

文章编号:0253-9950(2010)01-0052-05

伽马射线对沙林模拟物 O,O'-二甲基甲基膦酸酯的辐射降解作用

郁卫飞¹, 张 勇¹, 胡思得², 孙 颖², 李海波¹, 李晓燕³

1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900;

3. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要:研究了伽马射线对沙林模拟物 O,O'-二甲基甲基膦酸酯(DMMP)的辐射降解作用。以 Co-60 源为射线源,选取剂量率分别为 40、60、77、98、115 Gy/min,用气相色谱法测试辐射样品中残余 DMMP 的质量分数($w(\text{DMMP})$),对实验测试误差及其影响因素进行了控制和改进。结果表明,封装和取样过程存在 0.33%~0.52% 的损失;辐射平行样的测试值之间相差 0.08%~0.71%;各个辐射样测试值的标准偏差在 0.01%~0.40% 之间;辐射样存放时间对样品的影响较大,不同存放时间导致样品中 $w(\text{DMMP})$ 测试值相差 -1.8%~+2.9%;辐射样中 $w(\text{DMMP})$ 随剂量的增加而明显降低,而随辐射剂量率的增加变化趋势不明显,剂量是 DMMP 辐射降解作用中的主要影响因素。GC-MS 测得了辐射样中的气态小分子产物和有机磷大分子产物,表明辐射过程符合自由基反应历程;得到辐射化学产额 G 值在 0.75~1.0 $\mu\text{mol/J}$,随剂量增加而有所降低;在剂量 2 000 kGy 条件下,DMMP 分解率为 16.24%,这显示单一的物理或化学作用方式难以充分地降解 DMMP,也显示出多效应综合作用的必要性。

关键词:沙林;O,O'-二甲基甲基膦酸酯;辐射降解;伽马射线

中图分类号:O615.11 **文献标志码:**A

Gamma Radiolysis of Dimethyl Methyl Phosphonate as a Stimulant for Sarin

YU Wei-fei¹, ZHANG Yong¹, HU Si-de², SUN Ying², LI Hai-bo¹, LI Xiao-yan³

1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering, Mianyang 621900, China

Abstract: Gamma-radiation decomposition effects were researched on O, O'-dimethyl methyl phosphonate (DMMP) as a stimulant for sarin. Gamma ray dose rate 40, 60, 77, 98, 115 Gy/min and dosage 100, 200, 500, 1 000, 2 000 kGy from a cobalt 60 gamma resource were used in this study. Irradiated samples were analyzed with gas chromatography and measurement errors of remaining DMMP were detailed with its influencing factors. They were shown that process of sealing and sampling led to DMMP loss about 0.33%-0.52%, DMMP contents of parallel samples differed by 0.08%-0.71%, standard deviation of

收稿日期:2008-07-07;修订日期:2008-11-20

基金项目:中国工程物理研究院专项基金(62601080313)

作者简介:郁卫飞(1970—),男,江苏南通人,博士研究生,副研究员,主要从事军用含能材料及相关材料的物理化学研究

contents value was about 0.01%-0.40%, and storage period also led to remarkable variance of DMMP content in irradiated samples which ranged from -1.8% to +2.9%. DMMP residue content inside samples were determined to decrease evidently with increase of dosage while indistinctively with increase of dose rate, which meant that the dosage should be a dominant factor. GC-MS analysis showed a number of decomposition products including gaseous small molecules and organic phosphorus molecules, which was in accord with free radical reaction mechanism. Radiation chemistry yields G were calculated within 0.75-1.0 $\mu\text{mol/J}$, which decreased with increase of dosage. With most intensive gamma ray parameters including dosage 2 000 kGy and dose rate 114.92 Gy/min, as much as 83.7% of DMMP was found undecomposed. Decomposition rate should be 16.24%, indicating a single mode of physical or chemical action unable to fully decompose DMMP, and also showing the need for combination of multiple means of degradation.

