

普通高等教育
兵工类规划教材

毒剂侦检分析

钟玉征 胡庆宝 编 著

兵器工业出版社

出版说明

遵照国务院国发[1978]23号文件精神,中国兵器工业总公司承担全国高等学校兵工类专业教材的规划、编审、出版的组织工作。自1983年兵总教材编审室成立以来,在广大教师的积极支持和努力下;在国防工业出版社、兵器工业出版社和北京理工大学出版社的积极配合下,已完成两轮兵工类专业教材的规划、编审、出版任务。共出版教材211种。这批教材出版对解决兵工专业教材有无问题、稳定教学秩序、促进教学改革、提高教学质量都起到了积极作用。

为了使兵工类专业教材更好地适应社会主义现代化建设的需要,特别是国防现代化培养人才的需要,反映国防科技的先进水平,达到打好基础、精选内容、逐步更新、利于提高教学质量的要求,我们以提高教材质量为主线,完善编审制度、建立质量标准、明确岗位责任,建立了由主审审查、责任编委复审和教编室审定等5个文件。并根据兵工类专业的特点,成立了九个专业教学指导委员会和两个教材编审小组。以加强对兵工类专业教材建设的规划、评审和研究工作。

为贯彻国家教委提出的“抓好重点教材,全面提高质量,适当发展品种,力争系统配套,完善管理制度,加强组织领导”的“八五”教材建设方针。兵总教材编审室在总结前两轮教材编审出版工作的基础上,于1991年制订了1991~1995年兵工类专业教材编写出版规划。共列入教材220种。这些教材都是从学校使用两遍以上、实践证明是比较好的讲义中遴选的。专业教学指导委员会从兵工专业教材建设的整体考虑对编写大纲进行了审查,认为符合兵工专业培养人才要求,符合国家出版方针。这批教材的出版必将为兵工专业教材的系列配套,为教学质量的提高、培养国防现代化人才,为促进兵工类专业科学技术的发展,都将起到积极的作用。

本教材由欧育湘主审,经中国兵器工业总公司火炸药专业教学指导委员会复查,兵总教材编审室审定。

限于水平和经验,这批教材的编审出版难免有缺点和不足之处,希望使用本教材的单位和广大读者批评指正。

中国兵器工业总公司教材编审室

1992年8月

前 言

为了解决我院防化学专业开设毒剂侦检分析课程的需要,曾于1978年编写了《毒剂侦检分析化学》讲义。本书是在历届本科生试用讲义的基础上,又根据近代科学技术的发展,并采纳了有关单位和同志们提出的宝贵意见,在原有讲义的大纲内容上进行了调整、修改和补充,同时增加了毒剂仪器分析和试剂结构与性能关系等内容编写而成的。我们希望本书能对防化教学与科研工作起一点儿作用。

本书作为专业教材,我们企图在内容的体系结构上,以毒剂结构和试剂的性能为出发点,结合毒剂分析方法,从规律性的角度讲清楚所介绍的各种分析方法的基本原理、特征与应用。为今后探索和改进侦检方法打下基础。为此,本书内容由毒剂化学侦检分析;毒剂仪器分析;化学侦察器材三部分组成:

第一部分是按毒剂分类的次序,系统地介绍了毒剂侦检分析有关的几种重要的化学反应。阐述时,为了将基础与专业相结合,应用了有关的高等有机化学、生物化学等基础理论知识。我们认为把结构、性能、原理、方法和应用等联系起来,使内容较为系统化和理论化,即使可能出现重复,但却有利于学生得到比较完整的知识,培养分析和解决问题的能力。

第二部分是毒剂的仪器分析。公开出版的有关电化学分析、色谱、红外、核磁和质谱分析方法的教科书和专著已经很多了,本书在上述仪器分析方法的原理方面不拟重复,只着重介绍这些方法在毒剂分析中的应用和提供各种毒剂的主要波谱数据。

第三部分简要地阐述了各种化学侦察器材,主要介绍它们的种类、构造、工作原理和用途。最后,还介绍了化学侦察器材的发展方向。

全书共分十章。第一章、第六章和第七章由胡庆宝副教授编写,其余各章由钟玉征教授编写。

本课程教学时间(包含实验)约为90学时。本课程在基础课和专业基础课毒剂化学之后与化学防护、消毒等专业课共同实施。并为随后的样品分析、未知物结构分析等专业课打下必要的基础。

本书由北京理工大学欧育湘教授主审,兵工教材编审室孙业斌副教授对本书的出版作了全面的审查和整理。在此,致以深切的谢意。

本书是根据我们的教学经验和国内外有关资料编写出来的,由于时间仓促,编者水平所限,因此,在选材内容或编排方面都可能存在不少问题,甚至还有错误,请读者批评指正。

编者

于防化指挥工程学院·北京

1990年11月

总 论

1. 化学侦察和毒剂的侦检分析

军用毒剂又称毒剂。化学侦察是为了查明敌人用化学武器施放毒剂(化学袭击)的情况而实行的侦察。其任务是发现化学袭击的征候,查明地面、空气、物体和水中中毒的种类、范围与程度,监测染毒空气的传播,为部队组织防护提供依据。化学侦察是化学防护的重要组成部分。完成化学侦察任务的主要技术手段,是依靠各种化学侦察器材和技术设备,包括供现场发现毒剂用的器材(如侦毒纸、侦毒管、毒剂报警器等),化验器材(如野战化验箱)、装备了各种分析仪器的化验车,中心实验室及监测器材。还可以通过观察地面、水面、植物或物体表面的染毒征候与动物的中毒症状作为现场发现毒剂的辅助手段。化学侦察所需要发现、报警、监测、鉴定或测定的物质,包括已知结构的毒剂(已公布于众,装备或准备装备的毒剂)和未知结构的新毒剂,可以按类识别也可以精细到某类中的某一种。化学侦察的实施方法有现场分析与采样随后分析,其中实时监测最有意义。采样的样品种类通常有染毒空气、水、土、植物、服装、装具和粮秣等。从采用的技术手段来说,化学侦察的实质就是战争条件下的毒剂定性定量分析,又称毒剂的侦检分析。

