

PAYS-BAS

Document de travail sur la vérification de la présence d'agents  
neurotoxiques, de produits de leur décomposition  
et de leurs précurseurs en aval des usines  
de produits chimiques

INTRODUCTION

En 1977, les Pays-Bas ont présenté un document (CCD/533, daté du 22 avril 1977 et faisant aujourd'hui l'objet d'une nouvelle distribution sous la cote CD/306) qui décrivait une méthode relativement discrète pour la détermination de la présence d'agents neurotoxiques, de produits de leur décomposition ou de leurs précurseurs en aval des usines de produits chimiques. Cette méthode est fondée sur le fait que la plupart des agents neurotoxiques supertoxiques contiennent une liaison phosphore-méthyle (P-Me), qui présente une très grande stabilité à l'égard des réactions chimiques et peut être utilisée comme une sorte d'"empreinte".

Dans le dernier paragraphe du document susmentionné, deux autres problèmes à étudier étaient signalés, à savoir, celui des possibilités d'application de cette méthode aux précurseurs d'agents neurotoxiques binaires et celui du fond de composés à liaison P-Me présent dans plusieurs types d'eau. Le présent document traite de ces deux problèmes.

Il est rendu compte d'une partie des travaux menés à ce sujet dans les documents de référence 1 à 4.

METHODE

Depuis la distribution du document CCD/533, la procédure de vérification a été légèrement modifiée. On trouvera à l'annexe I des détails sur les modifications intervenues.

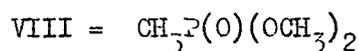
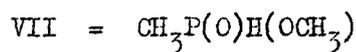
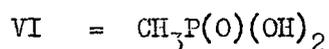
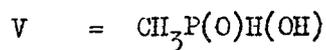
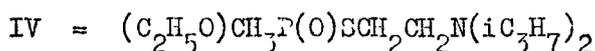
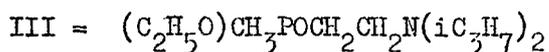
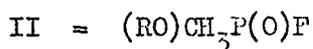
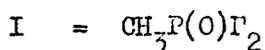
AGENTS NEUROTOXIQUES BINAIRES

Comme indiqué ci-dessus, la liaison P-Me présente dans la plupart des agents neurotoxiques est chimiquement très stable. En outre, il est relativement difficile de l'obtenir. Il est donc hautement improbable qu'elle se forme au cours de la brève

période pendant laquelle les précurseurs chimiques sont en contact les uns avec les autres dans une arme binaire (ou à plusieurs composants). Il faut donc supposer que l'un des précurseurs contient déjà la liaison P-Ile et que, par conséquent, la méthode de l'empreinte sera utile ici. On peut distinguer deux types de précurseurs à liaison P-Ile. Le premier type est représenté par le difluorure de l'acide méthylphosphonique (I), qui est mentionné comme précurseur pour la production des agents dits G (II). Il s'agit d'un composé très réactif, qui s'hydrolyse très rapidement dans l'eau pour former de l'acide méthylphosphonique. La procédure de vérification peut donc être appliquée sans aucune modification.

Dans le cas des agents dits V, des méthylphosphonites peuvent être utilisés comme précurseurs. On peut citer comme représentant de ces composés le méthylphosphonite d'éthyle et de diisopropylaminoéthyle, plus couramment appelé QL (III), qui est un précurseur de l'agent neurotoxique VX (IV) (5). Dans l'eau, le QL se décompose complètement et très rapidement pour donner de l'acide méthylphosphonique (V). Si l'on applique la procédure de vérification, seule une petite quantité d'acide méthylphosphonique (VI) se forme. Par méthylation avec du diazométhane, les composés susmentionnés sont convertis respectivement en hydrogénométhylphosphinate de méthyle (VII) et en méthylphosphonate de diméthyle (VIII). L'application de la méthode de purification, qui est nécessaire à une analyse correcte du phosphonate, n'a pas donné de résultats très satisfaisants, car l'élution du phosphinate n'a été que partielle. Toutefois, par chromatographie en phase gazeuse effectuée avant la purification, l'on a identifié le phosphinate en fonction de son indice de rétention.

En conclusion, on peut dire que des précurseurs binaires comme le QL sont détectés grâce à la procédure de vérification et qu'ils peuvent en outre être distingués d'autres composés précurseurs ou provenant d'agents neurotoxiques.



