

潜在有机磷 战剂降解产物的鉴定

技术和参考数据标准化的方法

北京一〇四四信箱十四号

一九八三年十一月

潜在有机磷 战剂降解产物的鉴定

技术和参考数据标准化的方法



赫尔辛基 1980

ISBN 951-46-4875-7

参加工作的实验室有下列单位:

1. 赫尔辛基大学, 有机化学系
2. 芬兰国防学校
3. 职业卫生研究所
4. 赫尔辛基大学医学物理系
5. Jyväskylä大学有机化学系
6. Orion有限公司

向下列单位和个人致谢:

芬兰外交部和赫尔辛基大学为本研究提供了资金。

Orien有限公司在气相色谱仪器和技术方面给予了帮助。Kathleen, Erkki Kantolahti, Reijo Kuronen, Aatto Noronen和Henrik Sareskivi参加了合作和讨论。

Juhani Alonen, Tarmo Humpi, Ritva Kettunen, Kaija Kivi, Yrjö Kulmala, Maire Mäki, Pekka Rönö, Seppo Ranttilä, Pekka Savolahti, Marjaleena Toikknen 和Marianna Virta在实验和文献查阅方面做了大量工作。

Tuula Antila为本材料打字, Anna-Maija Rahkama也为本材料打字和绘制图表。
对于他们的热忱帮助值此表示由衷的感谢。

作者及其职责

Jouni Engvist¹

Eero Ali—Mattila¹

Heikki Björk²

Antti Hesso^{1,3}

Anna—Maija Häkkinen⁴

Tuula Juuti Lainen¹

Hilkka Kenttämää¹

Pekka Jehtonen¹

Helena Piispanen¹

Louna Pirilä¹

Erkki Rahkamaa¹

Jnhani Salovaara⁵

Kalevi Siivinen¹

Anneli Sivonen

Raili Vesterinen⁵

科学顾问:

Pekka Hirsjärvi

Jorma K. Miettinen

Jaakko Paasivirta

首席研究员

负离子化学电离质谱法

流动实验室中毒剂及其降解产物的检验, 胆碱酯酶抑制剂的合成

阳离子化学电离质谱法, 电子轰击和化学电离质量碎片法, 气相色谱法

定量³¹P核磁共振波谱法 气相色谱保留指数

双环类毒剂水解产物的合成和结构测定, 酶法测定五氟苄基衍生物的合成和结构测定, 液相色谱法

胆碱酯酶抑制剂水解产物的合成, 水样的痕量分析 推荐方法的应用

核磁共振波谱法

土壤样品痕量分析方面的应用

低、高分辨电子轰击质谱法

气相色谱毛细管柱的制备 土壤样品痕量分析

赫尔辛基大学有机化学系主任

课题指导人, 赫尔辛基大学放射化学系主任

Jyväskylä 大学有机化学系主任

前 言

本书及我单位已出版的《潜在有机磷战剂的鉴定》、《有机磷战剂的化学分析和仪器核查》均系芬兰外交部为日内瓦国际裁军会议准备的技术报告。

本书详细阐述了神经性毒剂的降解及其对核查分析的影响,分析样品的制备,降解产物的高分辨气相色谱法分析、高分辨气相色谱-质谱分析、 ^{31}P 核磁共振波谱分析,未知结构降解产物的结构测定以及用流动实验室甄别战剂和降解产物的方法等。本书提供了大量数据和图谱,对从事有关工作的同志有较大参考价值。

本书由路明军同志翻译,经宋家骥付研究员校审修正,崔进起同志为本译稿责任编辑。由于水平所限,疏误之处难免,恳请读者指正。

北京一〇四四信箱情报资料处
一九八三年六月

序

自一九七三年以来，芬兰一直从事着下列课题的研究：在国家基础上提供核查化学战剂方面的监控能力。旨在使这种能力将来可能具有国际性用途。本项工作是数个国立研究所共同努力的结果。从全面回顾可能适用的方法和技术开始，经过不断发展、改进，目前已达到更为系统的阶段。这包括：所选择的技术和方法的发展和应用，资料库的建立，参考化合物和标准化化合物的收集。

