较



图 1-2 APD 2000 手持检测器

重的毒剂离子快得多,后者所具有的更大动量使它能够穿过折流区。结果,当有神经毒剂存在时,收集器检测到的离子流要比只采集纯净空气时大得多。有一个电子模块监控由传感器产生的电流,一旦达到临界电流阈值就会触发报警。

第二节 商业化离子迁移谱检测器对 化学毒剂的检测性能评价

一、SABRE 2000 手提式残留液体及气体检测器对化学毒剂的测试评价

(一) 检测器描述

SABRE 2000 手提式残留液体和气体检测器(图 1-3)的生产商是 Barringer Technologies, Incorporated 在这次的“国内准备计划”测试评价工作中,从厂家借用了三台检测器,分别随机标记为 A、B 和 C。

SABRE 2000 是一种轻型的(包括电池重大约 2.7kg)手提便携式检测器,它能检测和识别特定的化学毒剂、爆炸物和麻醉品,它具有视听报警功能。根据操作手册,SABRE 2000 可在 0~45℃ 的温度范围内进行操作。该仪器既可使用 12V 的可充电电池,也