DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.005

# 芥子气模拟剂苯甲硫醚在改性 $H_2O_2$ 溶液中的两阶段氧化<sup>\*</sup>

### 赵三平 习海玲\*\* 王 琦

(国民核生化灾害防护国家重点实验室,北京,102205)

**摘 要** 以苯甲硫醚(PhSMe)为芥子气模拟剂,以 NH<sub>3</sub>和 NaOH 为改性试剂,研究了改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液对硫醚的 两阶段氧化产物、动力学与反应机制.改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中,苯甲亚砜(PhS(O)Me)和苯甲砜(PhS(O)<sub>2</sub>Me)是仅有 的两种氧化产物.随改性剂的加入和 pH 升高,PhSMe 的初级氧化(PhSMe→PhS(O)Me)经历了质子催化氧化、 溶剂辅助氧转移两种不同的催化氧化机制,表观动力学常数随 pH 呈"三段式"变化,两种反应机制的相对贡 献取决于溶液的 pH.PhSMe 的次级氧化反应(PhS(O)Me→PhS(O)<sub>2</sub>Me)比初级氧化反应慢得多,其产物 PhS(O)<sub>2</sub>Me的产率与改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的 pH 呈指数相关.pH 和反应时间相同时,NH<sub>3</sub>改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的 PhS(O)<sub>2</sub>Me产率明显低于 NaOH 改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液.超氧阴离子(O<sub>2</sub>)是导致 PhS(O)Me→PhS(O)<sub>2</sub>Me的活性氧, NH<sub>3</sub>通过抑制 O<sub>2</sub> 产率而降低了硫醚类过度氧化的风险.

关键词 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 苯甲硫醚, 活性氧, 超氧阴离子.

## Two-step oxidation of thioanisole as yperite (HD) simulant by modified aqueous $H_2O_2$ solution

ZHAO Sanping XI Hailing \*\* WANG Qi (State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing, 102205, China)

Abstract: In the present work, thioanisole (PhSMe) was used as a simulant of yperite (HD), while NH<sub>3</sub> and NaOH were used as alkaline modifiers to study the oxidation products, kinetics and mechanisms of the two-step oxidation of sulfides by alkaline-modified H2O2. The results indicated that PhS(O)Me and  $PhS(O)_2Me$  were the only two oxidation products of PhSMe in modified  $H_2O_2$ solution. Two different mechanisms of catalytic oxidation, proton-catalyzed oxidation and solventaided oxygen transfer, contributed to the primary oxidation of  $PhSMe(PhSMe \rightarrow PhS(O)Me)$ , and relative contributions of these two mechanisms strongly depended on additive amount of the alkaline modifiers and pH of the modified solution. Observed kinetic constants of the primary oxidation of PhSMe  $(k_{obs1})$  showed a three-stage profile with pH in both NH<sub>3</sub> and NaOH modified H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. While secondary oxidation of PhSMe (PhS(O)  $Me \rightarrow PhS(O)$ , Me) was much slower than the primary oxidation, and the yield of PhS(O)2Me depended exponentially on pH of the modified H2O2 solutions. Compared to NaOH modified H2O2 solution, NH3 modified H2O2 solution produced much less  $PhS(O)_2Me$  at same pH and reaction time. Superoxide anions  $(O_2^-)$  was the reactive oxygen in same for the secondary oxidation of PhSMe, and addition of NH3 into the alkaline H2O2-based decontaminants could reduce the risks of over oxidation of sulfide since NH3 can react with O2 to consume the oxidant.

**Keywords**:  $H_2O_2$ , thioanisole, reactive oxygen species (ROS), superoxide anion  $(O_2^-)$ .

<sup>2013</sup>年11月8日收稿.

<sup>\*</sup>国民核生化灾害防护国家重点实验室基础研究项目(SKLNBC2012-09, SKLNBC2013-06)资助.

