

芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚的光催化降解*

韩世同^{1,2} 习海玲² 付贤智¹ 王绪绪¹ 丁正新¹ 林志聪¹ 苏文悦¹⁽¹⁾ 福州大学光催化研究所, 福州 350002; ⁽²⁾ 中国人民解放军防化研究院, 北京 102205)

摘要 利用连续流动微反、原位红外和 GC/MS 等手段考察了芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚 (2-CEES) 在 P25 TiO₂ 上的光催化降解反应, 证实 CO₂ 和 H₂O 是这个反应的最终产物。详细的跟踪分析表明, 除了 CO₂ 和 H₂O 外, 在反应的气相混合物中可检测到 C₂H₄、CH₃CHO、CH₄、CO、HCl 和 H₂S; 少量小分子的羧酸、醚和砷; 微量 C₂H₅SC₂H₅、C₂H₅S₂C₂H₅、C₂H₅SC₂H₄Cl 和 CH₂ClCH₂Cl 等中间产物; 在反应后的催化剂表面可检测到 C₂H₅S₂C₂H₅、C₂H₅SC₂H₄OH、C₄H₉S₂C₂H₅ 和 C₂H₅S₂C₂H₄OH、SO₃²⁻ 等物。根据这些结果提出了 2-CEES 光催化降解的反应机理, 推断 2-CEES 的光催化降解涉及脱氯、C-S 键断裂、有机硫化物光聚合和裂解等复杂过程最终转化为 CO₂ 和 H₂O。认为各种硫物种在表面的积聚引起了催化剂的缓慢失活。

关键词: 2-氯乙基乙基硫醚 (2-CEES), 光催化降解, 反应机理, 洗消
中图分类号: O643

芥子气——2, 2'-二氯乙硫醚 (Mutard, ClCH₂CH₂SCH₂CH₂Cl) 是一种危害巨大的糜烂性毒剂, 自一战以来一直被当作化学武器使用^[1]。传统的芥子气洗消技术存在效率低、腐蚀重、环境危害大等弊病, 已不适用现代战争和生态保护的需要。研究高效、新型的洗消方法仍然具有重要的实际意义^[2]。

利用光催化方法消除芥子气污染的探索工作早在上世纪 80 年代就有报道。Yang^[2]和 Fox^[3]研究了 2-氯乙基乙基硫醚 (2-chloroethyl ethyl sulfide, 2-CEES) 在乙腈水溶液中的光催化降解, 证实其可被转化为毒性小的亚砷、砷以及无毒的 CO₂ 等产物。最近, Vorontsov 等^[4]用光催化方法进行了空气含 368 μL·L⁻¹ 二乙基硫醚 (diethyl sulfide, DES) 的消除研究, 发现其可被降解为 (C₂H₅)₂S₂、SO₂、CH₃CHO、C₂H₄ 等物质。由于 2-CEES 和 DES 与芥子气 (ClCH₂CH₂SCH₂CH₂Cl) 在分子组成上的差别仅在乙基上的氯取代, 所以这些模拟研究为芥子气的光催化降解提供了重要的信息。上述两种模拟剂从分子组成上仅差一个氯原子, 但中间产物却有明显的不同, 这说明氯取代基的存在会导致光催化机理的很大改变。鉴于直接使用芥子气进行实验的危险性, 本文选择了与芥子气分子只少一个 Cl 原子的

2-CEES 作模拟剂, 利用原位红外光谱技术^[5-6]跟踪测定了在 Degussa P25 TiO₂ 上其气相光催化过程中反应产物和催化剂表面组成的变化; 采用色-质谱联用方法分析了反应中间体。综合这些研究结果分析探讨了 2-CEES 光催化降解的机理, 认为 2-CEES 依次通过脱氯、C-S 键断裂、S 离子的聚合等反应被逐步降解为 C₂H₅S₂C₂H₅、SO₂、CH₃CHO、C₂H₄ 和 CO₂ 等产物, 并且发现催化剂的失活是该光催化过程中要克服的一个重要问题。

