

文章编号: 1006-9941(2009)05-0558-03

## DMMP 高压冲击破坏实验研究

何松伟, 韩 勇, 李海波, 马 华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**利用炸药爆轰产生的冲击波对 *O,O*-二甲基甲基膦酸酯 (DMMP) 进行冲击加载, 并采用气相色谱法对不同压力冲击后样品的分解率定量分析, 以及用气相色谱-质谱联机系统 (GC-MS) 对受冲击样品的组分结构进行分析。结果表明, DMMP 样品在高压冲击下产生了一定程度的分解, 在 12.24 ~ 22.41 GPa 范围内随压力的增大 DMMP 含量由 93.81% 下降到了 84.77%。

**关键词:**物理化学; 冲击波; *O,O*-二甲基甲基膦酸酯 (DMMP); 分解; 分析

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.015

### 1 引 言

以沙林(甲氟膦酸异丙酯, Sarin) 为代表的神经性毒剂毒性强、作用快, 加上其性质稳定、生产容易、使用性能好, 目前被外军大量生产和贮存<sup>[1]</sup>。生化武器的研究和发展, 对国家安全和人民生命构成了现实和紧迫的威胁, 如 1995 年的东京地铁沙林事件和 2001 年的美国炭疽恐怖事件等, 因此, 研究能使生化毒剂失效(除剂) 的技术具有重要意义。2002 年美国明确提出用核武器极端威力爆炸所产生的高温、高压、强辐射等效应破坏生化制剂的设想, 目前正处于概念形成阶段。目前对单一高压条件下有机凝聚态物质发生的物理、化学变化研究主要集中在冲击波引爆有机炸药方面, 而冲击波引发液态有机化合物的反应研究相对较少。Nicol<sup>[2]</sup> 研究发现液态苯在 16 GPa 的冲击波作用下可分解成 C<sub>2</sub> 分子。袁长迎等<sup>[3]</sup> 研究发现壬基酚聚氧乙烯醚(OP) 乳化剂在 16.7 GPa 附近发生了分子离解相变。胡栋与李晶泽<sup>[4-5]</sup> 在研究金刚石与水、石墨与水两种碳水混合物在冲击波作用下的冲击压缩曲线和发射光谱时发现, 当冲击压力高于 33.95 GPa 时碳和水发生了化学反应。施尚春与刘福生<sup>[6-7]</sup> 在测定液氮、重水的冲击压缩曲线时发现在它们一定压力下都发生了离解相变。

冲击波对凝聚态物质的作用特点是压力高、作用时间短, 而温度不高, 一般认为压力是引发反应的主要因素, 所引发的凝聚态物质的化学反应与传统的热化学反应显著不同, 且对不同化合物的作用效果和机理

也明显不同<sup>[8]</sup>。沙林及其模拟物 *O,O*-二甲基甲基膦酸酯 (DMMP) 常温、常压下为凝聚态(液态) 物质。

本实验以模拟物 DMMP 取代沙林作为研究对象, 利用炸药爆轰产生的冲击波高压, 对其进行高压加载, 考察冲击波高压对 DMMP 的破坏情况。

### 2 实验部分

#### 2.1 研究对象

由于化学毒剂的高毒性, 沙林毒剂的除毒研究无法在普通实验室进行操作, 因此, 国内外在研究各种效应对神经毒剂的破坏效果和机理时普遍采用有机磷酸酯作为沙林模拟物, 如 DMMP、*O,O,O*-三乙基膦酸酯 (TEP)、*O,O,O*-三甲基膦酸酯 (TMP) 等。这是因为这些模拟物的 P—C、P—O 键比沙林的 P—F 键反应性低, 因此模拟物比沙林更稳定, 使模拟物 P—C、P—O 键断裂的条件必然能使沙林的致毒化学键 P—F 断裂。因此本工作以有机磷酸酯 DMMP 为研究对象。

