

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 27/68 (2006.01)

G01N 30/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710078911.6

[43] 公开日 2008 年 3 月 5 日

[11] 公开号 CN 101135668A

[22] 申请日 2007.2.16

[21] 申请号 200710078911.6

[30] 优先权

[32] 2006.9.1 [33] JP [31] 2006-237892

[71] 申请人 株式会社日立制作所

地址 日本东京

[72] 发明人 濑户康雄 大泽勇久 关口浩

丸子恒 高田安章 奥村昭彦

冈田英宏 永野久志 和气泉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 陈 昕

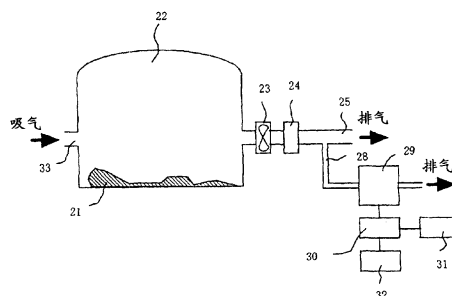
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 13 页

[54] 发明名称

气体监测装置及气体监测方法

[57] 摘要

本发明提供可以实时检测作为一种化学武器药品的二苯基氰基肼(DC)和二苯基氯肼(DA)的气体监测装置。用大气压化学离子化质量分析法由正离子化模式进行测定,从DA和DC共同的离子强度测定DA和DC的总量,从DC特有的离子强度测定DC的浓度,以它们之差作为DA的浓度。



1. 气体监测装置，其特征在于，具有，
导入试样气体的气体导入部，
对包含在所述试样气体中的成分通过电晕放电进行离子化的离子源，

分析由所述离子源生成的离子的 m/z 的质量分析计，

从所述质量分析计得到的离子强度求出包含在所述试样气体中的二苯基氰基肟和二苯基氯肟的浓度的运算部，以及

显示由所述运算部求出的结果的显示部，

所述运算部，从由所述质量分析计测得的二苯基氰基肟和二苯基氯肟共同的信号求出二苯基氰基肟和二苯基氯肟之和的浓度，从在二苯基氰基肟中的固有的信号求出二苯基氰基肟的浓度，从所述之和的浓度与所述二苯基氰基肟浓度的差求出所述二苯基氯肟的浓度。

2. 如权利要求 1 所述的气体监测装置，其特征在于，所述二苯基氰基肟和二苯基氯肟共同的信号是 $m/z=229$ 的离子强度信号，所述二苯基氰基肟固有的信号是 $m/z=256$ 的离子强度信号。

3. 如权利要求 2 所述的气体监测装置，其特征在于，具有存储部，用于存储在 $m/z=229$ 的离子强度信号中的二苯基氰基肟的感度和二苯基氯肟的感度及在 $m/z=256$ 的离子强度信号中的二苯基氰基肟的感度的信息。

4. 气体监测方法，其特征在于，具有：

由大气压化学离子化质量分析法对试样气体进行质量分析，测定二苯基氰基肟和二苯基氯肟共同的信号和二苯基氰基肟固有的信号的工序，

基于所述二苯基氰基肟固有的信号，求出二苯基氰基肟浓度的工序，

基于所述求出的二苯基氰基肟浓度，在所述测定的二苯基氰基肟和二苯基氯肟共同的信号的强度之中求出由二苯基氰基肟引起的信号

强度的工序，

从所述测定的二苯基氰基肿和二苯基氯肿共同的信号的强度，减去由所述二苯基氰基肿引起的强度，求出由二苯基氯肿引起的信号强度的工序，以及

基于所述测定的二苯基氰基肿和二苯基氯肿共同的信号的强度之中的所述的由二苯基氯肿引起的信号强度求出二苯基氯肿的浓度的工序。

5. 如权利要求 4 所述的气体监测方法，其特征在于，所述二苯基氰基肿和二苯基氯肿共同的信号是 $m/z=229$ 的离子强度信号，所述二苯基氰基肿固有的信号是 $m/z=256$ 的离子强度信号。

气体监测装置及气体监测方法

技术领域

本发明属于质量分析技术，特别涉及使用质量分析计实时测定并显示大气中的化学武器药品的浓度的气体监测装置。

背景技术

世界的恐怖活动的威胁在增加。特别是使用化学武器药品（以下记为化学药品）的化学恐怖活动，因为化学药品的制造比核武器等容易，若实际发生则其损害甚大，所以各国都在强化警戒。在日本，在松本沙林事件和地铁沙林事件等中乱用化学药品，其对策是燃眉之急。另外，已确认战时由旧日本军队制造的化学武器在中国和日本国内埋设，并报告了其一部分随着工程等由漏泄到环境中的化学药品损害了人的健康。对遗弃的化学武器及武器内保留化学药品的挖掘、回收和无害化处理要求安全且快速的进行。

化学药品在实际使用或漏泄时，及时掌握化学药品的种类及大气中的浓度，并将其信息用于避险、治疗、清除污染等中是必要的。因此，在各种的分析法中，提出了使用作为速度、感度和选择性都优秀的众所周知的质量分析法的化学药品检测器的方案（特开 2004-158296 号公报及特开 2004-286648 号公报）。使用图 11，说明使用大气压化学离子化质量分析法的现有的化学药品检测器。化学药品检测器由试样导入部 1、离子化部 2、质量分析部 3、控制部 4、吸入泵 5、检测处理用计算机 6 和真空泵 7 构成。插入试样导入部 1 的试样 16 被加热气化。成为气体的试样通过吸入泵 5 导入离子化部 2。导入离子化部 2 的试样送入电晕放电区域被离子化。生成的离子导入质量分析部 3，进行质量分析。质量分析的结果用检测处理用计算机 6 处理并显示。得到的结果，在有化学药品的测定结果的特征时被认为

检测出。

另外，作为使用大气压化学离子化质量分析法的气体监测装置，在特开 2000-162189 号公报中公开了排气的监测装置。在该装置，把排气引入大气压化学离子化质量分析计，表示为在排气中所含与二噁英相关化合物的浓度。在特开 2005-274565 号公报中记述了将路易氏毒气、二苯基氰基肼和二苯基氯肼进行了衍生物化处理后用气体分析器分析的技术。

专利文献 1	特开 2004-158296 号公报
专利文献 2	特开 2004-286648 号公报
专利文献 3	特开 2000-162189 号公报
专利文献 4	特开 2005-274565 号公报

发明内容

发明要解决的课题

以往，具体研究了沙林等的致死性化学药品的分析法和检测法。另外，在镇压暴动用而开发的、被称为致嚏药品或呕吐药品的二苯基氰基肼（以下称为 DC）和二苯基氯肼（以下称为 DA），因为是在第二次世界大战以后制造的，所以对这些 DC 和 DA 的分析法和检测法没有进行深入研究。但是，在处理遗弃的化学武器时，担心过去制造的 DC 和 DA 的漏泄对健康造成损害和环境污染。