本研究的主要目的是潜在战剂和他们降解产物的环境痕量分析。环境样品用来作为可能须要进行核查分析的复杂情况的实例。监测痕量污染物质的分析技术发展很快，长期、公开的研究（如本研究）必须汲取这一方面发展的全部优点。一个可靠的然而是非闯入式的核查分析方法总有一些很复杂的问题，但我们相信最终能解决。由于不断提高高分辨技术的灵敏度和自动化程度，很多问题在不久的将来或许会解决。但在研究更准确、重现性更好的取样和分析方法方面，在检查实验室内部和实验室之间的一致性方面以及把这些方法用于现场和非现场取样、分析方面尚有很多工作待完成。

本课题的目的是收集这一领域内的情报资料，所采取的途径是：追踪潜在的 新化学战剂、应用技术、分析方法和参考数据的有关文献；从事潜在战剂和降解产物的微量合成方面的实验工作；从合成的化合物中测定分析参考数据以及研究它们的水解反应和其它有关化学性质。这些资料正在有关的出版物中广为发表。

本工作的重要目的是找出最有效、重现性最好的取样方法、分析步骤，为建立标准方法提供参考。我们还研究方法的自动化和仪器化的问题，并为将来可能的国际性服务培养技术人材。

这项研究是应芬兰外交部的要求并在其监督下进行的。大部分工作在赫尔辛基大学化学系进行。Jyväskylä大学化学系，芬兰国防军中心实验室，芬兰国防学校，Orion有限公司（芬兰的一家商业公司）给予了协助。

本报告集中讨论了通过降解产物核查化学战剂的可能性和存在问题。可以想象，在很多情况下，原始战剂几乎完全水解或代谢。因此，在鉴定可能存在的痕量原始战剂的同时鉴定降解产物很有必要。本报告还引用了Antti Hesso和Hilkka Kenttämää博士论文以及Pekka Lehtonen和Tuula Juutilainen的硕士论文中的材料，这些材料还有待进一步分析与讨论。

瑞典国防军研究所，美国中西部研究所，荷兰自然科学研究中心向我们提出了有价值的意见和建议，在此表示感谢。我们欢迎来自所有同行的评价和批评。

赫尔辛基，一九八〇年六月

Jorma K. Miettinen

芬兰战剂核查课题指导人

目 录

缩略语和符号	(3)
摘 要	(7)
1. 引 言	(8)
2. 神经性毒剂的降解及其对核查分析的影响	(9)
2.1 销毁储存的核查	(9)
2.2 对于野外试验中或战时曾否使 用化学武器发生争论时的核查	(9)
2.3 化学战剂生产的核查	(13)
3. 研究工作所用模型化合物的选择和合成	(15)
4. 分析样品的制备	(21)
5. 高分辨气相色谱法分析	(23)
5.1 高分辨气相色谱法鉴定	(23)
5.2 高分辨气相色谱法定量分析	(27)
5.3 化学战剂核查分析的新进展	(28)
6. 高分辨气相色谱-质谱分析	(31)
6.1 甲基酯的鉴定	(31)
6.2 五氟苄基酯的鉴定	(32)
6.2.1 正离子质谱图的特征	(32)
6.2.2 负离子质谱图的特征	(36)
7. ^{31}P 核磁共振波谱分析	(41)
7.1 ^{31}P 核磁共振鉴定	(41)
7.2 ^{31}P 核磁共振的定量分析	(43)
8. 未知结构降解产物的结构测定	(48)
9. 用流动实验室甄别战剂和降解产物的方法	(49)
10. 研究性实验室的核查方法	(52)
11. 结论	(54)
附 录	(55)
A.1 神经性毒剂的降解产物及其甲 基酯与五氟苄基酯的参考数据	(55)
A.1.1 五氟苄基衍生物的 ^1H 核磁共振波谱	(55)
A.1.2 降解产物及其五氟苄基酯的 ^{31}P 化学位移	(55)
A.1.3 高分辨气相色谱保留指数和相对保留时间	(68)