#### 2.2 实验装置

本实验采用炸药爆轰产生冲击波的方式实现高压加载。当猛炸药与惰性材料接触时, 可以在惰性材料中产生几十吉帕的冲击波。炸药爆轰产生的冲击波经惰性材料衰减层后作用于 DMMP 样品, 通过专门设计的液体样品回收金属容器, 回收 DMMP 冲击液体样品, 然后用于进一步产物分解率和组分分析。针对 DMMP 样品理化特点, 本研究经过多次的修改设计、试验验证, 确定了一种回收装置, 如图 1 所示。炸药起爆后, 盛装于主回收管内的 DMMP 液体受到冲击波的作用, 锥阀和弹簧组成的自动开启机构工作, 自动将锥阀打开, 反应液体进入回收室, 并且锥阀由于弹簧作用具有自动关闭功能, 防止反应物流走。这种装置具有良

收稿日期: 2009-01-19; 修回日期: 2009-05-22

基金项目: 中物院重点基金项目 (62601080313)

作者简介: 何松伟 (1980 -), 男, 助研, 学士, 主要从事含能材料的爆轰和安全性能研究。e-mail: borock@163.com

好的抗冲击性能,能保证作用过程中装置对液体样品的良好密封,并实现较大压力下样品的高效收集,且回收率高,满足实验需要。

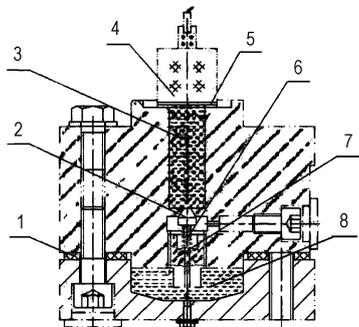


图1 冲击波高压冲击试验装置示意图

1—密封垫, 2—锥阀, 3—DMMP, 4—炸药, 5—衰减片, 6—弹簧, 7—弹簧座, 8—回收室  
Fig. 1 Diagram of shockwave experiment set-up  
1—gland, 2—taper valve, 3—DMMP, 4—explosive, 5—attenuation sheet metal, 6—spring, 7—spring base, 8—callback room

### 2.3 冲击试验中 DMMP 液体样品的输入压力

当爆轰波在惰性材料中传播时,由于压缩、稀疏作用的影响,将在传播过程中发生衰减,波速和压力会迅速下降<sup>[9]</sup>。采用 45# 钢材料作为衰减层,试验中调整钢衰减板的厚度,用锰铜压力计测出衰减材料和 DMMP 的界面压力。试验装置见图 1,炸药为  $\Phi 25 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  的 JO-9159 药柱,密度  $1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,CJ 爆压 36.8 GPa。通过对试验数据计算得到本文试验条件下样品中输入压力与衰减层厚度的关系式:

$$p = 23.33e^{-0.043x} \quad (1)$$

式中, $p$  为爆轰波压力,GPa; $x$  为冲击波传播距离,mm。

### 2.4 样品分析条件

气相色谱法定量分析条件:以 GJB4359 - 2002 《甲基磷酸二甲酯的测定 气相色谱法》作为初始参照,建立内标法定量 DMMP,内标为 TMP,针对增加的组分 TEP 利用 HP6890 气相色谱仪,HP7673 自动进样器、DB-17ms 毛细管柱、FID 检测器。分析过程获得了对称性良好的色谱峰,拖尾因子别为 0.954。DMMP(浓度  $3.013 \sim 14.978 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 线性相关系数为 0.99999,分析结果的标准不确定度为 0.17。

气相色谱-质谱联机系统分析条件:色谱柱 DB-17ms 毛细管柱 ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ),GC 进样口温度  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,传输线温度  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,柱温程序升温从  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  保持 3 min,以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  加热到  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 15 min,

载气流速为  $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,恒流,分流比 5 : 1。MS 条件为:电离方式 EI,POS;电离能 70 eV,离子源温度  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,扫描方式为磁场扫描,质量范围  $10 \sim 800$ ,分辨率 1000。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同冲击波压力下 DMMP 样品分解情况