2. 毒剂侦检分析方法的分类

毒剂侦检分析的内容十分丰富,除了按任务要求分为定性分析和定量分析外,还可以根据侦检分析的原理、试样用量及所需测定成分之多少分类。

1) 有机分析和无机分析 已知结构的毒剂除氯气(第一次世界大战时使用过,现已淘汰)之外,都属于有机化合物,并且含有碳、氢以外的其它杂原子,例如,氯、氟、氧、硫、氮、砷、磷等。它们的分析方法不仅有元素分析,而且还有官能团分析与结构分析。对于未知结构的毒剂,在进行识别时,应同时考虑无机物与有机物的可能性。从这个意义上说,毒剂分析既包括有机分析,也包括无机分析。

2) 物理、物理化学、化学分析方法 毒剂侦检分析方法的建立,是以毒剂在一定条件下或在某种变化中所显示的性质为依据的,因此,可以按性质来对其分析方法实行分类。

以毒剂的物理性质为基础的侦检分析方法称为物理方法,例如,红外光谱法、核磁共振波谱法等。以毒剂的物化性质为基础的侦检分析方法称为物理化学方法,例如,电化学方法等。以上两种方法都需要特殊的仪器,常称为仪器分析方法,所使用的仪器往往成为毒剂报警器材,自动监测器材的设计基础。以毒剂的化学反应为基础的分析方法称为化学分析方法,其中以生色反应最受重视。颜色的变化可用目力观察,无须特殊仪器。

所以,毒剂的生色反应是设计简易侦检器材的基础,如侦毒纸、侦毒油漆等。但设计侦检器材所依据的原理并非一成不变,只要巧妙地运用,无论依据哪一种原理分析毒剂,都能设计出适于完成不同要求的毒剂侦检分析器材,适于不同层次的部队和分队使用。

3)常量、半微量及微量分析 在毒剂侦检分析中,经常遇到样品数量少,被测组分浓度低的情况。所以,毒剂侦检分析一般属半微量、微量甚至超微量分析。而毒剂在试样中的含量也可能极少,属微量级或痕量级。例如,用半微量(100~10mg)的试样,分析其中痕量($1/10^6$ 即ppm级)的毒剂。由于分析技术与仪器的发展,可以测定低至ppb($1/10^9$)和ppt($1/10^{12}$)的毒剂,试样的量也可以在纳克(ng , 10^{-9}g)以下。

3.对毒剂侦检分析方法的要求

1)准确 准确就是要求提供可靠的侦检分析结果。定性分析的结果能确定是否存在毒剂;定量分析的数据可作为是否应采取防护或消毒措施的依据。因此,要利用毒剂各自的特性,例如,红外特征吸收或某一特殊反应,力求在其它物质也存在时,不干扰该毒剂的鉴定。毒剂分析中,常常要考虑的是战场上的硝烟、燃烧草木烟和引擎废气及泥土、植物、水等可能带来的干扰。另一个要考虑的问题,是毒剂之间的相互干扰。但是,如果一种侦检分析方法或侦检器材对多种毒剂都有响应,那么也可用于对这些毒剂的共同鉴定,例如,神经性毒剂的酶法报警器可作为梭曼、沙林、塔崩和VX的共同识别器材,但它对有机磷农药也有响应,后者属于干扰物质。

2)快速 能迅速发现毒剂。例如,沙林对人员在其毒氛中暴露1min的半致死浓度为0.05~0.1mg/L,那么,对沙林报警器的要求是:在该浓度下,必须快于1min就能报警。现有含磷毒剂的酶法报警器在沙林浓度为0.1mg/L时,3s内就可报警。快速发现、识别和测定毒剂,在军事上有重要意义。

3)灵敏 原则上说,分析毒剂的方法,总是越灵敏越好,但是很不容易做到。所以对侦检分析毒剂的器材或方法的灵敏度要求,可以根据毒剂的毒性、检定的目的、场合而定。例如,按每人每天饮用2L水,饮用3d,水中沙林浓度不得大于0.07mg/L。那么,所用测定沙林的方法的灵敏程度应高于上述浓度(即小于上述值时能测出)。表总-1为两类主要毒剂的一些毒性数据,从中可以看出,对检定它们的方法要求很灵敏。

毒剂侦检分析方法的灵敏程度的表示方法如同分析化学一样,可以用“最低浓度”(或叫灵敏度)和“检出限量”(或称检出量)表示。

最低浓度常用 $\mu\text{g/L}$ 、 $\mu\text{g/mL}$ 、ppm、ppb、甚至ppt表示。

检出限量常用 μg 甚至 ng 表示。

在毒剂侦检分析中,灵敏度为 $10\mu\text{g/mL}$,已属灵敏程度不高的方法。最低浓度也不能反映该方法可检出毒剂的绝对量,而被检毒剂的绝对量不仅由其浓度决定,并且与实验时的试样量有关。在定量测定中,所用的方法的检出限量可用三倍标准差来计算。