A · 1 · 4	电子轰击和化学电离质谱以及所选择的离子组成	(93)
A · 1 · 5	烷基磷酸五氟苄基酯烷基酯的高压液体色谱特征	(157)
A · 2	应用	(159)
A · 2 · 1	在流动实验室中神经性毒剂及其降解产物的检测	(159)
A · 2 · 2	模拟杀虫剂工厂废水的样品中神经性毒剂降解产物的分析	(159)
A · 2 · 3	沙林、梭曼、塔崩和VX在湖水中的降解	(165)
A · 2 · 4	染毒24小时后土壤中神经性毒剂及其降解产物的鉴定	(169)
索 引		(175)
I · 1	化合物101—126 ³¹ P化学位移 ^δ P 索引, 以位移递增为序	(175)
I · 2	化合物301—326 ³¹ P化学位移 ^δ P索引(苯基 衍生物312和325除外), 以位移递增为序	(176)
I · 3	本报告中包括的质谱索引, 按三个 最强峰的次序排列	(177)
I · 4	模型化合物CPS保留指数索引, 以 保留指数递增为序	(179)
I · 5	化合物索引(略)	

缩 略 语 和 符 号

AFI (AFID)	alkali flame ionization (——detector) 碱火焰电离 (——检测器)
CI	chemical ionization 化学电离
CISIM	chemical ionization selected ion monitoring 化学电离选择性离子监测
CPF Standard 碳磷氟基准物	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{O} \diagup \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{F} \end{array} \end{array}, \quad n = 1, \dots, 7$
CPS standard Pn 碳磷硫基准物	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1} \diagup \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}, \quad n = 1, \dots, 15$
CW agent	chemical warfare agents, chemical weapons agents 化学战剂
δ H	chemical shift (in ppm) referenced to TMS, δ H is positive when shifts are to low field of the reference 以四甲基硅烷为参照的化学位移 (以ppm为单 位); 当位移在参考的低场时 δ H 是正的
EC	electron capture 电子俘获
ECD	electron capture detector 电子俘获检测器
EI	electron impact 电子轰击
EISIM	electron impact selected ion monitoring 电子轰击选择性离子监测
ETPBO	4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-phospha-bi-cyclo [2,2,2]octane 4-乙基-2,6,7-三氧杂-1-磷-双环[2,2,2] 辛烷
FI	flame ionization

	火焰电离
FID	flame ionization detector
	火焰电离检测器
FPD	flame photometric detector; PFD(P) = flame photometric detector with phosphorus filter; FPD(S) = flame photometric detector with sulfur filter
	火焰光度检测器; FPD(P) = 带有磷滤光器的 火焰光度检测器; FPD(S) = 带有硫滤光器的 火焰光度检测器
FT	Fourier transform
	付立叶变换
GC	gas chromatography
	气相色谱法
HPLC	high performance liquid chromatography
	高效液体色谱法
HRGC	high resolution glass capillary gas chro- matography
	高分辨玻璃毛细管气相色谱法
HRMS	high resolution mass spectrometry
	高分辨质谱法
HRSIM	high resolution selected ion monitoring
	高分辨选择性离子监测
Hz	herz (1/S)
	赫兹
i.d.	inner diameter
	内径
L_n	intensity
	强度
I_p	CPS—retention index
	碳磷硫保留指数
IR	infrared
	红外
$^1J_{pF}$	P-F coupling Ling constant over one bond
	一键的磷-氟偶合常数
IC	liquid chromatography
	液体色谱法
LR	low resolution