1 实验部分

1.1 试剂

光催化剂选用商品 Degussa P25 TiO₂^[7], 其颗粒呈球形, 晶粒粒径约 30 nm, 比表面积 (50 ± 15) m²·g⁻¹, 主晶相锐钛矿占 70% (其余为金红石相), 纯度 > 99.5%, 杂质主要包括: Al₂O₃ (< 0.3%), Cl⁻ (< 0.3%), SiO₂ (< 0.2%), Fe₂O₃ (< 0.01%)。该粉体在使用时未做进一步处理。乙腈 (HPLC)、2-CEES (Aldrich, 98%) 和乙酸 (国产, 分析纯) 使用时未经再纯化。标准气体乙烯 (浓度为 800 μL·L⁻¹, 平衡气为空气) 和乙醛 (浓度为 1 000 μL·L⁻¹, 平衡气为空气) 均购自大连特种气体产业公司; 含 83 μL·L⁻¹ 的 2-CEES 气体, 用普通压缩空气自配。

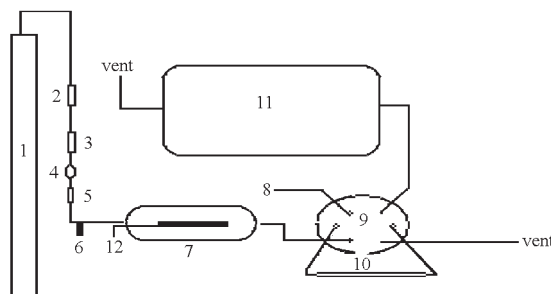


图 1 光催化反应装置

Fig. 1 Equipment for photocatalytic reaction

- 1) 2-CEES contained air (home made); 2) pressure control valve; 3) flow control valve; 4) needle valve; 5) flowmeter; 6) gas inlet; 7) microreactor; 8) carrier gas; 9) six-way valve; 10) quantitative tube; 11) GC/(GC/MS); 12) thermocouple

1.2 测试方法

1.2.1 催化剂活性表征

将 100 mg P25 TiO₂ 光催化剂装入图 1 中的石英玻璃制管式微反应器中, 反应器安置有四根荧光紫外灯管 (PHILIPS TUV 4W/G5, 主发射波长为 254 nm)^[8]. 含 2-CEES 的空气以连续流动方式 (流速 20 mL · min⁻¹) 通入反应器, 出口气体的浓度通过在线 6890N GC 分析, 检测器为 FID 和 TCD, 色谱柱为 Porapak Q (2 m) 填充柱, 初始柱箱温度为 42 °C, 保持 2 min 后, 以 30 °C · min⁻¹ 的速率程序升温至 210 °C 并保持 18 min. 小分子量气体产物采用对比保留时间定性.

1.2.2 气质联用分析

仪器为 HP 6890 PLUS GC/5973 MSD 色-质联用仪. 将 2-氯乙基乙基硫醚以脉冲方式注入进样口 6, 气化后的蒸气由流速 20 mL · min⁻¹ 的空气带入反应器, 反应后的混合气体直接进入气质联用仪在线分析. 反应后的催化剂利用乙腈进行洗涤处理, 分析该洗涤液确定催化剂表面残留的反应物种. 气相色谱-质谱联用仪配有直径 0.32 mm、长度 30 m 的 HP-5MS 毛细管柱. 典型分析条件为: 50 °C 保持 1 min, 再以 30 °C · min⁻¹ 的速度升温到 200 °C, 保持 10 min, 以 EI (70 eV) 全程扫描模式 (质量范围 40 ~ 400) 对产物进行识别. 为了避免反应物及产物在管路中的吸附, 实验中所有管线均采用加热带加热, 使温度保持在 65 ~ 70 °C.

1.2.3 原位 FTIR 测定

采用 Nicolet Nexus 670 傅立叶变换红外光谱仪, 并配有真空系统和一个自制的原位吸收池. 将

120 mg P25 TiO₂ 光催化剂平铺在原位池底部, 抽真空至小于 1.0×10^{-2} Pa 的压力以排除催化剂表面的吸附物, 然后通入干燥的高纯氧 (99.99%) 并摄取背底. 注入过量 2-CEES, 待其吸附平衡后, 开启紫外灯光照. 在不同时间摄取红外光谱, 扣除背底即得到反应过程气相的红外光谱随时间的变化.