在特开 2005-274565 号公报中，公开了对 DC 和 DA 进行衍生物化处理后用气体分析器分析的技术。但是，在该方法中，还遗留以下两个课题。

第一的课题是检测时间。在所述的技术中，由于要经过试样气体的吸引和收集→衍生物化处理→气相色谱分析等这些步骤，所以，得到结果要用数十分钟的时间。但是，人暴露在化学药品中，由于会瞬时出现效果，所以必须在化学药品的漏泄时尽早发出警报。因此要求有对 DC 和 DA 不进行复杂的操作就能及时检测的装置。

第二的课题是选择性。在如所述技术进行衍生物化时，DC 和 DA

变化成相同物质。为此，可以求出 DC 和 DA 的总量，但不能掌握 DC 和 DA 各自的浓度是一个课题。DC 和 DA 的毒性具体的还不清楚，半数致死量（暴露在该浓度 1 分钟时半数人死亡的浓度），据推测在 DC 是 $1000 \sim 10000 \text{mg} \cdot \text{min} / \text{m}^3$ ，DA 是 $15000 \text{mg} \cdot \text{min} / \text{m}^3$ 左右。这样，认为 DC 比 DA 的毒性强。从而，设想从事处理遗弃化学武器的操作人员，万一暴露在 DC 和 DA 中，在决定治疗法等时，分别掌握各自的浓度很重要。

根据以上的理由，希望有及时掌握 DC 和 DA 的各个浓度的化学药品监测装置。

解决课题的手段

在本发明，提供使用大气压化学离子化质量分析法，及时测定 DC 和 DA 的各个浓度的化学药品监测装置。

具体的是，本发明的气体监测装置，具有：导入试样气体的气体导入部、对包含在试样气体中的成分通过电晕放电进行离子化的离子源、分析由离子源生成的离子的 m/z （以价数除质量的值）的质量分析计（或称为“质谱仪”），从由质量分析计得到的离子强度求出包含在试样气体中的测定对象物质的浓度的运算部，显示由运算部求出的运算结果的显示部；从在测定对象物质中所含的二苯基氰基肼和二苯基氯肼的共同信号计算出二苯基氰基肼与二苯基氯肼之和的浓度，从在二苯基氰基肼中的固有的信号求出二苯基氰基肼的浓度，从所述之和的浓度与二苯基氰基肼浓度的差求出所述二苯基氯肼的浓度。此时，作为二苯基氰基肼和二苯基氯肼共同的信号用 $m/z=229$ 的离子强度信号，作为二苯基氰基肼固有的信号用 $m/z=256$ 的离子强度信号。

发明的效果

根据本发明，在处理遗弃化学武器中，在万一发生化学药品的漏泄事故时，可以及时掌握 DC 和 DA 的正确的浓度。为此，可以在对操作人员和周边居民进行避险、疏散、治疗和清除污染等时迅速提供重要的、漏泄化学药品的种类和浓度的信息。另外，因为可以分别测定毒性不同的 DC 和 DA，所以可以适当地采取避险和治疗，清除污染等的事后对策。

附图说明

图 1 是表示为实施本发明必要的、装置全体的构成的方框图。

图 2 是表示化学药品检测器的离子源部的图。

图 3 是表示化学药品检测器的质量分析部的图。

图 4 是表示 DC 的质量波谱的图。

图 5 是表示 DA 的质量波谱的图。

图 6 是表示连续质量分析 DC 的检测信号的图。

图 7 是表示连续质量分析 DA 的标准曲线的图。

图 8 是表示由质量分析 DC 的检测信号的图。

图 9 是表示由质量分析 DA 的检测信号的图。

图 10 是表示由质量分析 DC 和 DA 的混合试样的检测信号的图。

图 11 是表示现有的化学药品检测器的概略图。

图 12 是说明数据库内容的图。

图 13 是表示显示部的图。

图 14 是表示用于求浓度的流程图。

符号的说明

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 试样导入部 |
| 2 | 离子化部 |
| 3 | 质量分析部 |
| 4 | 控制部 |
| 5 | 吸入泵 |
| 6 | 检测处理用计算机 |
| 7 | 真空泵 |
| 16 | 试样 |
| 21 | 挖掘回收现场 |
| 22 | 帐篷 |
| 23 | 送气风扇 |
| 24 | 除去化学药品过滤器 |

-
- 25 排气管
 - 28 导入配管
 - 29 化学药品检测器
 - 30 数据处理装置
 - 31 数据库
 - 32 显示部
 - 33 吸气口
 - 34 离子迁移部
 - 35 电晕放电部
 - 36a, 36b 排气管
 - 37 针电极
 - 38 电晕放电区域
 - 39 对向电极
 - 40 开口部
 - 41 第1细孔
 - 42 第2细孔
 - 43 第3细孔
 - 44 真空部
 - 45 流量控制部
 - 46 吸引泵
 - 47 离子源
 - 48 真空泵
 - 49a, 49b 差动排气部
 - 50 粗吸泵
 - 51 聚焦透镜
 - 52 缝隙电极
 - 53 内筒电极
 - 54 外筒电极
 - 55 双重圆筒型偏转器

- 56 环形电极
- 57a, 57b 端盖电极
- 58 栅电极
- 59a, 59b 凸缘电极
- 60a, 60b 石英环
- 61 离子取出透镜
- 62 检测器
- 63 放大器
- 64 数据处理装置

具体实施方式

以下，用图具体说明本发明的实施方式。

图 1 是表示实施本发明必要的、装置全体构成的方框图。作为代表例，对挖掘回收遗弃化学武器时监测在大气中放出的化学药品浓度进行叙述。

挖掘回收遗弃化学武器等时，土壤由化学药品污染的危險性之外，因为在土壤中可能存在未发现的化学武器等，所以要求慎重的控制。为此，在挖掘回收现场 21 的周边设置帐篷 22。帐篷 22 在内部发生化学药品的气体时，防止漏泄到帐篷外，因此必须保证比外部气压低。为此，帐篷 22 内的空气经常用送气风扇 23 排气，从吸气口 33 将外气送到帐篷内。帐篷 22 内的压力由吸气和排气的传导性的平衡决定。在把帐篷 22 内的空气向外部排出的排气管 25，设置活性炭过滤器等的化学药品除去过滤器 24，在帐篷 22 内的操作过程中发生化学药品的气体时也可防止向外部漏泄。但是，过滤器 24 有故障，例如过滤器的破损时，排气管 25 的一部分气体从导入配管 28 分支，导入化学药品检测器 29。化学药品检测器 29 的检测信号送到数据处理装置 30。数据处理装置 30 参照存储化学药品原有的信号的数据库 31，由化学药品检测器 29 的检测信号和化学药品浓度的关系（即，感度）求出化学药品浓度，化学药品浓度在显示部 32 显示。

存储在数据库 31 的信息，例如图 12 所示，可以列出物质名 101、质量波谱上的信号的出现位置 (m/z) 与在各个 m/z 的感度 102、103、104、等。另外，如图 13 所示，在显示部 32 设置物质名 201 和该物质浓度 202 及其它可容易判别危险度的警报器 203 等。在警报器 203，在控制基准值以下时兰色灯亮，在超过控制基准值时黄色灯亮，在大幅超过控制基准，操作人员必须紧急避险时红色灯亮等，这样用颜色区分容易理解。另外，超过控制基准值时，也可以设置用声音发出警报的功能，向控制者用有线或无线进行通报的功能。

