

芥子气及其降解产物单体碳、氢同位素分析方法及溯源鉴定

孙新媛¹, 晏雨扬¹, 赵三平¹, 张慧君², 董彬¹, 李玉红³, 朱勇兵¹

(1. 核生化灾害防护化学全国重点实验室, 北京 102205; 2. 安徽理工大学, 安徽 淮南 232001;

3. 自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 本研究基于气相色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)技术, 建立了同时测定芥子气(HD)、芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚(2-CEES), 以及关键降解产物 1,4-二噁烷和 1,4-噁噎烷单体碳($\delta^{13}\text{C}$)、氢($\delta^2\text{H}$)同位素比值的方法。采用二氯甲烷作为溶剂、进样口温度 210 °C、载气流速 1.5 mL/min。研究表明: 碳、氢同位素分析分别在 20~500 mg/L、500~2 000 mg/L 浓度范围内的线性关系良好($R^2>0.99$); $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 测定的精密度分别优于 0.30‰和 5.0‰。应用该方法分析 29 个不同来源样品, $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^2\text{H}$ 在二维同位素空间中形成独特指纹, 对合成工艺差异高度敏感, 可有效区分不同批次样品。本方法可为化学战剂溯源提供可靠的技术支撑, 在公约履约和环境治理中具有重要价值。

关键词: 芥子气及其降解产物; 气相色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS); 碳、氢稳定同位素; 方法优化; 溯源分析

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2026)00-0001-14

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0181

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0181

Carbon and Hydrogen Isotope Analysis and Source Apportionment of Sulfur Mustard and Its Degradation Products

SUN Xin-yuan¹, YAN Yu-yang¹, ZHAO San-ping¹, ZHANG Hui-jun², DONG Bin¹,
LI Yu-hong³, ZHU Yong-bing¹

(1. State Key Laboratory of Chemistry for NBC Hazards Protection, Beijing 102205, China;

2. Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

3. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China)

Abstract: During World War II, Japan extensively deployed and abandoned chemical weapons (CWs) in China. After long-term burial and improper disposal including explosion and incineration, the chemical warfare agents contained in these weapons have been released into the environment, posing persistent risks to ecological security and human health. At present, most residual parent compounds of leaked mustard gas (HD) have degraded partially in the environment, making traditional source tracing analysis methods hardly capable of meeting the requirements of pollutant source identification and historical liability confirmation. Therefore, it is crucial to develop a novel analytical method for source tracing and environmental behavior research. Stable isotope analysis technology can realize the tracing of pollutant sources and degradation pathways by precisely

determining the stable isotope ratios of specific elements (e.g., carbon and hydrogen) in target compounds, based on their inherent isotope fingerprint characteristics and fractionation behavior during transformation processes. However, compound-specific isotope analysis (CSIA) of mustard gas and its relevant degradation products has not yet been reported. Based on gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS), this study established an analytical method for the simultaneous determination of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and hydrogen ($\delta^2\text{H}$) isotope ratios of individual mustard gas (HD), 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES), and 1,4-dithiane and 1,4-thioxane. Through optimization, the optimal analysis parameters were determined as follows: dichloromethane was used as the extraction solvent, an inlet temperature was set to 210 °C, and the carrier gas flow rate was set to 1.5 mL/min. Method validation results showed that the carbon isotope analysis has a good linear relationship in the concentration range of 20-500 mg/L ($R^2>0.99$), while hydrogen isotope analysis showed excellent linearity in the concentration range of 500-2 000 mg/L. The measurement precisions are better than 0.30‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and 5.0‰ for $\delta^2\text{H}$, respectively. The application of this method used for analysing 29 samples from different sources demonstrated that $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ formed unique fingerprint profiles in the two-dimensional isotope space, which were highly sensitive to differences in synthesis processes and can effectively distinguish samples of different sources. This method provides reliable technical support for the source tracing of chemical warfare agents and has high application value in the monitoring compliance of the Chemical Weapons Convention and the remediation of CWA-contaminated environments.

Key words: sulfur mustard and its degradation products; gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS); carbon and hydrogen stable isotopes; method optimization; source analysis

化学战剂(CWAs)是一类剧毒且高风险的化合物,历史上曾被用于军事冲突或秘密行动^[1-2]。《禁止化学武器公约》生效前,大量化学弹药及化学战剂被直接倾倒入海洋、露天焚烧或简易掩埋,导致长期的生态环境与公共健康风险^[3]。尽管禁止化学武器组织(OPCW)已于2023年宣布,所有已申报的化学武器库存均已销毁,但历史遗留或未申报的化学战剂及其降解产物仍持续释放到环境中,这对地下水、土壤和海洋生态系统构成严重威胁^[4-6]。在众多化学战剂中,芥子气(HD)因高毒性及复杂的迁移转化行为而备受关注^[7-9]。在战争遗留污染场地中,芥子气及其环状降解产物,如1,4-二噻烷(1,4-dithiane)和1,4-噻噁烷(1,4-thioxane)作为特征标志物被频繁检测到^[10-12],这为追溯污染来源提供了关键线索。

传统的溯源方法(如地理空间分析、化学指纹图谱等)在分子水平区分污染物来源方面存在局限^[13]。稳定同位素分析技术基于不同来源物质的形成路径与地理背景的差异而具有独特的稳定同位素组成(如 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值),这

为溯源提供了强有力的工具。对于合成化学品而言,稳定同位素特征不仅继承于原料,还记录了合成过程中的分馏效应,从而提供了关键的溯源信息^[14-16]。近年来,该技术已成功应用于环境污染研究、食品溯源和法医鉴定等多个领域^[17-22],而将其应用于化学战剂及其降解产物的溯源,通过精确测定碳、氢、硫等元素的稳定同位素比值,区分不同来源的芥子气及其相关产物,可为监督履行《禁止化学武器公约》提供科学依据。在化学战剂溯源研究方面,稳定同位素技术已取得重要进展。例如, Moran等^[23]通过元素分析仪-同位素比值质谱(EA-IRMS)发现市售甲基膦酸二氯化物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值聚类与合成日期有关,并可追溯至工业原料甲醇的地理特征。Csernica等^[24]进一步通过 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 分析,证实了沙林前体甲基膦酸的合成路径差异会显著改变其同位素组成。然而,现有研究对芥子气及其降解产物的系统性同位素分析仍较缺乏,特别是针对其关键环状降解产物(如1,4-二噻烷和1,4-噻噁烷)的单体碳、氢同位素联合分析尚属空白。此外,气相

色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)法分析条件的系统优化研究不足,以及二维同位素指纹在实际复杂环境样品溯源中的应用价值有待深入验证。

本研究将建立同时测定芥子气、芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚(2-CEES),以及 1,4-二噻烷和 1,4-噻噁烷 2 种芥子气关键环状降解产物的单体 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 值的 GC-IRMS 方法,系统优化载气流速、进样口温度和溶剂效应等关键参数,并通过对不同来源实际样品的分析,验证 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维同位素指纹在溯源鉴别中的有效性,旨在为化学战剂环境污染精准溯源、《禁止化学武器公约》履约核查和环境治理提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

气相色谱-稳定同位素比值质谱联用仪:美国 Thermo Fisher 公司产品,配有 Trace 1310 气相色谱仪、MAT253 Plus 稳定同位素比值质谱联用仪、AI 1300 自动进样器、GC Isolink II 燃烧转化装置、ISODAT 3.0 数据工作站;高温裂解元素分析-同位素比值质谱仪、元素分析-稳定同位素比值质谱联用仪:美国 Thermo Fisher 公司产品,配有 MAS200 自动进样器、高温裂解/元素分析仪、连续流接口装置、Delta V Plus 稳定同位素比值质谱仪和 ISODAT 3.0 数据工作站。

1.2 主要试剂与材料

1,4-二噻烷(纯度 >97%)、1,4-噻噁烷(纯度 >97%)、2-氯乙基乙基硫醚:阿拉丁公司产品;芥子气(纯度 >95%):由核生化灾害防护化学全国重点实验室小范围合成;同位素标准物质(IAEA-SGS61: $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}=-35.05\%$, $\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}=96.9\%$; IAEA-USGS62: $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}=-14.79\%$, $\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}=-156.1\%$; IAEA-USGS63: $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}=-1.17\%$, $\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}=174.5\%$):国际原子能标样;纯品 1,4-噻噁烷、2-氯乙基乙基硫醚、1,4-二噻烷和芥子气:使用 EA-IRMS 和高温裂解/元素分析-同位素比值质谱(TC/EA-IRMS)仪测试其碳和氢同位素值,结果列于附表 1(请登录《质谱学报》网站 <https://zpxb.xml-journal.net> 下载,下同)。