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel:010-66758007; E-mail:fhxihl@163.com

叙利亚境内化武袭击事件和 2013 年度诺贝尔和平奖的颁发,使化学武器及其销毁技术再次成为世 界关注的焦点.用于制造化学武器的毒剂主要有神经性毒剂和糜烂性毒剂两类<sup>[1]</sup>,这些毒剂毒性强烈, 对人员和生态环境危害巨大,受染后必须快速、彻底地予以消除.过氧化物反应温和,无残留,在化学毒 剂和环境毒物的消毒中越来越受到重视<sup>[2-3]</sup>.作为一种成熟的灭菌方法,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>气雾(Vaporous hydrogen peroxide, VHP)对生物战剂和芥子气(HD)、神经毒剂维埃克斯(VX)效果很好,但对神经毒剂沙林 (GB)、梭曼(GD)无效<sup>[4]</sup>.加入少量氨气(NH<sub>3</sub>)后的改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>气雾(modified VHP,mVHP)对沙林、梭曼 的反应活性大大增强<sup>[5-6]</sup>.Wagner 等认为,对梭曼消毒活性的增强与 NH<sub>3</sub>加入提高了气雾的 pH 有关,但 "其他更多未知的与 NH<sub>3</sub>有关的因素也可能会影响芥子气的氧化<sup>[5]</sup>.目前,对改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>气雾中各种消毒 机制的平衡、消毒反应的活性氧以及过度氧化等关键问题,鲜见深入详细的报道.

苯甲硫醚(Thioanisole, PhSMe)是常用的芥子气结构模拟剂<sup>[7-8]</sup>,与芥子气的氧化机制类似,PhSMe 在过氧化物作用下能发生两步氧化生成苯甲亚砜(PhS(O)Me)和苯甲砜(PhS(O),Me):



PhSMe PhS(O)Me PhS(O)<sub>2</sub>Me 本文以 PhSMe 作为分子探针,在液相中研究了 NH<sub>3</sub>和 NaOH 改性的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对硫醚类的两阶段氧化反 应动力学特征及其随改性剂、pH 的调变规律,并结合活性氧分析结果,对改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中硫醚的氧化 机制进行了探讨.

1 实验方法

1.1 改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液

30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(AR)使用前用高锰酸钾法标定,稀释 10 倍至 3%(pH ≈ 4.5). 以氨水(AR)或 NaOH(AR)溶液调节 3%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的 pH.实验用水均为超纯水(Millipore,18.2 MΩ).

1.2 模拟消毒反应

(1)反应动力学

PhSMe(99%)稀释为1 mg·mL<sup>-1</sup>的异丙醇/水(30:70,*V*:*V*)溶液.改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液在恒温水浴(30 ℃) 平衡后,加入1 mg·mL<sup>-1</sup>的 PhSMe 溶液,使反应体系初始浓度不超过 10 µg·mL<sup>-1</sup>,漩涡振荡混匀后开始 计时.按间隔取 5 mL 反应液,加入等体积的环己烷(AR)萃取后用紫外-可见分光光度计(Unico, UV2100)于 250 nm 处<sup>[7]</sup>检测上层有机相中 PhSMe 含量.由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>大大过量,假设反应期间H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度维 持不变,PhSMe 含量随时间呈指数下降(*R*>0.999),根据一级反应动力学模型和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度计算 PhSMe 的初级表观氧化反应动力学常数( $k_{obsl}$ ).

(2)氧化产物分析

PhSMe 初始浓度为 200 μg·mL<sup>-1</sup>的反应液,反应一定时间后用等体积的二氯甲烷(AR)萃取,萃取 液经无水硫酸钠干燥后进行 GC-MS 分析(Thermo, DSQ II)和 GC 分析(Agilent7890-FID).

GC-MS 分析条件:DB-5MS 弹性石英毛细管柱;进样口温度260 ℃;不分流进样,时间 0.5 min;传输 线温度 260 ℃;载气:He(>99.999%);升温程序:初始温度 50 ℃,保持 1 min,以 20 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 280 ℃,保持 5 min;质谱条件:EI 离子化,离子化电压 70 eV,离子源温度150 ℃;扫描方式:全扫描、选择 离子扫描,扫描范围 33—550 amu. GC 分析条件: HP-5 毛细管柱;进样口温度 250 ℃;升温程序:初始温 度 40 ℃,保持 1 min,以 30 ℃·min<sup>-1</sup>加热至 280 ℃,保持 3 min; FID 检测器温度 300 ℃,H<sub>2</sub>流量 30 mL·min<sup>-1</sup>,空气流量400 mL·min<sup>-1</sup>,尾吹气(N<sub>2</sub>)流量25 mL·min<sup>-1</sup>.