2 结果和讨论

2.1 P25 TiO₂ 对 2-CEES 的光催化降解活性和主要产物分布

在连续流动装置上进行的空白实验表明, 在仅有光照而无催化剂的条件下, 2-CEES 浓度不发生改变; 有催化剂而无光照时, 反应物浓度经短暂的下降后会很快达到稳定, 但除了反应物外, 未观察到有任何其它产物生成. 这说明单纯光照不会导致 2-CEES 的分解, 无光下催化剂对 2-CEES 只有一定程度的吸附. 为了消除吸附对实验结果的影响, 光催化实验前首先在室温和无光照下通入反应气体使之在光催化剂上先达到吸附饱和, 然后再打开紫外灯进行检测.

连续流动状态下反应体系气相组成随反应时间的变化 (图 2) 显示, 反应开始后的 60 min 内 2-CEES 浓度出现先上升再回落的过程. 通过插入催化剂床层的热电偶测定发现, 反应温度在前 1 min 内由 26 °C 陡降至 10 °C, 这显然是由于吸附在催化剂上的大量 2-CEES 受光照发生吸热脱附所致. 由于混合气中含有少量杂质乙醛和 CO₂, 它们的浓度变化也由于相同的原因表现出相似的规律.

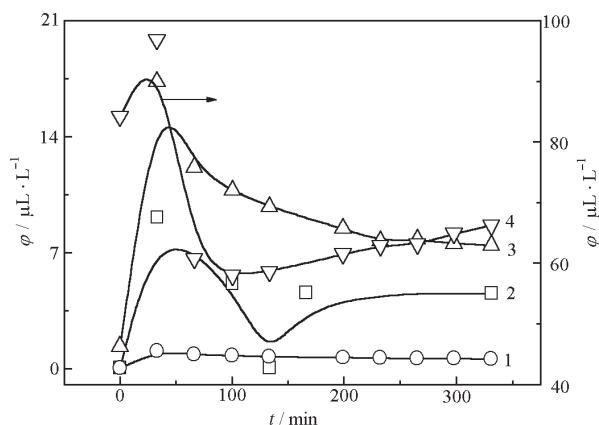


图 2 2-CEES 光催化降解的气相产物分布

Fig. 2 Gas phase products of photocatalytic degradation of 2-CEES on P25 TiO₂ as function of reaction time

- 1) C₂H₄; 2) CO₂; 3) CH₃CHO; 4) 2-CEES

但光照 30 min 后, 反应温度稳定在 63 °C, 200 min 后产物的浓度基本达到稳态. 图中只给出了反应物 2-CEES 和主要产物乙醛、乙烯和 CO₂ 浓度随反应时间的变化, 还有多种其它产物由于含量较低未做定性和定量. 可以看出, 2-CEES 的浓度从反应开始时的 84 μL · L⁻¹ 下降到约 63 μL · L⁻¹; 乙醛从反应前的 1.5 μL · L⁻¹ 增加到 7.5 μL · L⁻¹ 左右; 乙烯浓度稳定在 0.56 μL · L⁻¹ 左右; CO₂ 的浓度稳定在 4.5 μL · L⁻¹ 左右. 这表明, 2-CEES 可被光催化降解, 在本实验条件下其转化率为 25%, 已转化部分中仅有 21% 被矿化, 其余的大部分转化成多种其它物种. 值得注意的是, 反应物 2-CEES 的浓度在 100 min 后呈现出稳中略有升高的变化, 说明催化剂在反应过程中会缓慢失活.