1.3 溶液配制

1.3.1 同位素标准溶液配制 使用 100 mL 容量瓶,将 USGS61、USGS62、USGS63 标准物质样

品分别配制成 200 mg/L(碳同位素标准)和 1 000 mg/L(氢同位素标准)二氯甲烷溶液,5 °C 冷藏,备用。

1.3.2 样品标准溶液配制 使用 100 mL 容量瓶,将 2-氯乙基乙基硫醚、1,4-二噻烷和 1,4-噻噁烷样品分别配制成 10、20、50、100、200、500、750、1 000、1 500、2 000 mg/L 正己烷(Hex)、环己烷(CyH)、二氯甲烷(DCM)、丙酮(EA)、乙腈(acetone)、乙酸乙酯(ACN)、甲醇(IPA)和异丙醇(MeOH)溶液,5 °C 冷藏,备用。

1.4 实验条件

1.4.1 气相色谱条件 Thermo TR-8095 色谱柱(15 m×0.32 mm, 0.25 μm);载气为高纯氦气(99.999%);不分流进样,进样量 1 μL;升温程序:初始温度 35 °C(保持 5.5 min),以 15 °C/min 升至 150 °C,再以 60 °C/min 升至 330 °C(保持 2 min)。

1.4.2 质谱与接口条件 氧化还原炉温度 1 000 °C,裂解炉温度 1 430 °C;参比气体压强:He 为 1.5×10^5 Pa, O₂ 为 1.0×10^5 Pa, CO₂ 为 1.5×10^5 Pa, H₂ 为 2.0×10^5 Pa;离子源高压设定为 9.45 kV;发射电流 1.5 mA。

1.5 数据处理与质量控制

样品碳、氢稳定同位素值以 delta($\delta\%$)国际标准作为参考标准,分别示于式(1)、(2):

$$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}] = \left(\frac{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^2\text{H}[\text{‰}] = \left(\frac{R(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{Sample}}}{R(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{V-SMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

式中, $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}$ 、 $R(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{Sample}}$ 和 $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}$ 、 $R(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{V-SMOW}}$ 分别为样品和标准品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 或 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 比率。碳、氢国际参考标准分别为美国南卡罗来纳白垩纪 Pee Dee 的拟箭石(V-PDB)和标准平均海水(V-SMOW)。

使用 GC-IRMS 测定 USGS 系列标准物质 10 次以上,碳、氢测量标准偏差(SD)分别小于 0.30‰和 5.00‰,建立 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 值的线性曲线用于校准样品的 delta 值。每个样品平行测定 3~6 次。为保证数据呈现一致性,文中所有精密密度实验结果统一以 $n=3$ 进行统计表示。对于实际重复超过 3 次的样品,从中选取连续 3 次测定的数据参与计算,取校准后平均值作为最终结果,保留至小数点后 2 位。

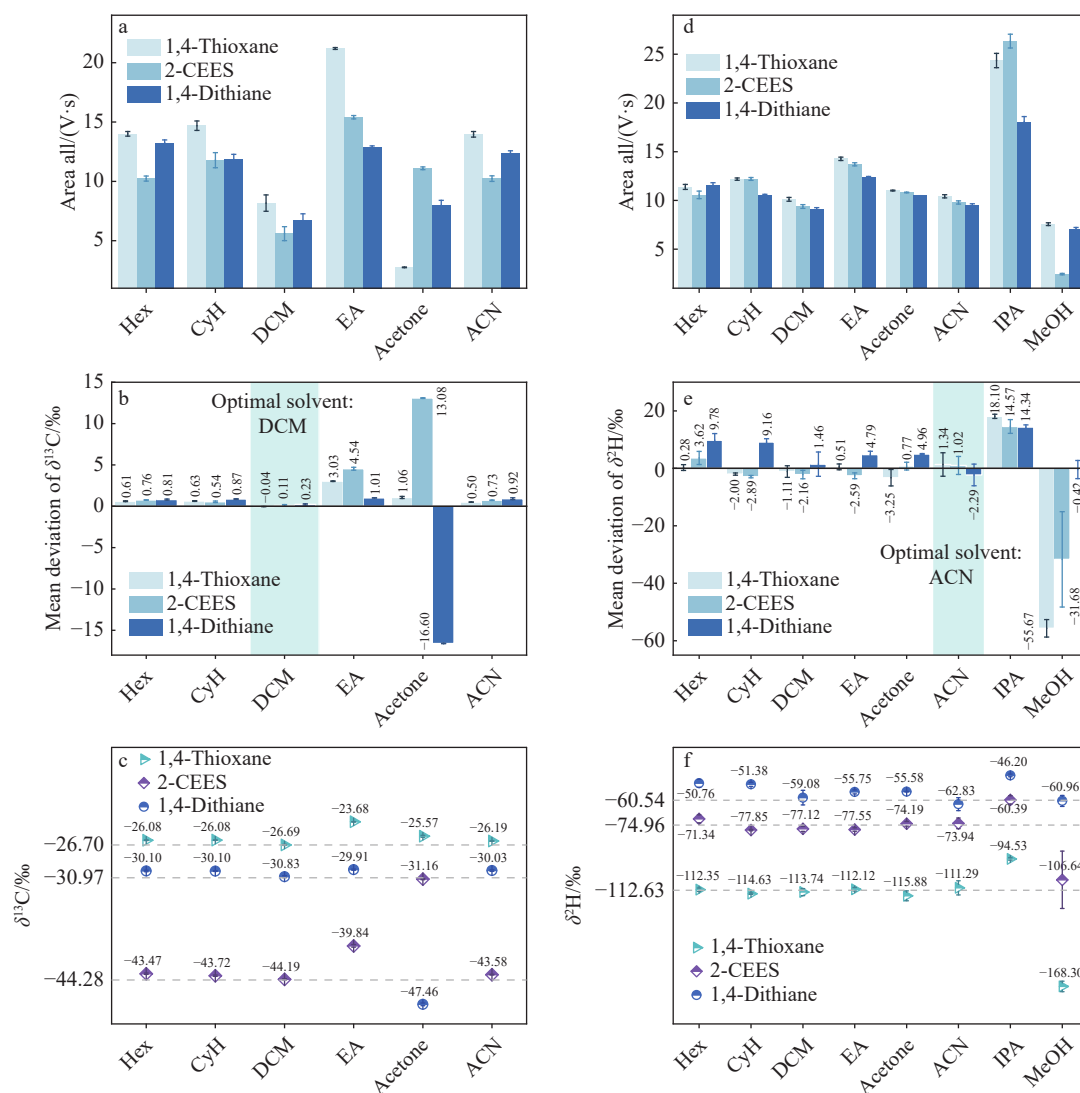
2 结果与讨论

2.1 关键仪器参数对同位素分馏的影响机制

2.1.1 溶剂极性 本研究对比了8种溶剂,以系统评估溶剂极性对GC-IRMS分析同位素分馏的影响,详细情况列于附表2。实验发现,叔丁醇和甲醇作为溶剂时,目标化合物的色谱分离效果显著下降,示于附图1~4,故后续研究主要集中于其他6种可实现基线分离的溶剂。在色谱行为方面,乙酸乙酯作为溶剂时,1,4-噻噁烷和2-氯乙基乙基硫醚的峰面积最大,分别为(21.2±0.08)、(15.4±0.14) V·s,表明其具有优异

的样品气化与传输效率;相比之下,丙酮中1,4-噻噁烷的峰面积降低至(2.76±0.03) V·s,提示可能存在进样口歧视效应^[25]。值得注意的是,虽然二氯甲烷的峰面积相对较小(1,4-噻噁烷为(8.17±0.69) V·s),但在同位素比值准确性方面表现最佳,示于图1a,附表3。

碳同位素分析结果显示,二氯甲烷测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与EA-IRMS参考值最接近,所有目标化合物的偏差绝对值均小于0.30‰;乙腈、正己烷和环己烷也表现良好,偏差在0.50‰~0.94‰范围内;相比之下,丙酮导致严重的碳同位素分馏,



注: a. 碳同位素分析中的色谱峰面积; b. $\delta^{13}\text{C}$ 测定值; c. $\delta^{13}\text{C}$ 测定值与 EA-IRMS 参考值的偏差 ($\Delta\delta^{13}\text{C}$); d. 氢同位素分析中的色谱峰面积; e. $\delta^2\text{H}$ 测定值; f. $\delta^2\text{H}$ 测定值与 TC/EA-IRMS 参考值的偏差 ($\Delta\delta^2\text{H}$); 进样口温度 250 °C, 载气流速 1.5 mL/min, 碳、氢同位素样品浓度分别为 100、1 000 mg/L, $n=3$

