

FFI RAPPORT

METODEUTVIKLING FOR EKSTRAKSJON AV ORGANISKE ARSENFORBINDELSER I VANNHOLDIGE PRØVER

OPSTAD Aase Mari

FFI/RAPPORT-2005/00779

**METODEUTVIKLING FOR EKSTRAKSJON AV
ORGANISKE ARSENFORBINDELSER I
VANNHOLDIGE PRØVER**

OPSTAD Aase Mari

FFI/RAPPORT-2005/00779

FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT
Norwegian Defence Research Establishment
Postboks 25, 2027 Kjeller, Norge

FORSVARETS FORSKNING SINSTITUTT (FFI)
Norwegian Defence Research Establishment

UNCLASSIFIED

P O BOX 25
 NO-2027 KJELLER, NORWAY
REPORT DOCUMENTATION PAGE

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

| | | |
|--|--|---------------------------------------|
| 1) PUBL/REPORT NUMBER FFI/RAPPORT-2005/00779 | 2) SECURITY CLASSIFICATION UNCLASSIFIED | 3) NUMBER OF PAGES 32 |
| 1a) PROJECT REFERENCE FFI-V/1001/917 | 2a) DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE - | |
| 4) TITLE METODEUTVIKLING FOR EKSTRAKSJON AV ORGANISKE ARSENFORBINDELSER I VANNHOLDIGE PRØVER Method for extraction of organoarsenic compounds in samples containing water | | |
| 5) NAMES OF AUTHOR(S) IN FULL (surname first) OPSTAD Aase Mari | | |
| 6) DISTRIBUTION STATEMENT Approved for public release. Distribution unlimited. (Offentlig tilgjengelig) | | |
| 7) INDEXING TERMS IN ENGLISH: | | |
| a) <u>Chemical warfare agents</u> | | IN NORWEGIAN: |
| b) <u>Organoarsenic compounds</u> | | a) <u>Kjemiske stridsmidler</u> |
| c) <u>Derivatisation with thiols</u> | | b) <u>Organiske arsenforbindelser</u> |
| d) <u>Samples containing water</u> | | c) <u>Derivatisering med tioler</u> |
| e) <u>GC-MS</u> | | d) <u>Vannholdige prøver</u> |
| | | e) <u>GC-MS</u> |
| THESAURUS REFERENCE: | | |
| 8) ABSTRACT Many of the organoarsenic compounds, such as clark I, lewisite II, phenylarsenic oxide and adamsite, will degrade in contact with water. The hydrolysed compounds have to be derivatised before analysis by GC-MS. Thiols are suitable for derivatisation of organoarsenic compounds. 1-propanthiol in dichloromethane has been selected in extraction and derivatisation of both water- and soil samples as the best method for all the organoarsenic compounds. | | |
| 9) DATE 2005-03-30 | AUTHORIZED BY This page only Jan Ivar Botnan | POSITION Director |

ISBN 82-464-0927-1

UNCLASSIFIED

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

INNHOLD

| | Side | |
|-------|---|----|
| 1 | INNLEDNING | 7 |
| 2 | ANALYSE | 7 |
| 2.1 | Prøvepreparering | 7 |
| 2.1.1 | Kjemikalier | 7 |
| 2.1.2 | Derivatisering | 8 |
| 2.1.3 | Langtidslagring | 8 |
| 2.1.4 | Forsøkoppsett | 8 |
| 2.1.5 | Kjemisk ionisasjon (CI) | 9 |
| 2.1.6 | Sjøsediment | 9 |
| 2.2 | Instrumentering | 9 |
| 3 | RESULTAT OG DISKUSJON | 10 |
| 3.1 | Retensjonsindekser | 10 |
| 3.2 | Reaksjonsmekanisme | 11 |
| 3.3 | Derivatisering | 13 |
| 3.3.1 | Derivatiseringsreagens | 13 |
| 3.3.2 | Ekstraksjonsmetode og ekstraksjonsmiddel | 14 |
| 3.4 | Identifikasjon av arsenforbindelser i vann over tid | 15 |
| 3.4.1 | Clark I | 15 |
| 3.4.2 | Lewisitt | 15 |
| 3.4.3 | Polymerisering | 15 |
| 3.4.4 | Adamsitt | 16 |
| 3.5 | Kjemisk ionisasjon | 20 |
| 3.6 | Gjenfinning i sjøsediment | 20 |
| 4 | KONKLUSJON | 21 |
| | INNHOLD I APPENDIKS | 22 |
| | Lewisitt I, 1 (MW 206) | 23 |
| | Lewisitt II, 2 (MW 232) | 23 |
| | Lewisitt II tiopropylderivat, 3 (MW 272) | 24 |
| | Lewisitt I tiopropylderivat, 4 (MW 286) | 24 |
| | Di(di(klorovinyl)arsen)oksid, 5 (MW 410) | 25 |
| | Clark I, 6 (MW 264) | 25 |
| | Fenylarsen tiopropylderivat, 7 (MW 302) | 26 |
| | Clark I tiopropylderivat, 8 (MW 304) | 26 |
| | (Di(klorovinyl)arsendifenylarsen)oksid, 9 (MW 442) | 27 |
| | Trifenylarsen, 10 (MW 306) | 27 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| Adamsitt, 11 (MW 277) | 28 |
| Adamsitt tiopropylderivat, 12 (317) | 28 |
| Bis(difenylarsin)oksid, 13 (MW 474) | 29 |
| Fenyldiklorarsen, 14 (MW 222) | 29 |
| Lewisitt III, 15 (MW 258) | 30 |
| Litteratur | 31 |

METODEUTVIKLING FOR EKSTRAKSJON AV ORGANISKE ARSENFORBINDELSER I VANNHOLDIGE PRØVER

1 INNLEDNING

Ved analyse av sedimentprøver samlet inn i Skagerrak i 2002, ble det blant annet funnet organiske arsenforbindelser som clark I, bis(difenylarsen)oksid og trifenylarsen (1). Vi vet at lagrene som tyskerne satt inne med etter 2. verdenskrig inneholdt arsenforbindelser i tillegg til andre kjemiske stridsmidler (2). Lagrene ble overtatt av De allierte, og mesteparten dumpet i Østersjøen og i Skagerrak like etter krigen. Mange av de arsenholdige stridsmidlene hydrolyserer lett når de kommer i kontakt med vann. Vi ønsket å se på metoder for å analysere hydrolyseprodukter av arsenforbindelser ved hjelp av gasskromatografi-massespektrometri. Treverdig arsen knytter seg sterkere til svovel enn til oksygen, og tioler har blitt rapportert som godt egnet til derivatisering av arsenforbindelser (3). Både mono- og ditioler løst i forskjellige løsningsmidler med forskjellig lengde på karbonkjeden (C_2 - C_{12}) har blitt forsøkt (4). Tiolene gir forskjellig utbytte ved derivatisering av de forskjellige arsenforbindelsene. Aceton som løsemiddel viser seg å gi ustabile derivater av fenylarsen ved lagring (5). Vi ønsket å finne en generell metode som kunne brukes på alle arsenforbindelsene, selv om det nødvendigvis ikke ga det beste utbytte for alle ved derivatisering.

2 ANALYSE

2.1 Prøvepreparering

2.1.1 Kjemikalier

Diklormetan (DCM), CAS nr 75-09-2, ultra gradient fra J T Baker

Dekan (C_{10}), CAS nr 124-18-5, pure Koch-Light Laboratories

1-propantiol, (1-PT), CAS nr 107-03-9, 98% for Synthesis, Merch-Schuhardt

1,3-propanditiol, CAS nr 109-80-8, 99%, Sigma Aldrich Chemie

3,4-dimercaptotoluen, CAS nr 496-74-2, 90%, Sigma Aldrich Chemie

Heksan, CAS nr 110-54-3, reinst fra Merck

Saltsyre (HCl), CAS nr 7647-01-0, 30 %, Merck

Acetonitril (ACN), CAS nr 75-05-8, HPLC-ultra gradient fra J T Baker

Fenylarsenoksid (PhAsO), CAS nr 637-03-6, tech, ca 85 % fra Sigma Aldrich Chemie

Clark I, CAS nr 712-48-1, ca 91 %, FFI (4-8)

Lewisitt I, (L I), CAS nr 541-25-3, FFI (1-201 og 1-202)

Lewisitt II, (L II), CAS nr 40334-69-8, FFI (1-201)

Adamsitt, (DM), CAS nr 578-94-9, ca 98 %, FFI (4-17)

2.1.2 Derivatisering

Arsenforbindelsene ble derivatisert med en 0,1 % løsning av 1,3-propandiol, 3,4-dimercaptotoluen eller 1-propantiol løst i DCM eller heksan. Derivatiseringsreaksjonen ble utført ved romtemperatur enten i ultralydbad eller på ristebord i 15 minutter.

2.1.3 Langtidslagring

Forskjellig konsentrasjoner av arsenforbindelsene, hver for seg og i blanding, ble tilsatt vann. Vannprøvene ble oppbevart ved romtemperatur. Etter forskjellig tids henstand ble vannprøvene ekstrahert for videre analyse.

2.1.4 Forsøkoppsett

Ved Spiez laboratoriet i Sveits har de sammenlignet forskjellige derivatiseringsreagenser for ulike arsenforbindelser i heksan med og uten tilsatt av HCl (6). Prøver som var surgjort før ekstraksjon med heksan, ga det beste resultatet i deres forsøk. For de forbindelsene de undersøkte var tioler jevnt over bedre enn ditioler. De valgte å bruke 1-butantiol. Vi ønsker primært å bruke DCM. Derfor er ett av forsøkoppsettene en sammenligning av derivatiseringsutbyttet i heksan kontra utbytte i DCM.

To forskjellige blandinger i vann ble laget i stand, Mix 1 og Mix 2. Mix 1 er tillaget tilnærmet som beskrevet fra Spiez laboratoriet:

Std 1: 10 mg DM i 10 ml ACN

Std 2: 10 mg clark I i 10 ml ACN

Std 3: 10 mg av en blanding bestående av L I (5 %), L II (77 %) og L III (8 %)
= BI L i 10 ml ACN

1 ml av hver av disse standardene ble blandet sammen og dampet forsiktig inn med en nitrogengass-strøm til ca 100 µl og deretter tilsatt 10 ml kranvann (Mix 1).

Heksan/HCl ekstraksjon: 1 ml av Mix 1 ble tilsatt 1 ml HCl (30 %) og 1 ml heksan med 1 µl 1-propantiol (1-PT). Prøven ble ekstrahert og den organiske fasen ble tørket med natriumsulfat.

DCM ekstraksjon: 1 ml av Mix 1 ble ekstrahert med 1 ml DCM med 0,1 % 1-PT (DCM + 1-PT). Den organiske fasen ble tørket med natriumsulfat.

Alle ekstraktene ble tilsatt C₁₀ som intern standard (int std) for sammenligning. Vannprøvene ble ekstrahert etter forskjellig tid: 1 time, 1 døgn, 2 døgn, 5 døgn. Det ble også sammenlignet to forskjellige ekstraksjonsmetoder av vannprøvene, ultralydbad og ristebord.

Vi ønsket å se hvordan arsenforbindelsene reagerer med seg selv og hverandre når de befinner seg i vandig miljø over lengre tid. Følgende vannløsninger fra kranvann ble tillaget:

1 mg BI L (L I/L II/L III) i 10 ml vann

1 mg clark I i 10 ml vann

Blanding av 1 mg Bl L og 1 mg clark I i 10 ml vann (Mix 2)

1 ml av hver vannprøve ble tatt ut for ekstraksjon etter forskjellig tid. En prøve ble ekstraherte med 1 ml DCM og en annen med 1 ml DCM + 1-PT på ristebord. Den organiske fasen ble tørket med natriumsulfat. Alle ekstraktene ble tilsatt C₁₀ som int std for sammenligning.