2.2 气相产物的原位 IR 分析和 GC-MS 测定

为了得到更多关于反应中间体的信息, 进一步在一个间歇式原位红外反应器中跟踪测定了反应气相产物随时间的变化. 考虑到气相产物的较低含量和红外光谱的灵敏度, 实验使用了较多量的催化剂, 并选用了间歇式反应器. 可以明显看出, 有若干谱带随着反应时间的延长从无到有并随反应时间延长连续逐渐增强. 为了更清楚地归属这些谱带, 图 3 只给了光照开始前、反应进行 1 450 min 时的谱图以及两者的差减谱图. 根据化合物标准图谱检索 (<http://webbook.nist.gov>) 表明, 在这些随反应时间增大的谱带中, 2 360 和 2 341 cm⁻¹ 吸收及 3 726、3 708、3 626 和 3 600 cm⁻¹ 组带归属于 CO₂ 分子振动; 1 745、1 756 和 1 761 cm⁻¹ 谱带归属于不同羰基 (C=O) 吸收; 3 016 cm⁻¹ PQR 分支谱带和 1 304

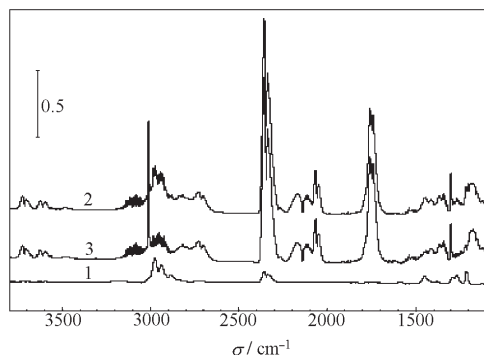


图 3 2-CEES 光催化降解气相产物的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of the gaseous phase products of 2-CEES photocatalytic degradation

reaction time: 1) 0 min (2-CEES); 2) 1 450 min;
3) spectrum difference (1-2)

cm⁻¹ 谱带归属于 CH₄ 吸收; 2 170 和 2 118 cm⁻¹ 谱带归属于 CO 分子吸收; 1 745 和 2 822 cm⁻¹ 谱带为乙醛 (CH₃CHO) 的特征吸收; 3 107 和 1 442 cm⁻¹ 对应于乙烯 (C₂H₄) 的特征吸收; 2 965 cm⁻¹ 附近的吸收与 HCl 有关; 2 070 和 2 052 cm⁻¹ 的吸收带与醚键 (C-O-C) 有关; 2 731、2 705、1 540 和 1 342 cm⁻¹ 吸收带归属于 H₂S; 1 445 和 1 269 cm⁻¹ 吸收带与硫醇类物质有关; 1 350 cm⁻¹ 的吸收峰对应砒的 O=S=O 的吸收峰^[9]. 与 2.1 的结果对比表明, 2-CEES 除了转化为乙烯、乙醛和 CO₂ 等外, 还生成了少量 CH₄、H₂S、CO、HCl、醚、砒等气相产物. 另外, 从相当强的羰基吸收和在 3 000 ~ 2 800 cm⁻¹ 及 1 400 ~ 1 370 cm⁻¹ 区间存在的 C-H 键的伸缩和弯曲振动推断, 反应中还有羧酸类物质生成, 也不排除在气相中有 2-CEES 的其它衍生物存在的可能性. 此外, 在一般光催化反应中, 大量 CO₂ 生成的同时必然有 H₂O 生成, 但在此实验所得气相红外谱图上却没有观察到与水分子有关的吸收带, 其可能原因是生成的水被亲水性催化剂表面强吸附, 或通过反应物及其中间产物的水解反应被消耗, 这将在 2.4 部分讨论.

由于分子量较大的物种在气相中的含量非常低, 而且有强的 C-H 键振动吸收, 因而难以用红外光谱予以鉴别. 为此, 进一步用 GC/MS 对连续流动反应器出口尾气进行了分析. 实验中反应管装填 100 mg 催化剂, 在 65 °C 下通入普通压缩空气 (20 mL · min⁻¹), 并用加热带保持所有管路在 60 ~ 70 °C. 当用微量注射器脉冲注入 5 μL 的 2-CEES 后立即开启程序升温对出口气体分析. 由于一些小分子物种难以与空气分离, 所以对它们未做进一步鉴定. 对分子量较大的物种, 经过多次实验, 与纯样 2-CEES 的质谱图比较和通过数据库检索确定, 发现能够重现的匹配度高于 97% 的有 C₂H₅SC₂H₄Cl、CH₂ClCH₂Cl、C₂H₅SC₂H₅ 和 C₂H₅S₂C₂H₅ 等物种 (表 1), 说明反应过程中有这些 2-CEES 的衍生物生成. 上述所有结果一方面验证了 2.1 分析, 另一方面给出了反应过程中各种可能的气相中间产物的种类, 为了解 2-CEES 的光催化氧化机理提供了更多信息.