图 1 溶剂极性对目标化合物 GC-IRMS 分析的影响

Fig. 1 Influence of solvent polarity on target compounds analysis by GC-IRMS

特别是对 1,4-二噻烷的偏差达 -16.60% ; 乙酸乙酯则引起显著正偏差, 最高达 4.54% , 示于图 1b、1c, 附表 4、5。

在氢同位素分析中, 溶剂效应更复杂, 示于图 1d~1f, 附表 6~8。醇类溶剂(如异丙醇)虽可产生较大的峰面积(附表 4), 但导致 $\delta^2\text{H}$ 显著正偏差(最高达 18.10%), 甲醇更易引起极大负偏差(-55.67%); 非极性溶剂(如正己烷、环己烷)则呈现不稳定的偏差特征。综合评价, 二氯甲烷和乙腈在氢同位素分析中表现较优, 其 $\delta^2\text{H}$ 偏差分别控制在 -2.16% ~ $+1.46\%$ 和 -2.29% ~ $+1.34\%$ 较窄范围内。

综上, 对于碳同位素分析, 二氯甲烷因适中的极性和无可交换质子的特性, 能够有效抑制分馏效应, 是理想的选择^[26-27]; 对于氢同位素分析, 由于乙腈活泼氢数量有限, 可最大限度地降低氢交换风险, 推荐作为优选溶剂^[28]; 而丙酮、乙酸乙酯及醇类溶剂易引发明显分馏, 在实际分析中需谨慎使用。

2.1.2 进样口温度选择与热降解风险控制 本研究考察了 $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间对目标化合物传输效率、同位素比值准确度及分析精密度的影响, 以确定样品完全气化的同时, 最大限度地抑制热诱导降解反应的发生。在碳同位素分析中, 目标化合物的色谱峰面积呈现明显的温度依赖性, 示于图 2a~2c。实验数据显示, 在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所有目标化合物均获得最大的峰面积响应(附表 9), $\delta^{13}\text{C}$ 测定值的精密度对温度变化高度敏感; 当温度升至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 1,4-噻噁烷和 1,4-二噻烷的 SD 分别升高至 0.55% 和 0.57% (附表 10), 表明该温度下可能发生了热降解反应。值得注意的是, 1,4-二噻烷对温度变化最敏感, 在 200 、 220 、 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 3 个温度点均超过 0.30% 阈值。相比之下, 在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所有目标物的 $\delta^{13}\text{C}$ SD 均优于 0.30% , 说明该温度能够有效避免热降解。通过与 EA-IRMS 参考值对比发现(附表 11), 在大部分温度条件下, $\delta^{13}\text{C}$ 测定偏差均保持在较低水平(绝对值小于 0.70%), 进一步证实了碳同位素分析在该温度区间内具有较好的稳定性。

在氢同位素分析中, 色谱峰面积随温度的变化规律与碳同位素分析存在差异, 示于图 2d~2f。1,4-噻噁烷、2-氯乙基乙基硫醚和 1,4-二噻烷在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大峰面积, 而芥子气的最佳响应出现在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ (附表 12)。所有化合物在 $250\text{ }^\circ\text{C}$

时均表现出峰面积显著降低, 这可能是由于高温导致热分解反应加剧^[29]。在大部分温度条件下, $\delta^2\text{H}$ 测定值的 SD 均满足 $<5\%$ 的要求(附表 13), 仅在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ (芥子气 SD= 5.07%)和 $250\text{ }^\circ\text{C}$ (2-氯乙基乙基硫醚 SD= 5.05%)时出现轻微超标。通过与 TC/EA-IRMS 参考值对比发现(附表 14), $\delta^2\text{H}$ 测定偏差在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ (1,4-噻噁烷和 1,4-二噻烷偏差分别为 5.48% 、 6.42%)和 $240\text{ }^\circ\text{C}$ (芥子气偏差为 5.46%)时较明显, 表明氢同位素分析可能受温度影响气化效率而变化。

通过系统评估信号强度、测定偏差和分析精密度等关键指标, 最终确定 210 、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 分别为碳、氢同位素分析的最佳进样口温度。在此优化条件下, 不仅能够保持较高的信号响应强度, 同时可确保 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 测定值的准确度和精密度均满足分析要求, 能够实现样品完全气化与热降解风险控制之间的最佳平衡。

2.1.3 载气流速优化与色谱行为分析 本研究考察了 $1.0\sim 1.5\text{ mL/min}$ 载气流速对 4 种目标化合物色谱行为及同位素测定性能的影响。在碳同位素分析中, 流速对色谱峰面积具有显著的促进作用, 示于图 3a~3c、附表 15。可见, 随着流速从 1.0 mL/min 提高至 1.5 mL/min , 所有目标化合物的峰面积均呈明显上升趋势。其中, 芥子气的响应增强最突出, 其峰面积由 $(0.66\pm 0.00)\text{ V}\cdot\text{s}$ 增至 $(3.33\pm 0.10)\text{ V}\cdot\text{s}$; 1,4-二噻烷也表现出较强的流速依赖性。值得注意的是, 不同化合物对流速变化的响应存在差异: 1,4-噻噁烷和 1,4-二噻烷的峰面积与流速呈良好的线性关系; 而 2-氯乙基乙基硫醚及芥子气则表现出一定的非线性特征, 反映了其结构特性对色谱传输行为的影响^[30-31]。在测定精密度方面, 流速对 $\delta^{13}\text{C}$ SD 的影响尤为关键(附表 16): 在 1.4 mL/min 条件下, 所有目标化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ SD 均低于 0.30% , 表明此流速可实现最优的重复性; 而在其他流速下, 精密度出现不同程度的波动, 如在 1.2 mL/min 时, 2-氯乙基乙基硫醚的 SD 高达 0.84% 。从准确性角度分析(附表 17), $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 值在各流速下普遍保持较低水平(绝对值多小于 1.0%), 说明碳同位素测定整体受流速影响较小, 具有良好的稳定性。

在氢同位素分析中, 流速影响更为复杂且显著, 示于图 3d~3f、附表 18。可见, 随着流速提高, 所有化合物的色谱峰面积均呈倍数增长。例如, 1,4-噻噁烷从 $(2.93\pm 0.10)\text{ V}\cdot\text{s}$ 增至 $(8.28\pm 0.25)\text{ V}\cdot\text{s}$,



注: a. 碳同位素分析中的色谱峰面积; b. $\delta^{13}\text{C}$ 测定值; c. $\delta^{13}\text{C}$ 测定值与 EA-IRMS 参考值的偏差 ($\Delta\delta^{13}\text{C}$); d. 氢同位素分析中的色谱峰面积; e. $\delta^2\text{H}$ 测定值; f. $\delta^2\text{H}$ 测定值与 TC/EA-IRMS 参考值的偏差 ($\Delta\delta^2\text{H}$); 载气流速 1.5 mL/min, 碳、氢同位素样品浓度分别为 50、500 mg/L, $n=3$