2.1.5 Kjemisk ionisasjon (CI)

Kjemisk ionisasjon gir som oftest informasjon om molekylmassen (M) til en forbindelse og er med på å bekrefte resultatet ved analyse av en ukjent forbindelse. Vanligvis vil [M+1]⁺ kunne sees i spekteret avhengig av forbindelsen og reaksjonsgassen. I denne rapporten ble det forsøkt metan, isobutan og ammoniakk som reaksjonsgasser for de derivatiserte arsenforbindelsene.

2.1.6 Sjøsediment

Sedimentet som ble brukt er fra Skagerrak og ble samlet inn som blindprøve i 2002.

Forskjellige mengde med Bl L, clark I, PhAsO og DM ble tilsatt sjøsediment. Sjøsedimentet var enten tørket ved 105 °C i 24 timer eller hadde naturlig fuktighet (ca 50 % saltvann) før tilsetningen. Sedimentet ble ekstrahert med HCl/heksan eller DCM, begge med 0,1 % 1-propantiol i løsningene.

2.2 Instrumentering

Prøvene ble behandlet i et ultralydbad fra Sonorex eller ristet på en IKA HS501 digitalt ristebord med en hastighet på 300 bevegelser/min (mot/min).

Analyse av prøvene ble gjort med et Fisons MD800/250 kvadrupol massespektrometer fra ThermoQuest, i electron impact (EI) mode, koblet til en Fisons 8060 gasskromatograf (GC) fra ThermoQuest. 1 µl av prøven ble injisert splitt løst (1 min) ved hjelp av autoinjeksjon. Kolonnen som ble brukt var 30 m x 0,25 mm med 0,25 µm DB-5MS stasjonær fase fra J&W Inc. Helium, grad 6,0, ble brukt som bæregass med hastighet på 1 ml/min (flow kontrollert). Injektortemperaturen var 220 °C, og transfer line 260 °C. Ovnene var programmert på følgende måte: 40 °C (1 min) - 10 °C/min - 280 °C (10 min). Andre instrumentparametere var: Ionekildetemperatur = 190 °C, elektron energi = 70 eV, scan område = 35-600 u med scan syklus = 0.6 sek.

Instrumentparametere ved kjemisk ionisasjon (CI): Ionekildetemperatur: 150 °C og scan område = 100-600 u med scan syklus = 0.6 sek. Reaksjonsgassene som ble brukt var: metan, grad 5,5, isobutan, grad 3,5 og ammoniakk, grad 4,8 alle fra AGA.

Xcalibur version 1,2 software (ThermoQuest) ble brukt til instrumentkontroll og databehandling.

3 RESULTAT OG DISKUSJON

3.1 Retensjonsindekser

Organiske arsenforbindelser der klor og arsen er direkte bundet til hverandre hydrolyserer lett og reagerer med seg selv og/eller med andre forbindelser som de kommer i kontakt med i vann (figur 3.1 –3.6). Trifenylarsen (**10**) og lewisitt III (**15**) er forholdsvis inerte forbindelser som ikke reagerer så lett med vann eller med tioler. Analyseresultatene av disse forbindelsene er av den grunn ikke så interessante og er derfor ikke tatt med i denne rapporten selv om de skulle befinne seg i prøvene. Clark I og Clark II (CN bundet til As isteden for Cl) gir samme hydrolyseringsproduktet og også samme derivatiseringsprodukt. Clark II har ikke blitt sett på i denne rapporten. Arsenforbindelsene som har blitt hydrolysert, reagerer med en eller to ekvivalenter av 1-propantriol når de blir derivatisert (figurene 3.1-3.6). Molekylvekt (MW) og retensjonsindeks (RI_c) for organiske arsenforbindelser, deres dimerer og derivater er vist i tabell 3.1. Retensjonsindeks er regnet ut ved å analysere en alkanrekke fra $C_8 - C_{28}$ etter formelen:

$$RI_c = 100C_n + 100(C_{n+i} - C_n) \frac{t_{R(x)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+i)} - t_{R(n)}} \text{ der}$$

C_n og C_{n+i} = karbontallet av alkanstanderen som eluerer før og etter den ukjente forbindelsen

$t_{R(x)}$ = retensjonstiden til den ukjente forbindelsen

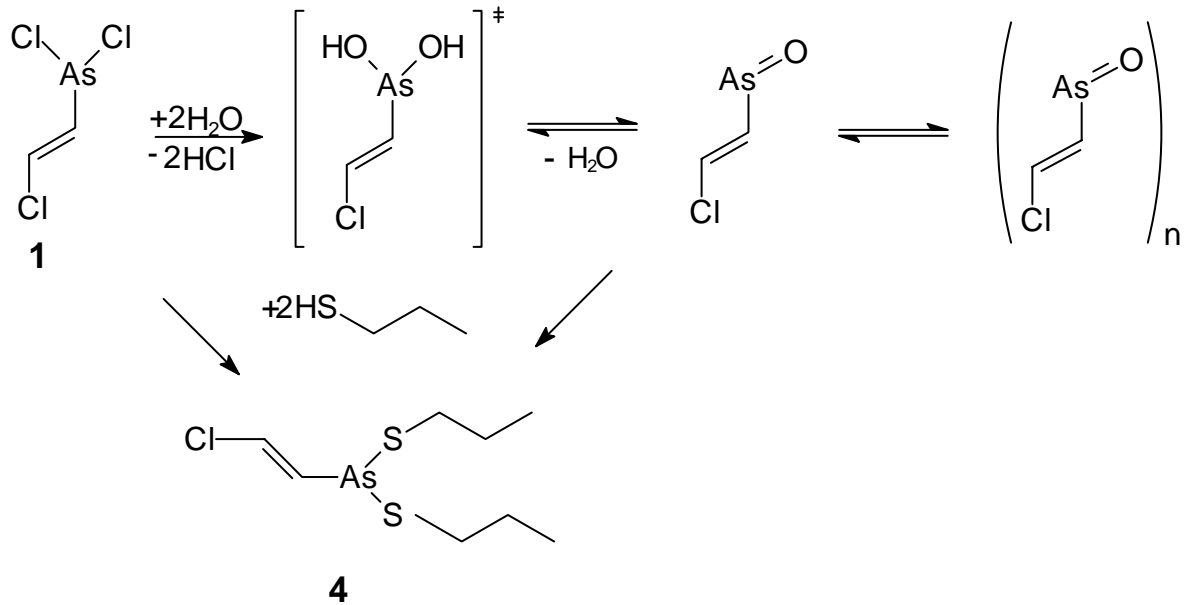
$t_{R(n)}$ og $t_{R(n+i)}$ = retensjonstidene til henholdsvis C_n og $C_{(n+i)}$

| Nr | Namn | MW | RI |
|----|-------------------------------------|-----|------|
| 1 | Lewisitt I (L I) | 206 | 1088 |
| 2 | Lewisitt II (L II) | 232 | 1286 |
| 3 | Lewisitt II tiopropylderivat | 272 | 1594 |
| 4 | Lewisitt I di(tiopropyl)derivat | 286 | 1738 |
| 5 | Bis(di(klorovinyl)arsen)oksid | 410 | 2055 |
| 6 | Clark I | 264 | 1813 |
| 7 | Fenylarsen tiopropylderivat | 302 | 1998 |
| 8 | Clark I tiopropylderivat | 304 | 2102 |
| 9 | Di(klorovinyl)arsenoksydifenylarsen | 442 | 2471 |
| 10 | Trifenylarsen | 306 | 2195 |
| 11 | Adamsitt (DM) | 277 | 2393 |
| 12 | Adamsitt (DM) tiopropylderivat | 317 | 2532 |
| 13 | Bis(difenylarsen)oksid | 474 | 3124 |
| 14 | Fenyldiklorarsen | 222 | 1343 |
| 15 | Lewisitt III | 258 | 1463 |

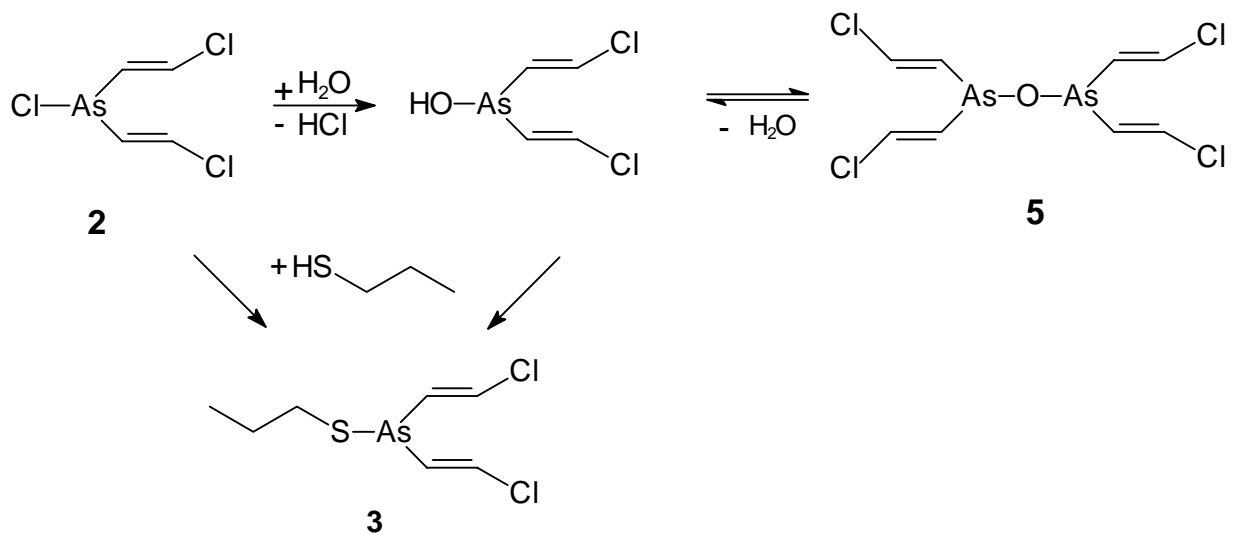
Tabell 3.1 Nummer og navn til arsenforbindelsene med molekulvekt (MW) og retensjonsindeks (RI)

3.2 Reaksjonsmekanisme

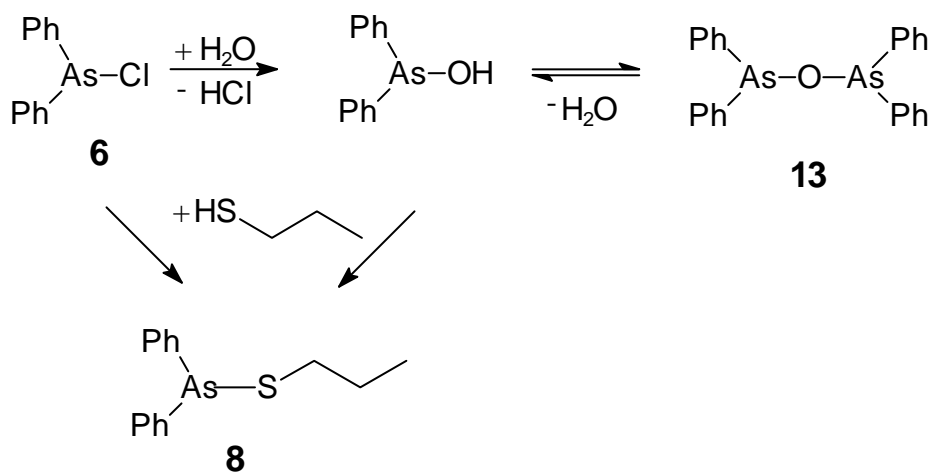
Stabiliteten og hvor hurtig hydrolysen skjer når arsenforbindelsene kommer i kontakt med vann er forskjellig. Figurene 3.1-3.6 viser hydrolyseveiene for de forskjellige arsenforbindelsene som har blitt sett på i denne rapporten.