图 2 是表示用大气压化学离子化质量分析法的化学药品检测器的离子源部的图。借助导入配管 28 导入的气体，也就导入离子迁移部 34。该离子迁移部 34 大致为大气压状态。导入离子迁移部 34 的一部分气体的导入电晕放电部 35，剩下的气体通过排气管 36a 排到离子源外。导入电晕放电部 35 的气体，通过在针电极 37 施加高电压导入在针电极 37 的先端附近生成的电晕放电区域 38，而被离子化。此时，在电晕放电区域 38，从针电极 37 向对向电极 39 在大致对向迁移的离子流的方向导入气体。

生成的离子，由电场通过对向电极 39 的开口部 40，导入离子迁移部 34。此时，通过在对向电极 39 和第 1 细孔 41 的开口的电极之间施加电压，使离子迁移，可以高效率导入第 1 细孔 41 中。从第 1 细孔 41 导入的离子，通过第 2 细孔 42 及第 3 细孔 43，导入真空部 44。流入电晕放电部 35 的气体的流量控制，对高感度且稳定的检测是重要的。为此，最好在排气管 36b 设置流量控制部 45。另外，离子迁移部 34 和电晕放电部 35 及导入配管 28 等，从防止试样吸附观点，最好由加热器（没有图示）等加热。在导入配管 28 和排气管 36a 中通过的气体的流量，由隔膜泵这样的吸引泵 46 的容量及配管的传导性决定，在导入配管 28 和排气管 36a 中最好也设置流量控制部 45 这样的控制装置。通过把吸引泵 46 设置在从气体流可见的离子生成部（即，在图示的构成是电晕放电部 35）的下游，可以减少由吸引泵 46 的内部污染（试样的吸附等）对测定的影响。

图 3 是表示化学药品检测器的质量分析部的装置构成的图。在质量分析计, 表示使用四重极离子吸收质量分析计(以下, 称为离子吸收质量分析计)的例的图。在具有图 2 所示的构造的离子源 47, 连接导入配管 28 及排气管 36a、36b。在导入离子源的气体中所含成分, 一部分被离子化。由离子源生成的离子及导入离子源的一部分气体, 经由第 1 细孔 41、第 2 细孔 42 和第 3 细孔 43 吸入由真空泵 48 排气的真空部 44。这些细孔直径为 0.3mm 左右, 细孔的开口的电极由加热器(没有图示), 加热成 100℃ 到 300℃ 左右。从第 1 细孔 41 没有吸入的气体从排气管 36a、36b 由泵排向装置的外部。

开有细孔 41、42、43 的电极间成为差动排气部 49a、49b, 由粗吸泵 50 排气。在粗吸泵 50, 通常使用回转泵、涡旋泵或机械升压泵等。另外, 在开有细孔 41、42、43 的电极, 由电源(没有图示)施加电压, 在提高差动排气部 49a、49b 的离子透过率的同时, 通过与残留分子的冲突, 进行由绝热膨胀生成的离子束开裂。在图 3 中, 粗吸泵 50 使用排气速度 900 升/分的涡旋泵, 真空部 44 排气的真空泵 48 使用排气速度 300 升/秒的涡轮分子泵。作为在涡轮分子泵的背压侧排气的泵, 兼用粗吸泵 50。第 2 细孔 42 与第 3 细孔 43 间的压力约为 100 帕斯卡。另外, 除去开有第 2 细孔 42 的电极, 也可由第 1 细孔 41 和第 3 细孔 43 的两个细孔构成差动排气部。其中, 与所述情况比较, 流入的气体量增加, 所以, 使用的真空泵的排气速度增加, 必须想办法使细孔间拉开距离等。另外, 此时在两细孔间施加电压是重要的。

生成的离子通过第 3 细孔 43 后, 由聚焦透镜 51 聚焦。在该聚焦透镜 51, 通常使用由三枚电极构成的单透镜等。离子还要通过缝隙电极 52。通过第 3 细孔 43 的离子, 由聚焦透镜 51 在缝隙电极 52 的开口部聚焦、通过, 没聚焦的中性粒子等与该缝隙部分冲突, 形成很难到达质量分析计侧的结构。通过缝隙电极 52 的离子, 通过具有多个开口部的由内筒电极 53 和外筒电极 54 构成的双重圆筒型偏转器 55 偏转且聚焦。在双重圆筒型偏转器 55, 使用通过内筒电极的开口部渗出的外筒电极的电场偏转且聚焦。具体内容是在特开平 7-85834 中公开。

通过双重圆筒型偏转器 55 的离子导入由环形电极 56 和端盖电极 57a、57b 构成的离子吸收质量分析计。栅电极 58 用于控制射入质量分析计的离子的时间。凸缘电极 59a、59b 设置成用于防止离子到达保持环形电极 56 和端盖电极 57a、57b 的石英环形 60a、60b 而使石英环形 60a、60b 带电。在离子吸收质量分析计的內部，从氦气供给管（没有图示）供给氦气，保持 0.1 帕斯卡左右的压力。离子吸收质量分析计由质量分析计控制部（没有图示）控制。

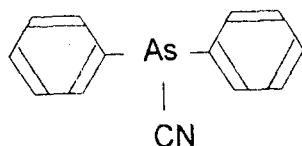
导入质量分析计内的离子，与氦气冲突导致能量损失，由交流电场捕获。捕获的离子通过扫描施加在环形电极 56 和端盖电极 57a、57b 的高频电压，对应离子的 m/z 排到离子吸收质量分析计的外部，经离子取出透镜 61 由检测器 62 检测。检测的信号由放大器 63 放大后，由数据处理装置 64 处理。离子吸收质量分析计内部（由环形电极 56 和端盖电极 57a、57b 包围的空间）具有捕获离子的特性，所以，在检测对象物质的浓度低而生成的离子量少时，通过延长离子的导入时间，也可以检测出。从而，在试样浓度低时，在离子吸收质量分析计处可以高倍率浓缩离子，试样的预处理（浓缩等）非常简便。

使用从图 1 到图 3 说明的化学药品监测装置取得的 DC 的质量波谱用图 4 表示，DA 的质量波谱用图 5 所示。为离子化，使用正离子化模式。在该测定，把 DC 及 DA 的己烷溶液注入导入配管 28。试药的注入量各个约为 20ng。

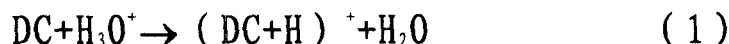
在正的大气压化学离子化质量分析法，主要离子化过程涉及水蒸气。首先由电晕放电使氮分子离子化，氮分子离子立刻把大气中的水蒸气离子化生成水合氢离子 (H_3O^+)。很多化学物质通过与该水合氢离子的化学反应，被离子化。

首先，对图 4 进行说明。DC 是具有以下构造的化学物质。

化 1



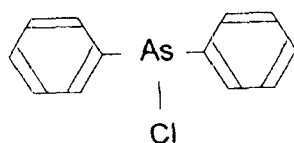
DC 的分子量是 255，用大气压化学离子化法观测的离子通常是 1 价，所以在 $m/z=256$ 观测的信号，由以下的反应生成，被看成是 DC 的附加质子的疑似分子离子。