#### CONCENTRATIONS DE COMPOSÉS A LIAISON P-Ile PRÉSENTS DANS L'ENVIRONNEMENT

Un travail de recherche a été consacré à l'étude de la présence de composés contenant la liaison P-Ile dans des eaux d'origine naturelle ou industrielle, car ces composés donnent aussi lieu à la formation de méthylphosphonate de diméthyle en cas d'application de la procédure de vérification. La concentration de composés à liaison P-Ile a été déterminée pour plusieurs eaux de surface dont on avait prélevé des échantillons dans un certain nombre de pays d'Europe et d'Amérique du Nord (2,3). Selon le degré de pollution indiqué par les services compétents chargés des prélèvements, les échantillons d'eau ont été divisés en quatre groupes distincts. Les résultats sont présentés sous une forme résumée dans le tableau I. Les valeurs moyennes de la concentration de méthylphosphonate de diméthyle des différents groupes augmentent en fonction du degré de pollution. Cela incite à penser que le fond de composés contenant la liaison P-Ile est d'origine industrielle.

Tableau I Concentration de composés contenant la liaison P-Me (déterminés en tant que méthylphosphonate de diméthyle) dans des échantillons d'eau de surface selon les différents degrés de pollution

Classification	Conc. de méthylphosphonate de diméthyle ( $\mu\text{g/l}$ )*
Très propre	-
Propre	0,2
Eau polluée par des industries	0,5
Eaux résiduaires	13

\* = valeur moyenne

- = nulle ou inférieure au seuil de détection de 0,14  $\mu\text{g/l}$

Les retardateurs de flammes contenant la liaison P-Me et disponibles dans le commerce (3) ou les précurseurs et produits de décomposition correspondants donnent lieu à la formation de méthylphosphonate de diméthyle en cas d'application de la procédure de vérification. Les composés en question peuvent aussi provenir de dichlorure de méthylphospholane ( $\text{CH}_3\text{PCL}_2$ ), qui est disponible dans le commerce et sert de précurseur pour bien d'autres produits (3). Bon nombre de ces produits seront hydrolysés en acide méthylphosphinique [ $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ], qui est susceptible de s'oxyder et sera détecté en tant que méthylphosphonate de diméthyle par application de la méthode de vérification. Ces composés de production industrielle et commercialement disponibles contenant la liaison P-Me peuvent être à l'origine du fond de polluants dont il est question au tableau I.

Quelles sont les conséquences de la présence de ce fond de composés contenant la liaison P-Me en ce qui concerne les possibilités d'application de la méthode de vérification? Pour des raisons touchant à l'économie, à l'environnement et à la sécurité il y a tout lieu de penser que la quantité d'agents neurotoxiques ou de leurs produits de décomposition rejetés ne sera pas supérieure à 0,01 ‰ des agents produits (4). Cela signifie qu'une installation de fabrication d'agents neurotoxiques conçue pour fournir 12 tonnes par jour, comme indiqué dans une publication de l'Arms Control and Disarmament Agency des Etats-Unis (6), peut rejeter 120 g d'un agent neurotoxique (ou plus probablement une quantité équivalente de ses produits de décomposition) par jour dans un flux d'eaux résiduaires d'un débit de 7 l/s (4); il en résulte une concentration d'environ 200  $\mu\text{g/l}$ , qui est largement supérieure au seuil de détection de la procédure de vérification (0,14  $\mu\text{g/l}$ ). Ces eaux résiduaires peuvent aboutir à un cours d'eau. S'il s'agit d'un cours d'eau dont le débit est inférieur à 2 000  $\text{m}^3/\text{s}$ , la concentration d'agents neurotoxiques (ou de produits de

