

荷 兰

关于核查化学品生产工厂下游的神经毒剂及其
分解产物或起始物料的存在问题的文件

1.1. 对禁止神经毒剂的生产进行核查的非侵入性方法

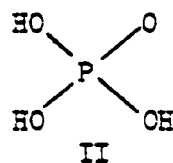
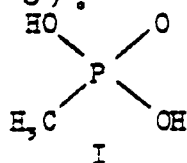
禁止发展、生产和储存化学武器的有效核查系统的作用之一是制止化学武器，特别是剧毒神经毒剂的生产。为达到适当的遏制，必须有各种程序来确保有充分的机会能对神经毒剂的秘密生产进行侦察。另一方面，人们总是力求尽可能采取非侵入性的核查方法。

为了有助于解决所涉及的部分问题，我们将介绍一种高度敏感的方法，对化工厂下游的废水进行分析，并把废水同上游的取样相比较，以便侦察水中神经毒剂及其分解产物或起始物料的存在问题。分析程序可在每一备有气相色谱仪的试验室中进行，这种办法极为敏感，既使对水进行彻底澄清之后也可提供阳性的迹示。

从所得结果中，人们可以作出结论认为，对是否存在神经毒剂及其分解产物或起始物料问题，上述程序已作出了实际上已毫不含糊的、简单明了的肯定或否定。如果侦察是阳性的，它将肯定该厂已涉嫌，但也仅是涉嫌，因此可以对该厂作一次访问，以究明所制造的产品到底是什么。

1.2. 上述方法之基础

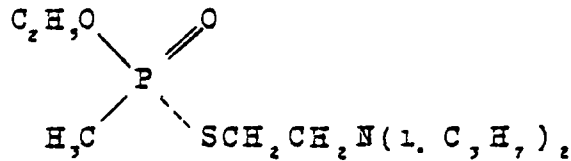
神经毒剂是有机磷化合物，在结构上与杀虫剂同属。在一般情况下，这两种类型的化合物可以在类似的工厂中生产。但毕竟在这两类化合物间还存在很重要的结构上的区别。大多数的神经毒剂是属于甲基磷酸(I)，而绝大部分商用的有机磷杀虫剂的基本结构是磷酸，只有少数几种杀虫剂是以 I 为基础的，但这些一般只是处于实验性质的(3-5)。



日本出席裁军委员会会议代表团提醒大家注意：磷碳键在轻度分解条件下不会裂开。此外，气相色谱法与特定侦察相结合，被提及是侦察很低浓度的有机磷化合物的一种适宜的方法(6)。

在本报告中，提出了一套基于上述各种考虑的核查程序。从莱茵河及默兹河这两条被认为是遭到严重污染的河流所采集的取样，被作为大为稀释了的化学生产工厂的下游废水的样板来使用。按照这种作法，核查程序提供了一种堪称非侵入性视察的方法。

Ethyl S-2-di-isopropylaminoethyl methylphosphonate (VX).



被作为一种具有代表性的神经毒剂来使用。

在第2部分讨论了对核查程序不同方面的调查研究之后，在第3部分对最后程序作了描述。第4部分包括有对莱茵河及默兹河河水样品实施最后核查程序所获得的一些成果。作为报告最后部分的第5部分是对未来工作的一些指示。