图 2 进样口温度对目标化合物 GC-IRMS 分析的影响

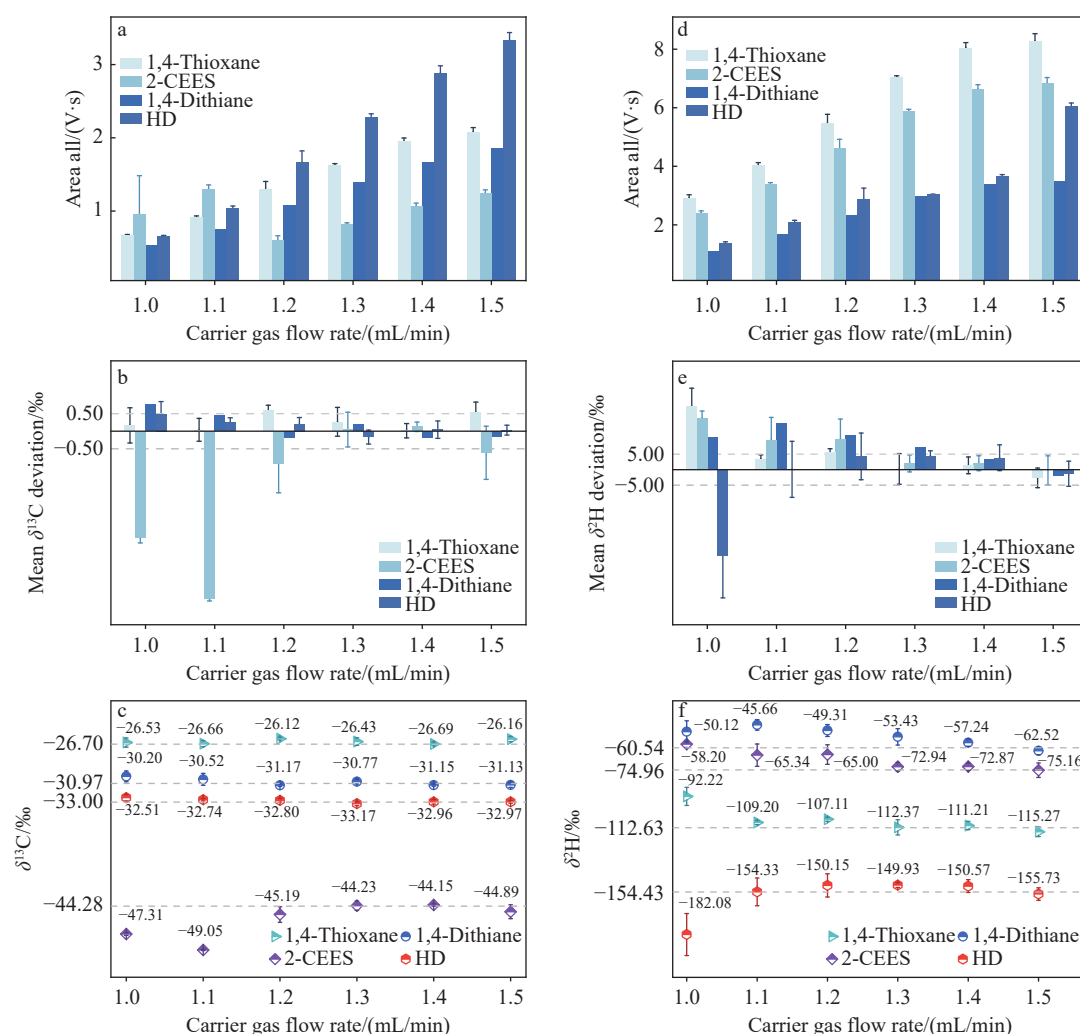
Fig. 2 Influence of injection temperature on target compounds analysis by GC-IRMS

芥子气从 (1.36 ± 0.06) V·s 增至 (6.05 ± 0.11) V·s。这种增强效应可能与高流速下色谱峰形改善、传输过程中扩散效应减弱, 以及离子源中记忆效应降低有关。从测定准确性来看(附表 19), 流速对 $\delta^2\text{H}$ 值影响显著: 在 1.0 mL/min 时, 部分化合物(如芥子气)的 $\Delta\delta^2\text{H}$ 偏差高达 -27.65% ; 而随着流速提高, 偏差逐步减小, 在 1.5 mL/min 时, 所有化合物的偏差均控制在 $\pm 3.31\%$ 以内。在精密度方面(附表 20), $\delta^2\text{H}$ SD 在 1.4~1.5 mL/min 范围内满足小于 5.0% 的要求; 而在低流速条件下(如 1.0 mL/min)则出现明显超标, 进一步说明了较高流速有利于提高氢同位素分析的可靠性。

综上, 本研究确定碳、氢同位素分析的最佳流速为 1.5 mL/min。在此条件下, 不仅可获得充

分的信号响应, 还能确保 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^2\text{H}$ 测定结果具有较好的准确度与精密度, 能够为复杂基质中化合物的稳定同位素分析提供可靠的色谱条件优化依据。

2.1.4 方法验证 在确定的优化条件下, 本研究通过系统分析系列浓度标准溶液, 对建立的 GC-IRMS 方法进行全面的的方法学验证, 包括检测限、精密度及线性范围。各目标化合物在碳同位素分析中表现出良好的测定精密度, 结果列于附表 21。由图 4b 可见, 在 10~500 mg/L 浓度范围内, $\delta^{13}\text{C}$ 测定值的 SD 普遍低于 0.30%; 特别是在 50 mg/L 浓度下, 1,4-噻噁烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $(-26.86 \pm 0.14)\%$, 表现出优异的重复性。与 EA-IRMS 参考值对比(附表 22, 图 4a), $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 偏差普



注: a. 碳同位素分析中的色谱峰面积; b. $\delta^{13}\text{C}$ 测定值; c. $\delta^{13}\text{C}$ 测定值与 EA-IRMS 参考值的偏差 ($\Delta\delta^{13}\text{C}$); d. 氢同位素分析中的色谱峰面积; e. $\delta^2\text{H}$ 测定值; f. $\delta^2\text{H}$ 测定值与 TC/EA-IRMS 参考值的偏差 ($\Delta\delta^2\text{H}$); 碳、氢同位素分析进样口温度分别为 210、220 $^{\circ}\text{C}$, 样品浓度分别为 50、500 mg/L, $n=3$

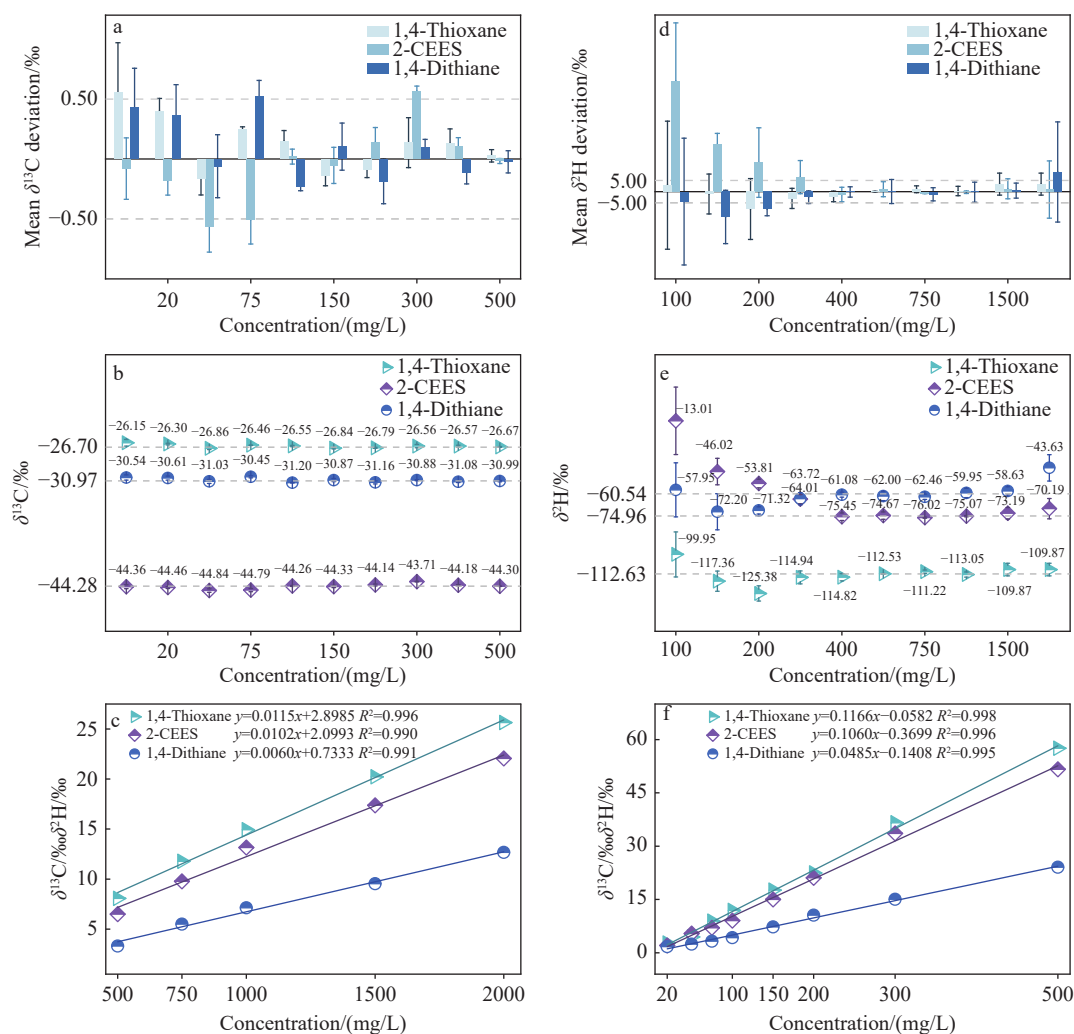
图 3 载气流速对目标化合物 GC-IRMS 分析的影响

Fig. 3 Influence of carrier gas flow rate on target compounds analysis by GC-IRMS