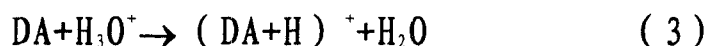
另外，在 $m/z=229$ 观测的离子，由以下的反应生成，被看成是从 DC 脱离 CN 的分解物离子。

接着，对图 5 进行说明。DA 是具有以下构造的化学物质。

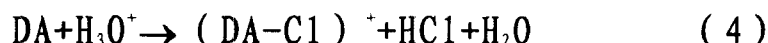
化 2



由于 DA 的分子量是 264，所以，在 $m/z=265$ 的观测的信号，由以下的反应生成，被看成是 DA 的附加质子的疑似分子离子。



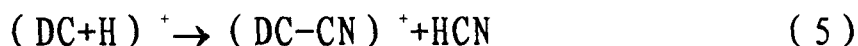
另外，在 $m/z=229$ 的观测的离子，由以下的反应生成，被看成是从 DA 脱离 Cl 的分解物离子。



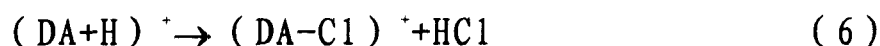
试样溶液注入配管时，由于瞬时（在 1 秒以内）得到图 4 及图 5 所示的信号，所以，若用正离子化模式的大气压化学离子化质量分析法，可认为 DC 及 DA 的气体到达离子源时可及时检测出。特别是这个实验初次表明，由于分解物离子 $m/z=229$ 的强度高，所以通过测定该信号可以非常高速且感度良好地测定 DC 及 DA。不需要现有技术那样的复杂操作，为提高可靠性对信号进行乘法运算时，因为从吸引气体在数秒可出结果，所以在漏泄 DC 和 DA 时，可立刻发出警报。

为分别求出 DC 和 DA 的浓度，可以对各自作为独自的信号 $m/z=256$ 和 $m/z=265$ 进行测量。如在图 4 及图 5 所表明的，由于 $m/z=256$ 和 $m/z=265$ 的信号弱，所以，为分别求出极低浓度的 DC 和 DA 的浓度，连续质量分析是有效的。由于连续质量分析在分析领域是众所周知的，

所以, 省略方法的说明。因为减少了质量波谱上出现的化学噪声, 所以即使微弱的信号也可检测出。实验的结果, 把 DC 的 $m/z=256$ 作为先到离子进行质量分析时, 观测到 $m/z=256 \rightarrow 229$ 的解离。这被看成是由以下的反应得到的结果。



接着把 DA 的 $m/z=265$ 作为先到离子进行连续质量分析, 观测 $m/z=265 \rightarrow 229$ 的解离。这被看成是由以下的反应得到的结果。



接着, 在以下叙述研究在本发明公开的装置中进行的 $m/z=256 \rightarrow 229$ 的连续质量分析的 DC 的检测下限的结果。在该实验中, 使用体积 10 升的不锈钢容器。把溶解 DC 的己烷溶液注入不锈钢容器, 使之气化发生所希望的浓度的 DC 的气体, 把容器与装置连接起来测定来自 DC 的离子的强度。图 6 是在图内表示的各个浓度的气体吸引到装置时的离子强度。连接容器后, 根据气体的吸引, 由于容器内的气体由从容器外吸入的空气稀释, 浓度变稀, 所以信号慢慢变弱。这样, 因为测定中气体浓度变化, 所以平均在连接容器后 1 分钟左右期间得到的信号作为各个的浓度的离子强度, 作成标准曲线。DC 的标准曲线如图 7 所示。从图 7 的结果, 在本发明公开的装置的感度 (标准曲线的斜率) 是 34000 读数/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。另外, 吸引不含 DC 的大气时, 因为从 100 次的测定求出的背景信号的波动 (标准偏差 σ) 是 340 读数, 所以在由 3σ 定义 DC 的检测下限时, 约为 $0.03\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

在以上的实验中, 每一次的测定时间约为 2 秒, 所以若在预先测定的场所取得空气的数据求出背景的标准偏差 σ , 确定警报器的阈值, 则可以在发生 DC 的漏泄时及时检测并发出警报。另外, 因为从标准曲线和信号强度很容易求出 DC 浓度, 所以按本发明, 可以大致实时测定极低浓度的 DC 的浓度。

接着, 与上述的 DC 情况同样, 求出 $m/z=265 \rightarrow 229$ 的连续质量分析的 DA 的检测下限约为 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这是因为 DA 比 DC 容易分解的缘故。若比较图 4 和图 5 则可知, DA 特有的 $m/z=265$ 的离子强度比 DC 特有

的 $m/z=256$ 的离子强度弱。为此，由于连续质量分析后的 DA 的 $m/z=265 \rightarrow 229$ 的离子强度与 DC 的 $m/z=256 \rightarrow 229$ 相比是弱的，所以，由这样程度很难测定极低浓度的 DA。

实验的结果表明，为从以上情况实时测定 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下的极低浓度的 DA 的浓度，从 DC 和 DA 共同的信号求出（例如 $m/z=229$ ）DC 和 DA 的总量的浓度，从 DC 特有的 $m/z=256 \rightarrow 229$ 的信号求出 DC 的浓度，从两者的差即可求出 DA 的浓度。

为了确认，在从图 8 到图 10 表示比较从 DA 及 DC 得到的 $m/z=229$ 、256、265 的信号强度的结果。与图 4 及图 5 同样，把试样溶液注入导入配管 28。在图 8 到图 10 中，箭头表示注入试样溶液的时刻。在该测定，开有细孔的电极和配管的温度为 120°C ，电晕放电的电流设定为 10 微安。

首先，图 8 是 DC 的测定结果。在 $m/z=229$ 和 256 检测来自试样的信号，在 265 没检测出。求出 $m/z=229$ 和 256 的信号的面积比为 5:1。图 9 是 DA 的测定结果。 $m/z=229$ 和 265 检测出来自试样的信号，在 256 没有检测出。求出 $m/z=229$ 和 265 的信号的面积比为 50:1。

因为 $m/z=229$ 是分解物，所以使测定条件、例如开有细孔的电极的温度和电晕放电部的放电电流等变化时， $m/z=229$ 和 256 及 265 的强度比变化。但是，在同一的装置统一测定条件反复进行评价时，强度比大致一定。

接着，作成混合 DC 和 DA 的溶液，图 10 表示注入导入配管 28 的结果。可观测到 $m/z=229$ 、256、265 的全部信号，计算这些信号的面积比为 59:1.6:1。在 $m/z=229$ ，DC 和 DA 共同给予信号，但把只作为 DC 信号的 $m/z=256$ 放大 5 倍，把只作为 DA 信号的 $m/z=265$ 放大 50 倍，取两者之和，则观测到的 $m/z=229$ 的强度大致一致。从图 10 的结果可以确认，相对于混合 DC 和 DA 的试样的 $m/z=229$ 的强度表示作为存在于 DC 的份与存在于 DA 的份之和。

即，在极低浓度，难以检测作为 DA 固有的信号的 $m/z=265$ ，但预先使用 DC 和 DA 测定 $m/z=229$ 、256、265 的强度比，在每一个装置和