	低分辨
LRMS	low resolution mass spectrometry
	低分辨质谱法
m/z	mass/charge
	质荷比
MW	molecular weight
	分子量
NICI	negative ion chemical ionization
	负离子化学电离
NICIMF	negative ion chemical ionization mass fragmentography
	负离子化学电离质量碎片法
NICIMS	negative ion chemical ionization mass spectrometry
	负离子化学电离质谱法
NIEI	negative ion electron impact
	负离子电子轰击
NICISIM	negative ion chemical ionization selected ion monitoring
	负离子化学电离选择性离子监测
NMR	nuclear magnetic resonance
	核磁共振
O·d·	outside diameter
	外径
ODS	octadecyl silane
	十八烷基硅烷
PFB	pentafluorobenzyl
	五氟苄基
PFK	perfluorokerosene
	过氟煤油
PI	photoionization
	光电离
PID	photoionization detector
	光电离检测器
PPb	parts per billion (10 ⁻⁹)
	十亿分之(几)
PPm	parts per million
	百万分之(几)

PPt	parts per trillion 万亿分之(几)
RI	retention index 保留指数
RIC	reconstructed ion chromatogram 重整的离子色谱图
RI _{CPF}	Carbon-phosphorus-flourine retention index 碳磷氟保留指数
RI _{CPS}	carbon-phosphorus-sulfur retention index 碳磷硫保留指数
RRT	relative retention time; RRT_{prop} = retention time relative to methyl propyl methylphosphonate, RRT_{P_5} = retention time relative to pentyl dimethyl-phosphonothionate 相对保留时间; RRT_{prop} = 相对于甲基磷酸甲氧基丙氧基酯的保留时间, RRT_{P_5} = 相对于二甲基硫逐次磷酸戊酯的保留时间
SIM	selected ion monitoring 选择性离子监测
S/N	signal to noise ratio 信噪比
T ₁	relaxation time 弛豫时间
TMS	tetramethyl silane 四甲基硅烷
UV	Ultraviolet 紫外
V-agent	O-alkyl S-2-dimethylaminoethyl alkylphosphonothiolates O-烷基 S-2-二甲基胺基乙基烷基硫赶磷酸酯
VX	O-ethyl S-2-diisopropylaminoethyl methyl phosphonothiolate O-乙基 S-2-二异丙胺基乙基甲基硫赶磷酸酯

摘 要

本报告将把早先提出的鉴定有机磷战剂的方法扩大到鉴定其降解产物。除了样品制备以外,只对基本步骤作了少许改动。

合成了八十六个化合物——降解产物,及其甲酯和五氟苄基酯——来改进和试验基本步骤,并作为相应资料库的参考化合物。

神经性毒剂及其降解产物的鉴定步骤主要用于研究实验室,其中一部分也适用于流动实验室。流动实验室的方法包括酶试验和高分辨气相色谱-选择性检测器以考查样品是否存在被禁的化学战剂及其降解产物的甲基衍生物。除上述方法外,研究实验室的方法还包括高分辨气相色谱-质谱联用以及 ^{31}P 和 ^{19}F 核磁共振测量,以确证流动实验室的结果并进行样品中未知可疑组分的结构鉴定。含磷降解产物的 ^{31}P 核磁共振数据可直接从浓缩样品中测得,但对更灵敏的高分辨气相色谱-质谱法来说则必须制备衍生物。对甲基和五氟苄基衍生物都进行了研究。这两种衍生化步骤使高分辨气相色谱的保留参数和选择性鉴定器的应答值的鉴定结果更加可靠。五氟苄基衍生的优点是:不仅可以用碱火焰电离检测器和火焰光度检测器而且可以用电子俘获检测器尤其是还可以用负离子化学电离质谱法来高度灵敏地检测五氟苄基磷酸酯。五氟苄基化合物还适用于高效液体色谱中的紫外检测。

本报告提供了各种参考化合物的下述数据:1)甲基和五氟苄基酯在SE-52和Triton X-305或FFAP玻璃毛细管柱上的程序升温多种检测器的保留指数,以及甲基酯在Triton X-305玻璃毛细管柱上的等温kovats指数;2)降解产物水溶液(PH约5.3)以及在 CDCl_3 中五氟苄基酯的 ^{31}P 核磁共振化学位移;3)甲基酯和五氟苄基酯的电子轰击和化学电离质谱以及所选择的离子成份;4)五氟苄基酯的负离子化学电离质谱、 ^1H 核磁共振谱以及反相十八烷基硅烷柱上的高压液体色谱特征。