Key words: sarin; O, O'-dimethyl methyl phosphonate; radiated decomposition; gamma ray

甲基氟膦酸异丙醇酯(沙林)是一种毒性很强,与塔崩、梭曼和维埃克斯等同类神经毒剂。人类若吸入或经由皮肤和眼睛以及肠胃等吸收后,它就会抑制神经系统内的乙酰胆碱酯酶的活性造成乙酰胆碱大量蓄积,而一旦致毒,就会给人留下长期的后遗症^[1-3]。1995年,日本东京地铁的沙林毒气事件造成了大量平民伤亡。

针对沙林等生化武器毒剂的危害,世界各国均在毒剂的有效监控、销毁、预防和中毒治疗等相关领域开展了系统研究。这些研究对于降低毒剂对人类的风险和危害等方面具有重要意义,但尚不能彻底阻止生化攻击事件的发生,能够直接针对敌方生化武器储存库和武器库、在毒剂发挥作用之前将其摧毁的有效技术,即反生化武器的技术,就成为研究人员的追求目标。人们先后研究了超临界水、催化、脉冲光解和脉冲微波等原理的反毒剂技术。它们虽各有特点,但多以单一物理或化学作用为基础,难以广谱地面对种类和机理繁多的生化武器毒剂。20世纪90年代,美国提出用高温、高压、强辐射等效应综合地降解、破坏生化毒剂的设想,从原理上具备了广谱清除生化武器毒剂的技术可行性,并启动了粒子物理相关的概念研究^[4-6]。此项研究在“9·11”以后作为单设专项列入美国政府国防预算,但目前未见其实验进展报道。

本工作拟选择 O, O'-二甲基甲基膦酸酯(DMMP)作为沙林模拟物,开展 DMMP 的伽马辐射降解研究,以期多效应综合条件下的广谱降解作用研究积累基础数据。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

选用中国工程物理研究院钴源辐照中心的 Co-60 源,其 γ 射线能量为 1.17、1.33 MeV,半衰期为 5.27 年,采用单板源 2 400 mm $\times$ 1 800 mm 排布形式,放射源活度为 8.14×10^{15} Bq。

沙林模拟物 DMMP 购自青岛联美化工有限公司,无色或淡黄色透明液体, $w(\text{P})=25.0\%$, $w(\text{H}_2\text{O})\leq 0.1\%$,粘度(25℃)为 17.5 mPa $\cdot$ s。

HP6890 气相色谱仪,美国惠普公司,配 DB-5ms 弱极性色谱柱、FID 氢火焰离子化检测器、HP7673 自动进样器;MAT 95 有机磁质谱仪,德国 Finnigan 公司,配 EI 电离方式,质量扫描范围 1~3 500 aum。

1.2 实验步骤

定量称取沙林模拟物,封装入玻璃安瓿瓶。本实验中 DMMP 为液态,真空封装难度较大,但其在空气中极为稳定,因而直接在空气环境下封装入玻璃安瓿瓶。封好的样品按辐射剂量率分别约为 40、60、77、98、115 Gy/min 进行辐照;选取 5 个剂量,分别为 100、200、500、1 000、2 000 kGy。采用质谱方法定性检测辐射样品中的各种组分。采用气相色谱配 FID 检测器,以磷酸三甲酯作内标、以原样为 100% 内标定量法测试辐射样品中残余模拟物的质量分数。优化分离条件:DB-5ms 色谱柱,氮气作为载气、流速 1.0 mL/min,进样口温度 180℃,柱初温 90℃,保温 5 min,以 20℃/min 升至 210℃,保持 1 min,检测器温度 190℃。

2 结果和讨论

2.1 沙林模拟物的选取

先对 DMMP 模拟沙林进行降解破坏实验的可行性进行考察。量子化学计算结果表明,沙林中特有的 P—F 键极难断裂,而其它键与 DMMP 大多类同;沙林和 DMMP 在分子破坏历程中具有相似的引发反应及起始断裂键。质谱解析和分解机理研究同样表明 DMMP 与沙林、梭曼具有相似的分解方式^[7],且 DMMP 分解所需的引发能稍大于沙林,表明完全破坏 DMMP 所需的能量足以彻底地降解破坏沙林分子。

2.2 测试方法的改进与误差控制

DMMP 原样从封装、辐射到测试,历经数月,期间影响测试结果准确性的因素也较多。为了获得较好的测试结果,需要有效地控制样品全过程中各个环节的误差。

2.2.1 封装过程 DMMP 装入安瓿瓶后,还需要对安瓿瓶进行封口。高温烧制封口有可能造成样品的损失。封口端毛细段积存着难以被完全淌洗出来的部分,也会造成一定损失。在待用样品中随机选取 2 个样品,测得样品中 DMMP 的质量分数分别为 $(99.48 \pm 0.05)\%$ 和 $(99.67 \pm 0.04)\%$,略低于原样的 100%。表明封装和取样过程对样品造成 0.33%~0.52% 的微量损失,但该损失小于或接近气相色谱测试误差,可认为封装和取样过程对 $w(\text{DMMP})$ 测试无显著影响。