遍控制在 $\pm 0.60\text{‰}$ 以内, 证实了该方法的准确性。在氢同位素分析中(附表 23, 图 4e), 当浓度达到 500 mg/L 时, 各化合物 $\delta^2\text{H}$ 测定精密度显著提高, 标准偏差均小于 $\pm 3.0\text{‰}$ 。如 2-氯乙基乙基硫醚在 500 mg/L 时的 $\delta^2\text{H}$ 值为 $(-74.67 \pm 2.39)\text{‰}$, 表明该方法在高浓度区域具有更好的稳定性。从准确性角度来看(附表 24, 图 4d), 当浓度高于 400 mg/L 时, $\Delta\delta^2\text{H}$ 偏差显著减小, 进一步验证了该方法的可靠性。

本实验采用同位素移动平均值法确定检测限(LOD)。在碳同位素分析中, 2-氯乙基乙基硫醚的 LOD 最低, 为 10 mg/L; 而 1,4-噻噁烷和 1,4-二噻烷为 20 mg/L。氢同位素分析的 LOD 相对

较高, 1,4-噻噁烷和 1,4-二噻烷均为 300 $\mu\text{g/L}$, 2-氯乙基乙基硫醚为 400 mg/L^[32-34]。线性回归分析表明, 所有目标化合物在测试浓度范围内均呈现良好的线性关系。碳、氢同位素分析分别在 20~500 mg/L 和 500~2 000 mg/L 浓度范围内的线性关系良好 ($R^2 > 0.99$), 示于图 4c、4f。这种宽浓度范围的线性响应为实际样品中浓度波动较大的目标化合物分析提供了可靠的方法基础。通过系统的方法验证表明, 本研究所建立的 GC-IRMS 方法具有良好的检测限、精密度和线性范围, 能够满足复杂基质中目标化合物碳、氢稳定同位素比值的高精度测定需求, 为后续实际样品分析提供了可靠的方法学保证。



注: a. 10~500 mg/L 目标化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 GC-IRMS 测定值与 EA-IRMS 参考值间的偏差 ($\Delta\delta^{13}\text{C}$); b. GC-IRMS 测定不同浓度目标化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值; c. 20~500 mg/L 目标化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定浓度与色谱峰面积的线性关系; d. 100~2 000 mg/L 目标化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 GC-IRMS 测定值与 TC/EA-IRMS 参考值间的偏差 ($\Delta\delta^2\text{H}$); e. GC-IRMS 测定不同浓度目标化合物的 $\delta^2\text{H}$ 值; f. 500~2 000 mg/L 目标化合物 $\delta^2\text{H}$ 值测定浓度与色谱峰面积的线性关系

图 4 系列浓度下, GC-IRMS 方法测定目标化合物碳、氢同位素的精密度、准确性与线性关系

Fig. 4 Precision, accuracy and linearity for determination of carbon and hydrogen isotopes of target compounds by GC-IRMS method at a series of concentrations

2.2 二维同位素指纹的溯源鉴别潜力

2.2.1 单体碳同位素的分布特征与来源指示意义

通过对不同来源的 28 个目标化合物进行系统的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析, 深入探讨碳同位素分布在化合物溯源鉴别中的指示价值。结果表明, $\delta^{13}\text{C}$ 值在不同类型化合物间呈现显著的分布差异, 为识别其合成路径和原料来源提供了可靠的化学指纹依据, 示于图 5。具体分析表明 (表 1), 2-氯乙基乙基硫醚样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围为 -45.34% ~ -43.72% 。其中, 2-CEES-6 样品 ($-45.34\pm 0.12\%$) 与其他样品形成明显区分, 而 2-CEES-2~2-CEES-5 和 2-CEES-7 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

高度集中 (-44.28% ~ -43.72%), 波动范围仅为 0.56% , 表明这些样品可能采用相似的合成工艺或源于同一类型的碳原料^[35-36], 这种高度一致性反映了起始原料 $\delta^{13}\text{C}$ 特征在合成过程中得到了较好保留。1,4-噻烷样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 分布进一步验证了同位素指纹的溯源能力。D-4 样品显示出独特的偏正 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-27.15\pm 0.06\%$), 而 D-3、D-5 和 D-7 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较为接近 (-35.05% ~ -34.64%); D-2、D-6 和 D-8 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在 -31.68% ~ -29.70% 范围内, 显示出中间特征, 反映了其不同的合成路径或原料来源。1,4-噻噶烷样品展现出最宽的 $\delta^{13}\text{C}$ 分布范围 (-26.57% ~

+5.86‰), 体现了其合成路径的多样性。T-2 (2.04±0.21)‰和 T-3 (5.86±0.10)‰样品显示出显著偏正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 可能与这些样品合成过程中使用了 ^{13}C 富集的原料或特定的合成路线有关^[37-38]; T-1、T-4~T-11 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对集中 (-26.57‰~-24.94‰), 表明这些样品可能采用标准化的生产工艺。研究结果表明, $\delta^{13}\text{C}$ 作为溯源指标对合成路径或原料来源的宏观差异具有显著的区分能力; 然而, 对于采用高度标准化工艺的样品, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值趋于一致, 显示出单一碳同位素指标在辨识工艺细微差异方面的局限性。

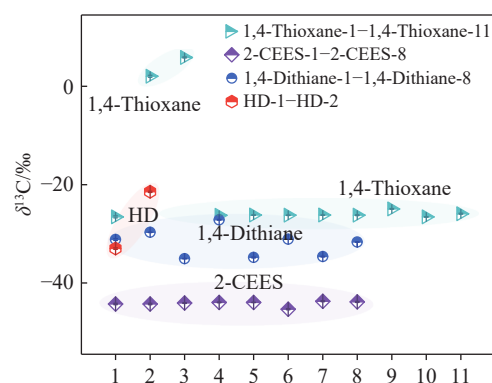


图 5 不同来源样品 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征

Fig. 5 Distribution characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ values in samples from different sources

表 1 不同来源样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 值及批次信息 ($n=3$)

Table 1 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values along with batch information in samples from different sources ($n=3$)

样品名 Sample name	稳定碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	稳定氢同位素比值 $\delta^2\text{H}/\text{‰}$	批次/日期 Batch/Date
E-1	-44.28±0.14	-75.61±1.35	P2940792
E-2	-44.27±0.15	-87.76±1.24	C13975777
E-3	-44.08±0.07	-84.50±0.54	A2509059
E-4	-43.96±0.07	-85.65±1.28	AGN22-7235671
E-5	-43.97±0.03	-85.77±1.02	L782402
E-6	-45.34±0.12	-72.17±1.38	20250429-20
E-7	-43.72±0.11	-91.42±1.86	C15H2GAC
E-8	-43.86±0.10	-72.02±2.12	—
D-1	-31.16±0.19	-61.82±1.79	P2442450
D-2	-29.70±0.05	-110.79±1.54	DGU419
D-3	-35.05±0.04	-87.16±0.94	C13577458
D-4	-27.15±0.06	-61.53±2.11	HZ2024-274977-5-1-1
D-5	-34.81±0.10	-92.42±0.80	D1912154
D-6	-31.09±0.05	-86.99±0.71	L833995
D-7	-34.64±0.07	-93.60±0.80	HZ2024-274977-5-1-2
D-8	-31.68±0.02	-145.96±0.67	H2203284
T-1	-26.56±0.21	-113.33±0.98	G1802113
T-2	2.04±0.21	-134.13±1.34	EMX808
T-3	5.86±0.10	-145.84±0.60	C17624934
T-4	-26.25±0.02	-141.38±2.30	P2949048
T-5	-26.20±0.05	-113.78±1.28	L587743
T-6	-26.22±0.04	-142.07±2.73	AZF24-362134-1
T-7	-26.20±0.05	-139.93±2.04	T5879AD6E
T-8	-26.22±0.08	-139.19±1.09	LSAJK-HS
T-9	-24.94±0.06	-119.24±0.93	T54720LCJ1
T-10	-26.57±0.06	-138.9±1.28	AZF24-362134-1

续表

样品名 Sample name	稳定碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	稳定氢同位素比值 $\delta^2\text{H}/\text{‰}$	批次/日期 Batch/Date
T-11	-25.92±0.10	-132.72±0.85	G2422359
HD-1	-32.99±0.16	-154.43±0.16	2024.10.17
HD-2	-21.46±0.13	-142.89±0.13	2021.06.04

