
荷 兰
关于核查化工厂下游神经毒剂及其分解
产物或起始物料的存在问题的
工 作 文 件

导 言

荷兰在1977年提出过一个文件(CCD/533, 1977年4月22日, 现以文件CD/306重新印发), 叙述确定化工厂下游是否存在神经毒剂及其分解产物或起始物料的一种相对地说是非侵入性的方法。支持这一方法的理由是, 大多数剧毒神经毒剂含有一个磷-甲基(P-Me)键, 这种东西对于化学反应非常稳定, 可以用来作为一种“指纹印”。

上述文件的最后一段提出了两个供进一步研究的问题, 即: 调查这种方法对于二元神经毒剂前体的适用性和研究P-Me化合物存在于若干种类水中的背景情况。这个文件论述了这两个问题。

这项工作的一部分载于参考资料1-4中。

方 法

自第CCD/533号文件发表以来, 核查的程序已略有改变。这种改变的细节载于附件1。

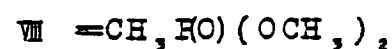
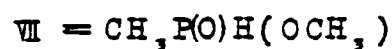
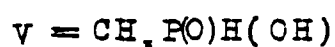
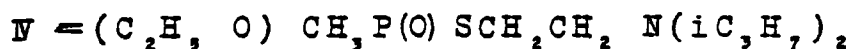
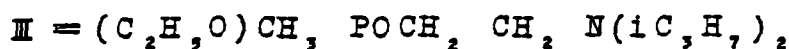
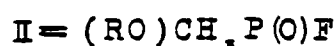
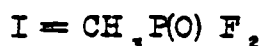
二元神经毒剂

如上所述, 存在于大多数有毒的神经毒剂里面的P-Me键在化学上是非常稳定的。这种东西也比较难于生产。因此, 想在一种二元(对该物质的多元复合物)武器中的各化学前体互相接触的短暂时间内产生这种化学键, 是非常不可能的。

所以人们必须假定，其中一种前体早已含有 P—Me 键，正因为这样，就可以对其使用指纹印法。两种类型的 P—Me 前体可予以区别。第一种以甲基磷二氟化合(I)为代表，前已提到它是生产所谓 G 类毒剂（甲氟磷酸酯）(II)的一种前体。这种化合物非常活跃并在形成甲基磷酸的过程中在水中迅速水解。因此，核查程序可以适用而不用任何改变。

对于所谓 V 类毒剂，可以用甲基磷酸酯作为前体。这些化合物的一种代表物是醋酸甲基硫代磷酸，它的代号 QL (III) 更为人们所熟悉，它是神经毒剂 VX (IV) (5) 的前体。QL 在水里全部分解而且迅速成为甲基磷酸(V)。使用核查程序只形成少量甲基磷酸 (VI)。在重氮基甲烷导入甲基时，上述化合物就分别转变成甲基磷酸一甲酯 (VII) 和甲基磷酸二甲酯 (VIII)。使用净化程序——是准确分析磷酸酯所必需的工序——不是十分理想的，因为磷酸酯仅仅部分洗提。但是，在净化程序之前进行气相色谱分析，根据它的停滞指数可以鉴定磷酸酯。

总之，可以说，象 QL 这样的二元前体可用核查程序进行检测，而且可以同来源于神经毒剂和起始物料的其他化合物相区别。



含有 P—Me 键的化合物的环境背景级别

已进行一项研究来了解天然水或工业用水中存在含有 P—Me 化合物的情况，因为这些化合物在使用核查程序时也会产生甲基磷酸二甲酯。含有 P—Me 化合物的浓度是在从若干欧洲和北美国家取样的几种表层水里确定的 (2, 3)。水的样品按照取样当局标明的污染等级分成不同的四组。其结果载于表一。不同组的甲基磷酸二甲酯的浓度的平均值随着它们的污染等级而增加。这表明，含有 P—Me 化合物的背景是由工业来源所造成。

表一，表层水取样中含有 P-Me 化合物（确定为甲基磷酸二甲酯）的浓度是按不同的污染级别来排列的

分 类	甲基磷酸二甲酯浓度 (ug/l)*
非 常 清 洁	—
清 洁	0. 2
工 业 污 染	0. 5
废 水	1 3

* = 平均值

— = 没有或低于 0.14 ug/l 的侦察界限

商用的含有 P-Me 的火焰抑制剂 (3) 或相应起始物料及分解产物，在使用核查程序时，可产生甲基磷酸二甲酯。该背景的另一来源可能是甲基磷酸二氯化物 (CH_3PCl_2) 它可从商业市场上得到，并且是一种可制造许多其他产品 (3) 的起始物料。许多这样的产品可被水解成甲基磷酸 ($\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$)，这种酸对氧化作用敏感，并可通过核查方法的手段被侦察出是甲基磷酸二甲酯。这些可从商业市场上得到的、工业化生产的含有 P-Me 化合物可能是表一提到的背景的来源。