实验条件下数据库化后，从作为 DC 和 DA 共同的信号的 $m/z=229$ 和作为 DC 特有的信号的 $m/z=256$ 的强度，即使得不到 $m/z=265$ 的信号，也可以推算 DA 的浓度。

推算 DA 浓度的流程在图 14 表示。首先，对试样气体用大气压化学离子化质量分析法进行质量分析，测定 $m/z=229$ 、256、265 的信号强度 (S11)。接着，用 $m/z=256$ 的信号和标准曲线求出 DC 浓度 (S12)。接着，由该 DC 浓度，求出由 DC 引起的 $m/z=229$ 的强度 (S13)。从实测的 $m/z=229$ 的信号强度减去存在于 DC 的份，求出由 DA 引起的 $m/z=229$ 的信号强度 (S14)。最后，从 DA 引起的 $m/z=229$ 的信号强度，用标准曲线求出 DA 浓度 (S15)。

产业上的可利用性

根据本发明，由于可迅速且正确地掌握极低浓度的 DC 和 DA 的浓度，所以，在遗弃化学武器的处理等中，可以监测环境漏泄，有利于操作人员和周边居民等的安全。

图1

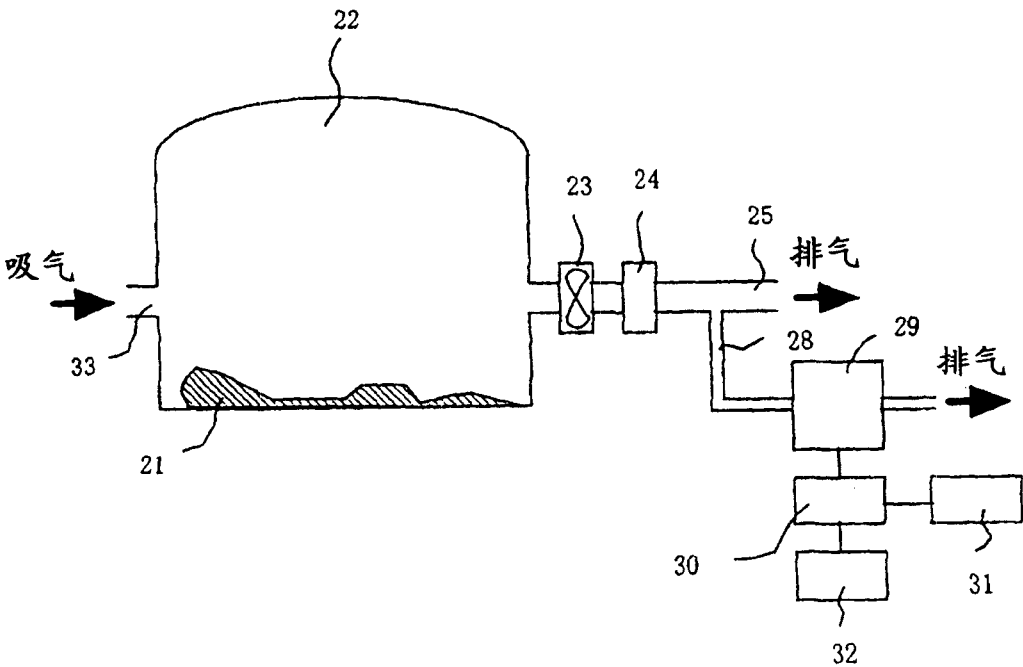


图2

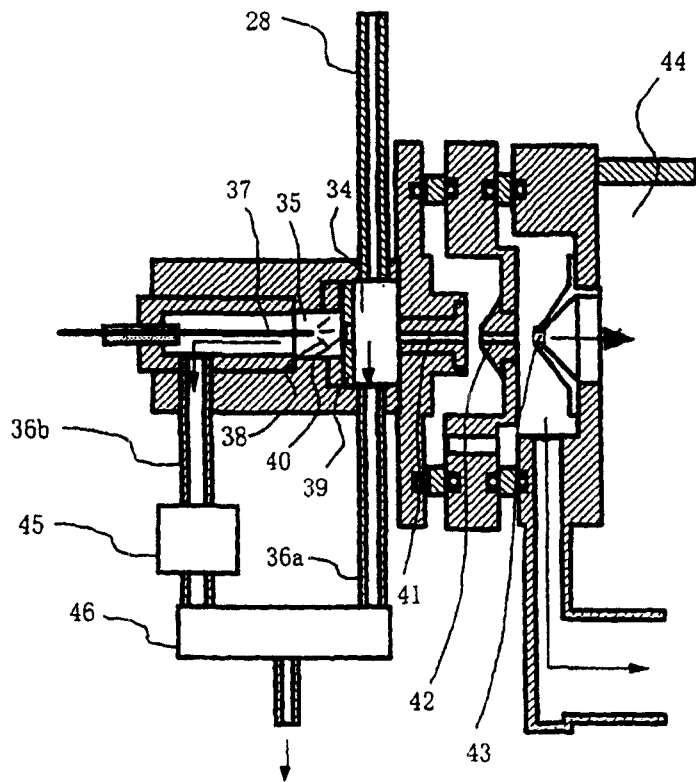


图 3

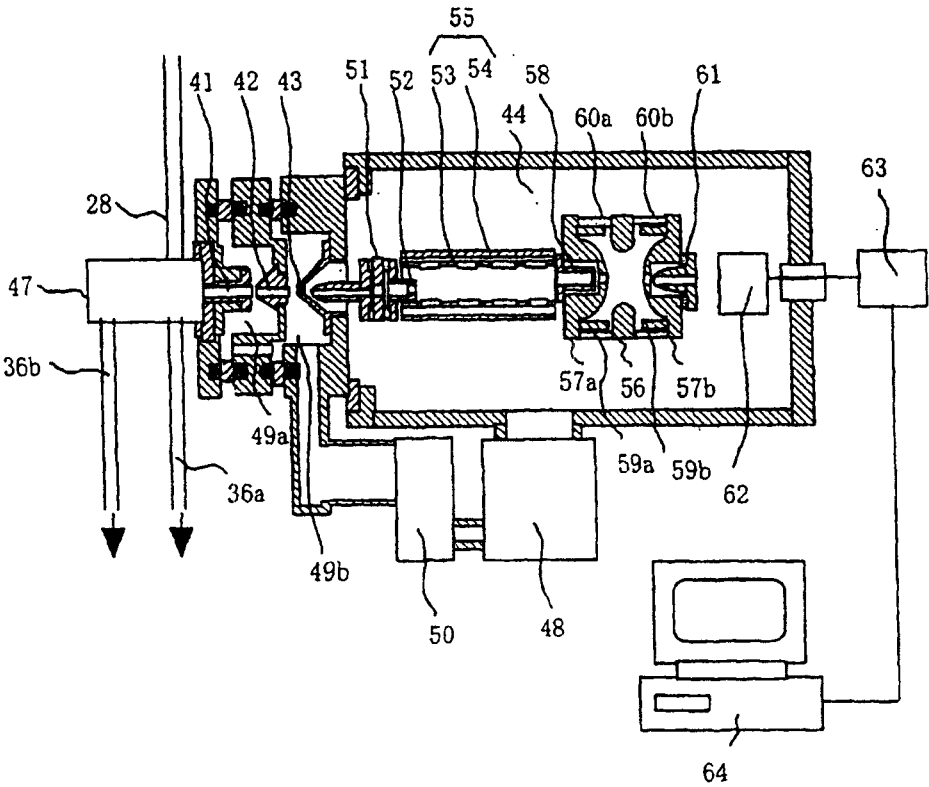


图 4

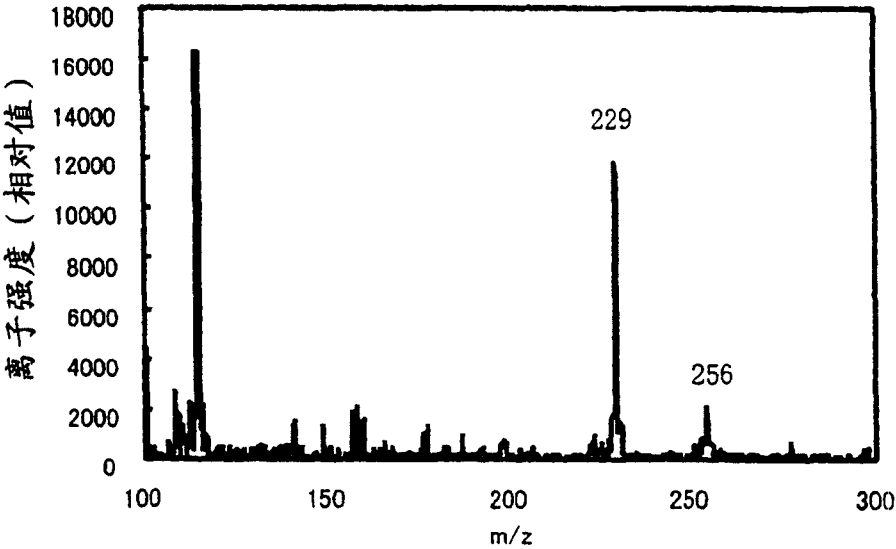