2. 核查程序的评估

2. 1. 材 料

莱茵河水的取样取自贝甘巴赫特的莱克并在海牙的多尼水厂进行分析。默兹河水的取样取自凯泽尔兹维尔并在鹿特丹的饮用水厂进行分析。样品储存在一个冷藏

表 一
莱茵河和默兹河水取样的化学分析结果

成 份	莱茵河				默兹河			
	12-12-'73	12-3-'74	20-11-'74	8-1-'75	25-3-'75	3-3-'76	23-2-'76	
chloride (mg/l)	230	175	163	33	140	196	37	
sulphate "	39	86	35	59	70	94	54	
bicarbonate "	140	146	156	146	149	193	134	
nitrate "	11.5	10.8	12.2	14.0	12.7	17.6	17.0	
Kjeldahl nitrogen "	4.4	1.7	2.2	1.5	1.0	2.6	1.9	
orthophosphate "	0.62	0.55	0.75	0.41	0.98	0.97	0.73	
unfiltered "	1.95	1.27	1.70	1.10	1.61	1.92	1.4	
total organic carbon "	6.2	7.8	5.9	3.0	5.5	3.2	6.9	
silt "	64	10	19	46	33	23	26	
cholinesterase inhibition in parathion eq. (µg/l)	0.17	0.25	0.24	0.04	0.08	0.13	-	
pH	7.55	7.60	7.50	7.65	7.70	7.50	7.6	
flow (m ³ /sec)	2572*	1648*	2670*	3497*	1964*	1329*	350**	

* Lobith.

** Lith.

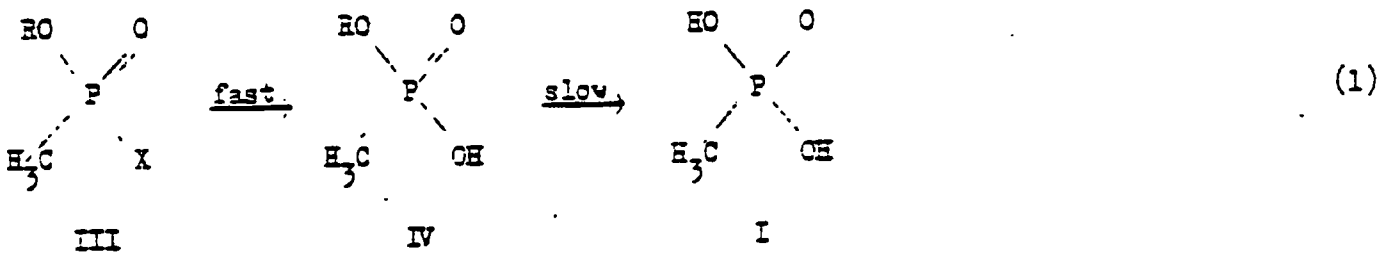
室内。水取样的化学分析结果列于表一。

在每一试验中都使用新的玻璃器皿，以防止相互污染。

标号为 ^{32}P 的甲基磷酸（具体活度 1 mCi/g ）和标号为 ^{32}P 的 VX（具体活度 20 mCi/g ）以及相应的未经标号的化合物都在这一实验室中综合处理。准备了重氮甲烷并在乙醚溶液中加入使用⁽⁷⁾

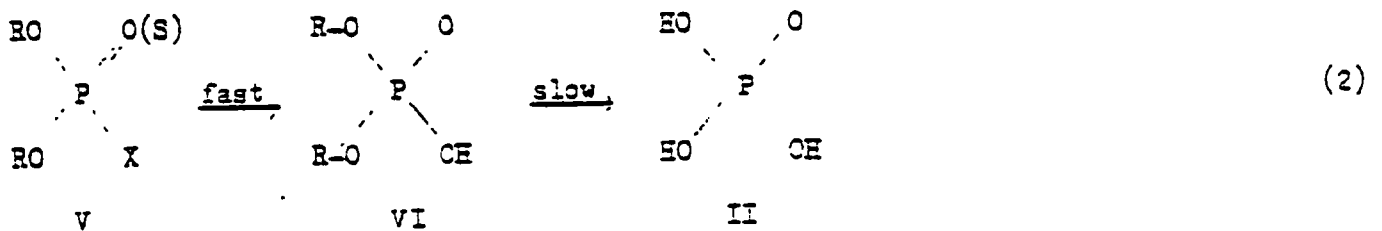
2.2 水解

如第 1 章所述，气相色谱法与特定的磷侦察相结合，是追查水中很低浓度的神经毒剂的一种适宜的技术。为使气相色谱图尽可能地简单明了（第 2.6 部分），应进行完全水解。水解后多数含磷的神经毒剂将显示其为甲基磷酸（方程式 1），而有机含磷杀虫剂将产生磷酸（方程式 2）。

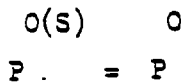


Example of III: VX, in which $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ and $\text{X} = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{i.C}_2\text{H}_5)_2$

Sarin, in which $\text{R} = \text{i.C}_3\text{H}_7$ and $\text{X} = \text{F}$.