1.3 活性氧

氯化硝基四氮唑蓝(NBT)作为超氧阴离子自由基(O5)的捕获剂,能与O5反应而被还原为其深蓝

33 卷

色的二甲替形式并在 580 nm 产生特征吸收<sup>[9]</sup>.1 mmol·L<sup>-1</sup>的 NBT 水溶液加入不同 pH 的改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 中,检测溶液 580 nm 吸光度值( $A_{580}$ )的增加作为 O<sub>2</sub> 相对产率的指标.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 氧化反应产物

能否将亚砜氧化为砜对芥子气的消毒有重要意义,因为芥子亚砜(HDO)是无毒的,而芥子砜(HDO<sub>2</sub>)仍然具有相当的糜烂性<sup>[5]</sup>.在碱性活化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中,延长反应时间亚砜通常都能被氧化为砜, 但砜则难以被进一步氧化<sup>[8]</sup>.GC-MS 检测结果显示,改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中,PhS(O)Me、PhS(O)<sub>2</sub>Me是仅有的 两种含硫产物(图1),随着反应时间的延长,碱性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中初级氧化产物 PhS(O)Me 逐渐减少,而次 级氧化产物PhS(O)<sub>2</sub>Me增加,但三者的总量保持恒定.反应物与产物的相对含量除了取决于反应时间 外,还与溶液的 pH 密切相关.随着 pH 增加,反应 30 min 后残留的 PhSMe 量逐渐增加,pH=10.4 时,NH<sub>3</sub> 改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系残留的 PhSMe 达到了 10.2%.与 PhS(O)Me 不同,PhS(O)<sub>2</sub>Me产率随 pH 增大明显增加,当 pH=10.4 时,反应 30 min 产物中即出现了少量的PhS(O)<sub>2</sub>Me(0.9%),反应 24 h 时达到了 57%,而 pH=4.5 时,反应 24 h 后PhS(O)<sub>2</sub>Me约为 4%.



**图1** NH<sub>3</sub>改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中 PhSMe 氧化产物随 pH 和时间的变化 (a. t=30 min;b. t=24 h)

Fig.1 Effects of pH and reaction time on the oxidation products of PhSMe in NH3 modified H2O2 solution

#### 2.2 反应动力学

#### 2.2.1 $PhSMe \rightarrow PhS(O)Me$

在改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中,PhSMe 的初级表观氧化反应常数  $k_{obs1}$ 随 pH 呈"三段式"的变化特征(图 2):加 入少量碱时(pH=4.5—6.5), $k_{obs1}$ 随 pH 的增加而减小;当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的 pH>9.5 时, $k_{obs1}$ 则随 pH 增加而快 速减小;当溶液处在弱碱性条件时(pH=6.5—9.5),NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的  $k_{obs1}$ 基本维持稳定,与 KOH 改性 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液<sup>[7]</sup>的特征一致,而 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的  $k_{obs1}$ 有一定起伏且略大于 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 2.2.2 PhS(O)Me→PhS(O),Me

相对于 1 h 内基本完成的初级氧化反应, PhSMe 的次级氧化反应(PhS(O)Me→PhS(O)<sub>2</sub>Me)要缓 慢得多,采用其他活化剂时也是如此<sup>[8]</sup>.与 $k_{obsl}$ 随 pH 的三段式变化不同, PhS(O)<sub>2</sub>Me的产率则与溶液的 pH 呈指数相关(图 3a)( $R_{NaOH-H_2O_2}$ =0.973;  $R_{NH_3-H_2O_2}$ =0.982).pH=10 时,在较短的反应时间内(<10 h), 与假一级反应模型产物分布( $R_{NaOH-H_2O_2}$ =0.953;  $R_{NH_3-H_2O_2}$ =0.964)相比,改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中PhS(O)<sub>2</sub>Me/ PhS(O)Me随时间的变化更接近零级反应(图 3b)( $R_{NaOH-H_2O_2}$ =0.999;  $R_{NH_3-H_2O_2}$ =0.998),这意味着 PhS(O)Me的氧化速率是由引起氧化的活性氧的产率决定的.28 h 反应产物中, PhS(O)<sub>2</sub>Me/PhS(O)Me 比值与零级反应相比出现了较大的负偏差,可能与改性溶液中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>经过长时间分解浓度降低导致活性 氧产率下降有关.