分析 DMMP 受高压冲击后的剩余含量(分解率),是了解解毒效果的重要指标。采用气相色谱法定量分析了不同压力作用后沙林模拟物 DMMP 含量的变化(分解率)。初始 DMMP 液体样品和不同压力冲击作用下回收液体样品中的 DMMP 含量分析结果见表 1。

表 1 回收样品中 DMMP 含量分析结果

Table 1 Analysis results of DMMP content of the recover DMMP samples

shockwave pressure/GPa	0	12.24	17.27	19.64	22.41
DMMP content/%	99.50	93.81	92.68	89.41	84.77

从表 1 可以看出,在 12.24 ~ 22.41 GPa 范围内,冲击波高压试验回收的液体样品中,DMMP 含量百分比在一定范围内随压力的增大而有下降趋势,说明 DMMP 分解程度随压力的增大而增大。但是 DMMP 整体分解程度不高,这与样品的收集有一定关系。回收装置中,DMMP 样品的厚度较大,不同厚度处的冲击波压力不一样,这样冲击波在 DMMP 中衰减后可能压力更低,因此 DMMP 的分解程度并不明显的原因可能是压力在 DMMP 中衰减后太低的缘故。试验所需的高压由炸药爆轰产生,对 DMMP 的冲击过程往往伴随有温度的升高。DMMP 与水的密度很接近,参考水在冲击波高压下的温度值<sup>[10]</sup>,估计在本实验进行的 22.41 GPa 的最高压力冲击下温度只有 1000 K 左右,且只是瞬间值,DMMP 在此温度下的分解需要一定的时间,因此,冲击作用下温度升高对 DMMP 的分解作用影响相对较小。

### 3.2 冲击波高压试验回收液体样品组分

图 2 为原始 DMMP 样品与一发回收液体样品的 GC/MS 离子色谱图,图 3 为高压作用前后主峰 DMMP 的质谱图。从图 2 和图 3 可以看出,高压作用后的 DMMP 样品与原始 DMMP 相比,唯一的差别是主峰 DMMP 的质谱图有显著差异,分析结果显示,沙林模拟物 DMMP 在冲击波高压加载下发生了相变或分解反应,有一部分转变成了其它物质,其中包含有其它种类的液态物质。

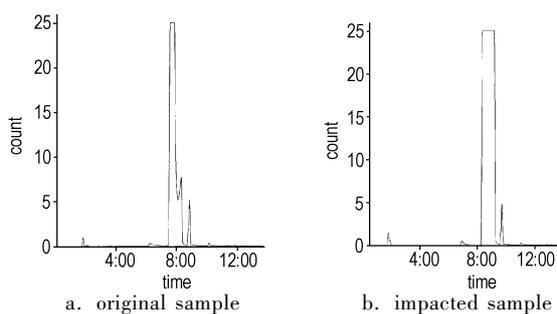
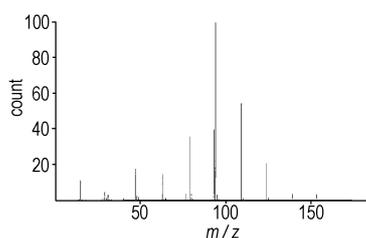
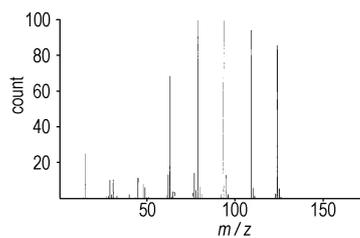


图2 高压冲击前后样品的GC/MS离子色谱图

Fig. 2 Ion chromatograms of DMMP before and after impacted by shockwave



a. original sample



b. impacted sample

图3 高压冲击前后主峰DMMP的质谱图

Fig. 3 The highest peak mass spectra of DMMP

before and after impacted by shockwave

## 4 结论

不同冲击压力作用后沙林模拟物DMMP回收样品的含量分析结果表明,DMMP在冲击波高压作用下发生了相变或分解反应,分解程度在12.24~22.41 GPa范围内随压力的增大而增大,但总体分解程度不高。GC-MS检测结果发现,回收样品中有新的液态物质产生。采用冲击波衰减直接加载,受限于炸药爆压及回收装置的限制,试验的压力水平不算高,脉冲

