文章编号: 1001-3555(2007)02-0162-06

# 联吡啶铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在可见光下降解芥子气 模拟剂 2-CEES

管 臣<sup>1,2</sup>, 习海玲<sup>1\*</sup>, 赵进才<sup>2</sup>, 乔江波<sup>1</sup>, 郭 楠<sup>1</sup>

(1. 防化研究, 北京 102205; 2. 中国科学院化学研究所 分子科学中心光化学实验室, 北京 100080)

**摘** 要:采用联吡啶铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在可见光照射条件下(λ > 450 nm)降解芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚(2-CEES).考察了不同反应条件下的降解效果,通过 EPR 分析确定了反应过程中产生的高活性物种,利用 GC-MS 和 NMR 等方法分析了反应的产物,跟踪了反应过程中 TOC 的变化,并根据结果对 2-CEES 光催化降解的反应机理进行了探讨.

关 键 词:可见光助 Fenton;降解; 2-氯乙基乙基硫醚; (2-CEES)

中图分类号: 0643.32 文献标识码: A

军用毒剂是指用于战争目的,以对人畜的毒害 作用为主要杀伤手段的化学物质,具有毒害作用 大、杀伤途径多等特点.芥子气(β,β'-二氯二乙硫 醚,CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CI)作为一种危害巨大的糜 烂性军用毒剂,有"毒剂之王"的称号,因其具有作 用持久、消毒困难以及没有特效治疗药等特点,至 今仍在某些国家的化学武器库中占有重要的地位. 二战期间,侵华日军在我国遗弃了数以百吨计的化 学毒剂和数以百万发计的化学弹药,其中大部分为 芥子气,至今仍然威胁着许多地区人民的安全并破 坏当地的生态环境.

为了应对未来战争和恐怖事件中化学毒剂的威胁,研究广谱、快速、彻底且环境友好的消毒方法 就成为目前军事化学和环境科学共同面对的重要课题.近年来,由光催化技术和 Fenton 反应相结合发 展而成的光助 Fenton 反应因其突出的特点吸引众 多学者的关注.研究人员首先把紫外光引入到标准 的 Fenton 反应中,形成 UV/Fenton 体系,发现在紫 外光的照射下,体系中铁离子与水中 OH<sup>-</sup>所形成 的复合离子可以直接产生 · OH,从而提高了体系 中 · OH 的浓度,加速了有机污染物的降解<sup>[1-4]</sup>. 由于太阳光中紫外光的含量很低(不足 5%),限制 了 UV/Fenton 体系的使用,研究人员通过改进反应 条件,利用含铁络合物代替体系中的 Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>),

收稿日期: 2006-12-25; 修回日期: 2007-02-26.

\* 通讯联系人, Tel: (010)66758450; Email: FHXHL@ sohu.com.

将可见光引入 Fenton 反应,形成可见光助 Fenton 体系. 其反应机理如图 1 所示.



Fig. 1 Mechanism of Photo-Fenton reaction

 $H_2O_2$ 首先加成到含铁络合物[HOFe<sup>III</sup>-L]的铁中心上形成[HOOFe<sup>III</sup>-L],在可见光的照射下, [HOOFe<sup>III</sup>-L]被激发,形成中间过渡激发态 [HOOFe<sup>III</sup>-L]\*,随后发生分子内金属-配体间的电 子转移生成瞬态物质[·OH···O = Fe<sup>IV</sup>-L],其内部 键迅速裂解产生·OH(·OH 的氧化还原电位为 2.80 V,电子亲和能力为569.3 kJ,可以无选择性 的进攻有机污染物分子使之分解),同时含铁络合 物还原,随着  $H_2O_2$ 的不断消耗,反应不断产生· OH,从而使有机污染物不断分解,甚至矿化<sup>[5-8]</sup>.

我们以联吡啶铁为催化剂,利用 GC-MS、 NMR、EPR(Electron Paramagnetic Resonance,电子 顺磁共振)、TOC(Total Organic Carbon,总有机碳 量)等分析方法对芥子气模拟剂 2-CEES(2-chloroethyl ethyl sulfide, 2-氯乙基乙基硫醚)在可见光助 Fenton 体系中的反应过程进行了研究.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20473113).