4)简便 化学侦察器材或毒剂侦检分析方法都应当简便。简便包括器材本身的结构

表总-1 两类主要毒剂的一些毒性数据

神经性毒剂	引起缩瞳和胸闷				
	沙林浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	梭曼浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	暴露时间/min	缩瞳程度	胸闷程度
	0.0005	0.0001	2	轻	轻
	0.001	0.0003	2	中等	中等
糜烂性毒剂	0.002	0.0005	2	严重	严重
	气雾对皮肤及呼吸道的伤害				
	暴露时间/min	芥子气浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
		对 皮 肤		对 呼 吸 道	
		红 斑	起 泡	非 致 死 性	半 致 死
剂	5	0.07~0.25	0.8~1.0	0.1	0.15
	10	0.07~0.2	0.45		

简单和操作简单,但实际上常常不易做到。有些毒剂自动分析仪器操作起来很方便,进样后很快指示结果并可自动记录,但仪器本身结构复杂,携带不便。因此,可以根据器材所装备的层次,使用对象,使用时机及任务,提出合理的要求。

5)稳定 这是对器材与分析试剂专门提出的要求。就是说化学侦检器材的无故障工作时间越长越好,分析试剂越稳定越好,这是毒剂分析工作者长期奋斗的目标。例如,酶法分析神经性毒剂具有高灵敏,高专一的特点,但酶制剂容易失效,因为酶的性质不稳定。多年来,各国学者都在研究使酶制剂稳定的方法,从酶的纯化到固定化技术,甚至对模拟酶的研究,无论是功能模拟或结构模拟,其目的都在寻找具有与酶相同的高作用性能,但又十分稳定的物质。

准确、快速、灵敏、简便和稳定,是对毒剂侦检分析方法(器材或试剂)总的要求。实际上很难有一种方法完全具备上述条件。毒剂分析工作者除了努力探求之外,很重要的一点是根据需要解决的具体问题,恰当地制定各种技术指标。

4. 毒剂侦检分析技术的发展

毒剂侦检分析技术是随着分析化学的发展而发展的。新毒剂的出现或原有毒剂施放方法的改进也同时促进着这一门受实践考验的技术。

第一次世界大战的毒气战中,交战各国最初识别毒剂的化学方法是用碘化钾棉花识别氯气、用苯胺水溶液识别光气。战后,对毒剂的侦检,着重在化学生色反应方面,研究了侦检窒息性、糜烂性、刺激剂及全身中毒性毒剂的方法,有些一直到现在还在使用,例如芥子气与硝基苯甲基吡啶的生色反应。同时,也将电化学分析方法用于实验室

中测定毒剂，如用电位法测定溶液中的路易氏剂。第二次世界大战末期，出现了神经性毒剂，由于这类毒剂的高毒性与速杀性，促使人们寻找快速、灵敏的侦检方法。50年代开始研究的酶法分析神经性毒剂，其灵敏度是化学方法不能比拟的。酶的固定化技术的应用，使这一分析技术从实验室走到野外进行现场测定，为指明解除防护时机提供了可靠的侦检方法。第一台毒剂报警器-含磷毒剂报警器也是在50年代研究成功的，当时应用的是可见光光度法。随着仪器分析技术、近代物理、化学的发展，用色谱法和各种波谱法(红外光谱，核磁共振波谱及质谱)识别毒剂和建立波谱数据库，并进一步将其中一些技术用于设计毒剂报警器，如神经性毒剂的红外报警器。与此同时，一些原有的分析方法也引用新材料、新技术进行改进，例如，各种侦毒片、侦毒纸，使用方便，不需仪器，用目力观察颜色变化就能确定毒剂是否存在，备受士兵的欢迎。进入80年代，微传感器技术也开始在毒剂侦检分析中应用，毒剂的自动化监测和遥测，已列入毒剂分析工作者研究的课题，上述神经性毒剂红外报警器就是这方面的一个成果。各国都在着手建立适于完成不同任务、装备于不同层次的部(分)队的毒剂“发现”、“识别”与“监测”器材，配合计算机技术组成毒剂侦检分析系统，更好地完成化学侦察的任务。

目 录

前 言	(Ⅳ)
总 论	(1)
1. 化学侦察和毒剂的侦检分析	(1)
2. 毒剂侦检分析方法的分类	(1)
3. 对毒剂侦检分析方法的要求	(2)
4. 毒剂侦检分析技术的发展	(3)
第一章 糜烂性毒剂的侦检分析	(1)
1.1 芥子气、氮芥气的侦检分析	(1)
1.1.1 亲核取代反应	(1)
1.1.2 配位反应	(11)
1.1.3 氧化还原反应	(17)
1.1.4 叔胺的反应	(18)
1.2 路易氏剂的侦检分析	(18)
1.2.1 利用路易氏剂分解产物的性质	(18)
1.2.2 砷的检定	(20)
第二章 全身中毒性毒剂的侦检分析	(22)
2.1 氢氰酸的侦检分析	(23)
2.1.1 氢氰酸亲核加成反应的利用	(23)
2.1.2 氰根亲核催化反应的利用	(24)
2.1.3 配位反应	(28)
2.1.4 加成反应	(29)
2.1.5 氧化-还原反应	(31)
2.1.6 转化成卤化氰	(31)
2.2 卤化氰的侦检分析	(31)
2.2.1 卤化氰与吡啶的作用	(31)
2.2.2 缩合剂的种类与反应	(32)
第三章 神经性毒剂的侦检分析(上)	(36)
3.1 G类毒剂的侦检分析	(37)
3.1.1 五价磷亲核取代反应的应用	(37)

3.1.2		P=O键配位反应的应用	(57)
-------	---	-------------	------

第四章 神经性毒剂的侦检分析(下).....(62)