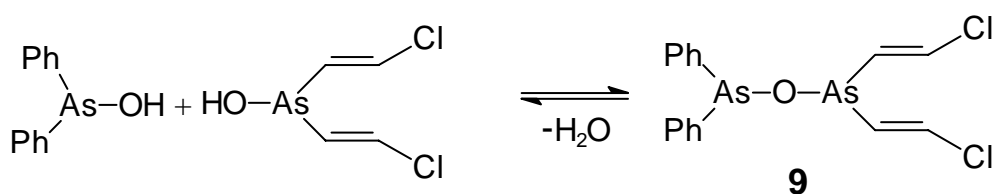
Figur 3.1 Hydrolyse av lewisitt I (1) samt derivatiseringsreaksjon med 1- propantiol



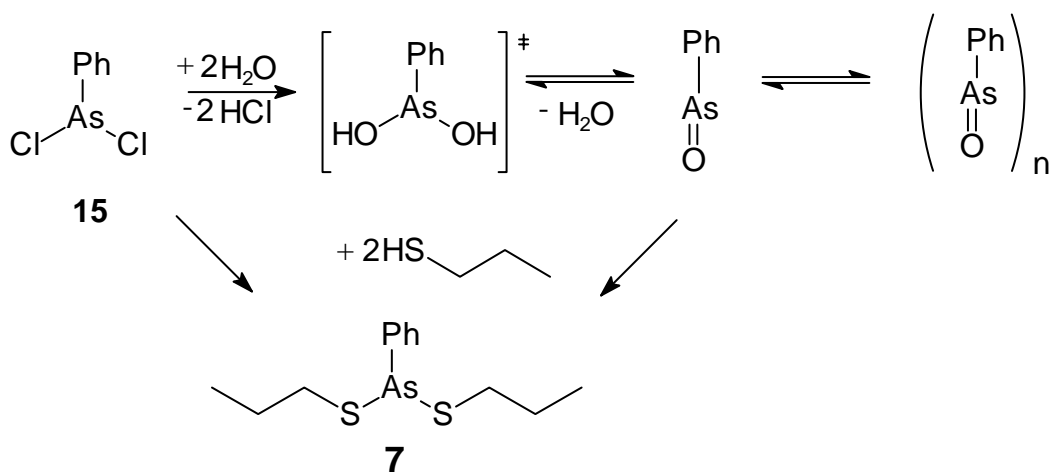
Figur 3.2 Hydrolyse av lewisitt II (2) samt derivatiseringsreaksjon med 1- propantiol



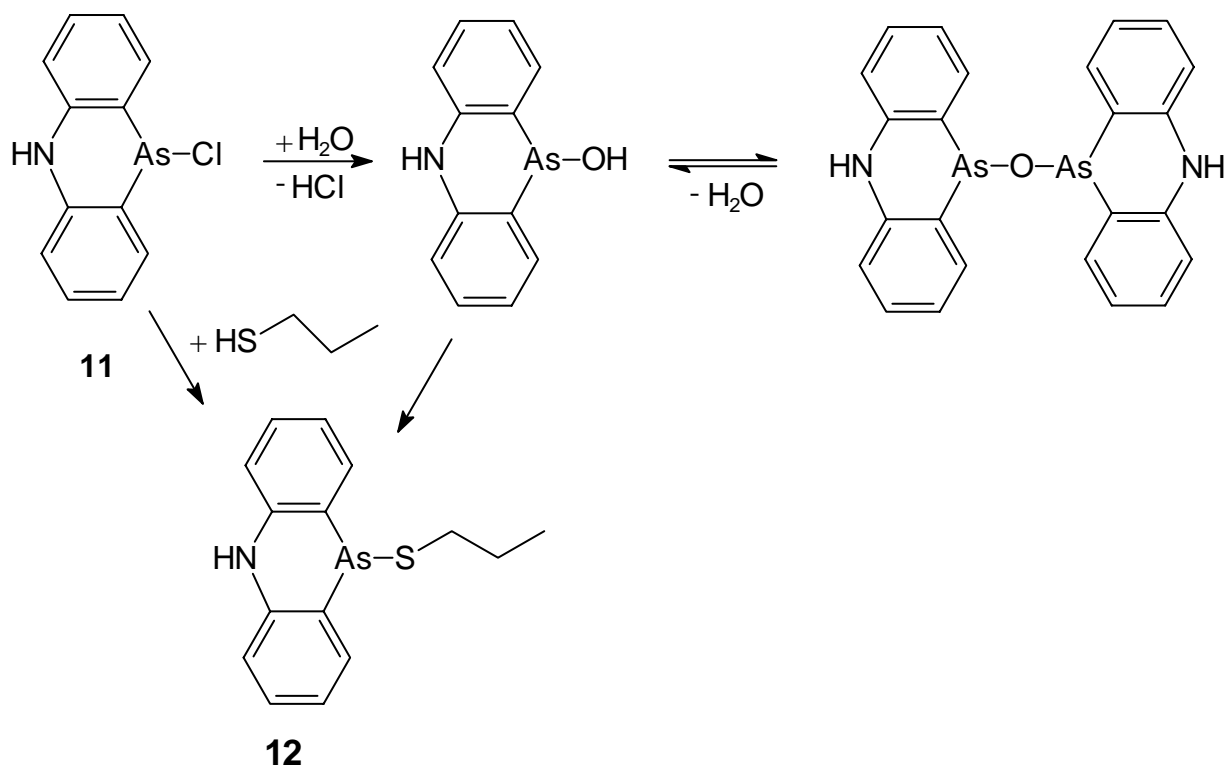
Figur 3.3 Hydrolyse av clark I (6) samt derivatiseringsreaksjon med 1-propantiol



Figur 3.4 Reaksjon mellom hydrolysert clark I og hydrolysert lewisitt II



Figur 3.5 Hydrolyse av fenyldiklorarsen samt derivatiseringsreaksjon med 1-propantiol



Figur 3.6 Hydrolyse av adamsitt samt derivatiseringsreaksjon med 1-propantiol

3.3 Derivatisering

3.3.1 Derivatiseringsreagens

Resultatene der forskjellige tioler ble brukt som derivatiseringsreagens for ulike arsenforbindelser er vist i tabell 3.2. Ved derivatisering av clark I og DM med ditiolene oppserveres topper i GC-kromatogrammet, men alle spektra var ikke så entydige å tolke som ved bruk av 1-propantiol. Videre tolkning av spektra ble ikke gjort ettersom 1-propantiol utpekte seg som det beste derivatiseringsreagenset for de arsenforbindelsene som ble undersøkt her. At derivatet av L II (**3**) ikke ble funnet med 1,3-propanditiol, kan være at analyseresultatet lå under deteksjonsgrensa. Det viste seg at en høyere konsentrasjon av L II enn i det opprinnelige eksperimentet ga et positivt resultat.

| Derivatiserings - reagens | Areal forbindelse/areal int std | | | | |
|------------------------------|---------------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| | 3 | 4 | 8 | 7 | 12 |
| 1,3-propanditiol | neg | 14 | 7 | 24 | 0,2 |
| 3,4-dimercaptoluen | neg | 19 | 0,1 | 15 | 0,3 |
| 1-propantiol | 23 | 23 | 30 | 20 | 3 |

Tabell 3.2 Sammenligning av forskjellige derivatiseringsutbytter for noen arsenforbindelser løst i DCM. Ultralydbad ble brukt til ekstraksjon

3.3.2 Ekstraksjonsmetode og ekstraksjonsmiddel

Ved vårt laboratorium blir ekstraksjon av sedimentprøver utført med ultralydbad. I litteraturen er ekstraksjon av arsenforbindelser med tioler beskrevet ved manuell risting av prøvene med ulik varighet. Forsøk ble gjort med vannprøvene der ekstraksjon med ultralydbad ble sammenlignet med ristebord. Ekstraksjonstiden var 15 minutter. Ekstraksjonen både med DCM og HCl/heksan tilsatt 1-PT ble gjort umiddelbart og dagen etter tilsetting av arsenforbindelsene. Ultralydekstraksjon med HCl/heksan med 1-PT ble ikke utført første dag. Ekstraksjon utført ved å riste vannprøvene på ristebord ved full hastighet (300 mot/min), ga jevnt over høyere utbytte enn ved bruk av ultralydbad (tabell 3.3). Dette gjaldt både for HCl/heksan (1 dag) og DCM tilsatt 1-PT som ekstraksjonsmiddel. Resultatet var det samme om prøvene stod på ultralydbad i 10 eller 15 minutter. Det ble også gjort forsøk der prøvene stod på ristebordet i en time uten at det førte til endret utbytte.

| Tid (dager) | Ekstraksjonsmetode | Ekstraksjonsmiddel | Areal forbindelse/areal int std | | | |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|-----|-----|-----|
| | | | 3 | 4 | 8 | 12 |
| 0 | ultralydbad | DCM + 1-PT | 56 | 0,7 | 20 | 2,2 |
| | ristebord | DCM +1-PT | 74 | 2,3 | 28 | 5 |
| | ristebord | HCl/heksan + 1-PT | 33 | 1,4 | 4 | 0,4 |
| 1 | ultralydbad | DCM + 1-PT | 32 | 0,4 | 8 | 1,4 |
| | ristbord | DCM + 1-PT | 61 | 0,8 | 17 | 5 |
| | ultralydbad | HCl/heksan + 1-PT | 6 | 0,1 | 0,8 | 0,1 |
| | ristbord | HCl/heksan + 1-PT | 31 | 0,6 | 4 | 0,8 |

Tabell 3.3 Sammenligning av forskjellige ekstraksjonsmetoder, og ekstraksjonsmidler for noen arsenforbindelser etter at prøvene hadde stått 0 og 1 dager før ekstraksjon

| Tid (dager) | Ekstraksjonsmiddel | Areal forbindelse/areal int std | | | |
|-------------|--------------------|---------------------------------|-----|-----|-----|
| | | 3 | 4 | 8 | 12 |
| 0 | DCM + 1-PT | 74 | 2,3 | 28 | 5 |
| | HCl/heksan + 1-PT | 33 | 1,4 | 4 | 0,4 |
| 1 | DCM + 1-PT | 61 | 0,8 | 17 | 5 |
| | HCl/heksan + 1-PT | 31 | 0,6 | 4 | 0,8 |
| 2 | DCM +1-PT | 61 | 2,1 | 12 | 3 |
| | HCl/heksan + 1-PT | 21 | 2,2 | 4,5 | 0,5 |
| 5 | DCM +1-PT | 95 | 4 | 27 | 3 |
| | HCl/heksan + 1-PT | 35 | 2 | 8 | 1 |
| 15 | DCM +1-PT | 22 | 3 | 8 | 8 |
| | HCl/heksan + 1-PT | 21 | 5 | 8 | 1 |

Tabell 3.4 Sammenligning av ekstraksjonsmiddel der blandinger av Bl L, clark I og adamsitt i vann er ekstrahert med DCM + 1-PT eller HCl/ heksan + 1-PT etter forskjellig tid

Der 1-propantiol er tilsatt HCl/heksan som ekstraksjonsmiddel, er utbyttet av de derivatisert arsenforbindelsene jevnt over like fra 0 til 15 dager (tabell 3.4). Når DCM tilsatt 1-propantiol

ble brukt som ekstraksjonsmiddel er resultatet jevnt over større de første fem dagene, spesielt for derivatene av L II (**3**) og clark I (**8**). Etter 15 dager ligger utbytte av arsenforbindelsene med de to ekstraksjonsmidlene på samme nivå for **3**, **4** og **8**. mens derivatisert DM (**12**) ser ut til å gi best utbytte med DCM + 1-PT for alle dagene

3.4 Identifikasjon av arsenforbindelser i vann over tid

Forsøk har vist at vi kan ekstrahere sediment eller vannprøver med diklormetan for deretter å tilsette 1-propantiol til diklormetaneekstraktet i etterkant, uten at det blir en markant forskjell i utbyttet av de derivatiserte arsenforbindelsene av den grunn. Dette betyr at en ved lite prøvemateriale tilgjengelig kan man spare en prøveopparbeidelse. For videre ekstraksjon og derivatisering har vi valgt å bruke diklormetan tilsatt 0,1 % 1-propantiol.