**图2** 改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中 PhSMe 初级表观氧化反应常数(k<sub>obs1</sub>)随 pH 的变化(T=30 ℃)

**Fig.2** Effect of pH on the kinetic constant for primary oxidation of PhSMe  $(k_{obs1})$  in modified H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution (T=30 °C)



Fig.3 Effect of pH and reaction time on relative proportion of the oxidation products

#### 2.3 活性氧

NBT 比色法测试表明,以 NaOH 作为改性剂时, $H_2O_2$ 溶液的  $O_2^-$  产率随 pH 增大而呈指数增加(R= 0.994).NH<sub>3</sub>作为改性剂时,加入少量 NH<sub>3</sub>(pH<9),NBT 捕获的  $O_2^-$  产率随 pH 增大而增加;当 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 pH 值超过 9.0 时,加入 NH<sub>3</sub>则使  $O_2^-$  产率明显降低,在 pH=10.0 左右达到最低值;随着 NH<sub>3</sub>的进一步 加入, $O_2^-$  产率开始出现回升,但仍明显低于同 pH 的 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(图 4a).与此一致的是,在 pH=10 的 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中加入 NH<sub>3</sub>,NBT 捕获的  $O_2^-$  的产率随 NH<sub>3</sub>加入量受到了不同程度的抑制(图 4b).



图4 NBT 比色法研究结果

(a) NBT 捕获 O<sub>2</sub> 的产物在 580 nm 吸光度值(A<sub>580</sub>) 随改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 pH 的相对变化;

(b)在 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液(pH=10)中加入 NH<sub>3</sub>对 O<sub>2</sub> 产率的影响

Fig.4 Result of the nitroblue tetrazolium(NBT) colorimetric test

(a) Effect of pH on the absorbance of the reduction product of NBT at 580 nm (A580) in modified  $\rm H_2O_2$  solution;

(b) Effect of  $NH_3$  concentration on the A580 of the NaOH modified  $H_2O_2$  solution (pH=10)

#### 2.4 氧化反应机制

2.4.1  $PhSMe \rightarrow PhS(O)Me$ 

显然,改性 $H_2O_2$ 溶液  $k_{obs1}$ 随 pH 的"三段式"变化,是不同催化氧化机制随 pH 变化共同作用的结果. H<sup>+</sup>能催化 $H_2O_2$ 产生强亲电性氧化剂 OH<sup>+[10]</sup>,从而将 PhSMe 氧化为 PhS(O)Me:

 $H^{+}+H_{2}O_{2} \longleftrightarrow OH^{+}+H_{2}O$  0 S  $+OH^{+} \longrightarrow H^{+} + S$ 

当改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 pH=4.5—6.5 时, $k_{obs1}$ 随 pH 增加而减小的现象可能与上述 H<sup>+</sup>催化机制相关.3%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液(pH = 4.5) $k_{obs1}$ (  $\approx$  0.16 L·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)比弱碱性(pH = 6.5—9.5)的 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> $k_{obs1}$ ( $\approx$ 0.12 L·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)要高 30%.随着碱性改性剂的加入,H<sup>+</sup>浓度逐渐降低, $k_{obs1}$ 下降并达到弱碱性条件下的恒定值.

弱碱性条件下过氧化物对硫醚类的初级氧化通常被认为是通过溶剂辅助的氧转移机制进行的<sup>[11-13]</sup>,氧化反应速率与溶剂的 pK<sub>a</sub> 值线性相关<sup>[13]</sup>.对 PhSMe 而言,通过与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HA(HA=H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 形成的环状过渡态可实现活性氧的转移和对 PhSMe 的氧化:



当改性溶液的 pH 值在 6.5—9.5 之间时,溶液中 $H_2O_2$ 大多以分子形式存在,因此 NaOH- $H_2O_2$ 对 PhSMe 的  $k_{obs1}$ 基本保持稳定(图 2).在氧化硫醚的过程中, $H_2O_2$ 也能作为溶剂分子参与氧转移反  $\overline{D}^{[13-14]}$ ,但由于  $pK_{a[H_2O_2]} = 11.6 < pK_{a[H_2O]} = 15.7$ , 且[ $H_2O_2$ ] <[ $H_2O_2$ ],因此 $H_2O_2$ 分子的自催化作用是次 要的.