4.1	神经性毒剂的个别检定	(62)
4.1.1	G类毒剂的个别检定	(62)
4.1.2	V类毒剂的侦检分析	(66)
4.2	酶法分析	(70)
4.2.1	酶的性质	(71)
4.2.2	米氏常数和它的意义	(72)
4.2.3	胆碱酯酶的竞争性不可逆抑制	(74)
4.2.4	影响酶促反应的因素	(76)
4.2.5	酶法分析在神经性毒剂分析中的应用	(79)

第五章 其它毒剂和刺激剂的侦检分析.....(84)

5.1	窒息性毒剂的侦检分析	(84)
5.1.1	生成有色染料反应	(84)
5.1.2	与DB-3试剂的反应	(85)
5.1.3	与过硼酸钠-联苯胺的反应	(85)
5.2	失能性毒剂的侦检分析	(85)
5.2.1	与乙酸酐-三氯化铁-浓硫酸的反应	(86)
5.2.2	与生物碱试剂的反应	(86)
5.2.3	与酸性染料生成复合物	(86)
5.2.4	苯羟乙酸性质的利用	(87)
5.2.5	唑啉环的氧化碎裂	(88)
5.3	刺激剂的侦检分析	(89)
5.3.1	苯氯乙酮与CS的侦检分析	(89)
5.3.2	CR的侦检分析	(94)
5.3.3	亚当氏气的侦检分析	(94)

第六章 试剂结构与反应性能.....(95)

6.1	试剂与毒剂的反应途径	(95)
6.1.1	微扰理论的应用	(95)
6.1.2	硬软酸碱原理的应用	(97)
6.2	试剂反应性能的改善	(99)
6.2.1	线性自由能关系的应用	(104)
6.2.2	试剂作用性能的改进	(106)

6.3	试剂结构与颜色	(108)
6.3.1	试剂结构与颜色关系	(109)
6.3.2	三元胶束配合物的显色与特性	(115)
第七章	毒剂的电化学分析	(119)
7.1	毒剂的电化学性质	(119)
7.2	毒剂的电化学分析方法	(119)
7.2.1	神经性毒剂的电化学分析方法	(119)
7.2.2	全身中毒性毒剂的电化学分析方法	(121)
7.2.3	糜烂性毒剂的电化学分析法	(122)
7.2.4	其它毒剂的电化学分析法	(125)
7.3	离子选择性电极在毒剂分析中的应用	(126)
7.3.1	氟离子选择性电极测定水中沙林	(128)
7.3.2	氰离子选择性电极的应用	(129)
7.3.3	胆碱酯选择性电极的应用	(130)
7.4	极谱法在毒剂分析中的应用	(131)
第八章	毒剂的色谱法分析	(133)
8.1	毒剂的薄层色谱分析	(133)
8.1.1	分析毒剂用的吸附剂和展开剂	(133)
8.1.2	分析毒剂用的显色剂	(135)
8.1.3	毒剂的薄层色谱法鉴定	(135)
8.2	毒剂的气相色谱法分析	(137)
8.2.1	气相色谱法分析毒剂的色谱柱	(137)
8.2.2	分析毒剂用的各种检测器	(140)
8.2.3	各类毒剂的气相色谱分析	(141)
8.3	毒剂的高压液相色谱法分析	(144)
8.3.1	适于用液相色谱分析的毒剂	(145)
8.3.2	液相色谱在研究毒剂性质中的应用	(146)
第九章	毒剂的波谱分析	(148)
9.1	毒剂的红外光谱分析	(148)
9.1.1	含磷毒剂的红外光谱分析	(148)
9.1.2	其它毒剂和刺激剂的红外吸收光谱	(154)
9.2	毒剂的核磁共振波谱分析	(157)
9.2.1	^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{31}P 和 ^1H NMR谱分析在毒剂分析中的意义	(158)
9.2.2	含磷毒剂的 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P NMR谱和G类毒剂的 ^{19}F NMR谱	(159)

9.2.3	其它毒剂的核磁共振谱	(164)
9.3	毒剂的质谱分析	(168)
9.3.1	质谱分析在识别未知毒剂中的意义	(168)
9.3.2	各类毒剂和刺激剂的质谱	(170)
9.4	毒剂和刺激剂的紫外光谱分析	(171)
9.4.1	毒剂的分子结构及在紫外区的吸收范围	(171)
9.4.2	具有紫外活性的毒剂及其紫外光谱	(172)
第十章	化学侦察器材	(173)
10.1	以颜色变化为基础的化学侦察器材	(173)
10.1.1	简易化学侦察器材	(173)
10.1.2	化验器材	(180)
10.2	以光谱测定为基础的化学侦察器材	(181)
10.2.1	毒剂的红外报警器	(181)
10.2.2	毒剂的荧光报警器	(181)
10.2.3	毒剂的比色报警器	(183)
10.2.4	毒剂的火焰光度报警器	(183)
10.3	以电化学为基础的化学侦察器材	(184)
10.3.1	氧化-还原反应为基础的报警器	(184)
10.3.2	以溶胀为基础的报警器	(186)
10.4	以电离技术为基础的化学侦察器材	(187)
10.4.1	电离法侦检毒剂的原理	(187)
10.4.2	利用离子迁移率侦检毒剂的监测器	(187)
10.5	各种化学传感器	(189)
10.5.1	压电石英晶体传感器	(189)
10.5.2	表面声波传感器	(190)
10.5.3	气敏有机半导体	(191)
10.5.4	光波导分析器	(191)
10.5.5	光导纤维化学传感器	(192)
10.6	化学侦察器材的展望	(192)
附 录		(196)
I	各种毒剂和刺激剂的红外吸收光谱图	(196)
II	某些毒剂的核磁共振波谱图(^1H 谱)	(204)
III	各种毒剂和刺激剂的质谱图	(210)
参考文献		(213)