3.4.1 Clark I

Der clark I (**6**) er i blanding med andre arsenforbindelser i vann blir den relative responsen mye lavere etter 21 dager enn når **6** er alene i vannet (figur 3.7 og 3.10 kontra figur 3.9). Når clark I er i blanding med andre forbindelser i vann vil den etter hydrolyse reagere både med seg selv og danne **13** (figur 3.3), og i tillegg reagere med hydrolysert L II og danne **9** (figur 3.4). Ut i fra kromatogrammet har vi ikke kunnet tolke tegn på at hydrolysert clark I har reagerer med hydrolysert L I eller hydrolysert DM.

3.4.2 Lewisitt

L II (**2**) i vann vil hydrolysere og etter en tid (15 dager) danne **5** (figur 3.2). Det ser likevel ikke ut som **2** er påvirket i samme grad som **6** av å være i blanding med andre forbindelser, selv om den relative responsen blir lavere over tid på grunn av hydrolyse. I figur 3.7 ser vi at den relative responsen er mye høyere for alle forbindelsene etter 5 dager og det er den eneste gangen L I (**1**) og DM (**11**) har blitt registrert. Vi ser også at responsen av derivatet av L II (**3**) er høyest den 5 dagen (figur 3.8). Det er ikke noen forklaring på hvorfor responsen for de fleste forbindelsene er høyest den 5. dagen.

Konsentrasjonen av L I (**1**) i prøvene er i utgangspunktet mye lavere (5 %) enn for L II (77 %). Det er derfor naturlig at responsen av **1** og derivatet av L I (**4**) er lav. Polymeren av lewisitt oksid (figur 3.1) er ikke observert i tolking av kromatogrammene ved disse analysene. Responsen av **4** har økt mot slutten av forsøksriene. I figuren 3.8 viser **4** en økning etter 131 dager, og i figurene 3.11 og 3.12 blir **4** detektert etter 108 dager selv om det var negativ respons mellom 49 og 65 dager. Som figur 3.1 viser vil det være en polymeringsreaksjon etter hydrolyse av **1**. Etersom reaksjonen er reversibel kan lewisitt oksid dannes igjen og så la seg derivatisere med 1-propantiol. Det er dette som kan ha skjedd med **1** etter lengre tid i vann.

3.4.3 Polymerisering

Dannelsen av polymerene **5**, **9** og **13** skjer først etter at arsenforbindelsene har vært i vann noen dager (fra 15 dager ved ekstraksjon med DCM i figur 3.7). Forholdet mellom mengden av polymer er forskjellig over tid, og om arsenforbindelsene er alene i vannet eller i blanding. Som

figur 3.10 viser finner vi igjen forholdsvis lik mengde av **5** og **9** fra 15 dager og ut forsøksperioden. Mengde av **13** er mye mindre den første tida der de er i blanding, mens i slutten av forsøksperioden er mengden av **5** og **13** som er detektert fra blandingen jevnet seg ut.

I de derivatiserte prøvene fra Mix 2 detekteres også **5**, **9** og **13** fra 18 dager og til og med 65 dager (figur 3.12). Når L II er alene i vannløsningen detekteres **5** i samme tidsrom. **13** detekteres også etter 108 dager der clark I er alene i vannløsningen (figur 3.11). I de derivatiserte prøvene fra Mix 1 derimot er det ikke tegn til at polymerene **5**, **9** og **13** har blitt dannet fra denne blandingen i det hele tatt (figur 3.8). Forskjellen på Mix 1 og 2 er at Mix 1 har DM i blandingen og at arsenforbindelsene først var løst i ACN før tilsetning av vann. Det er ikke tegn på at DM reagerer med de andre forbindelser i vannløsningene. Årsaken kan være at polymerene, **5**, **9** og **13** befinner seg i en tilstand som lettere lar seg derivatisere når forbindelsene først var løst i ACN før tilsetning til vannprøvene.

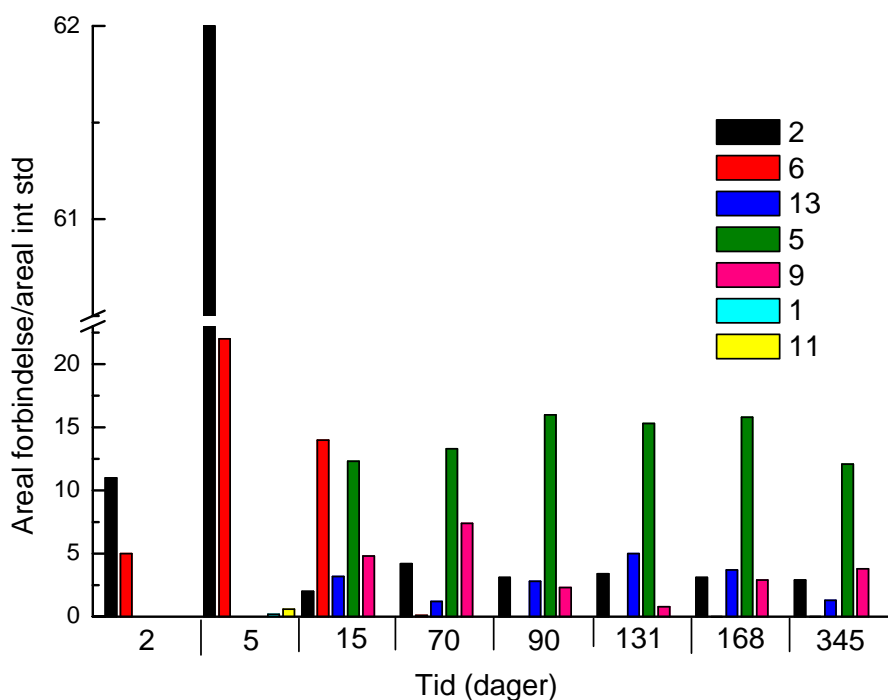
Det kan også ha blitt dannet andre reaksjonsprodukter som ikke har blitt registrert her.

Derivatiseringsutbyttet er fra 70-99 % avhengig av konsentrasjon og hvilke blandinger og miljø arsenforbindelsene befinner seg i. Av figur 3.11 og figur 3.12 ser vi at clark I og L II ikke er fullstendig derivatisert. Det kan se ut som de vanskeligere lar seg derivatisere når de befinner seg i vannløsning alene, spesielt gjelder dette clark I (figur 3.11). Å øke mengden av propantiol hadde ingen effekt på derivatiseringsresultatet. Resultatene av arsenforbindelsene som ikke lar seg derivatisere er ikke tatt med ved analyse av Mix 1 ekstrahert med DCM + 1-PT (figur 3.8).

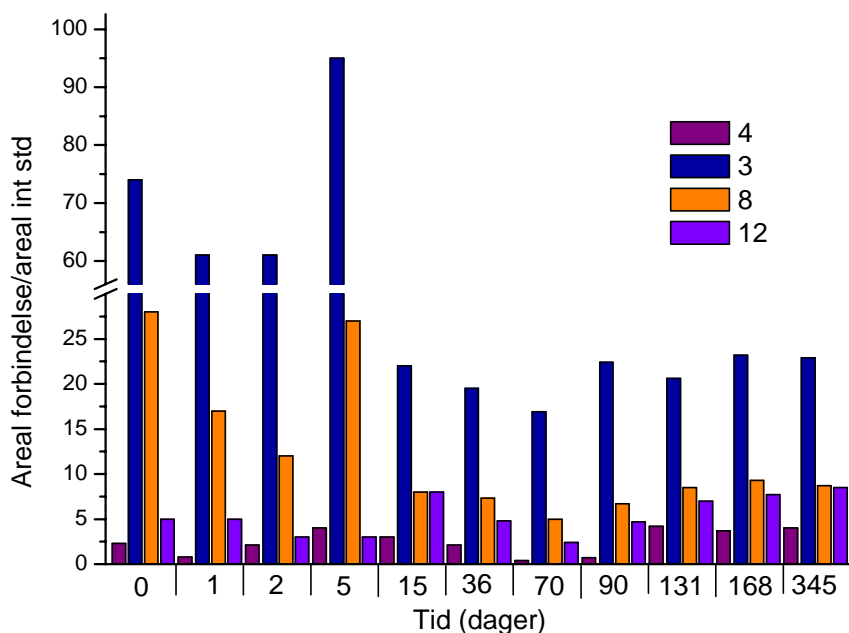
3.4.4 Adamsitt

Analyse av adamsitt (DM) ved hjelp av GC-MS viser seg å være vanskelig og er gjengitt i litteraturen med variabelt resultat (3)(5)(6)(7). Vi har analysert DM løst i DCM med vårt GC-MS instrument. Toppen av DM i kromatogrammet er bred. MS-spektrum er identiske med litteraturbiblioteket, der analysen er gjort direkte uten bruk av GC. Ved GC-MS analyse av DCM-ekstraktet fra vannprøven etter 5 dager, er intensitetsforholdet mellom noen av massene i spektret litt forskjellig fra DM i litteraturbiblioteket, men RI stemmer med vår DM standard, derfor tror vi at det er **11** som har blitt registrert etter 5 dager (figur 3.7). Kjemisk analyse (isobutan) av forbindelsene ga heller ikke god nok informasjon til hjelp i tolkningen. DM derivatet **12** er registrert i alle prøvene fra 0-345 dager (figur 3.8) med relativt lik respons for alle dagene. DM derivatet gir en spiss og fin topp.

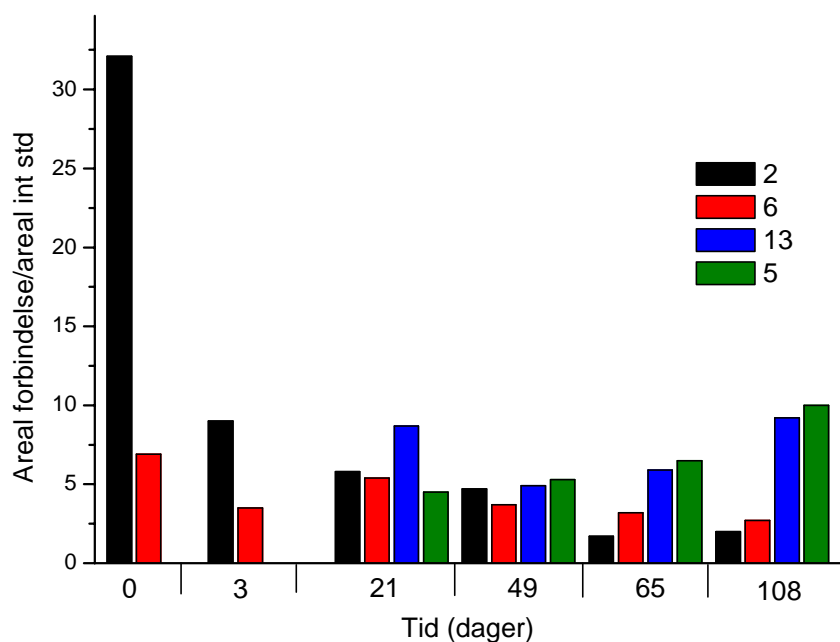
Det er flere små topper i kromatogrammene med spekter som kommer fra arsenforbindelsene og som ikke har blitt tolket.