2.3 催化剂表面残留物的 GC-MS 分析

随着反应的进行, 催化剂的颜色逐渐变深, 表明有反应产物残留在催化剂的表面. 取反应进行 5 h 后的催化剂用乙腈进行浸泡洗涤, 用 GC-MS 分析所得溶液得到了反应过程中残留在催化剂表面的可

表 1 色-质联用检测到的 2-氯乙基乙基硫醚光催化降解的中间产物

Table 1 Intermediate products observed by GC/MS in photocatalytic degradation of 2-CEES

Gaseous phase intermediates			Surface adsorbed intermediates		
Molecular formula	Matching level(%)	Main fragments <i>m/z</i>	Molecular formula	Matching level(%)	Main fragments <i>m/z</i>
CH ₂ ClCH ₂ Cl	98	/	C ₂ H ₅ S ₂ C ₂ H ₅	96	45, 59, 66, 94, 122
C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	97	27, 61, 75, 90	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₄ OH	96	31, 47, 61, 75, 106
C ₂ H ₅ S ₂ C ₂ H ₅	97	45, 59, 66, 94, 122	C ₄ H ₉ S ₂ C ₂ H ₅	90	44, 61, 75, 89, 150
C ₂ H ₅ SC ₂ H ₄ Cl	97	47, 61, 75, 124	C ₂ H ₅ S ₂ C ₂ H ₄ OH	91	31, 45, 79, 94, 138

能物种. 根据数据库检索, 匹配度高于 90% 的物种有 C₂H₅S₂C₂H₅、C₂H₅SC₂H₄OH、C₄H₉S₂C₂H₅ 和 C₂H₅S₂C₂H₄OH(表 1). 这些物种均不含有 Cl 取代基, 可能由 2-CEES 的水解物及其水解物的异构重排形成. 它们吸附在催化剂表面并与催化剂直接接触, 可能是反应的初始中间体物种. 可见由于 S 和 Cl 杂原子的存在, 2-CEES 的光催化反应变得很复杂. 从反应物分子的结构来分析, 要得到 1, 2-二氯乙烷、乙硫醚和连二乙硫醚这些气相产物和吸附在催化剂表面的连二乙硫醚、乙基丁基硫醚及其羟基化物质, 伴随着光催化氧化, 除了脱氯和 Cl 取代基的直接水解等反应外, 还可能发生了活泼中间体自由基的二次聚合过程, 否则很难解释这些复杂物种的生成过程.

2.4 反应过程中催化剂的红外光谱

图 4 是 0~360 min 反应时间段内所记录的催化剂红外光谱. 实验是用一个大约 20 mg 的催化剂自撑片在原位红外池内采用连续流动反应模式单独进行的. 3 800 到 2 600 cm⁻¹ 的宽峰与催化剂的表面羟基和吸附的水分子有关(3 000 cm⁻¹ 附近的肩

峰由 C-H 键振动引起), 其强度随着反应时间延长呈现减弱趋势; 1 630 cm⁻¹ 的水吸收带也表现出同样的减弱趋势. 由于在气相中没有观察到水吸收带(2.2 部分), 曾经推测反应中产生的水吸附在催化剂表面. 然而从这个实验结果看, 催化剂上所吸附水的量并不随反应的进行而增加, 却反而减少, 这不同于一般有机物光催化降解时的情况. 可能的原因是水分子及表面羟基参与了 2-CEES 的化学反应. 2-CEES 分子中的 Cl 取代基能被水解脱除生成 C₂H₅SC₂H₄OH 等不含 Cl 的衍生物^[2], 因此反应中所生成水分子的消耗与催化剂表面与 2-CEES 的水解反应有关. Mawhinney 等^[10]对 2-CEES 在 Al₂O₃ 表面的吸附研究证实, 298 K 时 Al-OH 可使 2-CEES 发生脱氯反应. 同理, TiO₂ 的表面羟基也可能会引起 2-CEES 的脱氯反应. 所以, 水的存在对 2-CEES 的分解有利, 但使反应的过程变得复杂. 随反应时间延长, 图 4 中有明显强度变化的吸收带还有: 1 715 cm⁻¹ 附近的羰基带, 反应初期主要在 1 713 cm⁻¹, 但随反应进行逐渐位移到 1 720 cm⁻¹. 后者为典型小分子酸羰基(如醋酸)的吸收, 前者在反应