图 5

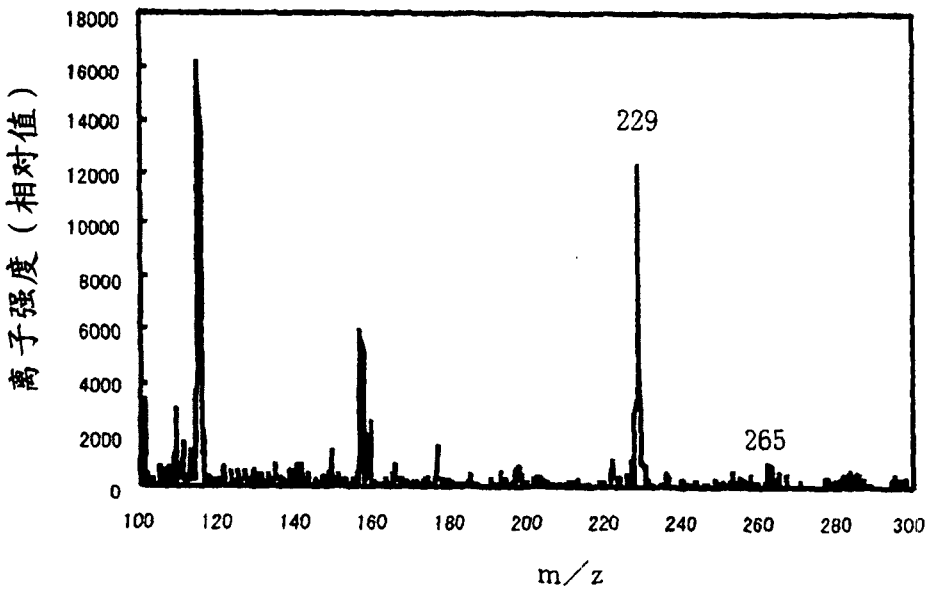


图6

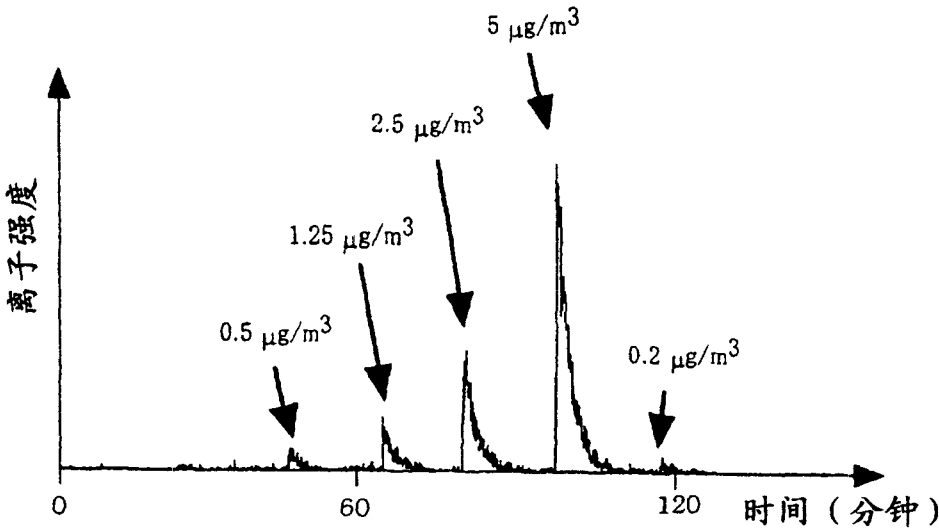


图7

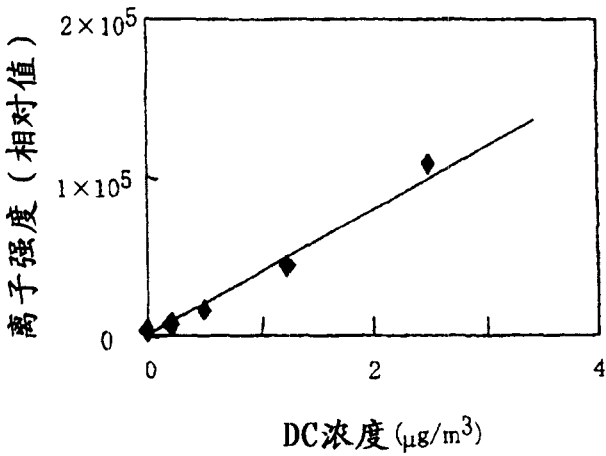


图 8

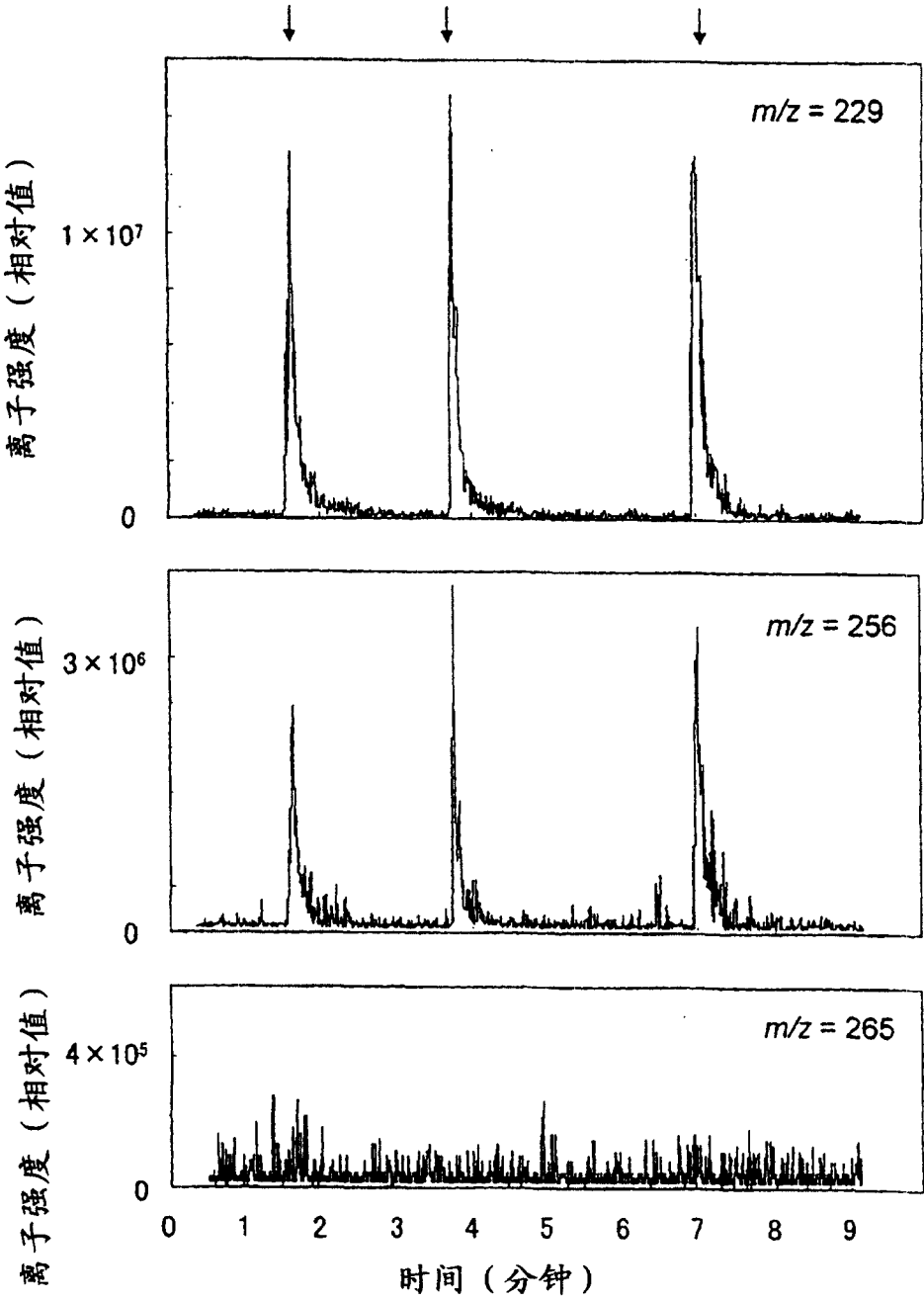


图9

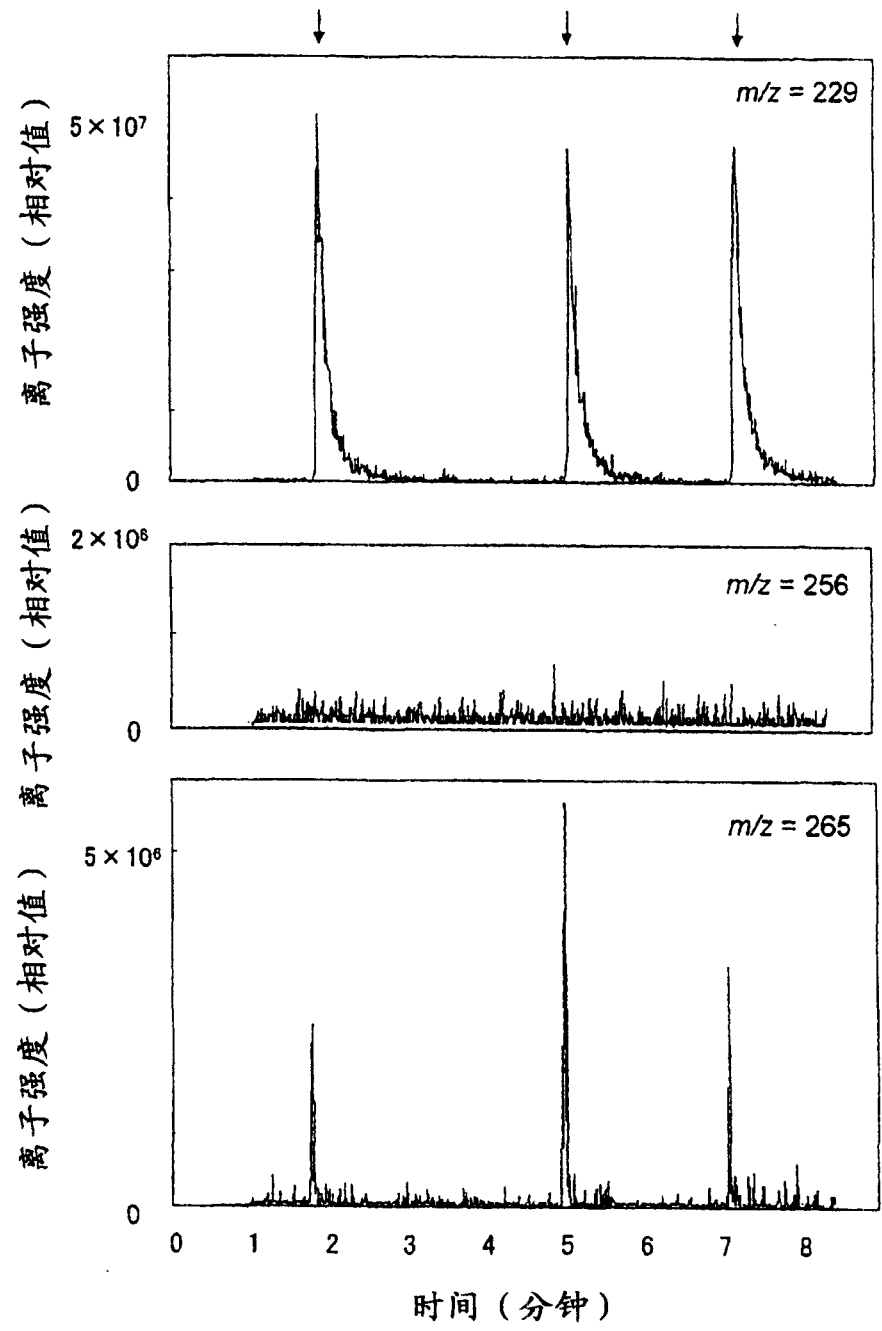


图 10

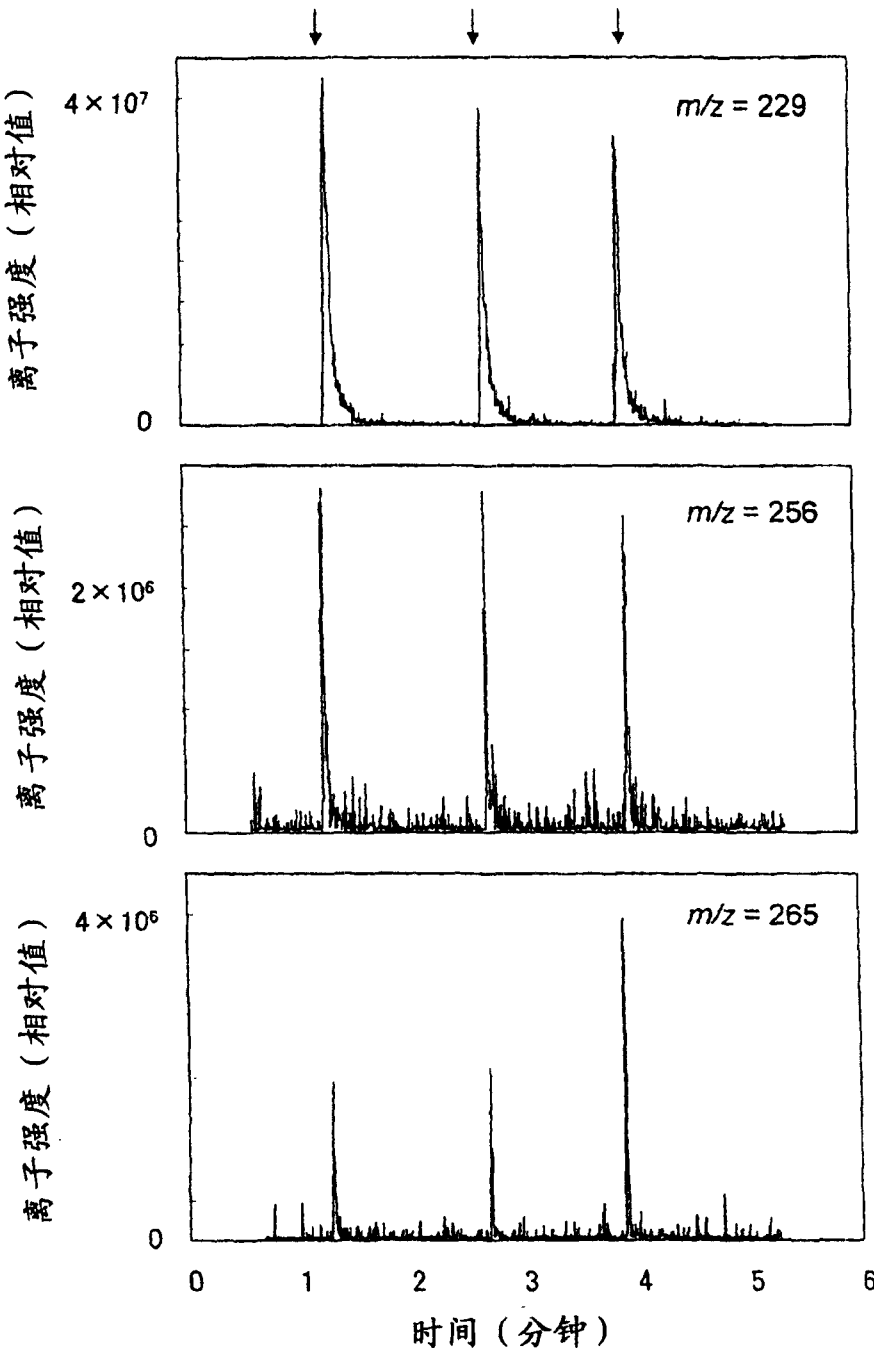


图 11