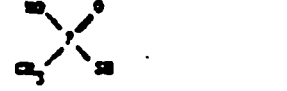
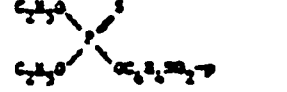




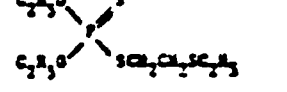

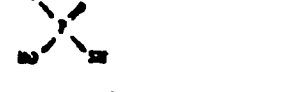





Example of V: Parathion, in which $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, and $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$ and



一种强酸介质是确保分别在方程式 1 和 2 中以化学公式表明的化学战剂和杀虫剂能被完全水解的必要前提。而且水解过程应在一段合理的时间内进行。为了获得最适条件，收集了许多种有机磷化合物的水解资料。

除了从文献中得到的一些水解的半衰期值外，还挑选出了若干样板化合物，以测定其水解率。试验是在密封在玻璃杯内的 1 毫升安瓿剂中进行的。该安瓿剂含有 0.5 毫升的 0.05 M 柠檬酸钠 / pH 值为 3 的柠檬酸缓冲剂。不同样板化合物的浓度为 0.02 M。安瓿剂在一个油浴器中以 130°C 的高温加热。从使用高压纸层析法、纸上色层分析法、气相色谱法和紫外线光谱法对反应混合物所作的定量分析中，测定出各自的水解半衰期值(8)。表 2 包括有一种有代表性的神经毒剂 (VX)、一些杀虫剂 (对硫磷、乙拌磷和敌敌畏) 以及水解中可能出现的中间物的水解资料。为促进这些中间物有所出现，要注意到，在对分别为 I 和 II 的神经毒剂 (方程式 1) 和杀虫剂 (方程式 2) 的酸水解中，对中间形成的甲基磷酸烷基酯 (IV) 和磷酸二烷基酯 (VI) 的水解是测定比率的步骤。因此，这些化合物的水解资料都被包括在内。

Table 2					
Hydrolytic half-life values of some compounds related to phosphorus-containing nerve agents and pesticides at pH 7					
compound	systematic or trivial name	hydrolytic half-life (h) (°C)	t _{1/2} (hr)	ref.	
1		VX	130	0.26	-
2		ethyl hydrogen methylphosphonate	130	10	-
3		ethyl hydrogen methylthiophosphonate	130	9.8	-
4		methylphosphonochloridic acid	130	0.36	-
5		Parathion	70	21	13
6		Fenitrothion	70	23 ^a	13
7		diethyl hydrogen phosphate	130	62	-
8		ethyl dihydrogen phosphate	130	1.42	-
9		diethyl hydrogen phosphorothioate	130	61	-
10		Diisoton	70	62 ^a	13
11		diethyl S-hydrogen phosphorodithioate	130	0.97	-
12		unechiophosphoric acid	22.8	1.2	14
13		DOPP	70	2.6 ^a	13
14		dimethyl hydrogen phosphate	100	116	13
15		methyl dihydrogen phosphate	100	0.25	9

磷酸盐和磷酸酯的水解比率大家都知道就是 pH 依赖。磷酸一烷基酯(9)的水解一般地显示的最高比率为 pH_{1/2}；当降低 pH 值时，甲基磷酸烷基酯(10)和磷酸酯的水解比率就逐渐提高。硫代磷酸盐(12)显示的最高比率为 pH 3。作为折中和为了实用起见，进行一切水解试验都选择 pH 3：低于 pH 3 的酸性溶液会影响第二步程序（2，3 节）中的阴离子交换柱的性能（如电容量）。

选择温度 130 ° C 来在为期 4 天以内取得水解的可测量比率。

从表 2 可以看出，神经毒剂、杀虫剂和它们的分解产物在合理的时间内在 pH 3 和 130 ° C 情况下分别水解如 I 和 II。在最后的程序中温度增加到 160 ° C 以便在 24 小时内使有机磷酸酯类完全水解。