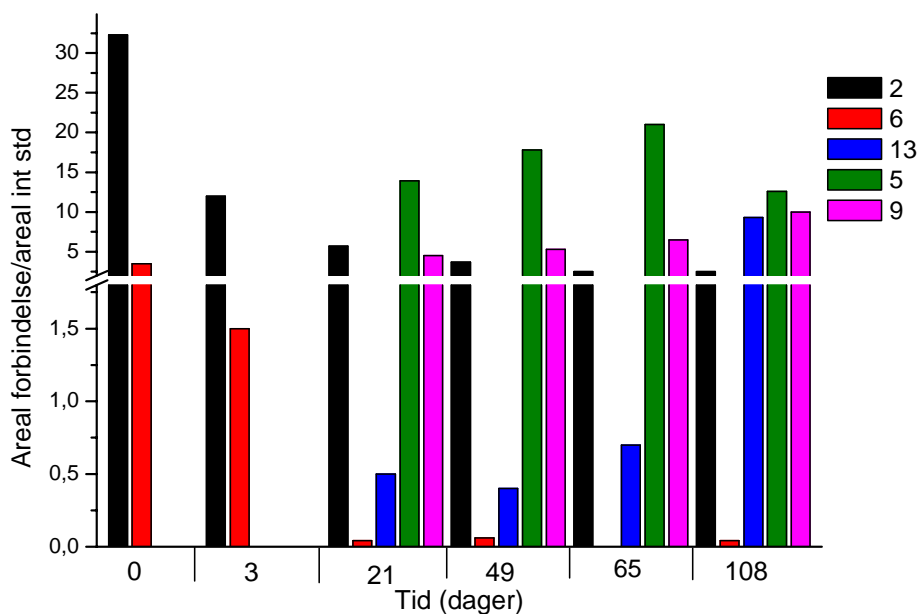
Figur 3.7 Forbindelser og relativ mengde funnet når Mix 1 har vært i vann og ekstrahert med DCM etter forskjellig tid: L I (1), L II(2), clark I (6), DM(11) bis(di(klorovinyl)arsen)oksid(5), di(klorovinyl)arsenoksydifenylarsen(9), bis(difenylarsen)oksid(13)



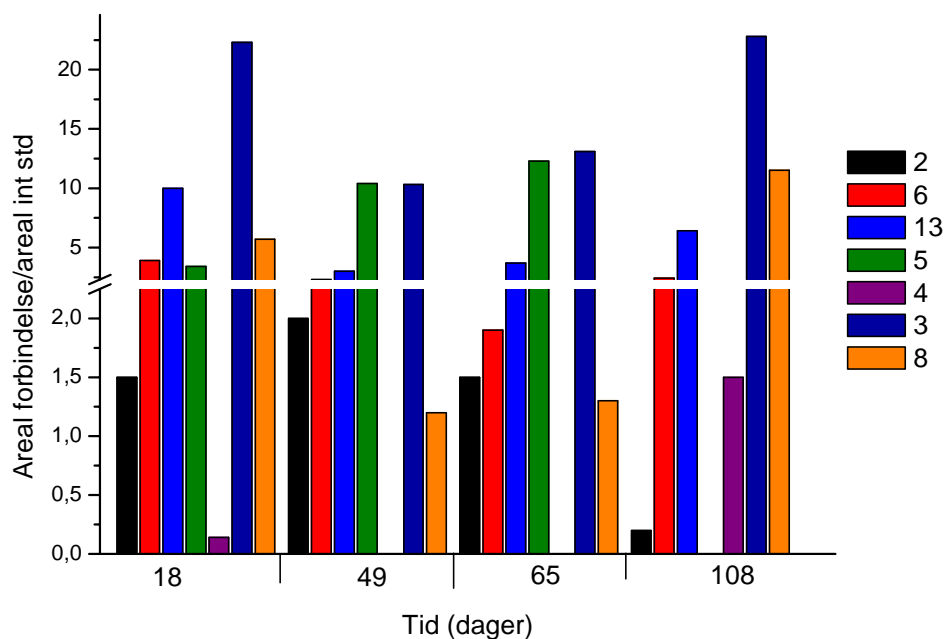
Figur 3.8 Forbindelser og relativ mengde funnet når Mix 1 har vært i vann og ekstrahert med DCM + 1-PT etter forskjellig tid: L II tiopropylderivat(3), L I di(tiopropyl)derivat(4), clark I tiopropylderivat(8), DM tiopropylderivat(12)



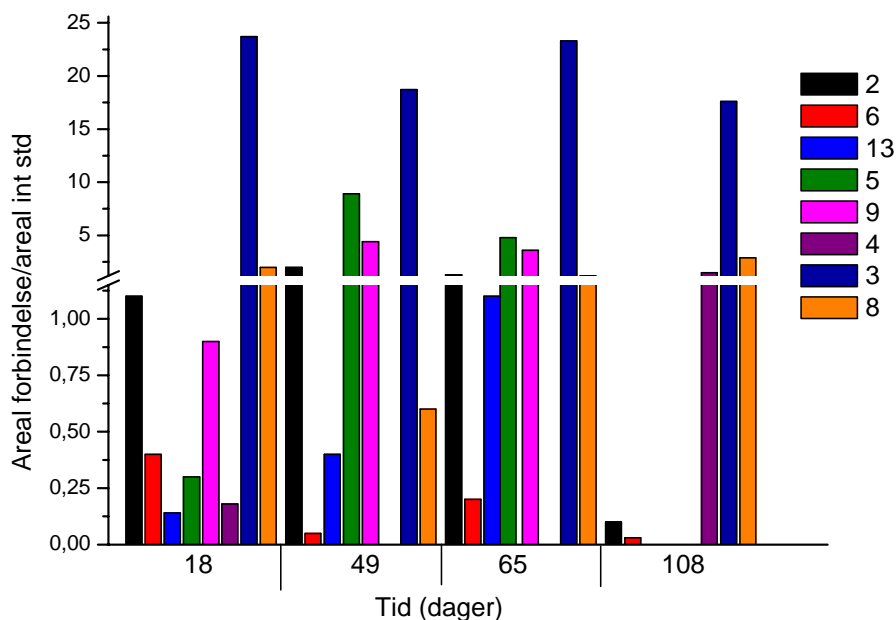
Figur 3.9 Forbindelser og relativ mengde funnet når Bl L og clark I (hver for seg) har vært i vann og ekstrahert med DCM etter forskjellig tid: L II(2), clark I(6), bis(difenylarsen)oksid(13), bis(di(klorovinyl)arsen)oksid(5)



Figur 3.10 Forbindelser og relativ mengde funnet når Mix 2 har vært i vann og ekstrahert med DCM etter forskjellig tid: L II (2), clark I (6), bis(difenylarsen)oksid (13), bis(di(klorovinyl)arsen)oksid(5), di(klorovinyl)arsenoksydifenylarsen (9)



Figur 3.11 Forbindelser og relativ mengde funnet når Bl L og clark I (hver for seg) har vært i vann og ekstrahert med DCM + 1-PT etter forskjellig tid: L II(2), clark I(6), bis(difenyarsen)oksid(13), bis(di(klorovinyl)arsen)oksid (5), L I di(tiopropyl)derivat(4), L II tiopropylderivat(3), clark I tiopropylderivat(8)



Figur 3.12 Forbindelser og relativ mengde funnet når Mix 2 har vært i vann og ekstrahert med DCM + 1-PT etter forskjellig tid: L II(2), clark I(6), bis(difenyarsen)oksid(13), bis(di(klorovinyl)arsen)oksid (5), di(klorovinyl)arsenoksydifenylarsen (9), L I di(tiopropyl)derivat(4), L II tiopropylderivat(3), clark I tiopropylderivat(8)

3.5 Kjemisk ionisasjon

Kjemisk ionisasjon kan være en hjelp til å bestemme molekylvekten til en forbindelse. Tabell 3.5 gjengir resultatene fra analysene av de derivatiserte arsenforbindelsene med forskjellige reaksjonsgasser. Isobutan er den reaksjonsgassen som gir den beste informasjonen om molekylvekten til forbindelsene som har blitt undersøkt i denne rapporten.

| Arsenderivat | Metan | Isobutan | Ammoniakk |
|-------------------------|----------------------------------|---|--|
| 3 (MW = 272) | M (13%) M+1 (-) 211 (100%) | M (33%), M+1 (100%), M+43 (9%) | M (-) M+1 (-) M+18 (-) 214(100%) |
| 4 (MW = 286) | M (10%) M+1 (-) 211 (100%) | M (17%), M+1 (24%), 211 (100%) | M (-) M+1 (-) M+18 (-) 228 (100%) |
| 7 (MW = 302) | M (-) M+1 (-) 105 (100%) | M (26%), M+1 (11%), 227 (100%) | M (0,25%) M+1 (-) M+18 (-) 244 (100%) |
| 8 (MW = 304) | M (-) M+1 (-) 229 (100%) | M (84%), M+1 (100%), M+43 (10%) | M (0,6%) M+1 (-) M+18 (-) 246 (100%) |
| 12 (MW = 317) | M (-) M+1 (-) 242 (100%) | M (16%), M+1 (7%), M+43 (2%), 242 (100%) | M (-) M+1 (-) M+18 (-) 170 (100%) |

Tabell 3.5 Karakteristiske masser ved CI analyse av 1- propantiol derivater av L II 3, L I 4, PhAsO 7, clark I 8 og DM 12 med metan, isobutan og ammoniakk som reaksjonsgasser
(-): Massen er ikke funnet i spekteret

3.6 Gjenfinning i sjøsediment

Utbyttet av derivatiserte arsenforbindelser i tørt sjøsediment var negativt. Ekstraksjon fra vått sediment (ca 50 % sjøvann) med HCl/heksan tilsatt 1-propantiol var også negativt. Der 10 g vått sjøsediment var tilsatt arsenforbindelser og ekstrahert med 2 x 10 ml DCM + 1-PT var resultatet positivt. Ekstraksjons- og derivatiseringsutbyttet der kjente mengder av forbindelsene L I/II, clark I, PhAsO og DM er tilsatt vått sjøsediment er gitt i tabell 3.6. Arsenforbindelsene var i blanding og det ble gjort 7 parallelle ekstraksjoner.

| Arsenforbindelse | Lewisitt I | Lewisitt II | Clark I | PhAsO | Adamsitt |
|----------------------------------|------------|-------------|---------|--------|----------|
| Tilsatt mengde til 10 g sediment | 5 ng | 770 ng | 1,5 µg | 1,5 µg | 1,6 µg |
| % gjenfin ± std avik | 13,7 ± 3 | 73 ± 12 | 65 ± 7 | 33 ± 5 | 57 ± 18 |

Tabell 3.6 % gjenfinning med standardavvik fra sjøsediment av L I, L II, clark I, PhAsO og DM i derivatisert form

Forsøk har vist at PhAsO derivatet er stabilt i DCM løsning i motsetning til PhAsO derivatet i acetone. Det viser seg at PhAsO derivatet reagerer med acetone etter noen dager i løsningen og danner nye forbindelser.

4 KONKLUSJON

Mange organiske arsenforbindelser hydrolyserer i forskjellig grad når de kommer i kontakt med vann. Hydrolyseproduktene reagerer etter en stund med seg selv og andre forbindelser og danner forskjellige produkter. Ureagerte arsenforbindelser i hydrolysert form kan ikke analyseres direkte på GC, men må derivatiseres først. Tioler er godt egnet som derivatiseringsreagens, både mono- og ditioler. Vi ønsket å lage en felles derivatiseringsmetode for flere organiske arsenforbindelser. For forbindelsene clark I, L I, L II, DM og PhAsO som har blitt undersøkt i denne rapporten, er monotiolen 1-propantiol (1-PT) best egnet. Å bruke ristebord fremfor ultralydbad gir økt utbytte ved ekstraksjonen av arsenforbindelsene. Ved ekstraksjon av vannprøver er DCM + 1-PT bedre egnet fremfor HCl/heksan med 1-propantiol som ekstraksjonsmiddel. DCM + 1-PT gir jevnt over høyere gjenfinning av arsenderivatene enn ved ekstraksjon med HCl/heksan + 1-PT. For ekstraksjon av sjøsediment er det bare ekstraksjon med DCM + 1-PT som gir positivt resultat. Både L I og DM i vannprøver er vanskelig å identifisere ved DCM ekstraksjon, men begge lar seg identifisere som arsenderivat.