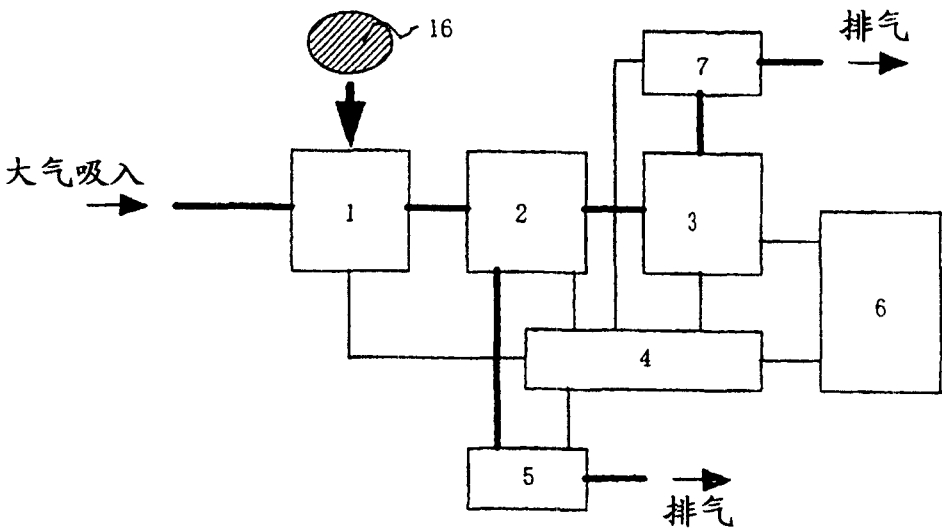


图 12

物质名	感度 计数/($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($m/z = 229$)	感度 计数/($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($m/z = 256$)	感度 计数/($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($m/z = 265$)
DC			
DA			

图13

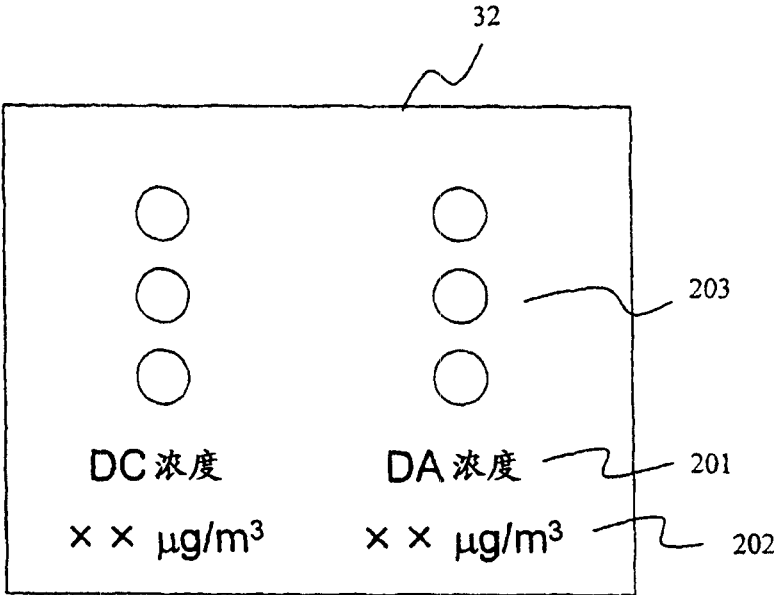


图 14