作者简介:管 臣,男,1981年生,硕士研究生.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和药品

2-CEES, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, CAS: 693-07-2, mw = 124.63, 98%, ALDRICH 公司.

联吡啶铁, (Iron(II) Bipyridine, Fe(bpy)<sup>2+</sup>), 中国科学院化学研究所自制, mw = 524.4, 水溶液 pH = 6.22, 结构式如图 2 所示.



图2联吡啶铁的结构

Fig. 2 Structure of Iron(II) Bipyridine [Fe(bpy)<sup>2+</sup>]

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%(质量分数),北京红星化学试剂有限公司. 二氯甲烷,分析纯,北京化工厂. DMPO, 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide, CAS: 3317-61-1, mw = 113.16, Sigma 公司.

1.2 仪器

BS210S 电子天平,北京赛多利斯公司. Agilent 6890N 气相色谱, FID 检测器,美国 Agilent 公司. VNMR 600MHz 核磁共振,美国 Varian 公司. DSQII 型色质联用仪,美国 Thermo 公司. ESP 300E 型电 子顺磁共振波谱仪(EPR),美国 Bruker 公司. Apollo 9000 TOC 分析仪,美国 Tekmar-Dohrmann 公司.

自制光反应器:可见光源为照明管型 500W 卤 钨灯(Q/YXKC33,飞利浦亚明照明有限公司),将 卤钨灯置于一个圆柱形双层硬质玻璃冷凝套中,注 入流动自来水冷却.冷凝套外用滤光片(JB450,50 ×50×2 mm,江苏省海安县汇虹光电仪器厂)滤去 波长在 450 nm 以下的光,以保证反应只在可见光 激发条件下进行,反应器为 60 mL 圆柱形硬质玻璃 瓶,整个反应装置置于暗箱中,如图 3 所示.

#### 1.3 实验部分

1.3.1 光、暗反应方法 在两个 60 mL 圆柱形硬 质玻璃瓶中分别加入联吡啶铁、2-CEES 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 并定容至 50 mL. 其中一瓶外罩锡箔纸套蔽光作为 暗反应瓶,另一瓶作为光反应瓶. 将光、暗两个反 应瓶分别置于光源两侧的磁力搅拌器上,混合均匀 后开灯开始反应,同时开始计时,每隔一定时间取 样进行分析.



图 3 光源和光反应装置示意图

Fig. 3 Schematic illustration of the photoreactor and light source1. Halogen lamp; 2. Circulating water jacket; 3. Light filter,

4. Cylindrical Pyrex flask; 5. Stirrer; 6. Magnetic stirrer

1.3.2 分析方法 (1)2-CEES 降解效果的分析 反应体系未加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>前,从中取5 mL 溶液,加入3 mL 二氯甲烷萃取2-CEES 作为原始样,色谱定 量分析;在实验过程中,每隔一定时间取5 mL 溶 液,重复萃取操作并进行色谱分析,将所得结果与 原始样结果相比得到2-CEES 的残留率.(色谱条件:初始温度60 ℃,保持0.5 min,以15 ℃/min 加 热到 90 ℃,保持 10 min,再以 30 ℃/min 加热到

(2)产物分析 采用 NMR 和 GC-MS 两种方法对 反应产物进行定性分析.

NMR 分析:反应过程中和反应结束后分别取 0.5 mL 反应液于核磁管中,在其中加入0.2 mLD<sub>2</sub>O 进行锁场,之后利用 VNMR 600MHz 核磁共振仪分 别进行<sup>1</sup>HNMR,<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR, gCOSY 分析.为了 避免信号溢出,提高累加效率,在进行<sup>1</sup>HNMR 分析 过程中采用预饱和技术及数字滤波技术压制水峰.