2. 3. 分离和浓缩

水解以后，把莱茵河和默兹河的水取样用玻璃纤维纸过滤一道以便在使用阴离子交换柱之前去除固体微粒（淤泥）。这样经过一个再生过程*树脂就可以被重新利用，也排除了水取样流过阴离子交换柱时可能出现的障碍。经标号为 32₂ 的 I 测定，在河水样品中固体微粒对 I 的吸收是微不足道的。在经过过滤纸的过滤之后，I 的 mg 量在洗提过程中在数量上得以恢复。

用一种烈性阴离子交换树脂 [Ø - N (CH₃)₃][⊕] 从经过水解的水取样中吸收甲基磷酸酯。同时也发生其他离子，如氯化物、硫酸盐和磷酸盐的吸收，这些离子与化合物 I 的数量相比一般是过量的。重碳酸离子和其他阴离子或弱酸不被吸收。除了甲基磷酸酯离子和用以调整 pH 至 3 的氢氯酸的增加量（约 3 meq·）之外还根据存在于 0.5 升莱茵河水中的阴离子平均数（3.5 meq·）使用阴离子交换柱吸收能力的 2 - 3 倍超额量。第一次试验用市场上可以买到的氯化物 (Cl[⊖]) 状的阴离子交换树脂琥珀炸药 IRA-400 进行。在一根裹着这种树脂的交换柱上，份量为 0.1 meq· 的甲基磷酸酯阴离子证明在一升水取样中不能全部被吸收。I 所加量的 50 - 60 % 不留在柱上。当把树脂变成甲酸酯 (HCOO[⊖]) 状时可以取得 I 的定量吸收。随后，使用在市场上可取得的树脂 BIO-RAD AG 1-X8 HCOO[⊖]。

*/ According to BIO-RAD: (step 1) resin-Cl[⊖] + NaOH → resin-OH[⊖]; (step 2) resin-OH[⊖] + formic acid → resin-formate[⊖].

用含有 815 mg 的氯化物或 1200 mg 硫酸盐和 225 mg 的标号为 32_P 的 I 通过突破色层（分离）谱发现，在分离过程中 I 在柱上象一条狭带子那样在氯化物和硫酸盐离子前面移动。只有当水取样中的阴离子含量超过柱的阴离子交换能力时，才从柱上洗提出化合物 I。

在水取样排出以后，树脂用甲醇冲洗以去掉间隙里面的水和原来水样里面存在的某些中性和碱性化合物。这时用来洗提甲基磷酸酯的氢氯酸甲醇溶剂必须干燥这是很重要的，因为这种溶剂在遇见水时引起的挥发会导致化合物 I 的大量丢失。

经以标号为 32_P 的 I 作试验进行核对，发现在蒸发以后化合物 I 的还原量达到 75—100%。

2. 4. 衍生作用

化合物 I 本身不能进行气相色谱分析，一定要转变成一种挥发性的衍生物才能获得灵敏的气相色谱检测和分离。该化合物在乙醚溶液(7)中通过使用重氮甲烷转变成甲基磷酸二甲酯。经气相色谱法测定，酯化作用的产物接近于定量(95%) (第3章。其他酸类如磷酸和硫酸都在同时发生甲基化作用。这些酸类可能出现在取自原有水取样的离子交换柱洗提液中，并与化合物 I 一起存留在树脂上。

2. 5. 净化

在整个核查程序中的这一部分是要做到如 2. 6. 节所述，对甲基磷酸二甲酯进行恰如其份的气相色谱法分析。

用回流时放进一个 Vigreux 柱煮沸的办法从酯化样品去除乙醚和甲醇(第 2. 6 节)，直到残余量保持在 3—4 ml 为止。这一浓缩步骤用含有苯 10 ml、乙醚 10 ml、乙醚 10 ml、甲醇 1 ml 和甲基磷酸二甲酯 3 mg 的混合物进行多次试验予以检验。经气相色谱法分析测定有 90—100% 的磷酸酯还原。

该程序按参考资料 16 使用一小片硅胶柱从已发生甲基化作用的样品溶液去除掉大部分的磷酸三甲酯和硫酸二甲酯。硫酸二甲酯的气相色谱干涉的细节已在第 4 节说明。硅胶柱与苯、醋酸乙酯和甲醇相继洗提。经分析验明，苯的部分主要含有硫酸二甲酯，醋酸乙酯部分含有磷酸三甲酯，第一毫升的甲醇里边含有约 80% 的甲基磷酸二甲酯的增加数量。