2.2.2 单体氢同位素的分布模式及其对合成路径的响应 氢同位素比值($\delta^2\text{H}$)分析为化合物溯源提供了区别于碳同位素的独特视角。由于氢原子在合成反应中表现出更强的动力学同位素效应^[39-40],且自然界中氢源的 $\delta^2\text{H}$ 值分布范围极广,使得 $\delta^2\text{H}$ 对合成路径中的氢源特征及反应机制具有更高的指示灵敏度^[41-42]。不同类别化合物的 $\delta^2\text{H}$ 值呈现出明显的分布规律,示于图6。具体分析表明(表1),2-CEES样品的 $\delta^2\text{H}$ 值分布范围为-91.42‰~-72.02‰。其中,E-7样品(-91.42±1.86)‰与E-8样品(-72.02±2.12)‰相差近20‰,反映了氢源或反应条件的显著差异。值得注意的是,E-2~E-5样品的 $\delta^2\text{H}$ 值集中在-87.76‰~-84.50‰较窄范围内,表明这些样品可能采用相似的氢源或经历了热力学条件相近的加氢反应路径^[43]。1,4-噻烷样品的 $\delta^2\text{H}$ 值分布范围更广,从D-8(-145.96±0.67)‰到D-4(-61.53±2.11)‰,跨度超过80‰,充分显示出氢同位素对合成路径的高度敏感性。值得注意的是,D-2样品(-110.79±1.54)‰与D-5样品(-92.42±0.80)‰虽同属二噻烷类化合物,但 $\delta^2\text{H}$ 值差异显著,可能反映了其合成过程中使用不同类型的还原剂或氢化反应条件^[44]。在1,4-噻噁烷样品中,氢

同位素分布呈现独特的模式。T-1样品(-113.33±0.98)‰与T-3样品(-145.84±0.60)‰的 $\delta^2\text{H}$ 值差异达32‰,而T-4~T-8样品的 $\delta^2\text{H}$ 值相对集中(-142.07‰~-139.19‰),波动范围不足3‰。这种高度一致性表明,这些样品可能采用相似的水源或氢化反应条件,反映了工业化生产过程中原料和工艺的标准化特征。

氢同位素对水分子参与的反应过程表现出极高的敏感性。在化合物合成路径中,若涉及水合或水解反应步骤,反应体系中水的 $\delta^2\text{H}$ 值将显著影响最终产物的氢同位素组成。与碳同位素相比,氢同位素的分馏机制更复杂,不仅体现在原料初始 $\delta^2\text{H}$ 值的差异上,更显著反映在反应过程中C-H键的形成与断裂产生的动力学同位素效应。这种特性使得 $\delta^2\text{H}$ 值能够揭示合成路径的细微差异,特别是在涉及氢转移、还原反应或溶剂交换等关键步骤表现突出,为化合物溯源提供了重要的补充判别指标。

2.2.3 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维空间下的来源区分与“指纹”库构建 基于单体碳、氢同位素的分析结果,本研究通过 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维同位素空间分析,系统评估了二维同位素指纹对化学战剂及其前体化合物的溯源鉴别能力。所有29个样品(样品的生产厂商信息列于附表25)在二维同位素空间中均呈现良好的区分度,表现出显著,优于单一同位素指标的分辨能力,示于图7。不同类型化合物在二维空间中形成明显的聚类分布:芥子气样品HD-1($\delta^{13}\text{C}$ =(-32.99±0.16)‰、 $\delta^2\text{H}$ =(-154.43±0.16)‰)和HD-2($\delta^{13}\text{C}$ =(-21.46±0.13)‰、 $\delta^2\text{H}$ =(-142.89±0.13)‰)在二维空间中明显区别于其他化合物,其 $\delta^2\text{H}$ 值显著偏负,反映了芥子气合成过程中特有的氢源特征。2-氯乙基乙基硫醚样品主要聚集在 $\delta^{13}\text{C}$ =-45‰~-43‰、 $\delta^2\text{H}$ =-95‰~-70‰相对狭窄区域内。其中,E-1~E-5样品的同位素组成高度接近,而E-6样品($\delta^{13}\text{C}$ =(-45.34±0.12)‰、 $\delta^2\text{H}$ =(-72.17±1.38)‰)在二维空间中略微偏离主簇,提示其可能采用不同的合

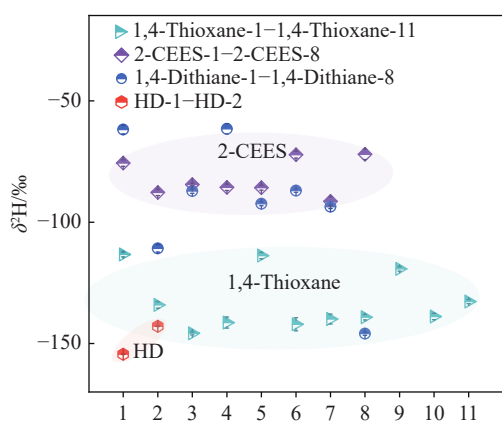


图6 不同来源样品 $\delta^2\text{H}$ 分布特征

Fig. 6 Distribution characteristics of $\delta^2\text{H}$ values in samples from different sources

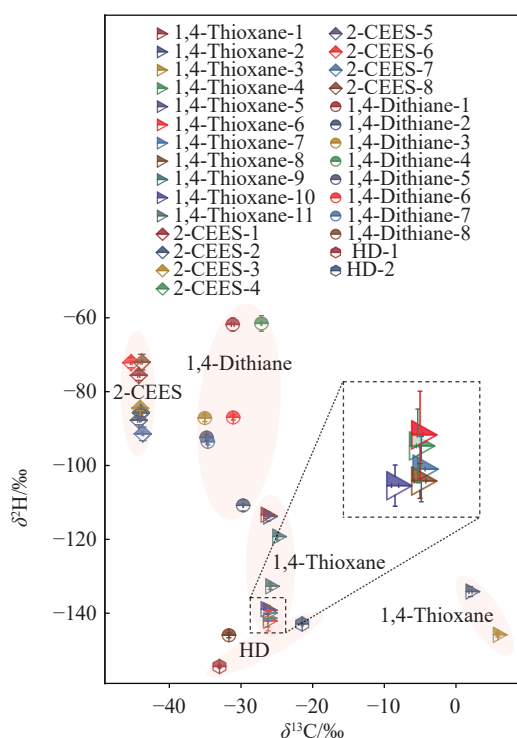


图 7 不同来源样品 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维分布特征

Fig. 7 Two-dimensional distribution characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ in samples from different sources

成路径或原料来源。1,4-二噻烷样品在二维空间中分布范围较广, $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 $-35\text{‰} \sim -27\text{‰}$, $\delta^2\text{H}$ 值跨度达 $85\text{‰} (-146\text{‰} \sim -61\text{‰})$ 。值得注意的是, D-4 样品 ($\delta^{13}\text{C} = (-27.15 \pm 0.06)\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = (-61.53 \pm 2.11)\text{‰}$) 与其他二噻烷样品明显分离, 而 D-3、D-5 和 D-7 样品在 $\delta^{13}\text{C} \approx -35\text{‰}$ 、 $\delta^2\text{H} \approx -90\text{‰}$ 区域形成次级聚类。1,4-噻噁烷样品展现出最复杂的分布特征, $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围最大 ($-26.57\text{‰} \sim 5.86\text{‰}$), 而 $\delta^2\text{H}$ 值相对集中 ($-146\text{‰} \sim -113\text{‰}$)。T-2 和 T-3 样品因具有显著偏正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值而在二维空间中明显区别于其他噻噁烷样品。同时, T-4~T-8 样品在 $\delta^{13}\text{C} \approx -26.2\text{‰}$ 、 $\delta^2\text{H} \approx -140\text{‰}$ 区域形成紧密簇群, 表明这些样品可能具有共同的合成特征。本研究构建的 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维同位素指纹库, 通过整合碳、氢同位素的互补信息, 为化学战剂及相关化合物的溯源提供了高分辨率的技术支撑。二维空间分析不仅能够有效区分不同类别的化合物, 还能识别同一类别中不同合成路径或原料来源的细微差异, 展现出显著优于单一同位素指标的判别能力。

2.2.4 对不同合成工艺与原料来源的判别能力讨论 基于所建立的 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维同位素指纹