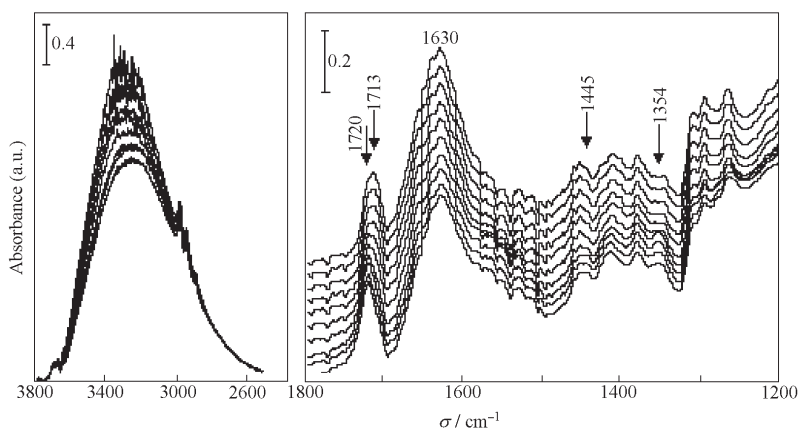


图 4 光催化剂的 IR 谱随反应时间的变化

Fig. 4 Change of the IR spectra of photocatalyst with the reaction times

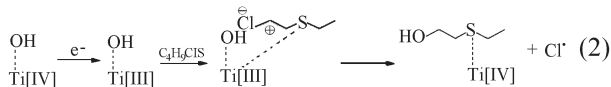
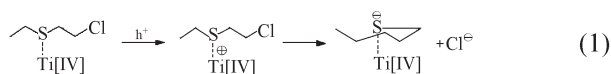
1, 5, 10, 50, 120, 220, 360, 394, 400 min in order of spectrum from the top to bottom

初期就已经出现, 根据取代基对羰基的影响推测, 其可能与较大的羧酸类分子有关, 它们产生于脱氯后生成的较大醇类分子的光催化氧化. 所以, 随反应的进行, 发生了羰基红外吸收带的位移. 另外在 1445 和 1354 cm^{-1} 处的两个谱带也都随反应进行而明显增大, 它们对应于 SO_3^{2-} 的 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动^[11], 说明 SO_3^{2-} 逐渐在表面积累. 其它红外吸收带随反应时间没有观察到明显的规律性的变化, 在所考察的波数区域 $\text{S}-\text{C}$ 键的吸收很弱, 并受强的 $\text{C}-\text{H}$ 、催化剂骨架等吸收带干扰难于识别, 所以无法对 GC-MS 所检测到的中间物进行明确的归属.

2.5 气态 2-CEES 光催化降解机理

通过上面所得到的气相和表面物种的种类和结构, 2-CEES 可能经过如下途径发生光催化降解. 首先, TiO_2 吸收紫外光诱导将其价带电子(e^-)激发到导带并形成光致空穴(h^+), 然后 h^+ 与表面 $\text{Ti}(\text{IV})$ 反应形成 $\text{Ti}(\text{IV})^+$ 活性中心, 通过该中心的诱导效应使 2-CEES 中的 S 元素带有部分正电荷, 使之结构变得不稳定, 进而使氯取代基活化, 这个过程可用式(1)表示. 随后, 吸附在催化剂表面的 2-CEES 与 $\text{Ti}-\text{OH}$ 或吸附的水分子发生反应而脱去氯原子, 即发生式(2)所示反应. 在 2-CEES 光催化降解的过程中, 脱氯反应可能是过程的初始步, 所以 Cl 取代基的存在以及表面羟基和水分子的存在对 2-CEES 光催化降解是一个有利因素.