GC-MS 分析:反应过程中和反应结束后各取 5 mL 反应液,以二氯甲烷 3 × 2 mL 萃取. 合并萃取 液,利用高纯 N<sub>2</sub>浓缩至约 1 mL,进行 GC-MS 分析. 将剩余水溶液旋干溶剂,加乙腈超声振荡,用硅烷 化试剂 BSTFA(三甲基硅三氟乙酰胺)硅烷化衍生 30 min 后进行 GC-MS 分析测定.(色谱条件:初始 温度 40 ℃,保持 1 min,10 ℃/min 升至 280 ℃,保 持 10 min,进样口温度 250 ℃,不分流进样,不分 流时间为 0.5 min;质谱条件:扫描方式:EI,灯丝 电流:100  $\mu$ A,增益电压:1×10<sup>5</sup> V,扫描范围:33 ~550 amu,传输线温度:250 ℃,扫描时间间隔: 0.2 s.)

(3) TOC 分析 反应体系未加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>前,取1 mL 溶液,用去离子水稀释至 10 mL 作为原始样,以 Apollo 9000 TOC 分析仪进行分析.反应中,每隔 一定时间取1 mL 溶液,同样用去离子水稀释至 10

mL 并进行 TOC 分析,将结果与原始样结果相比, 得到体系 TOC 随时间的变化率.为减少测量误差, 在整个 TOC 测量过程中使用同一支 10 mL 试管.

(4) EPR 分析 取 200 μL 反应液,加入 20 μL
(0.4 mol/L) DMPO,在 Brucker ESP 300E 波谱仪上
进行分析.(EPR 条件:中心场 = 3486.70 G;扫宽
=100.0 G;微波频率 = 9.82 GHz;功率 = 5.05 mW)为了减少测量误差,在整个 EPR 测量过程中
使用同一支石英毛细管.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 降解效果分析

2.1.1 不同  $H_2O_2$ 浓度反应影响 考察了在 2-CEES 和联吡啶铁的浓度均不变的情况下,  $H_2O_2$ 浓 度变化对 2-CEES 降解效果的影响,结果如图 4 所 示.其中[2-CEES] =  $1 \times 10^{-2}$  mol/L, [Fe(bpy)<sup>2+</sup>] =  $1.4 \times 10^{-3}$  mol/L, a 和 b 分别为[ $H_2O_2$ ] =  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 的光、暗反应曲线, c 和 d 分别为 [ $H_2O_2$ ] =  $3 \times 10^{-2}$  mol/L 的光、暗反应曲线.

由图 4 可以看出,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度相对较小时,反应速率比较平缓,但可以发现光反应速率明显快



concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

于暗反应速率. 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度增大后,反应速度骤 然加快,15 min 内反应已基本结束,而且已经无法 分辨出光、暗反应的区别. 这种结果是由 2-CEES 本身的性质所导致的,2-CEES 在水中除了发生水 解还很容易被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化,因此增大 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度势 必会加快 2-CEES 的氧化反应速率,而此时光的作 用已不明显,无论有光照还是无光照,凭借相对高 浓度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的氧化作用足以使 2-CEES 在短时间内转 化成毒性较小的砜或亚砜. 2.1.2 不同联吡啶铁浓度对反应的影响 实验中 还考察了在 2-CEES 和  $H_2O_2$ 的浓度均不变的情况 下,联吡啶铁浓度的变化对 2-CEES 降解效果的影 响,结果如图 5 所示.其中[2-CEES] = 1 × 10<sup>-2</sup> mol/L,  $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-2}$  mol/L, a 和 b 分 别 为 无



催化剂时的光、暗反应曲线, c 和 d 分别为[Fe (bpy)<sup>2+</sup>]=1.4×10<sup>-3</sup> mol/L 的光、暗反应曲线, e 和 f 分别为[Fe(bpy)<sup>2+</sup>]=3.4×10<sup>-3</sup> mol/L 的光、暗反应曲线.

比较 a、c、e 三条曲线可以发现, 随着联吡啶 铁浓度的增加,光反应下 2-CEES 的降解速率是不 断加快的,根据光助 Fenton 机理可知这是由于随催 化剂浓度增加, · OH 的产生量不断增加所致. 比 较曲线 b 和 d 可以发现, 虽然无光照, 但联吡啶铁 的加入可以明显加快 2-CEES 的降解速率, 原因是 联吡啶铁/H2O2体系在暗反应下也可以产生・OH, 只是光照可以加快体系中·OH 的生成速率,因此 从降解效果来看, 暗反应要普遍差于光反应. 比较 曲线 d、f 可以发现, 联吡啶铁浓度的增加对 2-CEES 的降解速率的影响不大, 原因可能是此时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度不高,所能产生的 · OH 的量有限. 实 验还研究了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度分别为和 3 × 10<sup>-2</sup> mol/L 和 5  $\times 10^{-2}$  mol/L条件下,不同联吡啶铁浓度对2-CEES 降解效果的影响,结果发现当H2O2浓度增加时, 光、暗反应速率相差无几.综合2.1.1和2.1.2的 结果,分析体系中的水解、氧化和降解反应存在竞 争关系, 2-CEES 先发生水解反应和氧化反应, 而后 才发生降解反应.