库, 本研究系统评估了该技术对化合物合成工艺与原料来源差异的判别能力。二维同位素分析通过整合碳、氢同位素的互补信息, 在溯源鉴别方面展现出显著优势。碳同位素主要反映原料来源特征, 而氢同位素则对反应路径的响应更显著, 这种差异使二维同位素空间能够同时捕捉原料来源和合成工艺的信息。如表 1 数据所示, 1,4-噻噁烷中, T-3 样品 ($\delta^{13}\text{C} = (5.86 \pm 0.10)\text{‰}$ 、 $\delta^2\text{H} = (-145.84 \pm 0.60)\text{‰}$) 与其他样品明显分离, 其显著偏正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能源于 ^{13}C 富集原料的使用, 而偏负的 $\delta^2\text{H}$ 值则反映了特定的氢化反应路径。相比之下, T-4~T-8 样品在二维空间中形成紧密簇群 ($\delta^{13}\text{C}$: $-26.25\text{‰} \sim -26.20\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$: $-142.07\text{‰} \sim -139.19\text{‰}$), 表明这些样品可能采用标准化的生产工艺和统一的原料来源。值得注意的是, 同一供应商的不同批次样品也显示出可区分的同位素特征。例如, 来自“AZF24-362 134-1”批次的 T-6 ($\delta^{13}\text{C} = (-26.22 \pm 0.04)\text{‰}$ 、 $\delta^2\text{H} = (-142.07 \pm 2.73)\text{‰}$) 和 T-10 ($\delta^{13}\text{C} = (-26.57 \pm 0.06)\text{‰}$ 、 $\delta^2\text{H} = (-138.90 \pm 1.28)\text{‰}$) 样品, 虽然 $\delta^{13}\text{C}$ 值高度接近, 但 $\delta^2\text{H}$ 值存在 3.17‰ 的差异, 可能反映了批次间氢源或反应条件的细微变化, 这种敏感性使得二维同位素指纹能够识别传统方法难以察觉的工艺波动。本研究构建的 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维同位素指纹库, 通过具体的数值分布特征为化学战剂及相关化合物的溯源提供了可靠的技术支撑。与传统单一同位素指标相比, 二维分析方法具有更高的分辨率和可靠性。然而, 对于采用高度标准化工艺的样品, 其同位素分馏可能趋于一致, 此时可考虑引入硫、氧等其他同位素体系以进一步提升判别能力。未来研究可着重于以下方向: 1) 扩大样本量, 建立更全面的同位素指纹数据库; 2) 结合多变量统计分析方法, 如主成分分析或聚类分析, 实现更客观的样品分类; 3) 探索同位素指纹与具体合成参数之间的定量关系模型。这些发展将进一步提升该技术在化学取证领域的实用价值和应用范围。

3 结论

本研究建立了基于气相色谱-同位素比值质谱法高精度测定芥子气、芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚以及芥子气关键降解产物 1,4-二噻烷和 1,4-噻噁烷单体碳、氢同位素比值。通过系

统优化确立了最佳分析条件,采用二氯甲烷作为溶剂,进样口温度 210 °C,载气流速 1.5 mL/min。方法验证结果表明, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 测定的精密度分别优于 0.30‰和 5.0‰,在相应的浓度范围(碳同位素: 20~500 mg/L; 氢同位素: 500~2 000 mg/L)内均呈现良好的线性关系($R^2 > 0.99$)。

应用所建立的方法对 29 个不同来源样品进行分析,结果显示, $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^2\text{H}$ 二维同位素指纹具有显著的来源区分能力。具体而言,芥子气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布于 -35.0‰~-20.0‰、 $\delta^2\text{H}$ 值分布于 -220‰~-195‰; 2-氯乙基乙基硫醚的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -45.0‰~-30.0‰、 $\delta^2\text{H}$ 值集中于 -120‰~-70‰; 1,4-二噻烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 -35.0‰~-25.0‰、 $\delta^2\text{H}$ 值跨度达 85‰; 而 1,4-噻噁烷则展现出最宽的 $\delta^{13}\text{C}$ 分布范围 -30.0‰~5.0‰。值得注意的是, 2-氯乙基乙基硫醚中的 E-6 样品 ($\delta^{13}\text{C} = (-45.34 \pm 0.12)\%$ 、 $\delta^2\text{H} = (-72.17 \pm 1.38)\%$) 和 1,4-二噻烷中的 D-4 样品 ($\delta^{13}\text{C} = (-27.15 \pm 0.06)\%$ 、 $\delta^2\text{H} = (-61.53 \pm 2.11)\%$) 显示出独特的同位素特征,表明该方法对合成路径的细微差异具有高度敏感性。

本方法可为化学战剂及其降解产物的溯源提供可靠的技术支撑,在《禁止化学武器公约》履约核查和环境污染治理领域具有重要的应用价值。然而,目前研究仍主要基于实验室标准样品,未来需要进一步开展实际环境样品(如土壤、水体等复杂基质)中痕量目标物的验证工作。此外,探索将硫、氧等多同位素体系与化学计量学模型相结合,有望进一步提升方法在复杂环境下的溯源能力。

参考文献:

- [1] KLOSKE M, WITKIEWICZ Z. Novichoks-the a group of organophosphorus chemical warfare agents[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 672-682.
- [2] HORTON R. Offline: Iraq-the prelude to a Global War[J]. *The Lancet*. 2016, 388(10 040): 114.
- [3] TIMPERLEY C M, FORMAN J E, ABDOLLAHI M, AL-AMRI A S, ALONSO I P, BAULIG A, BORRETT V, CARIÑO F A, CURTY C, GONZALEZ D, KOVARIK Z, MARTÍNEZ-ÁLVAREZ R, MIKULAK R, FUSARO MOURÃO N M, RAMASAMI P, NEFFE S, RAZA S K, RUBAYLO V, TAKEUCHI K, TANG C, TRIFIRÒ F, van STRATEN F M, VANNINEN P S, ZAITSEV V, WAQAR F, ZINA M S, HOLEN S, WEINSTEIN H A. Advice from the Scientific Advisory Board of the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons on isotopically labelled chemicals and stereoisomers in relation to the Chemical Weapons Convention[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2018, 90(10): 1 647-1 670.
- [4] XU L, LI Q, SHI Z. 3.46-Chemical Warfare Agents: development and applications of sample preparation approaches[M]. Second Edition. Oxford: Academic Press, 2025, 125-138.
- [5] WEBB S, COULON F, TEMPLE T. A critical review of liquid, low toxicity chemical warfare agent simulants: enhancing accuracy, safety, and methodological approaches for sampling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 492: 138 021.
- [6] NIEMIKOSKI H, RØEN B T, LJØNES M, TØRNES J A, VANNINEN P. Evidence of environmental threat caused by sea-dumped chemical warfare agents: exposure status of hagfish in the Skagerrak strait[J]. *Environmental Pollution*, 2025, 366: 125 391.
- [7] KELLY J T, QUALLEY A, HUGHES G T, RUBENSTEIN M H, MALLOY T A, PIATKOWSKI T. Improving quantification of tabun, sarin, soman, cyclosarin, and sulfur mustard by focusing agents: a field portable gas chromatography-mass spectrometry study[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 636: 461 784.
- [8] MAGNUSSON R, NORDLANDER T, ÖSTIN A. Development of a dynamic headspace gas chromatography-mass spectrometry method for on-site analysis of sulfur mustard degradation products in sediments[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1 429: 40-52.
- [9] ROZSYPAL T, FINGER V, PEJCHAL J, MRAVCOVÁ L, OPRAVIL J, ŠTOLLER J. Dissipation of sarin, soman, and sulfur mustard from various types of crushed concrete[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 488: 137 495.
- [10] HANAOKA S, NOMURA K, WADA T. Determination of mustard and lewisite related compounds in abandoned chemical weapons (Yellow shells) from sources in China and Japan[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1 101(1/2): 268-277.
- [11] BLACK R M, CLARKE R J, COOPER D B, READ R W, UTLEY D. Application of headspace analysis, solvent extraction, thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of chemical warfare samples containing sulphur mustard and related compounds[J]. *Journal of Chromatography A*, 1993,