2.2.2 测试方法的改进 测试仪器和过程对于

得到准确的数据较为关键。参照气相色谱方法标准^[8],采用氢火焰离子化检测器,严格控制氢气流速、载气流速、色谱柱响应性、气化室温度、检测器温度、标准样等色谱条件,对样品存放与测试细节进行了改进。经多轮预备性实验,结果表明,这些措施起到了明显作用,标准偏差逐轮降低;样品测试值的相对标准偏差在 0.01%~0.40%,明显优于标准^[8]中小于 2% 的要求。

2.2.3 平行样考察 为了获取更为准确的实验数据,对每个数据点都排布了 4 个平行样。平行样在完全同等的条件下称取、封装、贮存、转运、辐射和测试。测试了五组不同辐射参数下的平行样品:1 000 kGy,约 115 Gy/min;2 000 kGy,约 115 Gy/min;100 kGy,约 40 Gy/min;500 kGy,约 60 Gy/min;2 000 kGy,约 77 Gy/min。结果表明,平行样测试值之间相差 0.08%~0.71%,平均相差 0.31%。

2.2.4 存放时间的考察 辐射样品存放时间的不同可能会对样品中的 $w(\text{DMMP})$ 产生影响,测定结果列入表 1。从表 1 可知,不同存放时间得到的 $w(\text{DMMP})$ 相差达 $-1.8\% \sim +2.9\%$,显著大于前文测得的平行样误差。一般而言,辐射聚合生成的大分子产物在密闭存放期间有可能解聚再次生成降解前的分子结构,下文 GC-MS 谱中大量存在晚于 DMMP 出峰的辐射产物,也印证了辐射样品中确实存在大分子聚合产物。同时,伽马辐射降解生成的亚稳态小分子在密闭存放期间也有可能诱发 DMMP 的继续降解。表 1 数据表明这两种情形均不能排除。

表 1 存放时间对样品测试结果的影响
Table 1 Effect of storage period on DMMP content

样品 (Samples)	D/kGy	剂量率(Dose rate)/ (Gy · min ⁻¹)	t/d	w(DMMP) /%	误差 (Variance) ¹⁾ /%
3-4-1	1 000	76.4	22	89.809±0.070	
3-4-2	1 000	76.4	73	89.810±0.104	+0.001
3-5-1	2 000	76.61	14	85.12±0.40	
3-5-2	2 000	76.61	64	83.53±0.19	-1.6
3-5-3	2 000	76.61	64	83.30±0.09	-1.8
4-2-1	200	98.03	32	95.35±0.08	
4-2-2	200	97.61	82	97.24±0.08	+1.9
4-2-3	200	97.61	133	98.23±0.07	+2.9

注(Notes):1) 不同存放时间的测试结果与辐射后最快测试结果之间的差异(Variance of $w(\text{DMMP})$ after storage period from data determined as soon)

2.3 辐射参数对降解作用的影响

不同辐射剂量率和剂量条件下所得辐射样品的 DMMP 残余量测定结果示于图 1。从图 1 可知,DMMP 的降解率整体不高,即使在剂量 2 000 kGy、剂量率 114.92 Gy/min 的较高实验室辐射条件下,样品中 DMMP 残余仍高达 83.76%,这与我们预期的单一物理或化学作用方式难以充分地降解 DMMP 相符,印证了强辐射与高温高压等效应协同效应具有技术必要性。由图 1 还可知,剂量越大,样品降解越多。这与通常的辐射降解实验一致。此外,图中 500 kGy 曲线和 2 000 kGy 曲线也显示出,剂量率增大有利于 DMMP 降解,但另外 3 条曲线中看不出这个变化趋势,推测认为,这种变化趋势与测试误差处于同一个量级,可能来自测试误差的影响,但目前也不能排除其它可能性。

2.4 降解产物与降解机理

对 DMMP 原样及伽马辐射样进行 GC-MS 测试,结果示于图 2。由图 2 可知,从总离子流谱可知,原样中包含主成分 DMMP 及少量杂质峰。与其相比,辐射样品呈现出以下几个特点:(1) 各个辐射样中 DMMP 峰均为最高峰,表明 3 个辐