1、引言

对收集的样品进行仪器痕量分析在目前是鉴定环境和其它复杂物质中是否存在化学战剂的最有效、最直接的方法。在核查分析中,为了避免鉴定错误和减少不必要的工作,应该遵循标准化的或大家一致同意的操作步骤,并且还参照被禁化合物的资料库来确证实验结果。在我们早先编撰的《潜在有机磷战剂的鉴定-技术和参考数据标准化的方法》(1979, 赫尔辛基)这一报告中,提出了鉴定神经性毒剂的操作步骤和参考数据,准备以此为基础,以供国际上讨论核查分析标准化的问题

在大多数要求核查分析的情况下,唯一可靠的正结果是原始战剂的检测和鉴定。因此,为了从极少量浓缩物中检出和鉴定原始化学战剂,就必须进一步提高方法的灵敏度、选择性和准确性。在许多情况下,检测原始战剂是很困难的,甚至是不可能的。在样品收集之前,战剂可能分解。为了逃避检测,化学战剂还可能用物理、化学、生物方法处理而使之隐蔽起来。由于生物降解和水解作用,土壤和地表水中的战剂会分解,因此在环境样品中,通常只有降解产物,可能还有极微量的原始战剂。

虽然战剂降解产物的鉴定很难揭示出原始化学战剂的结构,但能可靠地指明战剂的类型。在大多数情况下,这种鉴定能为其它的化学战控制和核查活动提供有价值的补充证据。再者,如果检测出极少量的原始战剂,则在同一样品中浓度较大的相应降解产物的鉴定将会对战剂的分析结果提供有力的旁证。

在本报告中,先前提出的用于有机磷战剂的鉴定步骤扩大到它们的降解产物。本研究的主要目的是为了提高核查战剂鉴定步骤的准确性和重现性。而对定量分析步骤则只简短地提及。样品选择、收集、浓缩和净化方法,以及不同类型模型样品的回收研究也是本研究的内容,但在详细的结果可以报导以前,还需要做更多的实验。在本研究中对Verweij和Botter(芬兰全国应用自然科学研究总会)与Berek(瑞典国防研究院)所提出的制备样品的方法做了某些改进。主要不同之处在于:用溴化五氟苄基制备衍生物,作为用重氮甲烷进行甲基化的补充,应用于含磷降解产物的高分辨气相色谱和高分辨气相色谱-质谱分析。性质极不相同的两种衍生物的使用显著提高了常规高分辨气相色谱鉴定的准确性。

本报告提出的神经性毒剂和其降解产物鉴定步骤以两种方式应用:1)用于装备酶法试验和高分辨气相色谱-选择性检测器分析的流动实验室,进行快速考查;2)用于采用质谱和核磁共振技术的研究实验室,作为更完整的方法。以地表水和土壤样品为例,叙述了方法的应用。

在本报告的附录中列出了神经性毒剂的几种降解产物和它们的甲基酯、五氟苄基酯的参考数据。数据按实验室内部的标准方式记录,这在先前的报告中已作了详细介绍。

2、神经性毒剂的降解 及其对核查分析的影响

就将来的禁止化学武器公约中三种可能的核查目标（即战剂储存和弹药的销毁，化学战剂的生产以及化学战剂在试验时或战争中的使用）讨论了神经性毒剂的降解及其对核查分析的影响。

2 · 1 销毁储存的核查

对于销毁储存的核查，其取样和分析都没有特殊的技术要求。销毁储存于容器和弹药中的普通神经性毒剂，最可能的方法有下面几种：焚烧；沙林、梭曼和塔崩的碱性水解；VX的次氯酸盐处理。在焚烧中，沙林和梭曼的降解产物是 P_2O_5 ，HF， CO_2 ， H_2O ， H_3PO_4 等；碱性水解中的主要产物是 $MeP(O)(ONa)_2$ ，NaF，异丙醇，频哪基醇。焚烧中VX的主要降解产物是 P_2O_5 ， SO_2 ，氮氧化物，CO和水；次氯酸盐破坏后的主要产物是甲基磷酸乙酯，二异丙胺基乙基磷酸。塔崩完全水解的产物是 Na_3PO_4 ，NaCN，二甲胺和乙醇。