 $k_{obs1}$ 不受单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)专一性清除剂 NaN<sub>3</sub>影响,可排除碱性下H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产物<sup>1</sup>O<sub>2</sub>对初级氧化的贡献.增加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>或 Na<sup>+</sup>浓度能提高  $k_{obs1}$ (图 5).使用碱改性时,要使H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液达到相同的 pH,NH<sub>3</sub>的加入量比 NaOH 要多,这可能是导致在 pH=6.5—9.5 区间,NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的  $k_{obs1}$ 要略高于 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的原因(图 2).



**图 5** 阳离子浓度对 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中 PhSMe 表观氧化常数 k<sub>obs1</sub>的影响 (pH=8.5, T=25 ℃)

Fig.5 Effect of cation concentration on  $k_{obs1}$  of PhSMe in NaOH modified  $H_2O_2$  solution

pH 增加时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>逐渐电离为 HOO<sup>-</sup>.作为一种亲核性氧化剂,HOO<sup>-</sup>对 PhSMe 的氧化能力远不及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[7]</sup>,从而导致 pH>9.5 时  $k_{obs1}$ 快速下降.碱性条件下H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>会分解产生 O<sub>2</sub><sup>-、1</sup>O<sub>2</sub>等活性氧,但从图 2 来 看,这些小分子活性氧对 PhSMe→PhS(O)Me 反应的效率显然不及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

2.4.2  $PhS(O)Me \rightarrow PhS(O)_2Me$ 

受到空间结构的限制,PhS(O)Me显然难以通过溶剂辅助的氧转移机制进一步氧化,PhS(O)<sub>2</sub>Me产率与 pH 的相关性(图 3a)也肯定了这一点.PhS(O)Me 中心 S 原子上的部分正电荷限制了 OH<sup>+</sup>、·OH、

 ${}^{1}O_{2}$ 等亲电性活性氧的进攻.事实上, PhSMe 在 3%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中反应 24 h 仅产生微量的PhS(O)<sub>2</sub>Me (图 1b);  $\pi^{1}O_{2}$ 的淬灭剂 NaN<sub>3</sub>并不影响 PhS(O)Me 的氧化(图 6); 作为·OH的清除剂, 在 pH>9 的碱性 条件下,反应体系中约 0.3%的异丙醇可以有效阻断·OH对亚砜的作用.



**图 6** NaN<sub>3</sub>对 PhSMe 在 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中氧化产物选择性的影响(*t*=24 h) **Fig.6** Effect of sodium azide(NaN<sub>3</sub>) on selectivity of oxidation products in NH<sub>3</sub> modified H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution(*t*=24 h)

在排除了上述活性氧的基础上,考虑到PhS(O)<sub>2</sub>Me的产率(图 3a)与 NBT 比色法所反映的 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 产率 (图 4a)随 pH 变化的一致性,以及 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在PhS(O)<sub>2</sub>Me、O<sub>2</sub><sup>-</sup> 产率上的对应关系,推断 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是导致 PhS(O) Me  $\rightarrow$  PhS(O)<sub>2</sub>Me的活性氧.NaHCO<sub>3</sub>催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化有机污染物时,虽然电子自旋共振(ESR)可检测到<sup>1</sup>O<sub>2</sub>,但 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 才是引起污染物深度氧化的活性氧<sup>[15]</sup>;最新研究指出,除了 ·OH,二甲亚 砜在锂电极作用下还能被 O<sub>2</sub>的还原产物氧化为二甲砜从而影响电池的寿命<sup>[16-17]</sup>.O<sub>2</sub><sup>-</sup> 氧化性强、在溶液 中寿命长(>1 s)、亲核,符合氧化 PhS(O) Me 的结构和电荷要求,对 PhS(O) Me 可能的氧化机制如下:



NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 对 PhSMe→PhS(O) Me 具有一定的催化作用(图 5),但从 NH<sub>3</sub>或 NaOH 改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中 PhS(O)<sub>2</sub>Me相对含量来看(图 3a),NH<sub>3</sub>能显著抑制碱性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中 PhSMe 的过度氧化,这可能源于 NH<sub>3</sub>与 PhS(O) Me 对 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的竞争性消耗(图 4b).