- 637(1): 71-80.
- [12] HEMSTRÖM P, HOLMGREN K H, HAMMARSTRÖM B E, LARSSON A, ÖSTIN A. Identification and toxicological evaluation of cyclic sulfonium ion degradation products of sulphur mustard[J]. *Marine Environmental Research*, 2020, 162: 105 047.
- [13] YUAN X, CUI L, HAN S, FU Y, WANG H, TIAN Y, LI X, CHEN H, HOU H, YUAN Y. A review of analytical techniques coupled with chemometric methods for tobacco origin traceability[J]. *Industrial Crops and Products*, 2025, 236: 122 004.
- [14] ASTA M P, BONILLA-CORREA S, PACE A, DIETZEL M, GARCÍA-ALIX A, VENNEMANN T, MEIBOM A, ADAMS A. Stable carbon isotope fractionation during the transformation of amorphous CaCO_3 at low water-solid ratios: impact of humidity and temperature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2025, 408: 56-70.
- [15] MILLER B M, CARTER J F, CRESSWELL S L, LOUGHLIN W A, CULSHAW P N. Isotope fractionation during synthesis of methamphetamine from propiophenone, NaNO_2 and dimethyl carbonate[J]. *Forensic Chemistry*, 2025, 44: 100 661.
- [16] LIU X, WU L, KÜMMEL S, RICHNOW H H. Stable isotope fractionation associated with the synthesis of hexachlorocyclohexane isomers for characterizing sources [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133 938.
- [17] TUAN N N, SUONG L T N, KHANH N K, BUI H, KUO P C, VIET P H, THANG T D. Authentication of honey origin by stable isotope method ($\delta^{13}\text{C}$) based on combination of elemental analysis and liquid chromatography hyphenated with isotope ratio mass spectrometry (EA-LC/IRMS)[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2025, 143: 107 642.
- [18] TRUZZI E, BERTELLI D, LANCELLOTTI L, ROSSI M C, MARCHETTI A. Use of IRMS and NMR techniques for authenticating grape musts used in the vinegar industry[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2025, 143: 107 566.
- [19] GUO R, ZHOU X, LEI X, LIU S, CHEN J, LIU P. Intramolecular isotopic distributions of associated propane in shale oil determined by an improved GC-Pyrolysis-GC-IRMS approach: Insights into influence of kerogen structures on enrichment of hydrocarbon deposits[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 188: 107 023.
- [20] HURLEY J M, WEST J B, EHLERINGER J R. Tracing retail cannabis in the United States: geographic origin and cultivation patterns[J]. *International Journal of Drug Policy*, 2010, 21(3): 222-228.
- [21] 郭康, 沈娟章, 蒋剑春, 徐俊明, 谭卫红. 碳-单体同位素分析(C-CSIA)技术用于葡萄糖液化机理研究[J]. *质谱学报*, 2020, 41(6): 604-613.
- GUO Kang, SHEN Juanzhang, JIANG Jianchun, XU Junming, TAN Weihong. Research on liquefaction mechanism of glucose by carbon-compound specific isotope analysis[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(6): 604-613(in Chinese).
- [22] 蔡德陵, 刘金钟, 刘海珍. 气相色谱-燃烧-同位素比值质谱法测定单体氨基酸的碳稳定同位素组成[J]. *质谱学报*, 2004, 25(增刊): 175-176, 166.
- CAI Deling, LIU Jinzhong, LIU Haizhen. Determination of carbon stable isotopic composition of monomer amino acids by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25(Suppl): 175-176, 166(in Chinese).
- [23] MORAN J J, FRAGA C G, NIMS M K. Stable-carbon isotope ratios for sourcing the nerve-agent precursor methylphosphonic dichloride and its products[J]. *Talanta*, 2018, 186: 678-683.
- [24] CSERNICA T, MORAN J J, FRAGA C G, EILER J M. Simultaneous observation of ^2H and ^{13}C enrichment of methyl phosphonic acid *via* Orbitrap-IRMS with applications to nerve agent forensics[J]. *Talanta*, 2025, 281: 126 802.
- [25] FLENKER U, HEBESTREIT M, PIPER T, HÜLSEMANN F, SCHÄNZER W. Improved performance and maintenance in gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry by precolumn solvent removal[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(11): 4 162-4 168.
- [26] SKARPELI-LIATI M, TURGEON A, GARR A N, ARNOLD W A, CRAMER C J, HOFSTETTER T B. pH-Dependent equilibrium isotope fractionation associated with the compound specific nitrogen and carbon isotope analysis of substituted anilines by SPME-GC/IRMS[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(5): 1 641-1 648.
- [27] LEI S, YIN Y, XU L, WANG B, WANG L, ZHOU C, SUN L. Density functional theory insights to VOCs adsorption mechanism on Ce/CuO modified $\text{TiO}_2(001)$ surface: a comparative study on toluene and dichloromethane[J]. *Surface Science*, 2026, 763: 122 850.
- [28] THOMPSON C M, TONSEL-WHITE E A, HOLDER A A, LAWRENCE M A W. Co(II) pincer complexes bearing functionalized pyridyl benzothiazoles/(thio)amides. $\kappa^3\text{-SNS}$ versus XNS (where $\text{X}=\text{N}$ or O) pincer com-

- plexes for electrocatalytic hydrogen evolution reaction in acetonitrile[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2025, 588: 122-127.
- [29] TAO L, HU Z, XU Z, ZHANG X, DING Y, WANG C, CHEN D, LI S. Experimental investigation of in situ combustion (ISC) in heavy oil thermal recovery[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2024, 233: 212-248.
- [30] OHSAWA I, KANAMORI-KATAOKA M, TSUGE K, SETO Y. Determination of thiodiglycol, a mustard gas hydrolysis product by gas chromatography-mass spectrometry after *tert*-butyldimethylsilylation[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1061(2): 235-241.
- [31] WILS E R J, HULST A G, de JONG A L. Determination of mustard gas and related vesicants in rubber and paint by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1992, 625(2): 382-386.
- [32] KELLY S, BRODIE C, HILKERT A. Chapter 11-isotopic-spectroscopic technique: stable isotope-ratio mass spectrometry (IRMS)[M]. Second Edition. Academic Press, 2018, 349-413.
- [33] GOODWIN J V, MANARD B T, TICKNOR B W, CABLE-DUNLAP P, MARCUS R K. Improved uranium isotopic ratio determinations for the liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge Orbitrap mass spectrometer by use of moving average processing[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(4): 814-822.
- [34] CARLETON W C, CAMPBELL D, COLLARD M. Radiocarbon dating uncertainty and the reliability of the PEWMA method of time-series analysis for research on long-term human-environment interaction[J]. *PLoS One*, 2018, 13(1): 1-21.
- [35] HU Y, CHEN C, LIU H, BAI B, HE W, TIAN J, MEI X, LI B, YU S, SHEN Q, LIU Z. Geographical origin traceability of Xiaobai apricot (*Prunus armeniaca* L. cv.) using stable isotope and multi-element analysis[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2025, 145: 107-114.
- [36] LI Y, ZOU H, WANG X, CHEN M, ZHANG B, WANG W, LI J, JIANG H, QIAN L, LIU H. Effects of geographical origin, processing and their interaction on stable isotopes in Pu-erh tea for traceability[J]. *Food Chemistry*, 2025, 496: 146-161.
- [37] O'BRIEN D M, FREEDMAN L S, RIVERA P, SAGIKISS V, PALMA-DURAN S A, BARRETT B, COMMINS J, TASEVSKA N. Urine stable isotope ratios are associated with proportional intakes of animal protein and added sugars in a 15-day controlled feeding study[J]. *The Journal of Nutrition*, 2025, 155(11): 3949-3956.
- [38] LI Q, ZHU X, ZHANG Y, CHEN X, LIANG Z, ZHAO Y, GUAN Y, JIN Y, LU T. Stable isotope fingerprinting discriminates the geographical origin of *Gastrodia elata*: insights into $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ co-fractionation and environmental correlations[J]. *Microchemical Journal*, 2025, 219: 115-124.
- [39] ZAKHAROV D, GORDEEV E, FEDOROVA K, SHISHKOV A. Isotope effects in hydrogen surface exchange between H_2 and $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$: theory and experiment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 726: 138-146.
- [40] THORVE P R, KIM H Y, OH K. Cooperative photocatalysis of 9,10-phenanthrenequinone and $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ for direct Mannich reaction of ethers *via* hydrogen atom transfer pathway[J]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2025, 367(23): e70101.
- [41] HOLMFRED E, CHAMBERLAIN P, STÜRUP S. Revealing the stable $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic patterns of ibuprofen drug products and commonly used pharmaceutical excipients[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2025, 22(8): 4879-4889.
- [42] SHUAIBU A, KALIN R M, PHOENIX V, BANDA L C, HINTON R G K. Investigation of groundwater recharge in the transboundary Komadugu-Yobe basin Nigeria *via* stable isotopes of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ and comparison with the wider Sahel, Africa[J]. *Science of the Total Environment*, 2025, 994: 180-193.
- [43] JOSHI S K, RAI S P, SINHA R, GUPTA S, DENSMORE A L, RAWAT Y S, SHEKHAR S. Tracing groundwater recharge sources in the northwestern Indian alluvial aquifer using water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and ^3H)[J]. *Journal of Hydrology*, 2018, 559: 835-847.
- [44] ZENG Q, AI L, LIU X, LIU A, JIANG J. Synergizing Ru nanoparticles with Ni_3S_2 nanosheets to modulate active hydrogen supply for ultralow-potential ammonia synthesis from nitrite hydrogenation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 524: 169-173.

(收稿日期: 2025-12-31; 修回日期: 2026-03-16)