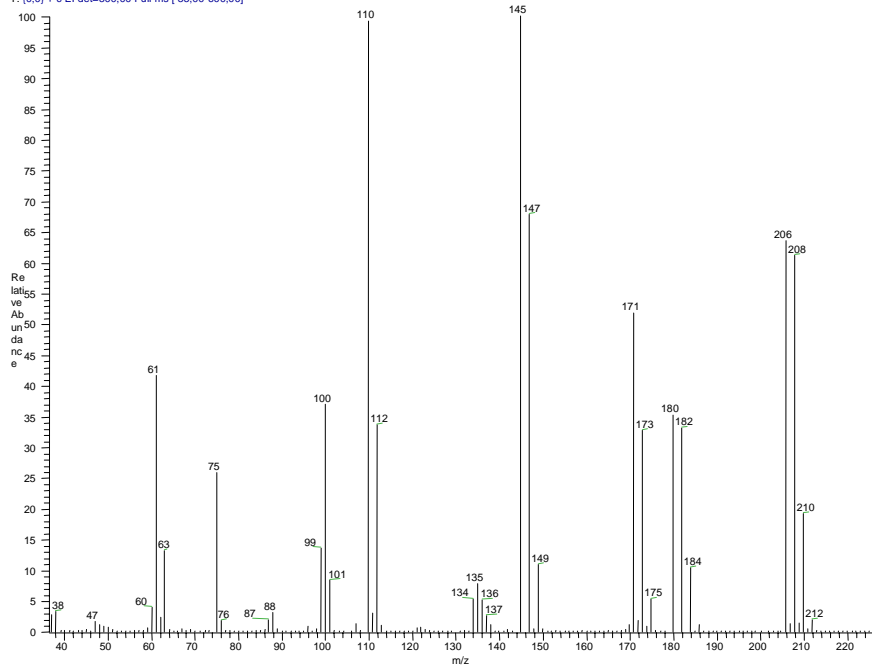
Prøver som er ekstrahert med DCM først, kan derivatiseres i etterkant med å tilsette derivatiseringsreagenset til DCM-ekstraktet uten at det ser ut som det går utover ekstraksjonsutbyttet av derivatene. Dersom det er lite av prøvematerialet kan dette være en fordel fordi en reduserer antall opparbeidelser. Derivatene av arsenforbindelsene er stabile i DCM. Ut ifra analysene i dette forsøkkoppsettet ser det ut som forbindelsene som har blitt dannet ved et halvt års tid i vann vil holde seg stabile inntil 1 år (figurene 3.7 og 3.8).

INNHOLD I APPENDIKS

| | |
|--|------|
| Lewisitt I, 1 | s 23 |
| Lewisitt II, 2 | s 23 |
| Lewisitt II tiopropylderivat, 3 | s 24 |
| Lewisitt I tiopropylderivat, 4 | s 24 |
| Bis(di(klorovinyl)arsen)oksid, 5 | s 25 |
| Clark I, 6 | s 25 |
| Fenylarsen tiopropylderivat, 7 | s 26 |
| Clark I tiopropylderivat, 8 | s 26 |
| Di(klorovinyl)asenoksydifenylarsen, 9 | s 27 |
| Trifenylarsen, 10 | s 27 |
| Adamsitt, 11 | s 28 |
| Adamsitt tiopropylderivat, 12 | s 28 |
| Bis(difenylarsen)oksid, 13 | s 29 |
| Fenyldiklorarsen, 14 | s 29 |
| Lewisitt III, 15 | s 30 |

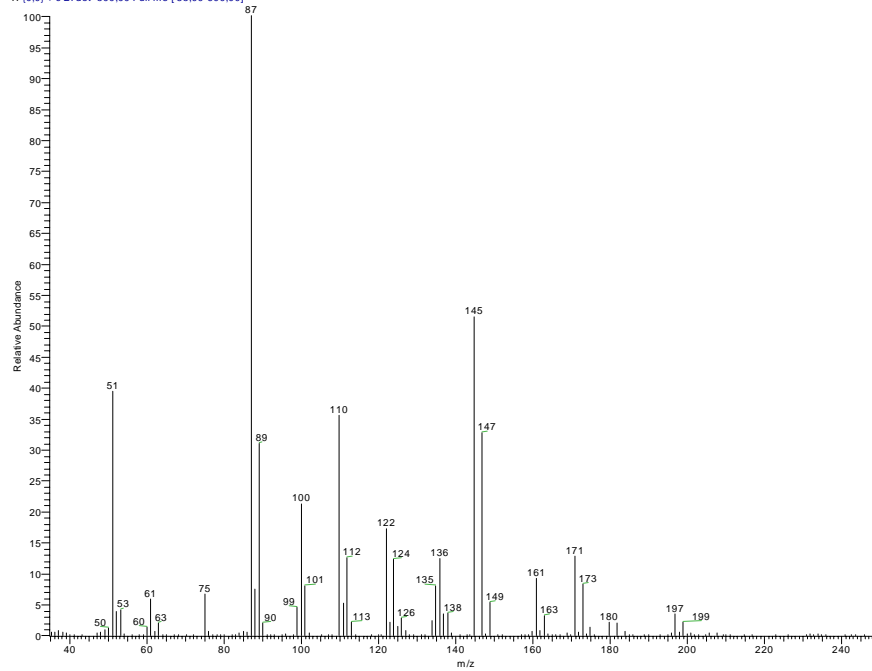
Lewisitt I, 1 (MW 206)

03032502 #570 RT: 8.21 AV: 1 SB: 28 8.06-8.19, 8.36-8.49 NL: 2,84E6
T: (0,0) + c Et det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



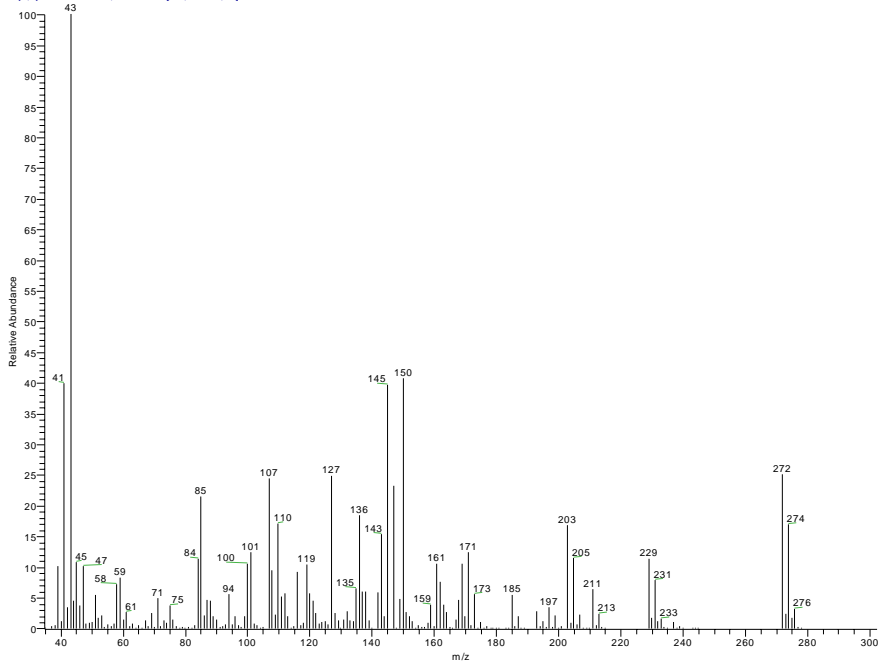
Lewisitt II, 2 (MW 232)

03032404 #876 RT: 11.26 AV: 1 SB: 34 11.08-11.22, 11.43-11.61 NL: 1,19E6
T: (0,0) + c Et det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



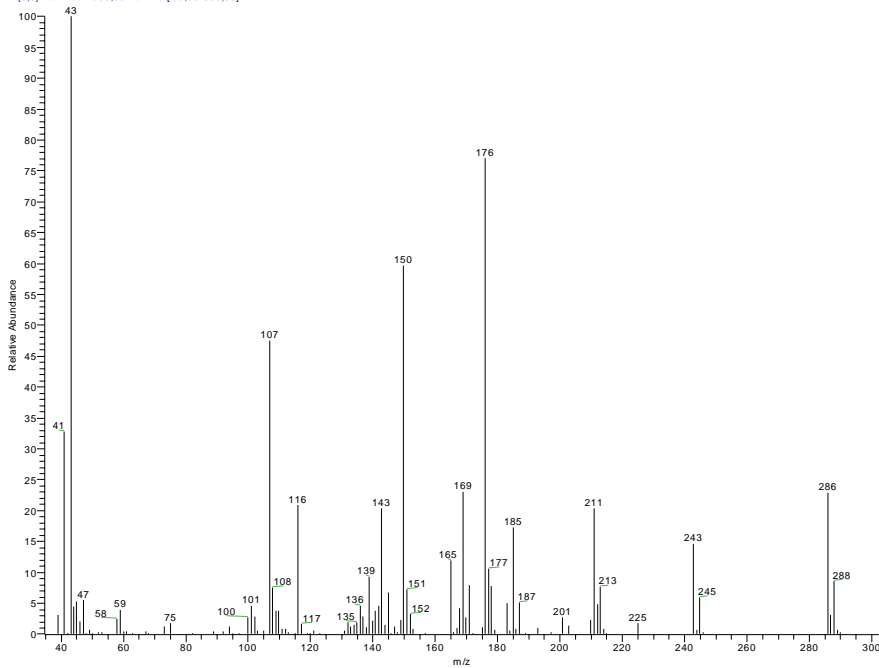
Lewisitt II tiopropylderivat, 3 (MW 272)

04042217 #1333 RT: 15.84 AV: 1 SB: 14 15.76-15.81, 15.97-16.04 NL: 2,71E6
T: (0.0) + c EI det=500.00 Full ms [35.00-600.00]



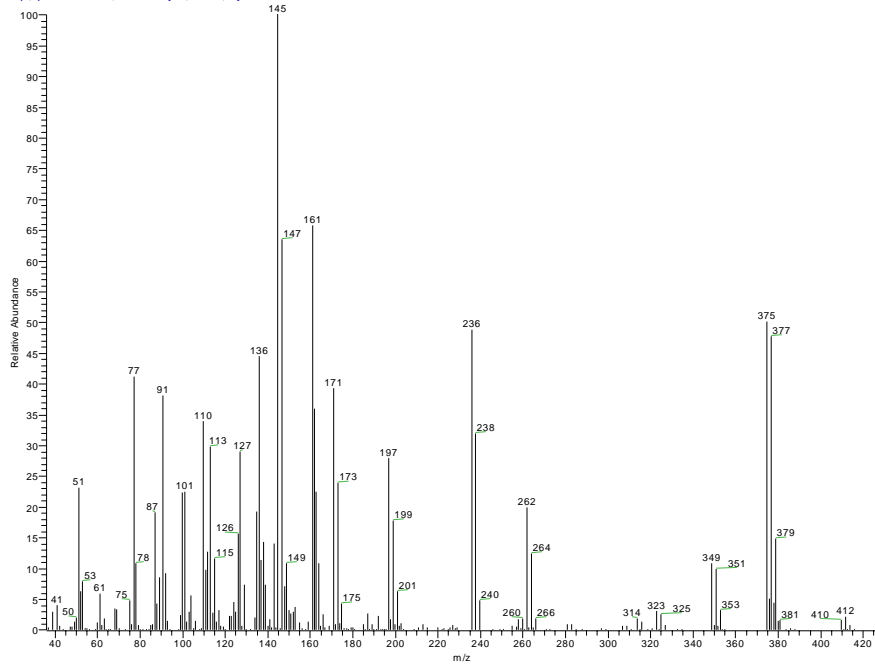
Lewisitt I tiopropylderivat, 4 (MW 286)