Somasundaram 等^[12]发现, 在乙腈溶剂中光催化降解苯甲基硫醚($\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$)时, 若其苯环中的氢被氯取代, 会有更多的亚砷和连硫化合物生成. Sauer 等^[13]也发现在光催化甲苯时, 通入少量三氯乙烯, 由于可生成活泼的 Cl^\cdot 自由基导致链式反应发生, 使催化速率提高.



脱氯后生成的羟基硫醚一方面可被氧化为相应的羧酸类物质, 另一方面可在催化剂表面进一步分解生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ 自由基离子和 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 自由基. 这些自由基可通过热反应途径衍生形成一系列复杂的中间产物, 也可被氧化生成 SO_3 、 SO_3^{2-} 和羧酸类物质. Peral 和 Oills^[14]对二甲基硫醚(dimethyl sul-

fide, DMS)的光催化降解研究表明, 硫主要被氧化成 SO_2 和 SO_3 , 同时吸附在 $\text{Ti}(\text{IV})$ 表面的两个临近的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ 可二聚生成 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. 这些基本与我们的实验结果相似. 由于生成的二硫化物不但难于降解^[12], 且比硫醚的挥发性小, 于是大量地残留在催化剂表面. 也不排除二硫化物在催化剂表面再断裂生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$, 进而继续聚合生成三硫化物的可能性. Vorontsov 等^[14]在光催化 DES 时在催化剂表面检测到了三硫化物, 但在我们的实验中未发现三硫化物, 可能由于反应物浓度较低和催化剂用量较小的缘故. 此外, 二硫化物也可与 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 发生反应, 生成 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}_2-\text{C}_2\text{H}_5$. $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 基团在 O_2^\cdot 、 $\cdot\text{OH}$ 等氧化剂及 H_2O 的作用下, 可发生氧化、水解、重排等反应生成乙烯、乙醛等物质, 并最终被氧化成 CO_2 和 H_2O . 反应的较低矿化率可能是由于乙醛易于氧化成乙酸, 而乙酸相对难于矿化生成 CO_2 .

2.6 光催化剂失活的原因

反应结束后, 催化剂由最初的白色变为棕黑色, 这显然与表面其它物质的沉积有关. 比较反应前后光催化剂的 UV-Vis 吸收光谱发现, 失活后催化剂对可见光吸收有明显增强. 事实上, 含硫化合物光催化降解中催化剂失活是一个普遍现象, Canel^[15]和 Sauer^[16]等的研究认为, 催化剂易失活是由于所形成的难挥发中间产物在催化剂表面积累造成的. 前面的实验结果已表明有大量的难挥发物种在表面积累, 这必然毒化催化活性中心并阻碍 2-CEES 与催化剂的接触. 根据文献[12]估计, TiO_2 表面可能的活性位点数目大约在 $(5 \sim 15) \times 10^{14}\text{ sites}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围, 那些在实验中未检测到的挥发性硫化物(包括 SO_2 、 SO_3 和 SO_3^{2-})在 TiO_2 上有极强的吸附能力^[17], 随着反应进行将全部积聚在催化剂表面, 按实验测定每克 P25 催化剂吸附 195 mg 的 2-CEES 计算, 若它们都转化为 SO_3^{2-} , 可以得出每个活性位点上至少有 130 个含硫的中间体分子. Sauer 等^[16]发现, 光催化降解吡啶时 S 元素在催化剂表面有多层累积. 另外, SO_2 作为电子受体, 吸附在 TiO_2 催化剂表面与 Ti^{3+} 发生作用形成 SO_2^\cdot , 使 TiO_2 的导电性减弱^[17], 对催化反应不利. 所以含硫有机物的光催化降解, 必须克服硫化物对催化剂的毒化. 这将是非常困难的, 有待通过对催化剂组成进行修饰来解决.

