文章编号：1001-3555(2016)04-0354-09

[EMIm]NTf_2 中 Fe^{2+} 催化氧化芥子气模拟剂 CEES 研究

王志成[1]，习海玲[2]，孔令策[1]，左言军[1]
(1. 防化研究院，北京 102205；2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室，北京 102205)

摘要： 合成并表征了 3 种不同烷基链长的 1-烷基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺([C_nMIm]NTf_2，n=2、4、6)离子液体及金属催化剂双三氟甲基磺酰亚胺铁二水合物($Fe(NTf_2)_2 \cdot 2H_2O$)，对 H_2O_2/离子液体消毒芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚(CEES)的能力进行了研究. 通过 HPLC 考察了 H_2O_2/CEES 摩尔比、H_2O_2 浓度、反应温度、时间、离子液体再生次数对 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 消毒 CEES 能力的影响，并采用 GC-MS、CL 对反应产物、活性氧物种及反应机制进行了分析. 结果表明：基于离子液体的类 Fenton 体系消毒 CEES 时，具有 H_2O_2/CEES 摩尔比小、消毒速率快、低温消毒效果良好、离子液体可循环利用等的优点，在毒剂洗消领域具有极大的应用前景.

关键词： 离子液体；催化；消毒；CEES
中图分类号： O643.32　　**文献标志码：** A

军用毒剂主要指在军事行动中以毒害作用杀伤人、畜的化学物质，使用时一般以滴液、蒸汽或粉末状使空气、物品染毒，具有杀伤途径多、毒害作用大等特点. 芥子气($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$，HD)是一种危害巨大的糜烂性毒剂，被称为“毒剂之王”. 由于芥子气为油性的氯代硫醚，对有机表面具有很强的渗透性及吸附能力，因此对其消毒十分困难. 传统的消毒试剂如碱性溶液、氯基氧化剂等，虽对芥子气消毒率较高，但因对表面较强的腐蚀性及“三致”产物而饱受诟病[1]. 近年来，H_2O_2 以其绿色、与设备相容性好的优点，正逐步取代传统的氯基氧化剂并成为洗消领域的研究热点.

受限于 H_2O_2 水溶液对 HD 溶解度及氧化活性较低、凝固点较高的特点，单纯的 H_2O_2 水溶液对 HD 的低温消毒效果较差，因此，对 H_2O_2 消毒体系的一系列改进应运而生. 在提高对毒剂溶解度方面，主要包括添加助溶剂[2]、吸附剂[3]、表面活性剂[4]等；在提高氧化活性方面，主要包括添加活化剂如碳酸氢盐[5]、硼酸盐[6]、钼酸盐[7]等或构建类 Fenton 体系[8]；在提高低温消毒能力方面，Menger 等[8]构建了一种包含 8 种成分的微乳液体系，在 -18 ℃时对半芥气具有一定的消毒效果，Wagner 等[10]在 Decon Green 的基础上使用 35% 的 H_2O_2 构建了新型洗消体系，在 -32 ℃时对 10 g/m^2 的 HD 模拟剂 2-氯乙基苯基硫醚(CEPS)具有 72.5% 的消毒能力. 然而，由于多数活化 H_2O_2 消毒体系包含大量挥发性有机溶剂及水，其环境污染问题及其低温消毒能力较差的问题还依然存在.

离子液体(Ionic liquids，ILs)，又称室温熔盐、室温离子液体，是室温或接近室温(<100 ℃)下呈液态的离子化合物，为近年来绿色化学领域的研究热点[11]. 离子液体仅由有机阳离子和无机阴离子构成，具有熔点低、热稳定性高、无蒸汽压、可设计性等特点，被誉为“绿色溶剂”[12]. 作为一种新兴体系，离子液体的多种优势引发了人们对其在毒剂洗消领域的探索，但目前研究成果较少. Wilkes 等[13-14]研究了在 1，2-二甲基-3-丙基咪唑双三氟甲磺酰亚胺([DMPIm]NTf_2)离子液体中，H_2O_2 在 Cu^{2+} 的催化作用下与 CEPS 反应 24 h，可将其基本消除. Voss 等[15]将室温离子液体[HMIM]NTf_2、有机凝胶(LMOG)、亲核试剂三乙烯四胺(TETA)熔合成室温下可以稳定贮存 6 个月以上消毒涂层，涂覆于染毒试样上，可在 24 h 内移除 70% ~95% 吸附于试样内的 CEES.

收稿日期： 2016-07-07；**修回日期：** 2016-08-10.
基金项目： 总装武器装备军内科研重点技术研究项目(ZLA14119)资助(This work was supported by the State Key Laboratory project of China (SKLNBC2012-09)).
作者简介： 王志成(1992-)，男，硕士研究生.(Wang Zhi-cheng，(1992-)，male，graduate student).
* 通讯联系人，Tel：(010)66758007，E-mail：fhxhl@163.com.