2.6. 气相色谱分析法

为了把基磷酸二甲酯和磷酸三甲酯分开，要对许多不同的固定相如 SE-30, QF-1, FFAP, OV-225, DEGS 和氟核 X-305 等的性能（如分辨率和峰相对性）进行评价。其中以氟核 X-305 的效果最好。

最适合的温度柱是 140—150°C。由于在较高温度时不断发生温度柱的渗出，温度柱的生存期大大降低，而 侦检噪音侦检污染则增加。

除了用重氮甲烷使甲基磷酸和磷酸起酯化作用外，也可以使用其他重氮烷烃。得出的磷酸三烷基酯和甲基磷酸二烷基酯的分辨率可以由下列公式表示：

$$R_s = 2 \frac{t_r(\text{磷酸三烷基酯}) - t_r(\text{甲基磷酸二烷基酯})}{Y(\text{磷酸三烷基酯}) + Y(\text{甲基磷酸二烷基酯})} \quad (3)$$

在这里 R_s 表示分辨率， t_r 表示保留时间， Y 表示峰底宽度。其结果连同与甲基磷酸二甲酯有关的保留时间列入表 3。

$(RO)_2P(O)CH_2$, R =	有关的保留时间	$(RO)_2P(O)$ R =	有关的保留时间	分辨率
CH ₃ ,	1.00	CH ₃ ,	1.33	2.1
C ₂ H ₅ ,	1.29	C ₂ H ₅ ,	2.07	4.0
n. C ₃ H ₇ ,	2.57	n. C ₃ H ₇ ,	5.53	4.1
i. C ₃ H ₇ ,	1.09**	i. C ₃ H ₇ ,	1.58	2.8

* 保留时间为 200 秒，温度柱 140°C，关于其他气相色谱分析情况见第 3 章。

** 尾峰。

从表3的结果可以看出，最好配备乙烷基酯类或 α 、丙基酯类而不是甲基酯类。但是由于下述原因人们宁可使用甲基酯类：

- (a) 甲基磷酸二甲酯的侦检灵敏度至少为甲基磷酸乙酯和甲基磷酸二丙基的两倍。
- (b) 使用乙烷基酯类或 α 、丙基酯类时比甲基酯类所需的时间分别增加1—3倍
- (c) 甲醇是洗提系统用来去除阴离子交换柱上所附甲基磷酸的主要化合物，在这种情况下我们建议使用重氮甲烷(17)。

热离子侦检器由于它对有机磷化合物所具有的专一性，因此是最好的侦检器。甲基磷酸二甲酯的平均最低侦检量为0.23ng(变动幅度为0.15—0.30ng)。最高注入量为5 β l。溶剂的量再多就会造成侦检器火焰的熄灭。

按照 Kováts(18)法，甲基磷酸二甲酯可以通过它的保有指数识别。在170°C以氟核X-305作为固定相所确定的指数为1427。在这些条件下，也可以侦检磷酸三甲酯，其保有指数为1483。

为了毫不含糊地证明由甲基磷酸二甲酯得出的峰不是因为在比较高的浓度中有一种无磷化合物的存在，就要将热离子侦检器和火焰离子侦检器结合使用。如果存在一种无磷化合物，上述火焰离子侦检器将产生比较高的电压。

3. 核查程序的描述

根据前一章概述的结果选用以下方法来核查废水中是否存在神经毒剂或它们的分解产物：

水解法：水解在密封的容量为750毫升的Carius试管中进行，管内盛有500毫升用0.5N氢氯酸把pH值调整到PH3的水取样。试管在24小时期间放在一个160°C的油槽里加热。