04042217 #1492 RT: 17.43 AV: 1 SB: 14 17.32-17.39, 17.55-17.60 NL: 1,15E5
T: (0.0) + c EI det=500.00 Full ms [35.00-600.00]

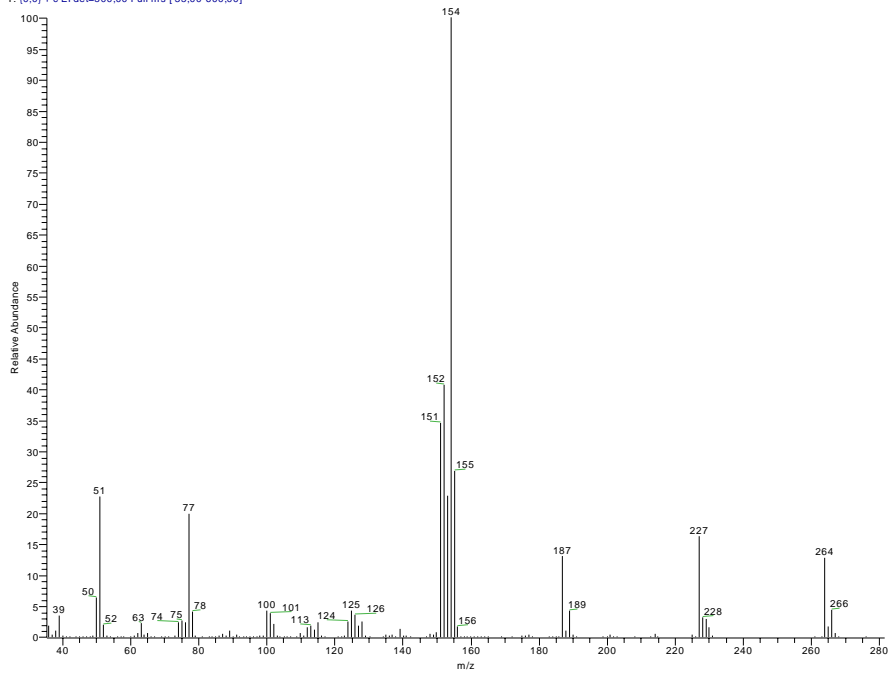


Bis(di(klorovinyl)arsen)oksid, 5 (MW 410)

04042232 #1815 RT: 20.66 AV: 1 SB: 47 20.35-20.60, 20.76-20.96 NL: 3.89E5
T: (0,0) + e El det=500,00 Full ms [35,00-600,00]

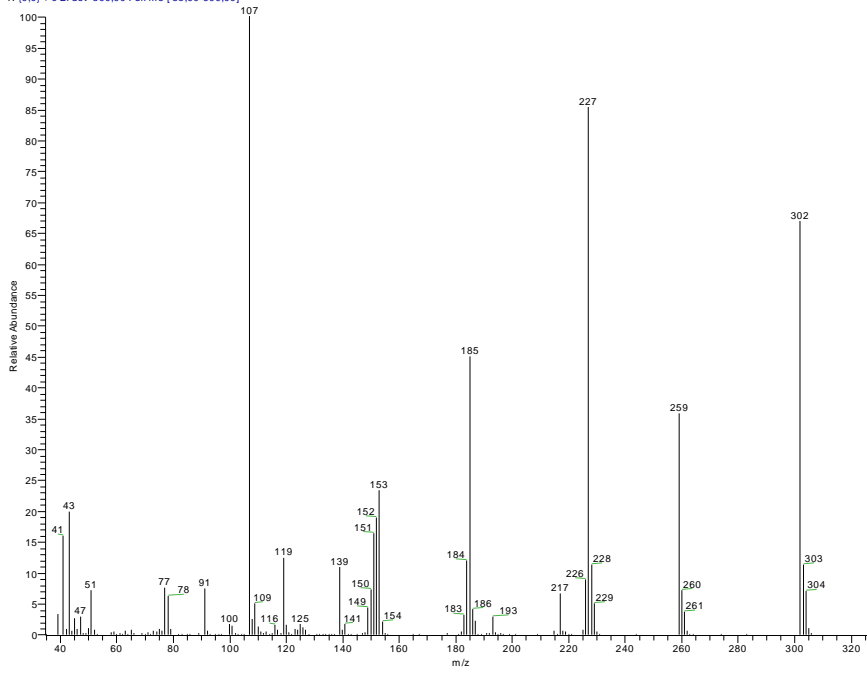
**Clark I, 6 (MW 264)**

04042222 #1579 RT: 18.30 AV: 1 SB: 34 18.11-18.25, 18.45-18.63 NL: 3.77E6
T: (0,0) + e El det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



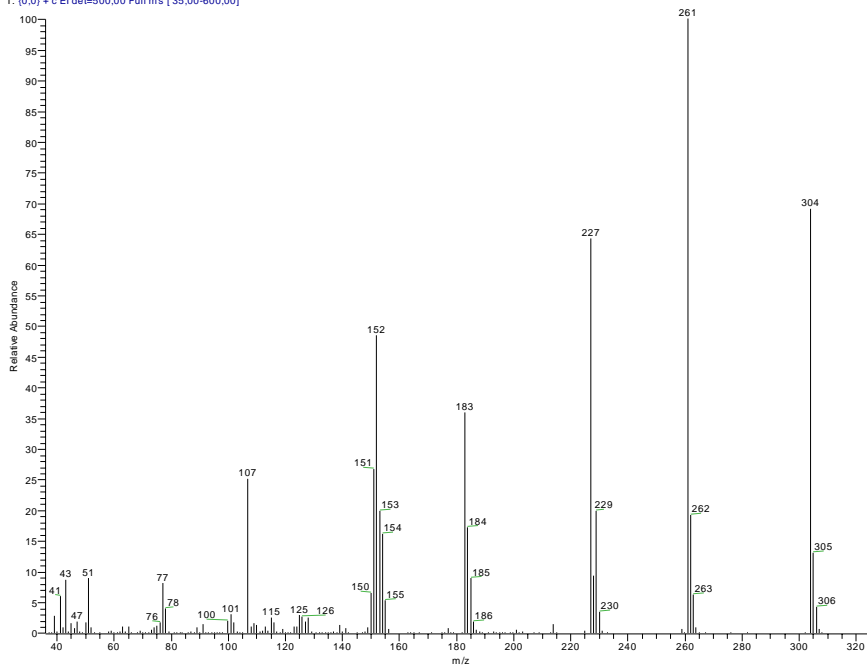
Fenylarsen tiopropylderivat, 7 (MW 302)

04042209 #1765 RT: 20.16 AV: 1 SB: 27 19.97-20.12, 20.29-20.39 NL: 1.06E6
T: (0.0) + c Et det=500.00 Full ms [35.00-600.00]



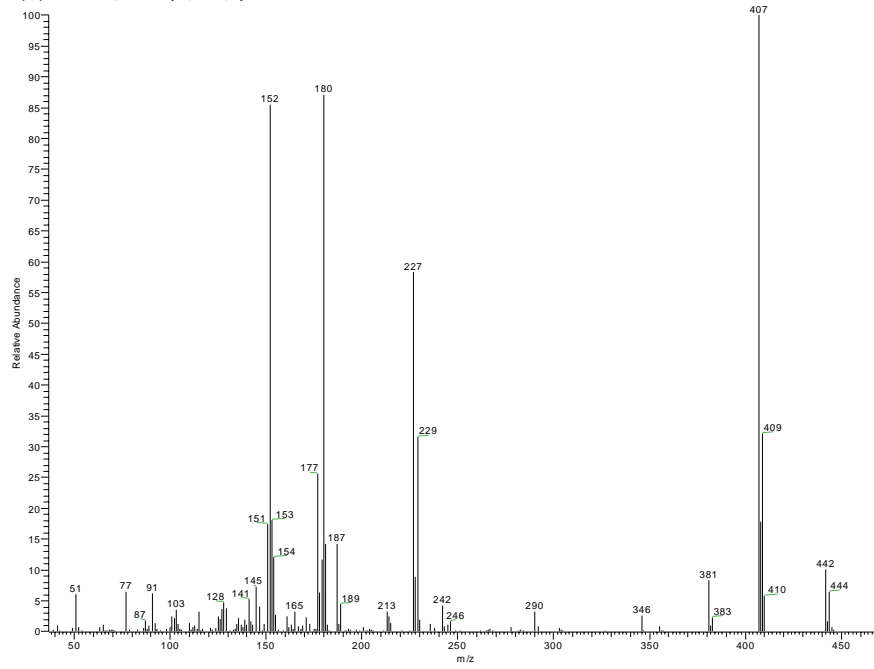
Clark I tiopropylderivat, 8 (MW 304)

04042217 #1863 RT: 21.14 AV: 1 SB: 18 21.03-21.12, 21.25-21.32 NL: 1.45E6
T: (0.0) + c Et det=500.00 Full ms [35.00-600.00]



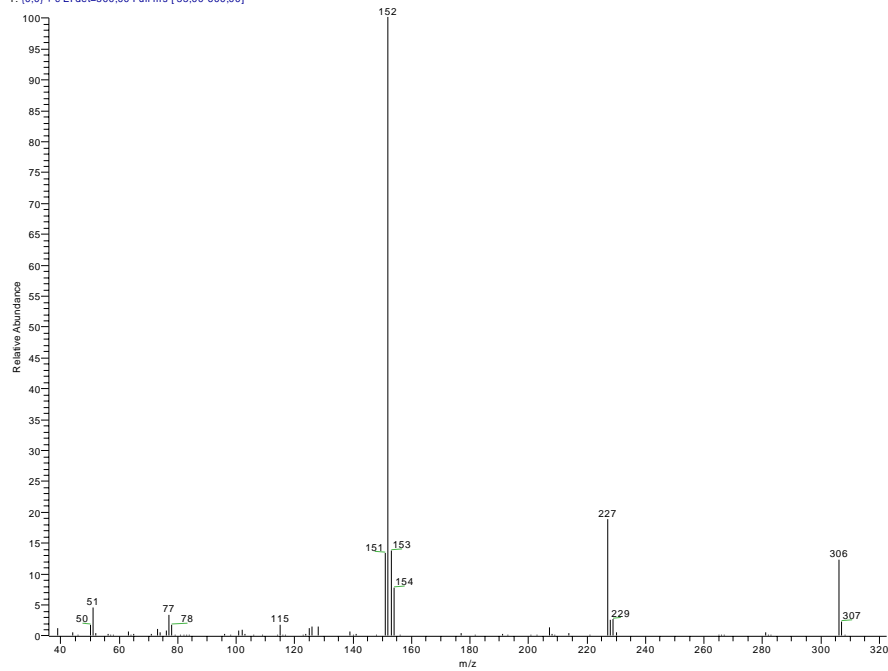
Di(klorovinyl)arsenoksydifenylarsen, 9 (MW 442)

04042232 #2217 RT: 24.68 AV: 1 SB: 10 24.61-24.66, 24.76-24.79 NL: 1,11E5
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