2.1.3 不同体系下 2-CEES 降解效果的比较 为 了比较不同反应体系下 2-CEES 降解效果,我们考

察了无联吡啶铁、无  $H_2O_2$ 的暗反应(曲线 a);无联 吡啶铁、有  $H_2O_2$ 的暗反应(曲线 b)和光反应(曲线 c);有联吡啶铁、有  $H_2O_2$ 的暗反应(曲线 d)和光反 应(曲线 e),结果如图 6 所示.其中[2-CEES]=1 × 10<sup>-2</sup> mol/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 × 10<sup>-2</sup> mol/L, [Fe (bpy)<sup>2+</sup>]=1.4×10<sup>-3</sup> mol/L.



从图中可以看出 0~30 min 内,不同条件下 2-CEES 的浓度随时间变化率都很快,且不同条件下 的降解效果相差不大;而在 30~120 min 的反应时 间内,各反应速度趋于平缓,但已可以明显发现不 同条件下的 2-CEES 的降解效果的区别.为了研究 不同反应条件对反应速率常数的影响,以 ln(C/ C<sub>0</sub>)对时间 Time 作曲线,如图 7 所示.



与时间的关系曲线

Fig. 7 Curve of ln(C/Co)-Time of degradation reactions of 2-CEES under various conditions

图 7 中各曲线的斜率为各反应的速率常数,如 表 1 所示,其相关系数(R<sup>2</sup>)均大于 0.99. 由图可以 发现,在 30~120 min 内,不同条件下 2-CEES 的降 解反应均为一级反应<sup>[9]</sup>.

结合图 6 和表 1可以发现, e 的降解效果最好,

表1 各反应的速率常数 k

Table 1 Rate constants	of reactions	of curves	in	Fig.	6
------------------------	--------------	-----------	----	------	---

	а	b	с	d	e
Rate constant k ( $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )	2.3	3.5	5.5	8.4	23.5

速率常数最高(甚至10倍于 a),反应速度最快. 经分析,产生差异的原因在于各体系的反应机理不同: a 中仅发生了水解反应,水解的半衰期为60min 左右; b 和 c 是水解和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化共同作用的结果,所不同的是光照加速 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解,从而加快 c 中 2-CEES 的氧化速率;而 d 和 e 则是催化、氧化以及水解反应协同作用的结果,加入催化剂 Fe(bpy)<sup>2+</sup> 后,可以使体系中产生•OH,因此 d 的反应速率要快于 a、b、c 的反应速率,而光照加速了 e 中•OH 的生成,从而使体系 e 表现出最快的反应速率,降 解效果最好.

#### 2.2 机理探讨

2.2.1 EPR 分析 EPR 顺磁共振是测定短寿命自 由基的一种非常有效的现代分析技术,其测定信号 有助于理解光催化的反应机理<sup>[10]</sup>.其作用原理是 将不饱和抗磁性物质 DMPO 作为自旋捕捉剂加入 反应体系中,与反应中产生的自由基相结合生成寿 命较长的自旋加合物: DMPO+·R → DMPO-·R

图 8 显示了在原位激光( $\lambda = 532 \text{ nm}$ )照射下, 2-CEES/ Fe(bpy)<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在暗反应和光催化 反应条件下生成自旋捕获 DMPO – • OH 加合物的 EPR 信号图.