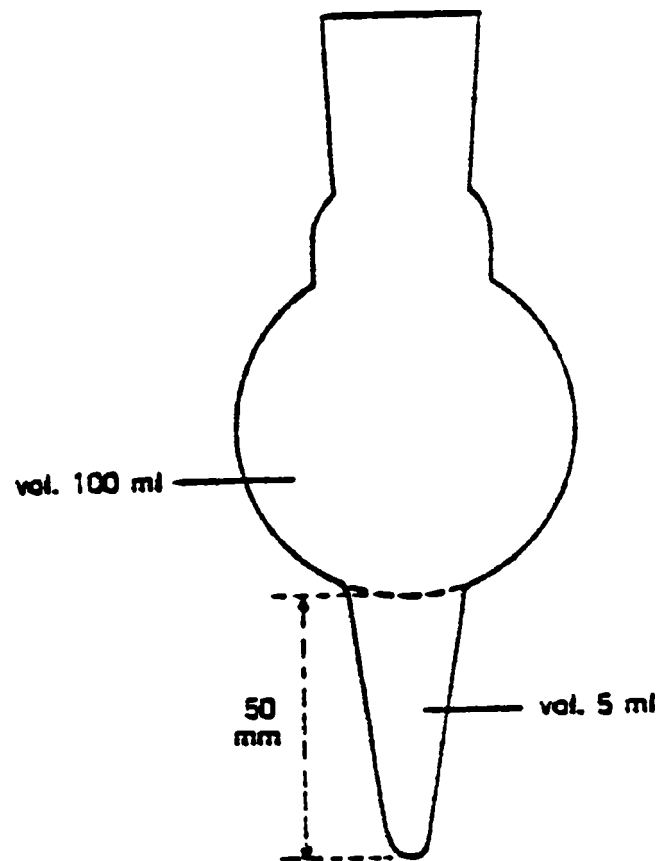


Figure 1. Pear-shaped flask to concentrate the column eluate.

分离和浓缩: 通过用玻璃纤维纸 (Whatman, GF/A) 过滤之后, 经水解后的 取样将以 1—2ml/min 的流速通过一个用 AG1-X8 (甲酸盐状, BIO-RAD) 包裹的离子交换柱 (长度 20cm 内径 11mm)。采取样通过后, 用 30ml 的甲醇来洗交换柱。吸附在树脂上的甲基磷酸和其它酸用酸化的 (用最高达 3 N 的气态盐酸)

20ml 的甲醇以 0.5—ml/min 的流速洗提。用一个梨型烧瓶 (图 1) 收集起来的洗提液用柔和的气流在保持在 50°C 的一个水槽里通过蒸发被浓缩到小于 1 毫升的量。

衍生: 由 *N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluenesulphonamide and potassium hydroxide (7) 产生的重氮甲烷在醚中的溶解加到洗提液的渣中去直到保持一种经久的黄色为止。

让混合物存在 15—20 分钟。用微滴几滴醋酸的办法除去过量的重氮甲烷。

净化程序: 加进 10 毫升的苯之后, 用一个 Vigreux 柱 (长 19cm; 内径 11mm) 在倒流的情况下通过气化来浓缩经甲基化作用的溶液直至剩余量达 3—4 毫升。为防止气化液体的撞击使用了一种心形的 (7) 玻璃弯条构成的装置。在气化的过程中梨型部分的反应烧瓶 (图 1) 沉浸在一个油槽里, 在 45 分钟内温和地从室内温度加热到热到 160°C。

将经过 48 小时的 135°C 的预先热处理后的硅胶渗 3% 的 (W/W) 蒸馏水加以摇动使其部分地减活 4 小时以后就可使用这种胶。在一个以玻璃缠绕有的柱上 (长 19 cm, 内径 8 mm) 加上 1 克的硅胶, 然后再加 2 克的 hydrous sodium sulphate (16)。事先用 10 毫升的乙烷洗柱。将取样溶解物转移到相继用 16 毫升的苯、24 毫升的醋酸乙酯和 8 毫升的甲醇以 0.2—0.4ml/min 的流速冲洗过的硅胶柱上。将苯、醋酸乙酯和最初的 1 毫升的甲醇的洗提液分开加以收集。甲醇分放在一边供再使用。