## 3 结论

随改性剂加入量及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 pH 的不同,PhSMe 在改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中的初级氧化经历了质子催化氧化、溶剂辅助氧转移等多种氧化机制,其表观初级氧化反应常数 k<sub>obs1</sub>随 pH 呈"三段式"变化.O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是 PhSMe 发生进一步氧化生成PhS(O)<sub>2</sub>Me的主要活性氧,随 pH 增大,O<sub>2</sub><sup>-</sup> 产率增加,PhS(O) Me 被进一步氧化为PhS(O)<sub>2</sub>Me的风险增加.与 NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>相比,硫醚在 NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中过度氧化产物较低,NH<sub>3</sub>是 过氧化物消毒芥子气时更理想的改性剂.NH<sub>3</sub>与改性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中活性氧作用机制及产物还有待深入研究.

#### 参考文献

- [1] Kim K, Tsay O G, Atwood D A, et al. Destruction and detection of chemical warfare agents [J]. Chemical Reviews, 2011, 111(9): 5345-5403
- [2] 习海玲, 赵三平, 周文. 基于过氧化物的消毒技术研究进展[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1-8
- [3] 张磊, 习海玲, 王琦, 等. 过碳酸钠/钼酸钠体系对 2-氯乙基乙基硫醚的消毒机理与动力学研究[J]. 环境化学, 2011, 22(2): 1-5
- [4] Wagner G W, Sorrick D C, Procell L R, et al. Vaporized hydrogen peroxide (VHP) decontamination of VX, GD, and HD[R]. U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen Proving Ground, 2003
- [5] Wagner G W, Sorrick D C, Procell L R, et al. Decontamination of VX, GD, and HD on a surface using modified vaporized hydrogen peroxide[J]. Langmuir, 2007, 23(3): 1178-1186
- [6] Brickhouse M D, Turetsky A, Maclver B K, et al. Vaporous hydrogen peroxide (VHP) decontamination of a C-141B starlifter aircraft: Validation of VHP and modified VHP (mVHP) fumigation decontamination process via VHP-sensor, biological indicator, and HD Simulant in a large-scale environment [R]. U.S. Army Research Development and Engineering Command, 2007
- [7] Vakhitova L N, Matvienko K V, Taran N A, et al. Nucleophilic oxidizing systems based on hydrogen peroxide for decomposition of ecotoxicants[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2011, 47(7): 965-973
- [8] Fakhraian H, Valizadeh F. Activation of hydrogen peroxide via bicarbonate, sulfate, phosphate and urea in the oxidation of methyl phenyl sulfide [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 333(1/2): 69-72
- [9] 汪承润,何梅,李月云,等.植物体超氧阴离子自由基不同检测方法的比较[J].环境化学,2012,31(5):726-730
- [10] Burke A P. Hydrogen peroxide disproportionation and organic compound oxidation by peroxycarbonate catalyzed by manganese (II): kenetics and mechanism [D]. Gainesville: PhD dissertation of the University of Florida, 2005
- [11] Vakhitova L N, Skrypka A V, Savelova V A, et al. Kinetics of the oxidation of methyl phenyl sulfide by hydrogen peroxide in the presense of hydrocarbonate anion[J]. Theoretical and Experimental Chemistry, 2005, 41(2): 98-104
- [12] Bennett D A, Yao H, Richardson D E. Mechanism of sulfide oxidations by peroxymonocarbonate[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(13): 2996-3001
- [13] Rappoport Z. The Chemistry of Peroxides, Volume 2[M]. John Wiley & Sons Ltd, 2006: 1-92
- [14] Bach R D, Der Su M, Schlegel H B. Oxidation of amines and sulfides with hydrogen peroxide and alkyl hydrogen peroxide. the nature of the oxygen transfer step[J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(12): 5379-5391
- [15] Xu A, Li X, Xiong H, et al. Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide
  [J]. Chemosphere, 2011, 82(8): 1190-1195
- [16] Mozhzhukhina N, Méndez De Leo L P, Calvo E J. Infrared spectroscopy studies on stability of dimethyl sulfoxide for application in Li-air battery [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(36): 18375-18380
- [17] Sharon D, Afri M, Noked M, et al. Oxidation of dimethyl sulfoxide solutions by electrochemical reduction of oxygen [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(18): 3115-3119