第一章 糜烂性毒剂的侦检分析

糜烂性毒剂有芥子气、氮芥气、路易氏剂等。美、原苏联等国均有芥子气和路易氏剂装备部队。从两伊战争中可以看出糜烂性毒剂仍是现代化学战中的重要毒剂。

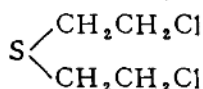
糜烂性毒剂是持久性毒剂，它可以造成地面、水源、物体、粮秣等染毒，也可以造成空气染毒。它可以纯态使用，也可以胶粘和混合状态使用。例如，胶粘芥子气，芥子气-路易氏剂混合毒剂。使用氮芥气的特殊目的之一，是造成水源染毒。路易氏剂含砷，虽经消毒失去路易氏剂的毒性，但砷的毒性仍保留着。尤其是芥子气，性质稳定，作用持久，毒伤作用广泛，消毒麻烦，至今还没有特效的解毒药。

国内外对含有这类毒剂的饮用水以及处理或销毁这类毒剂的最大允许浓度有过种种规定。例如，饮用水7d的最大允许含量：芥子气为2.0mg/L；路易氏剂为0.2mg/L。又如美国规定在销毁区，对无面具又无眼睛防护的人员，芥子气3h的最大允许浓度为0.01mg/m³。

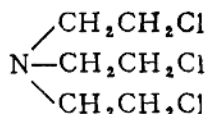
因此，对糜烂性毒剂的侦检分析方法要求：灵敏度高，适用性强，操作方便，能用于对各种样品的提取液分析和水样分析，能用于消毒彻底程度检查。

1.1 芥子气、氮芥气的侦检分析

芥子气(β , β' -二氯二乙基硫醚)的化学式为



氮芥气(β , β' , β'' -三氯三乙基胺)的化学式为



从毒剂的化学式看，芥子气是硫醚，氮芥气是叔胺，但它们都具有卤代烷的基团($\text{ClCH}_2\text{CH}_2-$)，所以，都表现出卤代烷的性质。这些性质，就是它们共同检定的基础。芥子气分子中硫原子及氮芥气叔胺的性质，都能用于对它们进行个别检定的依据。

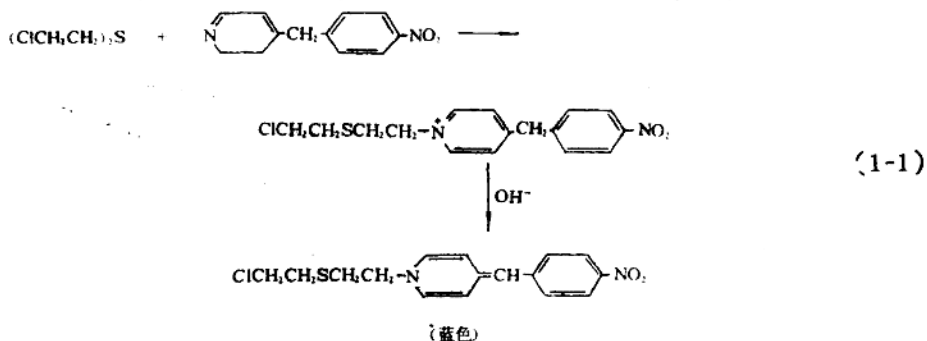
1.1.1 亲核取代反应

芥子气是中性底物，即不带电荷的物质。使用一些亲核试剂是中心原子为N、O、S的中性或带负电荷的化合物，能与芥子气、氮芥气作用。芥子气和氮芥气作为烷基化剂的亲核反应，在毒剂侦检分析中得到广泛的应用。现在芥子气和氮芥气的几个主要侦检分析方法，就是利用它的烷基化剂的性质来进行的。以下将以芥子气为例分别进行讨论。