气相色谱法: 气相色谱分析是用 Becker 气相色谱仪进行的, 其型号为 409, 同时配有 712 型的一个热离子检测器 (TID) 装备。盘绕的玻璃柱 (长 2m 内径 1.5mm) 在 149—177 μ m 粒子的网中过滤后用硅藻土载体 W-AW/DMCS 80—100 的网眼包装, 并涂上氟核 X-305 (25%W/W)。柱子、注入器和检测器分别保持在 150°C、200°C 和 200°C 的温度下氮的流速是 40ml/min、氢是 65ml/min 空气是 250ml/min。由于在柱的末端使用了一个分离器 (比例 (3:1)), 因此每分钟只有 20 毫升的氮 TID 探测器。剩余部分进入了一个火焰电离探测器中。可以注入 5 μ l 的最大限度的

取样溶液。具有比较浓度的参考性取样被用来作定量的测量。

4. 实施和讨论

在执行后全部的核查程序就通过将不同数量 (0.1 μg —1 mg) 的 VX 加进到 1 升的排除矿物的水和莱茵河水中去加以检验。

以甲基磷酸二甲酯为基础，在排除矿物的水中得到了百分之 73 ± 11 的平均还原物。在这种情况下就省略了程序的清理部分。发现有不少磷酸浓缩物 (大约每公升 0.2 毫克)。经气相色谱法探测其为三甲基磷酸酯。磷酸可能是在水解作用的过程中从玻璃器壁上放出的。

对相对大量的 (1 毫克) 的 VX 加进 1 升的莱茵河水后得到的样品进行了同样的分析。证明不需要在使用气相色谱分析法之前作取样清理，因为在那种浓度的水平上未出现干扰的物质，并可以用气相色谱法将甲基磷酸二甲酯和三甲基磷酸酯的一定量足够地分开。根据甲基磷酸二甲酯，得到了 $78 \pm 10\%$ ($n=6$) 的还原物。

对加进 1 升莱茵河水的少量的 VX (0.1—1 μg) 进行的分析性程序中，由于在气相色谱分析法中有干扰，所以必须使用清理的方法。首先，将少量的甲基磷酸二甲酯从 1000 倍过量的三甲基磷酸酯中分开的办法，由于峰的重迭，证明是不够的。而且，硫酸二甲酯严重地干扰了对甲基磷酸二甲酯的探测。由于峰的重迭，热离子探测器靠氢气的流动测出了影响。甲基磷酸二甲酯的反应的硫酸二甲酯的负或正的峰。硫酸二甲酯是由气相色谱法和质谱测定法 (JEOL JMS-01-SG 型) 相结合的办法鉴别的。它很大可能是由莱茵河取样中出现的硫酸 (硫酸的浓度为 ≈ 80 毫克/升) 的甲基化作用形成的。在气相色谱分析法之前使用甲基化取样清理办法可以克服过量的三甲基磷酸酯和硫酸二甲酯的干扰。这种方法证明可以分析加到莱茵河水取样的 VX 的浓度直至 250 ng/Litre 。根据甲基磷酸二甲酯，在 1975 年 8 月 25 日取出的莱茵河水取样中发现了 80—90% 的还原物。

这些还原物被还原为在未加进 VX 的同样的莱茵河水取样中探测出的甲基磷酸二甲酯之量。用 3100-003D 型的 Finnigan quadrupole 的气相色谱—质谱测定器上的 mass fragmentography 方法鉴定出了这种化合物。在下列三个典型的 m/e 数值上测到了峰：相当于 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{CH}_3)^+$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{O})^+$ 为 79, 94 和 109。峰的密度是 6:4, 4:1, 等于是从甲基磷酸

二甲酯的一种参考取样得到的结果。鉴于量很少，分子离子的密度太小而看不到。

后来，在1976年3月3日取出的莱茵河取样 (CONC. 760ng/Litre) 中和1976年2月23日取出的默兹河水取样 (180ng/Litre) 中探测出了相同的化合物。显而易见，在这两条河中的一种或更多的散发来源引起了一种分子中含有一组PCH的化合物的出现。文献没有说明这种化合物在自然界产生。据了解，含有一种P—C键的杀虫剂是在市场上可得到的，例如 Dyfonate (ethyl *s*-phenyl ethylphosphonodithiagate)