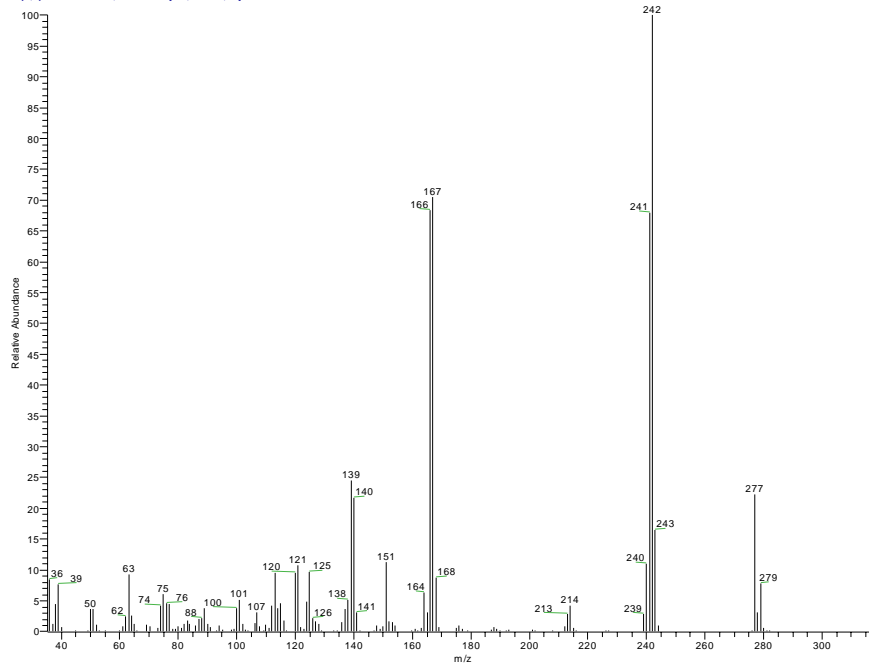
Trifenylarsen, 10 (MW 306)

04042232 #1958 RT: 22.09 AV: 1 SB: 18 21.35-21.44, 21.62-21.69 NL: 3,06E5
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]

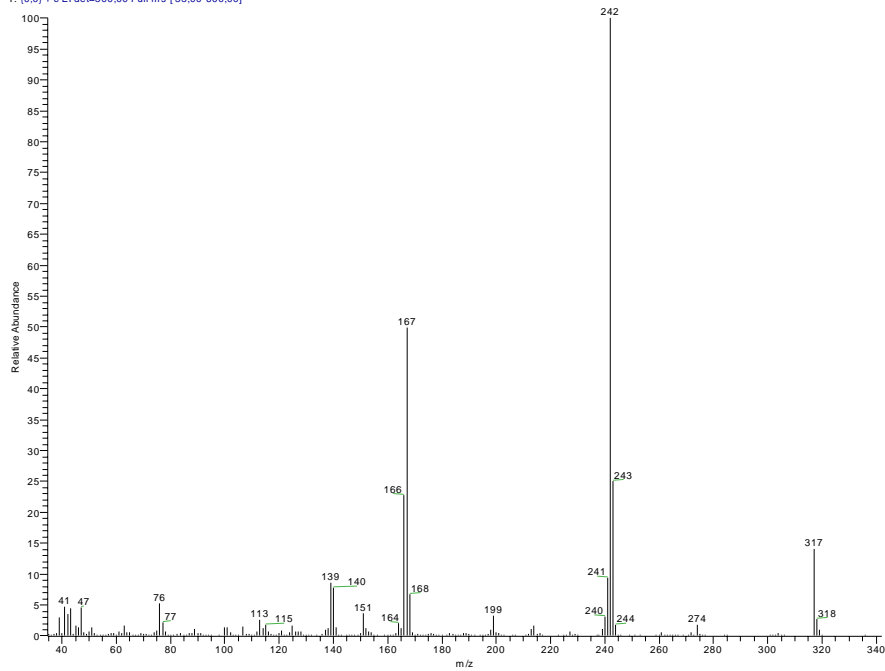


Adamsitt, 11 (MW 277)

02121115 #2080 RT: 23.30 AV: 1 SB: 98 22.71-23.22, 23.41-23.86 NL: 2.19E5
T: (0.0) + c EI det=500.00 Full ms [35.00-600.00]

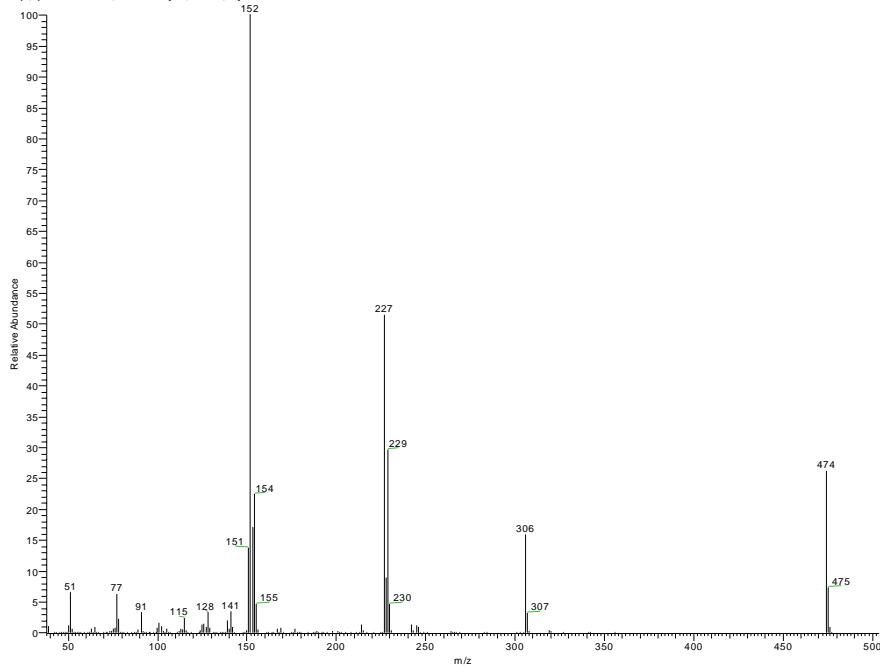
**Adamsitt tiopropylderivat, 12 (317)**

04042217 #2250 RT: 25.01 AV: 1 SB: 18 24.90-24.99, 25.12-25.19 NL: 3.43E6
T: (0.0) + c EI det=500.00 Full ms [35.00-600.00]



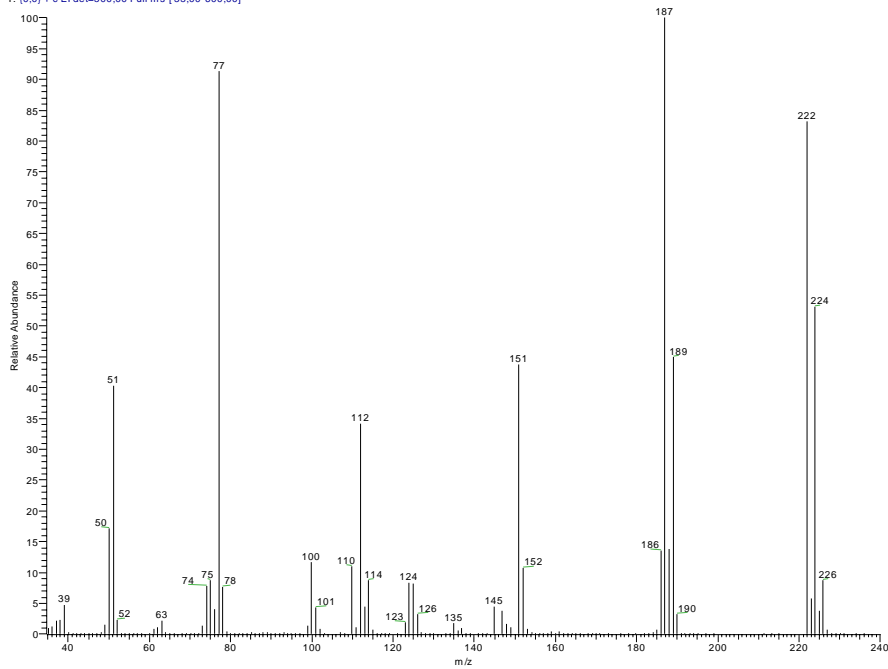
Bis(difenylarsin)oksid, 13 (MW 474)

04042232 #2753 RT: 30.04 AV: 1 SB: 19 29,91-30,00, 30,22-30,30 NL: 8,95E5
T: (0,0) + c Et det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



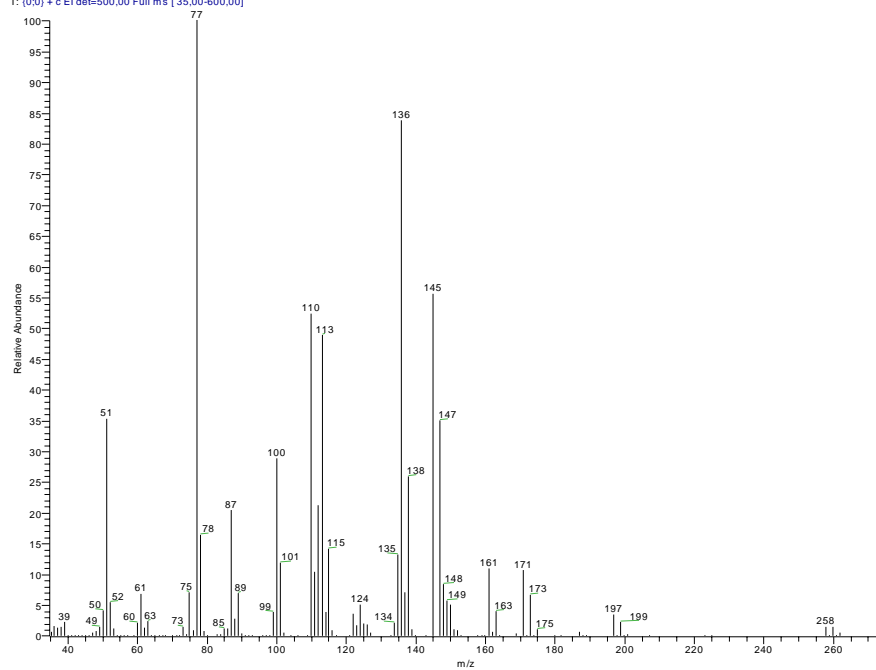
Fenyldiklorarsen, 14 (MW 222)

04062408 #1014 RT: 12.65 AV: 1 SB: 16 12,55-12,62, 12,77-12,84 NL: 3,32E6
T: (0,0) + c Et det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



Lewisitt III, 15 (MW 258)

04042232 #1164 RT: 14.15 AV: 1 SB: 25 14.00-14.10, 14.27-14.40 NL: 9.17E5
T: (0.0) + c EI det=500.00 Full ms [35.00-600.00]



Litteratur

- (1) Tørnes John Aa, Voie Øyvind A, Ljønes Marita, Opstad Aase M, Bjerkeseth Leif Haldor, Hussain Fatima (2002): Investigation and risk assessment of ships loaded with chemical ammunition scuttled in Skagerrak, FFI/RAPPORT- 2002/04951.
- (2) Stock T (1996): Sea-Dumped Chemical Weapons: Aspects, Problems and Solutions (Ed A V Kaffka), NATO ASI Series 1/7, 49-66.
- (3) Black Robin M., Muir Bob (2003): Derivatisation reactions in the chromatographic analysis of chemical warfare agents and their degradation products, Review, *Journal of Chromatography A*, 1000, 253-281.
- (4) Muir Bob, Slater Ben J, Cooper David B, Timperly Christopher M (2004): Analysis of chemical warfare agents. Use of aliphatic thiols in the trace level determination of Lewisite compounds in complex matrices, *Journal of Chromatography A*, 1028, 313-320.
- (5) Haas Rainer, Smidt Torsten C, Klaus Steinbach, von Löw Eberhard (1998): Chromatographic determination of phenylarsenic compounds, *J Anal Chem*, 361, 313-318.
- (6) Dr Dutoit Jean-Claude, Clare Thomas (2002): Examen analytique de composés arséniés, LS 2002-14, Labor Spiez, Defence Procurement Agency Sveits.
- (7) Schoene, K, Steinhanses, J, Bruckert, H-J, König, A (1992): Speciation of arsenic-containing chemical warfare agents by gas chromatographic analysis after derivatization with thioglycolic acid methyl ester, *Journal of Chromatography*, 605, 257-262.