décomposition contenant la liaison P-Me) provenant des eaux résiduaires sera supérieure au seuil de détection sur quelques centaines de mètres en aval du point où les eaux résiduaires se déversent dans le cours d'eau (4). Pour déterminer si une installation rejette des composés contenant la liaison P-Me et pour opérer la correction nécessaire pour tenir compte du fond de ces composés, il faut comparer un échantillon d'aval avec un échantillon d'amont. La taille de ces deux échantillons doit être telle qu'une différence précise en termes d'écart type sera, dans un pourcentage donné de cas, jugée statistiquement significative selon le test t avec un seuil de signification choisi. Avec un seuil de signification de 0,05, la probabilité de trouver une différence de 2 écarts types sera de 0,95 si l'on choisit comme taille pour les deux échantillons sept ou plus (4). Nos mesures nous ont montré que l'écart type était d'environ 12 % de la valeur déterminée. Pour un fond de 0,5 µg/l (valeur moyenne des eaux de surface polluées par des industries, voir tableau I), l'on détecterait donc en aval une concentration de 0,12 µg/l provenant des eaux résiduaires. Comme cette concentration est comparable au seuil de détection de 0,14 µg, l'on peut conclure que le fond mentionné ci-dessus n'a pas d'incidence sur la distance maximale de quelques centaines de mètres en aval où les échantillons pourraient être prélevés.

#### TRAVAUX FUTURS

La procédure de vérification de la présence de la liaison P-Me est sensible même dans des eaux fortement polluées. Elle permet de répondre simplement, par l'affirmative ou la négative, à la question de savoir si des composés apparentés à des gaz neurotoxiques de guerre chimique et contenant la liaison P-Me sont présents ou non. Néanmoins, la spécificité de ces méthodes n'est pas suffisante. Les agents de guerre chimique intacts contenant la liaison P-Me ou leurs produits de décomposition sont tous transformés en un même composé : le méthylphosphonate de diméthyle. On a maintenant entrepris des expériences de concentration d'agents de guerre chimique à l'état de traces prélevés dans de l'eau en utilisant des tubes d'adsorption contenant comme adsorbants les polymères poreux XAD ou TENAX. Après avoir bien éliminé l'eau adhérent à l'adsorbant, on désorbe thermiquement l'agent de guerre chimique isolé dans ces tubes et on l'analyse directement, qualitativement et quantitativement, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse à colonne capillaire couplé à un détecteur spécifique pour le phosphore ou à un spectromètre de masse. L'on peut penser que des volumes relativement importants d'échantillons d'eau pourront être ainsi traités, d'où l'assurance d'une grande sensibilité. Celle-ci est nécessaire, car, en général, après une décomposition naturelle ou provoquée ou après une adsorption, seules de très faibles quantités d'agents de guerre chimique intacts présents au départ subsisteront dans les échantillons d'eau.

#### DOCUMENTS DE REFERENCE

1. A. Verweij et al, publication en cours de préparation.
2. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt et H.L. Boter, *Chemosphere* 3(1979)115.
3. A. Verweij, G.F. Mensingh et H.L. Boter, communication soumise à *Chemosphere*.
4. A. Verweij, H.L. Boter et C.E.A.M. Degenhardt, *Science* 204(1979)616.
5. J.P. Robinson, *Chemical Disarmament : New Weapons for Old*, Almquist et Wiksells, Stockholm 1975, p. 94.
6. A.R. Hylton, Report ACDA/ST-197 (Midwest Research Institute, Kansas City, Mo., 1972), vol. 4.

## ANNEXE I

La présente annexe contient un résumé de la procédure de vérification qui tient compte des modifications intervenues.

Les échantillons d'eau sont hydrolysés à pH 3 pendant 24 heures. Les acides qui résultent de cette opération sont concentrés sur un échangeur d'ions, et, après élution, convertis en esters méthyliques à l'aide de diazométhane. L'hydrogénométhylphosphinate de méthyle  $[(CH_3P(O)H(OCH_3))]$  et le méthylphosphonate de diméthyle  $[CH_3P(O)(OCH_3)_2]$  sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire de large diamètre revêtue de Carbowax 20 M. L'analyse de ces composés est effectuée, respectivement, avant et après le passage dans la colonne de purification au silicagel. Les indices de rétention de Kovats, à 110 °C, sont respectivement de 1645 et de 1659. Pour la détection, on s'est servi d'un détecteur thermonionique spécifique pour le phosphore. On trouvera de plus amples détails dans les documents de référence 1 à 4.

### DOCUMENTS DE REFERENCE

1. CCD/533, 22 avril 1977, Pays-Bas.
2. A. Verweij, H.L. Boter et C.E.A.M. Degenhardt, Science 204 (1979)616.
3. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt et H.L. Boter, Chemosphere 3(1979)115.
4. A. Verweij, G.F. Mensingh et H.L. Boter, communication présentée pour publication dans Chemosphere.