References

- 1 Ma, J. D. Bio-chemical weapons and secret. Beijing: People Army Literature Press, 2002 [马继东. 生化武器与秘密战争. 北京: 解放军文艺出版社, 2002]
- 2 Yang, Y. C. ; Baker, J. A. ; Ward, J. R. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**: 1729
- 3 Fox, M. A. ; Kim, Y. S. ; Abdel-Wahab, A. A. ; Dulay, M. C. *Catal. Lett.*, **1990**, **5**: 369
- 4 Vorontsov, A. V. ; Savinov, E. V. ; Davydov, L. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2001**, **32**: 11
- 5 Kozlov, D. V. ; Paukshitis, E. A. ; Savinov, E. N. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2000**, **24**: L7
- 6 Dombi, A. ; Fekete, Z. A. ; Kiricsi, I. *Appl. Catal. A: General*, **2002**, **193**: L5
- 7 Zhao, J. ; Yang, X. D. *Building and Environment*, **2003**, **38**: 645
- 8 Fu, X. Z. ; Ding, Z. X. ; Su, W. Y. ; Li, D. Z. *Chinese J. Catal.*, **1999**, **20**: 321 [付贤智, 丁正新, 苏文悦, 李旦振. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **1999**, **20**: 321]
- 9 Xie, J. X. ; Chang, J. B. ; Wang, X. M. Infrared spectroscopy. Beijing: Science Press, 2001 [谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱. 北京: 科学出版社, 2001]
- 10 Mawhinney, D. B. ; Rossin, J. A. ; Gerhart, K. ; Yates, J. J. T. *Langmuir*, **2000**, **16**: 2237
- 11 Saur, O. ; Benstittel, M. ; Saad, A. B. M. ; Lavalley, J. C. ; Tripp, C. P. ; Monow, B. A. *J. Catal.*, **1986**, **99**: 104
- 12 Somasundaram, N. ; Srinivasan, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, **115**: 169
- 13 Sauer, M. L. ; Oills, D. F. *J. Catal.*, **1996**, **163**: 215
- 14 Peral, J. ; Oills, D. F. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, **115**: 347
- 15 Canel, M. C. ; Alberici, R. M. ; Jardim, W. F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, **112**: 73
- 16 Sauer, M. L. ; Hale, M. A. ; Oills, D. F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1995**, **88**: 169
- 17 Chen, Y. X. ; Jiang, Y. ; Li, W. Z. ; Jin, R. C. ; Tang, S. Z. ; Hu, W. B. *Catal. Today*, **1999**, **50**: 3

Study on the Photocatalytic Degradation of a Simulate Agent (2-CEES) of Mustard Gas*

Han Shi-Tong^{1,2} Xi Hai-Ling² Fu Xian-Zhi¹ Wang Xu-Xu¹ Ding Zheng-Xin¹ Lin Zhi-Cong¹ Su Wen-Yue¹
 (¹Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002; ²The Academy of Chemical Defence, The People's Liberation Army, Beijing 102205)

Abstract The Photocatalytic degradation reaction of 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES) on P25 TiO₂ was studied by using flow micro-reaction technique, GC-MS, and *in situ* FTIR. It was showed that 2-CEES could be oxidized finally into CO₂ and H₂O at room temperature during the process. Detailed analysis found that C₂H₄, CH₃CHO, CH₄, CO, HCl and H₂S; a small quantity of low molecular weight carboxylic acids, ethers and sulphones; a trace amount of C₂H₅SC₂H₅, C₂H₅S₂C₂H₅, C₂H₅SC₂H₄Cl and CH₂ClCH₂Cl exist in the gaseous product of reaction besides CO₂ and H₂O, and some species such as C₂H₅S₂C₂H₅, C₂H₅SC₂H₄OH, C₄H₉S₂C₂H₅, C₂H₅S₂C₂H₄OH and SO₄²⁻ remain on the surface of the catalyst after reaction. According to the above results, a photocatalytic degradation mechanism of 2-CEES was suggested, deducing that 2-CEES was photocatalytically degraded into CO₂ and H₂O *via* a complicated process including dechlorination, C-S bond splitting, photo-polymerization and decompose of organo-sulfur intermediates. The accumulation of sulfur-contained species on the surface was thought to result in deactivation of the catalyst.

Keywords: 2-chloroethyl ethyl sulfide(2-CEES), Photocatalytic degradation, Reaction mechanism, Disinfection