分解产物的取样和其后的分析都可以用已知方法进行。销毁废渣中和销毁场地附近的未分解战剂与中间体的检测，必须应用本报告所提出的灵敏的痕量分析方法。

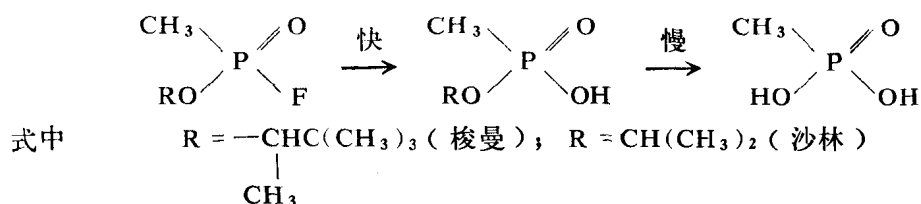
2 · 2 对于野外试验中或战时 曾否使用化学武器发生争论时的核查

只要能得到被化学战剂严重染毒的新鲜样品，核查分析不会产生特殊问题。但是，在环境中布洒了很长时间的核查将会困难得多。蒸发、各种稀释效应以及战剂的降解使痕量分析显著地复杂化了。

在水、土壤、植物以及其它环境基质中普通神经性毒剂的降解已经由好几个实验室进行了研究，然而在比较沙林、梭曼、塔崩和VX在相同环境条件下的行为方面，没有发表过详细的研究结果，但从能够得到的资料中可以看出沙林（以及梭曼）的化学水解和生物降解产

生性质上相同的很简单的混合物(式1)

式1:



战剂分解的速率常数随pH值、催化金属离子、生物物质及温度而异,可以相差好几个数量级。在一个范围很宽的环境条件下,沙林和梭曼第一步降解产物的进一步水解要比第一步水解反应慢得多。这一性质有利于检测环境样品中对提供信息更有价值的第一步水解产物(甲基磷酸异丙酯及频哪基酯)。

表1说明水中沙林和梭曼的分解速率对于pH、浓度和催化金属离子的依赖关系,表2说明小麦类植物分别暴露于沙林、梭曼和甲氟磷酸环己酯一小时后,其中各种分解产物的组成。数据的来源也列于表中。