时间较短,从试验结果来看,冲击波高压对DMMP的破坏效果并不明显,因此高压效应对沙林对沙林的除毒效果可能不理想。

### 参考文献:

- [1] 总装备部电子信息基础部. 化学、生物武器与防化装备[M]. 北京: 原子能出版社, 2003.
- [2] Nicol M, Johnson M L, Holmes. Chemiluminescence of shock-pyrolyzed benzene[J]. *Physica B + C*, 1986, 139 - 140: 582 - 586.
- [3] 袁长迎, 宋锦泉, 吴国栋, 等. OP乳化剂冲击压缩特性实验研究[J]. *工程爆破*, 2005, 11(1): 12 - 15.  
YUAN Chang-ying, SONG Jin-quan, WU Guo-dong, et al. Study on shock compression properties of emulsifier OP-10 [J]. *Engineering Blasting*, 2005, 11(1): 12 - 15.
- [4] 胡栋, 杨向东, 经福谦, 等. 碳水混合物冲击压缩特性研究[J]. *高压物理学报*, 1997, 11(3): 197 - 202.  
HU Dong, YANG Xiang-dong, JING Fu-qian, et al. Shock compressions of carbon and water mixture [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1997, 11(3): 197 - 202.
- [5] 李晶泽, 李孝昌, 王永国, 等. 冲击波作用下碳水混合物发射光谱研究[J]. *高压物理学报*, 1999, 13(2): 143 - 146.  
LI Jing-ze, LI Xiao-chang, WANG Yong-guo, et al. Emission spectra of shock-compressed carbon-water mixtures [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(2): 143 - 146.
- [6] 施尚春, 董石, 孟川民. 液氮冲击压缩特性及其分子离解相变研究[J]. *爆炸与冲击*, 2002, 22(4): 347 - 352.  
SHI Shang-chun, DONG Shi, MENG Chuan-min. Study for shock-compression properties and dissociative phase transition of liquid nitrogen [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2002, 22(4): 347 - 352.
- [7] 刘福生, 刘孝军, 程菊鑫. 重水的冲击压缩性[J]. *高压物理学报*, 1994, 8(4): 248 - 253.  
LIU Fu-sheng, LIU Xiao-jun, CHENG Ju-xin. Shock compressibility of heavy water [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1994, 8(4): 248 - 253.
- [8] 徐康. 冲击波化学[J]. *化学进展*, 1994, 6(2): 126 - 140.  
XU Kang. Shock wave chemistry [J]. *Progress in Chemistry*, 1994, 6(2): 126 - 140.
- [9] 孙承纬, 卫玉章, 周之奎. 应用爆炸物理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [10] Mitchell A C, Nellis W J. Equation of state and electrical conductivity of water and ammonia shocked to the 100 GPa (1 Mbar) pressure range [J]. *J Chem Phys*, 1982, 76: 6273.

## Damage of DMMP under Shockwave Pressure

HE Song-wei, HAN Yong, LI Hai-bo, MA Hua

(Institute of Chemical Materials, China Academe of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Damage of dimethyl methyl phosphonate (DMMP) under shockwave pressure induced by explosive detonation was studied. The decomposition of DMMP sample impacted by shockwave was mensurated quantitatively by gas chromatography, and the sample component was analyzed by gas chromatography-mass spectrograph. Results show that the DMMP impacted by high pressure decomposes partly, and the DMMP content is reduced from 93.81% to 84.77% with increasing of the pressure in the range of 12.24 - 22.41 GPa.

**Key words:** physical chemistry; shockwave; dimethyl methyl phosphonate (DMMP); decompose; analyze