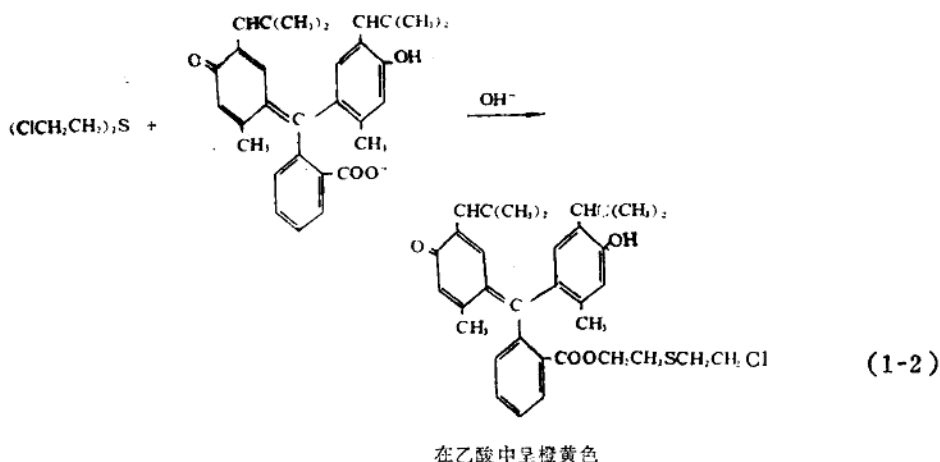
1.1.1.1 利用烷化剂的性质

在侦检分析中芥子气作为烷化剂的亲核取代反应主要有三个：

亲核中心原子为N的γ-(对硝基苯甲基)吡啶(DB-3)反应，见(1-1)。

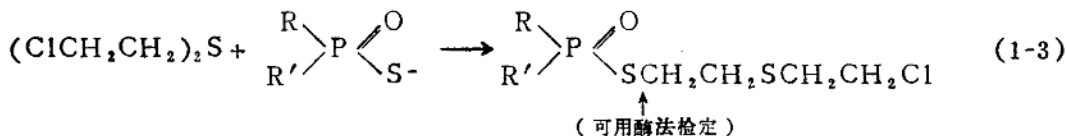


亲核中心原子为O的麝香草酚酞(T-135)反应，见(1-2)。



以上两个反应是芥子气和氮芥气共同的反应。

亲核中心原子为S的转化反应，见(1-3)。



以上三个反应，都是饱和碳原子上的亲核取代反应。通常讨论的亲核取代指的是底物和亲核试剂分子间的反应。

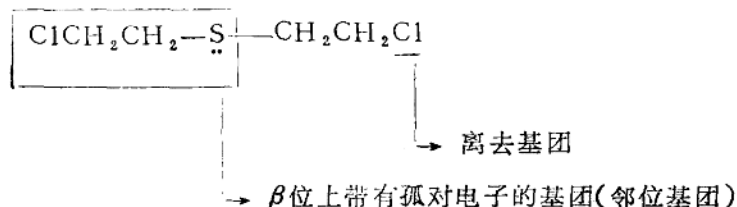
在亲核取代反应中，某些结构上适合的分子(离去基团和进攻基团存在于同一个分子内)也可以发生分子内的亲核取代。分子内的亲核取代不仅可以生成环状产物，而且还可以生成环状正离子中间体，该中间体再与外界的亲核试剂作用，生成取代产物。

除了含氧、含硫的官能团外，其它如含氮、含卤素等官能团，还有含碳的原子团也能发生分子内的取代作用。多数情况下，总是先生成环状的正离子中间体。我们可以

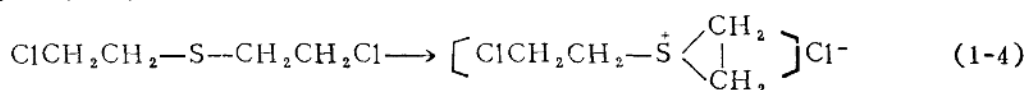
认为,分子内某些取代基可以与反应中心作用,使形成过渡态或环状正离子中间体较为容易,从而增大了反应速度,并改变了反应的立体化学进程,这种现象称为邻基参与。

芥子气亲核取代反应中,常常形成带正电荷的离子中间体。就是离去基团的 β 位置有一个带孤对电子的基团,并且在它的亲核取代反应中形成了带正电荷的离子中间体。

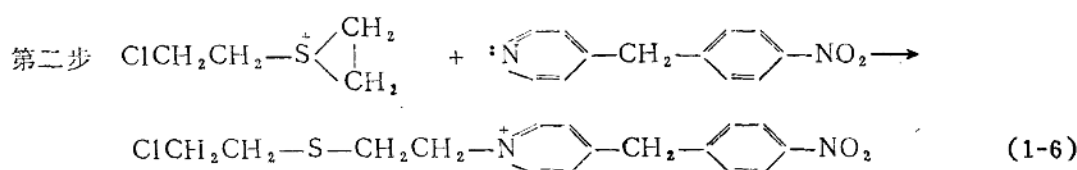
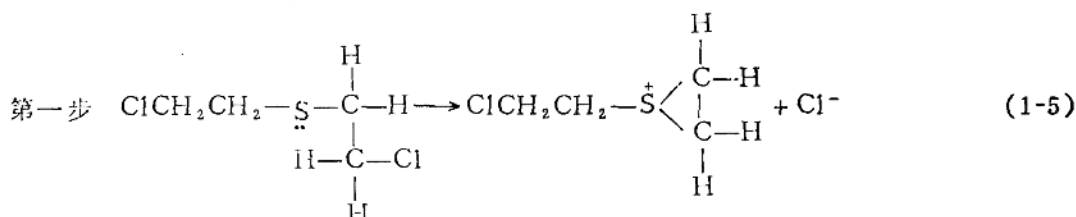
如



芥子气在反应时形成硫三环。这种带电荷的中间体参与了反应的运转历程,叫邻位参与历程,见(1-4)。



反应第一步邻位基团作为“亲核试剂”从后面接到分子上“推出”离去基团,形成正离子中间体;第二步亲核试剂进攻正离子中间体生成产物。这里,邻位基团的作用叫邻基促进。以 γ -(对硝基苯甲基)吡啶与芥子气的反应为例,见(1-5)、(1-6)。



在邻基促进过程中,邻位基团以亲核方式参与了反应,离去基团因这种参与而变得容易离去。邻位参与历程的反应一般具有两个明显的特征:

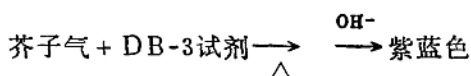
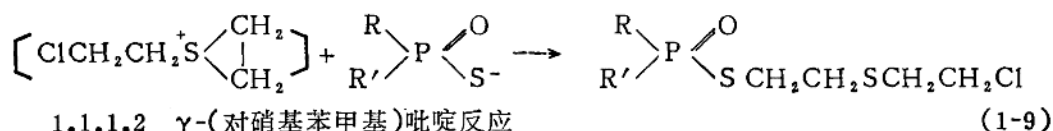
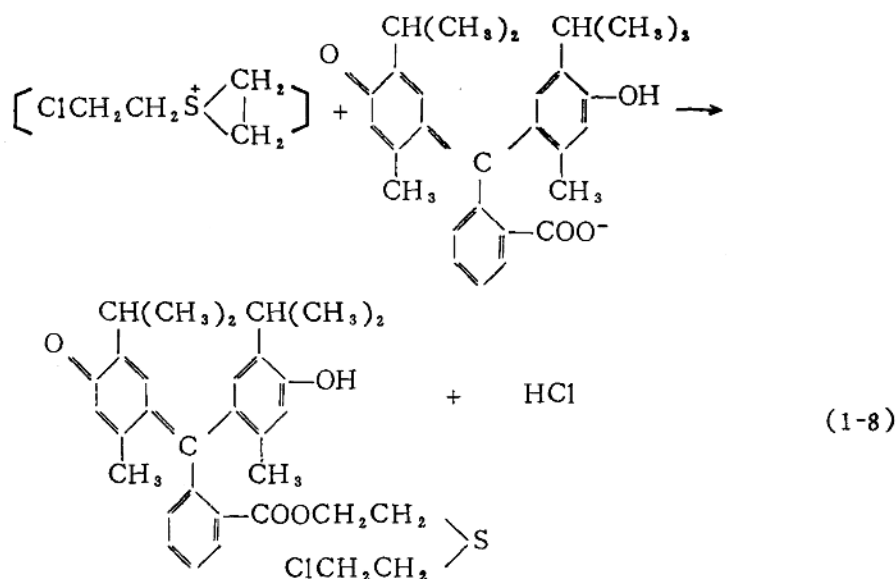
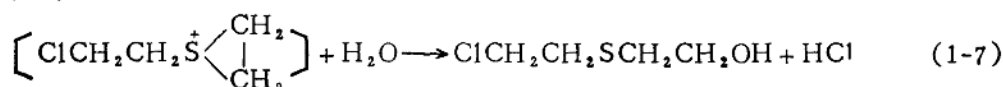
1. 反应速度增大 邻基的参与好象分子内催化那样,使速度决定步骤中形成的过渡态或中间体所需的活化能降低,从而加速了反应。

2. 保持产物构型 邻基的参与要求邻基从背面进攻离去基所连接的碳原子,只有反位交叉式才表现出邻基的参与。如果由于邻基参与而进行两次取代反应,得到非环状产物,则产物的构型应该是保持的。其历程与两次 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代一致。

这类反应中,即使生成张力较大的环状中间体,分子内取代反应的倾向也是很大的。显然这是由于几率因素的作用。亲核性的基团就在分子内反应中心的紧邻,而亲核

试剂要与作用物碰撞才能反应。还有,从过渡态理论来看,双分子亲核取代在过渡态中要将两个分子“束缚”在一起,这对活化熵是不利的。而分子内取代反应则没有必要把两个分子“束缚”在一起,这对活化熵有利得多,甚至可以弥补生成张力环的不利。

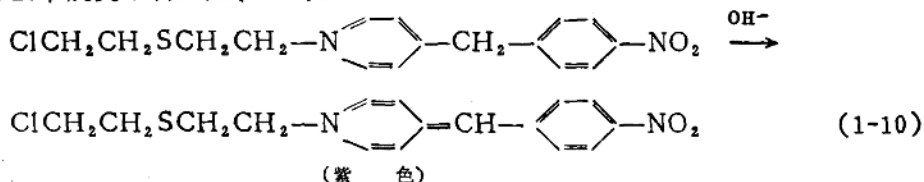
这样,无论是芥子气的水解或与上述其它两类试剂反应,都可表示如下,见(1-7)、(1-8)、(1-9)。



DB-3法检定芥子气反应分两步进行,即亲核取代反应与加碱显色反应。

第一步将DB-3试剂加到芥子气试液中,加热若干分钟。

第二步取出冷却后加碱(六氢吡啶丙酮溶液),生成物遇碱后失去质子得紫蓝色产物,属于芳基甲烷类染料,见(1-10)。



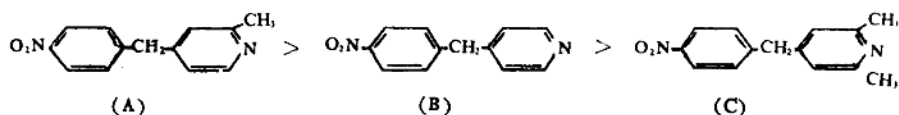
在毒剂分析中为了提高偵检分析反应的灵敏度、专一性和速度,使偵检分析方法更

加准确、快速、灵敏、简便。下面我们从试剂结构、反应介质等这些影响反应的因素来进行讨论。

1. 试剂的结构与反应性能 在研究生色的偵检反应时, 要考虑试剂的结构, 但无论怎样改善试剂的结构, 都一定要保持其参加反应的基团。对于硝基苯甲基吡啶来说, 吡啶就是基本基团, 亦即这是与芥子气亲核反应的基本部位。在保持基本部位的基础上, 增减某些基团, 使生成物的吸收谱带向长波方向移动和提高摩尔消光系数, 改善试剂在介质中的溶解性。

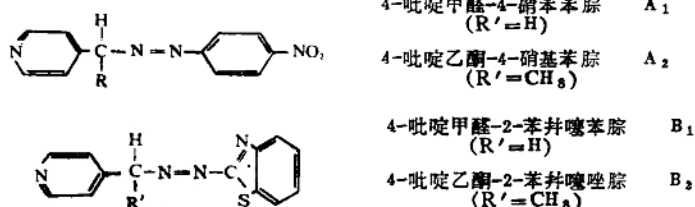
现将以上三点要求作一简要说明:

(1) 改进试剂结构, 提高反应性能。亲核试剂的反应性能和决定亲核性的主要因素是碱性、极化性、 α -效应和体积效应。亲核性是试剂分子或离子从底物碳原子上取代离去基团的能力。亲核性和碱性之间有明显的关系, 碱性是表示物质与质子结合的倾向, 而亲核性则表示物质与碳正离子结合的倾向。许多亲核反应, 当亲核试剂碱性增加时, 其作用能力加强。所以向亲核试剂引入给电子基团时可以改变试剂的反应性能。但是, 有些反应用增加试剂碱性的方法, 并不能改善试剂亲核性, 因为有的亲核取代反应, 不能只看试剂的给电子能力, 而是看其轨道重叠的能力, 即试剂的极化性(电子云变形性)。一个亲核反应到底要依靠试剂那一方面性能, 要看反应双方(试剂与底物)。对芥子气来说, 硫正离子为电子缺乏者, 增加亲核试剂的给电子能力将有利于反应。曾用在吡啶环上2位甲基取代及2,6-二甲基取代的硝基苯甲基吡啶与DB-3试剂比较, 其反应性能大小如(A)、(B)、(C)所示。



这是由于2位甲基取代增加亲核试剂的碱性(给电子能力), 而2,6-二甲基取代是由于空间位阻影响了亲核中心原子的亲核进攻所致。而 α -效应主要表现在羰基的不饱和碳原子上的取代反应, 对于饱和碳原子上的亲核取代反应, 这种效应很小或者没有。

(2) 使生成物的吸收谱带向长波方向移动和提高摩尔消光系数。DB-3试剂是40年代研究的, 60年代作了进一步的研究。在硝基、苯基与甲基吡啶之间增加偶氮基团和将硝基、苯基改变为具有更大共轭与杂原子的苯并噻唑基团。



用1-碘丁烷为烷化剂与上述四种化合物和DB-3试剂的反应, 其结果如表1-1。

以上所有试剂与毒剂反应都必须加热, 而且时间都在10min左右。其中 A_2 比较好, 但

是不同的卤代烃与上述几种试剂反应结果又不相同，其中以氯代烷反应最不灵敏，见表1-2。

表1-1 1-碘丁烷与几个吡啶衍生物的反应

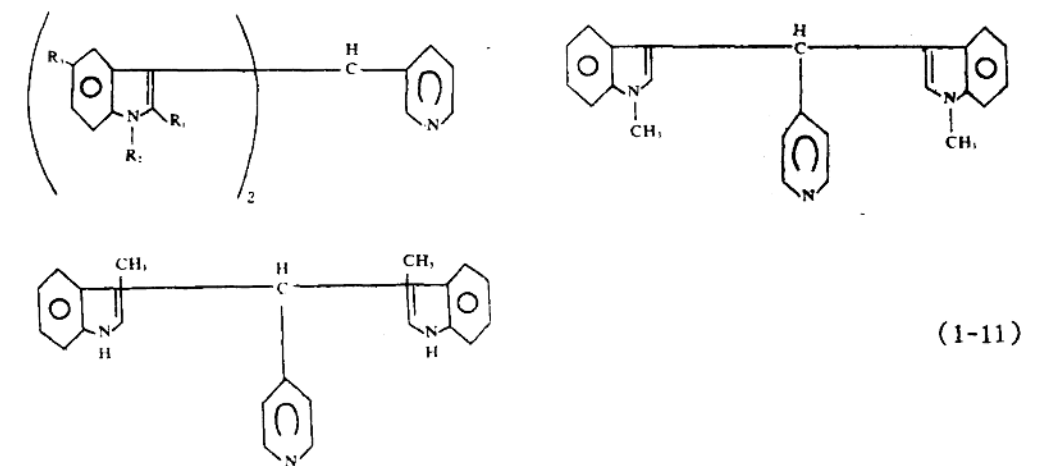
试 剂	生成物 λ_{max} /nm	$\epsilon/10^{-3}$	最低检出量/ μg	颜色稳定时间/min
DB-3	558	120	0.6	1
A ₁	625	62	1.3	10
A ₂	559	1100	0.05	~15
B ₁	642	133	0.88	50
B ₂	567	160	0.52	10

表1-2 各种烷化剂与几个吡啶衍生物的反应

卤 代 烷	DB-3		A ₁		A ₂		B ₁		B ₂	
	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ
	nm	$\times 10^{-3}$	nm	$\times 10^{-3}$	nm	$\times 10^{-3}$	nm	$\times 10^{-3}$	nm	$\times 10^{-3}$
1-碘-十八烷	556	123	625	62	642	190	560	1068	567	161
1-溴-十八烷	570	18	622	13	640	33	555	27	563	21
1-氯-十八烷	575	1.5	625	0.17	642	0.7	556	1.4	560	0.78

这类试剂与卤代烃反应的机理与DB-3相似，但生成物有更大的电子离域，所以，有更深的颜色。

到了70年代中期，另一种以吡啶为母体的生色试剂，双吡啶基吡啶甲烷类物质受到重视。其原因是在研究这类物质与碘代烷反应时，碘代烷表现出自催化(autocatalytic)的性质，因而使反应灵敏度大大提高。研究过的吡啶吡啶甲烷类试剂有三种类型：



这类化合物反应后虽有比较好的颜色，但其 ϵ 不大。从它们与 CH_3I 作用过程及其它变化可以看出，试剂除了能同卤代烃(CH_3I)作用外，试剂本身随着放置、接触空气以及受pH的影响，其颜色也会有较大的变化。因此，在实际应用时还有一定的困难。现将试