对核查方法的实施来说，含有 P-Me 化合物的这些背景数值的后果是什么？

为了经济的、环境的和安全的原因，有理由期望所释放的神经毒剂或其分解产物的数量不超过所生产的物剂的百分之 0.01 (4)。这意味着，一套为每天生产 12 吨而设计的生产神经毒剂的设备，如美国军备管制和裁军署 (6) 的一份出版物中提到的，每天可带走 12 克的神经毒剂（或更可能是相同数量的它的分解产物），并流入每秒 7 公升流量的废水流中 (4)；这就造成了大约 200ug 公升^{-1} 的浓度，远远超过了核查程序的侦察界限 (0.14ug 公升^{-1})。废水流最终可流入一条河流。在流量低于每秒 2000 立方米的河流的情况下，从废水流中产生的神经毒剂

(或含有 P-Me 的分解化合物) 的浓度。在废水出口的下流几百米之内, 可高于侦察界限(4)。为了确定某一工厂是否送走含有 P-Me 键的化合物, 和为了校正这些化合物的背景, 有必要比较上下游的取样。两种取样的尺度必须是这样的, 即根据用选定的在一特定百分比的个例下具有意义的标准所作的 T 形管试验, 可以在标准偏差方面发现在统计上具有意义的特定区别。如果两种取样的尺度选为 7 或更多的话, 那么按照 0.05 的有意义的标准, 可在 0.95 的概率下找到 2 个标准偏差的区分(4)。按照我们的测量, 我们发现标准偏差大约是确定数值的百分之 12。因而, 可侦察到从 $0.12 \mu\text{g 公升}^{-1}$ 的废水流所产生的, 具有 $0.5 \mu\text{g 公升}^{-1}$ 背景(被工业污染的表层水的平均数值, 见表一) 的下流的浓度。由于这个浓度可与 $0.14 \mu\text{g}$ 的侦察界限相比较, 可以断定, 上述的背景不影响可在该处采样的下流的最高可达几百米的距离。

未来的工作

P-Me 核查程序甚至在被严重污染的水中也是敏感的。它对于含有 P-Me 键的化学战神经毒剂有关的化合物是否出现的问题可给予简单明了的是或否的回答。然而, 这些方法缺乏明确性。含有原封不动的 P-Me 的化学战剂或其分解产物全部都转化为同样的化合物: 甲基磷酸二甲酯。现在已开始进行实验, 用装有作为吸收剂的能渗透的聚合物 XAD 或 TENAX 的吸收管将化学战剂的痕量从水中提浓。全部排除掉粘附着吸收物质的水后, 经分离的化学战剂将用加热法将其从管子中发放出来, 并接着用具有毛细作用的气相色谱法与特定磷探测器或质谱测定计相结合的方法在质量和数量上加以分析。也许可以期望可以处理相当大量的取样水, 这样就可保证高度的敏感性。这将是必要的, 因为一般来说, 在自然的或人工诱发的分解之后, 或在吸收过程之后, 原有的原封不动的化学战剂在取样水中将只有痕量存在。

参考:

1. A. Verweij et al, publication in preparation
2. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt and H.L. Boter, Chemosphere 3(1979)115
3. A. Verweij, G.F. Mensingh and H.L. Boter, submitted to Chemosphere
4. A. Verweij, H.L. Boter and C.E.A.M. Degenhardt, Science 204(1979)616
5. J.P. Robinson in 'Chemical Disarmament: New weapons for Old', Almquist & Wiksell, Stockholm 1975, p.94
6. A.R. Hylton, Report ACDA/ST-197 (Midwest Research Institute, Kansas City, Mo., 1972), vol.4.

附件一

在这份附件中载有包括更改在内的核查程序的一份概述。

取样水是在 24 小时内按 pH，进行水解作用的。产生的酸用离子交换器进行浓缩。并在洗提后用重氮甲烷将其转化为甲基酯。将甲基磷酸一甲酯 ($\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OCH}_3)$) 和甲基磷酸二甲酯 ($(\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$) 置于一个涂有 Carbowax 20 M 的一个宽内径的有毛细作用的柱。用气相色谱法进行分析。对这些化合物进行的分析是在使用硅胶清理柱之前和之后分别进行的。Kovats 保留指数在 110°C 之下分别为 1645 和 1659。探测是用一个热离子的特定磷探测器进行的。进一步的细节见参考 1 - 4

参考：

1. CCD/533, 22 April 1977, The Netherlands
2. A. Verweij, H.L. Boter and C.E.A.M. Degenhardt, Science 204(1979)616
3. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt and H.L. Boter, Chemosphere 3(1979)115
4. A. Verweij, G.F. Mensingh and H.L. Boter, submitted for publication to Chemosphere

×× ×× ×× ×× ××