由于所述的分析性程序的结果，将产生 Dimethyl ethylphosphate。根据它的保有指数 (1468)，这种化合物不会干扰甲基磷酸二甲酯的气相色谱分析法 (保有指数为1427，见第2.6节)。然而据我们所知，Mecarphon (5) 是仅有的在市场上提供的含有一组PCH₃的杀虫剂。当运用分析性程序时，它会产生甲基磷酸二甲酯，从而会干扰核查进程。

如第2.6节所述，由气相色谱法 (第2.6节) 探测出的甲基磷酸二甲酯的平均最低量是0.23ng的甲基磷酸二甲酯或每升水250ng的VX含量，还原为80%的平均还原物以及浓缩为1毫升容量的原为0.5升容量的原来水取样。这就是说，如果一个工厂在24小时内至少将5公斤的VX或其分解产物或起始物料的相等的数量流到流速为250m³/sec的一条河中，它是会被探测出来的。对先进的废料处理技术调查结果揭示出碳吸收法能够将一条废溪中含有磷1毫克/升的杀虫剂浓度减少到少于1ug/litre。这种浓度已超越了上述程序的探测限度。

至于含有PCH₃的化合物的可能出现其原因也可能由于一种自然的或工业的背景，所以除了对化学生产工厂的下游进行参考取样外也必须对它的上游进行参考取样加以分析。

5. 未来的工作

需要进行进一步的研究以便了解在运用了上述程序以后会释放出甲基磷酸二甲酯的化合物的由于自然和工业的成因。

将进行实验以便调查这一程序对二元神经毒剂系统的适用性，在这种系统中的神经毒剂是在向其目标投射的过程中混合两种化合物而形成的。

文 献

1. Possible Techniques for Inspection of Production of Organophosphorus Compounds, SIPRI Symposium Report, ed. S.J. Lundin, Stockholm, 1971.
2. Coombs A.J.J. and Boter H.L., Pugwash Conference, London, April 1976.
3. Mann J.J., Pesticide Terminal Residues, IUPAC Symposium Tel-Aviv, ed. A.S. Tabori, Butterworths, London, 1971, p. 57.
4. Meiners A.F. and Wiegand C.J.W., Factors affecting the verification of chemical warfare production and the impact of current technology on chemical warfare inspection indicators, Midwest (US) Research Institute, Vol. I and II, 1973.
5. Macarphos, $(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, reported in Pesticide Manual, eds. E. Martin and C.R. Worthing, 4th Edn. British Crop Protection Council, 1974, p. 32
6. Working paper (CCD/301) submitted by Japan, to the Conference of the Committee on Disarmament, 6 August 1970.
7. Vogel A.I., Practical Organic Chemistry, Longmans Green and Co. Ltd. London, Toronto, New York 1970, 3rd ed.
8. Reuland-Meereboer M.A.C., CL essay 75 R 89.
9. Kugel L. and Halmann M., J. Org. Chem., 32 (1967) 642.
10. Bunton C.A., Mhala M.M., Oldham K.G. and Vernon C.A., J. Chem. Soc., 1960, 3293.
11. Cherbuliez E., Hunkeler F. and Robinowitz J., Helv. Chim. Acta, 44 (1961) 1817.
12. Dittmer D.C., Ramsey O.B. and Spalding R.E., J. Org. Chem., 28 (1963) 1273.
13. Muhlmann R. and Schrader G., Z. Naturforsch., 126 (1957) 196.
14. Dittmer D.C. and Ramsey O.B., J. Org. Chem., 28 (1963) 1268.
15. Bunton C.A., Llewellyn D.R., Oldham K.G. and Vernon C.A., J. Chem. Soc., 1958, 357
16. Shafik M.T., Bradway D. and Enos H.F., J. Agr. Food Chem., 19 (1971) 885.
17. Shafik M.T., Bradway D. and Enos H.F., Bull. Env. Cont. and Tox., 6 (1971) 55.
18. Kováts E. sz., Advances in Chromatography, Marcel Dekker, Inc. New York 1965, Vol. I, p. 229.

DOCUMENT IDENTIQUE A L'ORIGINAL

DOCUMENT IDENTICAL TO THE ORIGINAL