Fig. 8 EPR signals

由图 8 可知,催化反应在光照下有一强度比为 1:2:2:1的四重峰生成,这一明显的特征峰为 DMPO - · OH 加合物的特征信号峰,证明可见光 下 2-CEES/ Fe(bpy)<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系产生的主要高活 性物种为 · OH.实验中还发现在开始光照 168 s 内,DMPO - · OH 加合物的特征信号峰强度逐渐 增加,表明体系中产生的 · OH 的量是不断增加的. 而在暗反应中,经 168 s 后虽然也发现 DMPO - · OH 加合物的特征峰出现,但是信号很弱,证明此时产生的 · OH 的量有限.此外,还分别测定了可见光下 2-CEES/Fe(bpy)<sup>2+</sup>和 2-CEES/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系的EPR 信号,结果均没有出现明显的 DMPO - · OH 特征峰信号.综合上述结果可以证明,对于所研究的可见光助 Fenton 体系,可见光照射、催化剂联吡啶铁和氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的同时存在是产生大量 · OH,使目标物发生降解甚至矿化的关键.

2.2.2 产物分析 为了更好的研究 2-CEES 降解 反应的机理,实验中利用 NMR 和 GC-MS 两种现代 化的分析手段对不同  $H_2O_2$ 浓度的降解反应的产物 进行了分析,其中[2-CEES] =  $1 \times 10^{-2}$  mol/L,[Fe (bpy)<sup>2+</sup>] =  $1.4 \times 10^{-3}$  mol/L,  $[H_2O_2]$ 分别为  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 和 0.1 mol/L.通过综合分析 NMR 和 GC-MS 的结果,可以发现以下几种产物,其中(a) 是明显的水解产物,(b)和(c)是氧化产物,(d)和 (e)是降解产物.



当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度很低时(与 2-CEES 的摩尔比为 1:1),反应的中间产物为(a)和(b),说明此时在 体系中主要发生了水解和氧化反应,即体系中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 先与目标物直接作用而不是与催化剂作用生成 •OH,而最终产物有(a)、(b)、(d)和(e),说明 体系中发生了降解反应,(a)中①号 S - C 键因受 到-OH 的作用而比②号 S - C 键容易断裂,从而生 成(d)和(e),但因 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的量有限,产生的•OH 的 量也是有限的,致使反应还不彻底;当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度 增大时(与目标物的摩尔比为 10:1),反应的主要 中间产物为(c),还有少量的(a)和(b),说明体系 中发生了水解和氧化反应;但在最终产物中未发现 新物质,经分析断定是目标物已被降解或矿化.

2.2.3 TOC 测定 为了考察光助 Fenton 反应的矿 化效果,实验中跟踪了反应过程中体系 TOC 的变化,结果如图9 所示,曲线 a、b 和 c 分别为光反 应、暗反应和无 2-CEES 的情况下体系 TOC 随时间变化曲线,其中[2-CEES] = 1 × 10<sup>-2</sup> mol/L,



Fig.9 Evolution of TOC mol/L. 比较 a, b 可以发现, 当体系处于暗反应时, 随反应时间的增加, 体系 TOC 变化不大, 而当体系 发生光催化反应时, 体系 TOC 变化比较明显, 经 405 min 大约变为原来的 60%, 说明发生了明显的 矿化反应. 因作为催化剂的联吡啶铁本身是一有机 配合物, 为了考察其对体系 TOC 变化的影响, 实验 中跟踪了无目标物时体系 TOC 的变化, 由曲线 c 可 以看到无 2-CEES 时体系 TOC 基本无变化, 说明在 光催化反应过程中 TOC 的变化都是由 2-CEES 矿化 引起的. 这证明光的加入可以大大加速 · OH 的生 成, 从而使 2-CEES 分解甚至矿化生成 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O, 因此可以说光助 Fenton 反应比起暗反应有更好的

2.2.4 2-CEES 降解反应机理的探讨 综合上述 EPR 分析、产物分析以及 TOC 分析的结果,可以得 出 2-CEES 在可见光/ Fe(bpy)<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中的降 解反应路线,如图 10 所示.

氧化和矿化效果.