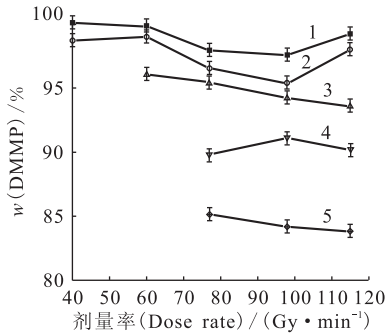


图 1 伽马辐射样品中残余 DMMP 的质量分数
Fig.1 DMMP residue mass fraction after gamma irradiation
D, kGy: 1—100, 2—200, 3—500, 4—1 000, 5—2 000

射样中仍然存在高含量的 DMMP,这与气相色谱测试结果一致;(2) 辐射样总离子流谱中出现了数个新峰,表明辐射样中出现了多种辐射产物,且辐射产物的峰强度随剂量率的增加而增加;(3) 多数产物的保留时间大于 DMMP,表明辐射产物的沸点高于主成分 DMMP,因此 DMMP 存在辐射聚合现象。

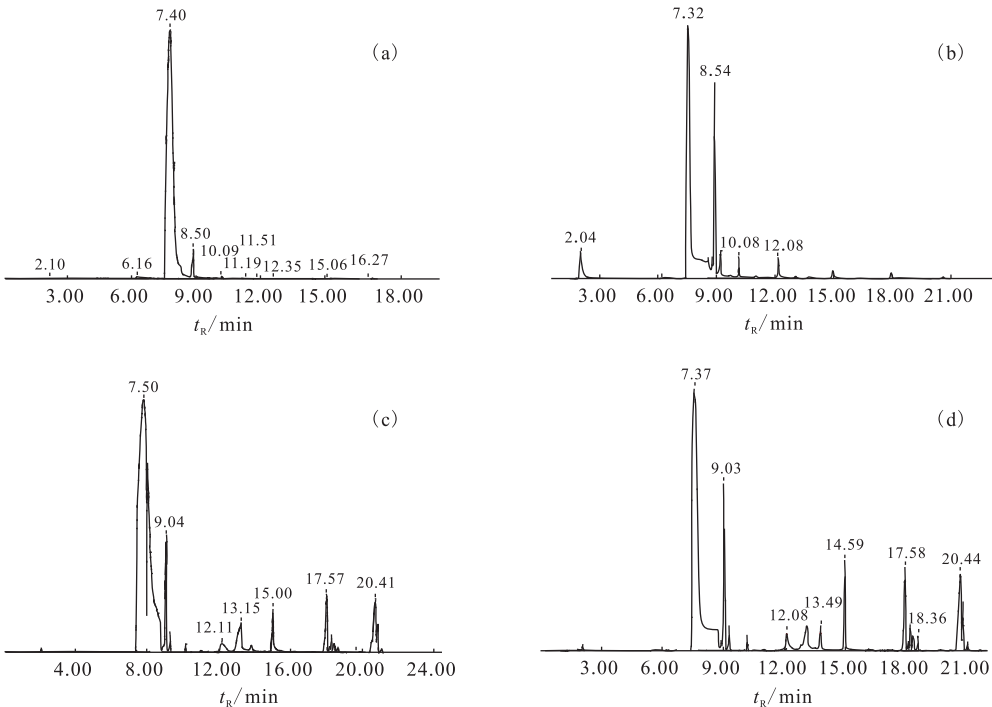


图 2 DMMP 原样及其辐射样的 GC-MS 总离子流谱
Fig.2 Total ion chromatograms of original and irradiated DMMP samples
剂量率(Dose rate), Gy/min: (a)—0, (b)—97.06, (c)—112.03, (d)—128.09
D=500 kGy

对辐射降解机理进行了探讨,认为 DMMP 在辐照过程中以自由基形式脱去 $\text{CH}_3\cdot$, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}\cdot$, 在体系中生成了系列自由基如 $(\text{H}_3\text{CO})\dot{\text{O}}\text{PCH}_3$ 、 $\text{H}_3\text{C}(\text{OCH}_3)\text{POO}\cdot$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{OP}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{PO}(\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2)(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{PO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 等。自由基进一步反应,生成辐射产物,这个机理与以下两方面的实验结果相符。(1) 采用 SPME/GC/MS 技术收集测试了辐射样品中的气态部分,结果表明,样品中新生成了二甲醚、甲醛、甲酸甲酯、丙酮、甲醇等小分子,这些产物均可由 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{O}\cdot$ 及其相互复合形成。(2) 从进一步的质谱实验鉴定出了上述含磷原子自由基相互复合的产物,如 $\text{CH}_3\text{HPO}(\text{OCH}_3)$ 、 $[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)]_2\text{O}_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)]-\text{OCH}_2-[\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OCH}_3)]$ 、 $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]_2\text{O}$ 、 $[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]_2$ 、 $[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)]-(\text{CH}_3\text{PO})-[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)]$ 、 $[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]-\text{CH}_2\text{CH}_2-[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]$ 、 $[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)]-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)]$ 等。