表2·1 水解条件对水中沙林和梭曼分解速率的影响

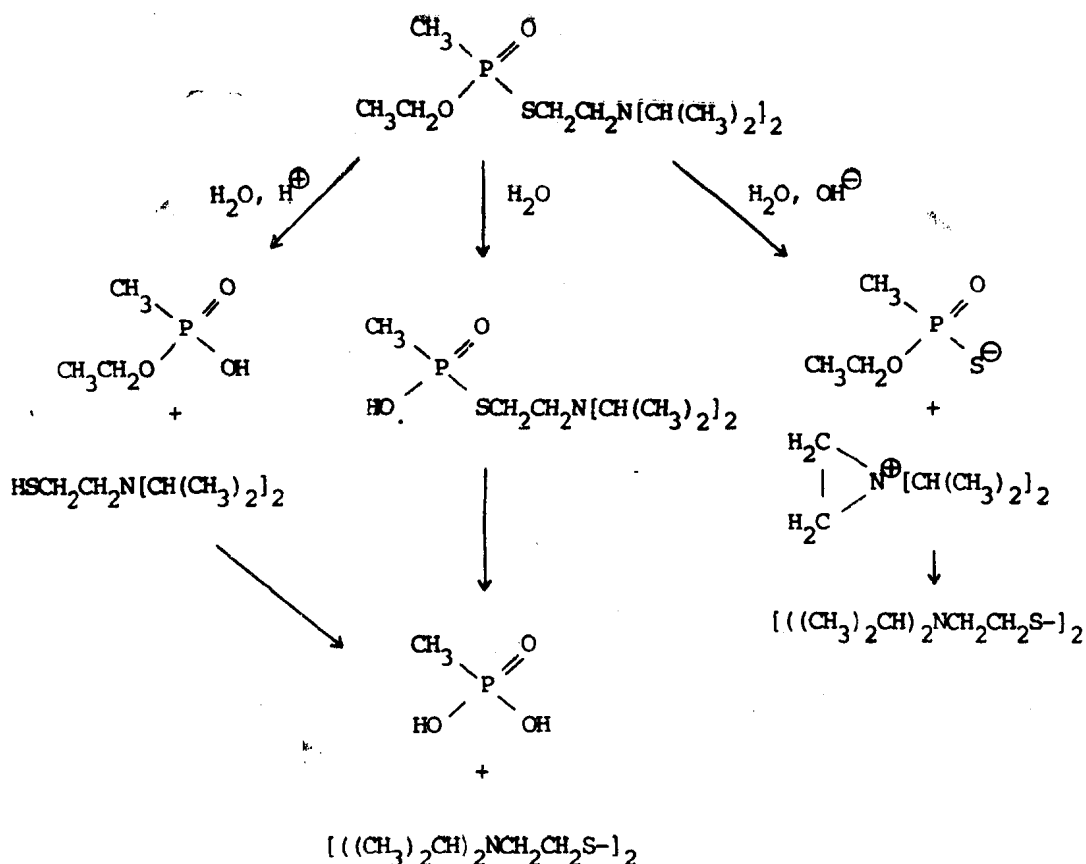
神经性毒剂	浓度	pH	温度(℃)	催化离子(浓度)	水解半衰期	数据来源
沙林		6.5	25	—	175h	1
		"	"	$\text{Cu}^{2+}(10^{-6}\text{M})$	2 h	"
		7.7*	15	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	2 h40分	"
		7.9*	25	" "	30分	"
	10^{-3}M	8.5	25	—	1h30分	2
	"	"	"	$\text{Mg}^{2+}(7.7 \times 10^{-3}\text{M})$	22分	"
	"	9.0	"	—	27分	"
	"	"	"	$\text{Mg}^{2+}(7.7 \times 10^{-3}\text{M})$	8分	"
	"	9.5	"	—	11分	"
	"	"	"	$\text{Mg}^{2+}(7.7 \times 10^{-3}\text{M})$	2分	"
	"	1	25 ± 5		1h40分**	3
	"	3	"		100h	**
	"	5-6	"		1670h	**
	"	9.5	"		1h10分**	"
	"	11.5	"		1.3分**	"
梭曼		2.0	30		6 h30分	4
		4.0	"		251h	"
		7.0	20		83h	"
		"	30		41h	"
		7.6	20		22h	"
		"	30		9 h30分	"
		10.0	10		35分	"
		"	20		12分	"

• 海水

• • 水解99%

VX和塔崩的降解更加复杂。式2中列出了在不同反应条件下观察到的V类战剂的水解产物。

式2：



在环境降解中，只观察到降解产物为甲基磷酸乙酯、甲基磷酸和双（二异丙胺基乙基）二硫化物。在接近中性的水溶液中，V类战剂很稳定。浓度为0.013毫克/升，PH = 7的O-乙基-S（N，N-二甲胺基乙基）甲基硫代磷酸酯的水溶液水解一月后，可以残留高达百分之四十的原始战剂。在潮湿的沙土（pH = 5.3，含有3.9%的有机物）、潮湿粘土（pH = 7.3，含有3.1%的有机物）以及泥炭（pH = 5.4，含有43.5%的有机物）中，VX降解大大加快。两天后，90%的原始战剂分解，三周后只有0.1%的VX残留。第一步降解产物甲基磷酸乙酯进一步降解为甲基磷酸时速度很慢。

式3列出了塔崩可能的含磷水解产物。

式3：