2-CEES(a)在水中既能被  $H_2O_2$ 氧化生成(b)和 (c),又能发生水解,生成水解产物(d),且氧化反 应和水解反应是竞争关系,究竟是氧化反应还是水 解反应起主导作用是由体系中  $H_2O_2$ 的浓度大小决 定的,当  $H_2O_2$ 的浓度较小时,水解反应起主导作 用,而当  $H_2O_2$ 的浓度较大时,氧化反应起主导作 用.氧化产物(b)和(c)易水解,水解产物(d)易被 氧化,所以无论先发生的是氧化反应还是水解反 应,都会进一步生成产物(e)和(f).(e)和(f)受到 体系中产生的・OH 的攻击,S-C 键发生断裂,生 成(g)、(h)和(i)三种降解产物,三种降解产物又 不断与体系中生成的・OH 发生作用,最终生成  $CO_2$ 、 $SO_4^{2-}$ 和  $H_2O$ ,最终达到矿化的目的.



Fig. 10 Mechanism of degradation reaction of 2-CEES

## 3 结 论

利用可见光/联吡啶铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解 HD 模拟 剂 2-CEES, 结果表明:

1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的存在使体系中的氧化和催化降解反 应存在竞争,具体是氧化还是催化降解反应占主导 地位由体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的量决定.

2)反应体系中产生的高活性物种是·OH,光

照的引入可以大大加速 · OH 的生成, · OH 可以 有效的将目标物降解,甚至矿化.

3) 整个反应体系绿色环保,反应过程温和可 控,是一种比较理想的军事毒剂洗消方法.

#### 参考文献:

- [1] Li Tai-you(李太友), Liu Qiong-yu(刘琼玉). Chin. Enviro. Sci. (中国环境科学)[J], 1999, 19(6): 526 ~529
- [2] Zhong Ni-hua(钟妮华), Xu Jia-lin(许嘉琳), Xue Jiyu(薛纪渝). Acta Energiae Solaris Sinica(太阳能学 报)[J], 1999, 20(1):1~7
- [3] Safarzadeh-Amiri A, Bolton J R, Cater S R. Solar Energy[J], 1996, 56(5): 439 ~ 443
- [4] Huang Jun-li(黄君礼), Zhang Nai-dong(张乃东). J. Harbin Univer. Civil Eng. & Architecture(哈尔滨建筑大 学学报)[J], 1999, 32(3): 48~51
- [5] Chen F, He J J, Zhao J C. New J. Chem. [J], 2002, 26: 336 ~ 341
- [6] Ma W H, Li J, Tao X, et al. Angew. Chem. Int. Ed.
   [J], 2003, 42: 1 029 ~1 032
- [7] Tao X, Ma W H, Li J, et al. Chem. Commun. [J], 2003, 80 ~ 81
- [8] Tao X, Ma W H, Zhang T Y, et al. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2001, 40: 3 014 ~ 3 016
- [9] Zhong Ping(钟 萍), Liu Zheng-wen(刘正文), Lin Zhi-feng(林志芬), et al. J. Jinan Univer. (Natural Science)(暨南大学学报(自然科学版)[J], 2006, 26 (3): 465~469
- [10] Wu T, Lin T, Zhao J C, et al. Environ. Sci. Technol.
   [J], 1999, 33: 1 379 ~1 387

## Degradation of 2-CEES (a Simulate Agent of Mustard) with Iron(II) Bipyridine/H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> System under Visible Irradiation

GUAN Chen<sup>1, 2</sup>, XI Hai-ling<sup>1</sup>, ZHAO Jin-cai<sup>2</sup>, QIAO Jiang-bo<sup>1</sup>, GUO Nan<sup>1</sup>

(1. The Academy of Chemical Defence, Beijing, 102205, China; 2. Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080, China)

**Abstract**: Degradation of 2-CEES(2-chloroethyl ethyl sulfide, a kind of stimulant of Mustard) using Iron(II) Bipyridine [Fe(bpy)<sup>2+</sup>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system (Photo-Fenton) under visible irradiation( $\lambda > 450$  nm) was reported. Effects of degradation reaction under different conditions were examined and the high active species which was produced during the reaction progress was confirmed by EPR. Products were analyzed with GC-MS and NMR, and also the evolution of TOC was followed. According to the results, the mechanism of the degradation of 2-CEES under visible irradiation was discussed.

Key words: Photo-Fenton; Degradation; 2-Chloroethyl ethyl sulfide(2-CEES)