2.5 辐射化学产额

DMMP 的伽马辐射降解过程属于自由基机理,其降解率主要与剂量相关,随剂量增加而增加,这些都与通常的辐射降解机制一致。若以辐射化学产额^[9] G 估算,5 种剂量下的 G 依次为 0.95、1.0、0.93、0.90、0.75 $\mu\text{mol}/\text{J}$ 。 G 随剂量增加而有所降低,这与低剂量下辐射时间较短、高剂量辐射实验时间较长相关联,表明 G 降低的原因有可能来自较长辐射时间下的逆反应加剧。

3 结 论

研究了伽马射线对沙林模拟物 O,O'-二甲基甲基膦酸酯(DMMP)的辐射降解作用,结果如下:

(1) 封装和取样过程导致的样品损失较小,在色谱误差范围内;各个辐射样测试值的标准偏差在 0.01%~0.40%;辐射样存放时间对样品的影响较大,不同存放时间样品中 $w(\text{DMMP})$ 的测定值相差 -1.8%~+2.9%;

(2) 气相色谱测试表明,剂量是影响 DMMP 辐射降解的主要因素;辐射样中残余 $w(\text{DMMP})$ 随剂量的增加而明显降低,而随辐射剂量率的增加变化的趋势不显著;GC-MS 分析表明,随着剂量率的增加,辐射样中生成了更多的辐射产物,辐

射产物的峰强度增大,且多数辐射产物的保留时间大于 DMMP;采用 SPME/GC/MS 等技术测出了辐射样品中含有二甲醚、甲醛、甲酸甲酯、丙酮、甲醇等小分子以及各种有机磷大分子,与自由基反应历程相符;

(3) 在剂量 2 000 kGy、剂量率 114.92 Gy/min 的辐射条件下,样品中残余 $w(\text{DMMP}) = 83.76\%$,分解率为 16.24%,显示了单一的物理或化学作用方式难以充分地降解 DMMP,也显示出多效应综合作用的必要性;

(4) 辐射化学产额 G 值随剂量增加而有所降低。

致谢:实验部分得到了中国工程物理研究院化工材料研究所和辐照中心的支持,黄辉、田勇、汤业朋、罗世凯等同志对本项目给予了帮助和支持,徐瑞娟、余昆、杨秀兰、逢小青、姜燕等参与了相关实验,在此谨致谢意。

参考文献:

- [1] Abu-Qaref A W, Abou-Donia M B. Sarin Health Effects, Metabolism, and Methods of Analysis[J]. Food Chem Toxicol, 2002, 40: 1 327-1 333.
- [2] Hartmann H M. Evaluation of Risk Assessment Guideline Levels for the Chemical Warfare Agents Mustard, GB, and VX1[J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2002, 35: 347-356.
- [3] 陈久祯,王慧芳,李艳军,等.梭曼和沙林对电鳐电器官乙酰胆碱酯酶抑制作用动力学[J].中国生物化学与分子生物学报,1998,14(6):790-792.
- [4] Kruger H, Mendelsohn E. Neutralization of Chemical Biological Ballistic Warheads by Low Yield Nuclear Interceptors, UCRL-1D-111403 [R]. USA: NTIS, 1993.
- [5] Hans Kruger. Defense Against Biological or Chemical Bomblet Warheads With Nuclear Interceptors, UCRL-1D-123815[R]. USA: NTIS, 1996.
- [6] 张建宇.美国对除剂武器的研究[J].飞航导弹,2004,12:39-41.
- [7] 郁卫飞,李海波,杨秀兰,等.沙林及其相关物的质谱解析和比较,GF-A0093558G[R].中国国防科学技术报告,2007.
- [8] 项丰顺,卢彩虹,丛丽华,等.GJB4359 甲基膦酸二甲酯的测定 气相色谱法[S].国家军用标准,2002.
- [9] 哈鸿飞,吴季兰.高分子辐射化学原理与应用[M].北京:北京大学出版社,2002:180-200.