为探索具有高效、绿色及环境适应性良好的 H_2O_2/ILs 消毒体系，以熔点较低的双三氟甲基磺酰亚胺类离子液体为研究对象，合成了 3 种不同烷基链长的[C_nMIm]NTf_2（$n=2$、4、6）及金属催化剂 $Fe(NTf_2)_2 \cdot 2H_2O$，并进行了一系列表征. 采用 HPLC 和 GC-MS 测试了 H_2O_2/ILs 对 CEES 的消毒能力，并对离子液体种类、H_2O_2 用量及浓度、反应温度、离子液体循环使用能力等因素进行了分析，最后对反应动力学、产物及活性氧物种进行了研究.

1 实验与方法

1.1 仪器与试剂

Breeze 高效液相色谱（HPLC，美国 WATERS 公司）；VNMR 600MHz 核磁共振波谱仪（美国 Varian 公司）；Nzcolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国 Thermo Scientific）；IFFM-E 流动注射化学发光分析仪（CL，西安瑞迈分析仪器有限公司）；EYELA 型旋转蒸发仪（上海爱朗仪器有限公司）；DSQⅡ型气相色谱-质谱（GC-MS，Thermo Scientific 公司）；EW0440 高低温湿热试验箱（广东埃斯佩克环境仪器公司）.

CEES，购自 Aldrich 公司；溴代烷、甲醇、N-甲基咪唑购自 SIGMA 公司；1-丁基-3-甲基咪唑双氰胺（[BMIm]DCA）、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸（[BMIm]PF_6）、1-丁基三甲基咪唑溴（[BMIm]Br）、双三氟甲基磺酰亚胺锂（$LiNTf_2$）购自中科院兰州化物所；氧化银、硫代硫酸钠、二氯甲烷、ACN 均为市售分析纯，鲁米诺、光泽精、NaN_3（AR，Aladdin 公司）.

1.2 离子液体与催化剂的合成

[EMIm]NTf_2、[BMIm]NTf_2、[HMIm]NTf_2 的合成参见 Lancaster 的研究[16]. 金属催化剂的合成：将 0.5 mol 的 Ag_2O 与 0.5 mol $HNTf_2$ 在 200 mL 水中混合，室温下搅拌 24 h，获得 $AgNTf_2$；再加入 0.5 mol 的 $FeCl_2$ 水溶液搅拌 30 min，过滤除去 AgCl 沉淀，将产物置于 80 ℃真空干燥箱内干燥 24 h 除去水份，可得 $Fe(NTf_2)_2 \cdot 2H_2O$. [EMIm]NTf_2/Fe^{2+}的合成：将 $Fe(NTf_2)_2 \cdot 2H_2O$ 与[EMIm]NTf_2 按 1∶10 的摩尔比混合，共热至 70 ℃并持续 30 min，可得到相应产物.

1.3 H_2O_2/ILs 对 CEES 的消毒研究

用移液枪移取定量离子液体至 10 mL 具塞试管，加入定量 30% H_2O_2 水溶液，将其置于高低温试验箱内于一定温度下恒温 60 min，随后移取 9.4 μL（10 mg）CEES 至试管内，震荡 10 s 后静置反应，此时形成了 20 mg/mL 的均匀毒剂溶液，反应 30 min 后加入过量的五水合硫代硫酸钠终止反应，随后加入 1.5 mL ACN 稀释并震荡，稀释液经 0.22 μL 膜过滤，进行 HPLC 分析. 空白样为相同浓度 CEES 的 ACN 溶液. 反应动力学实验为每隔一定时间取出定量的反应溶液并终止，经 ACN 稀释后分析. HPLC 条件：V（甲醇∶水）= 7∶3；流速：1 mL/min；紫外吸收检测波长：224 nm，检测时间：10 min.

1.4 消毒产物分析及体系活性氧研究

采用 GC-MS 对反应产物进行分析，仪器条件：DB-5MS 色谱柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；进样口温度：250 ℃；色谱升温程序：初始温度 50 ℃，保持 1 min，以 10 ℃/min 速率升温至 280 ℃，保持 5 min；质谱离化方式：EI 和 CI；离化电压：70 eV；扫描范围 33～600 amu（EI），80～500 amu（CI）；扫描速率：150 amu/s. 体系的活性氧物种研究采用 CL 进行研究：将定量 H_2O_2 加入含[BMIm]NTf_2/Fe^{2+}离子液体的溶液中，以 0.1 mmol/L 的鲁米诺（pH = 9.44）为活性氧指示剂，通过添加各种淬灭剂，对体系活性氧物种进行监测. 其中仪器各项参数如下：高压：400 V，采样速度：20 次/s，运行时间：550 s.

2 结果与讨论

2.1 离子液体的物性参数及结构表征

我们选择 3 种不同烷基链长的双三氟甲基磺酰亚胺离子液体为研究对象，对其结构经 NMR 确证，相关数据如下：[EMIm]NTf_2，^{1}H NMR（600MHz，DMSO-D6）：δ 1.402（t，3H），3.827（s，3H），4.177（m，2H），7.643（s，1H），7.726（s，1H），9.067（s，1H）；[BMIm]NTf_2，^{1}H NMR（600MHz，DMSO-D6）：δ 0.884（t，3H），1.241（m，2H），1.750（m，2H），3.830（s，3H），4.142（t，2H），7.666（s，1H），7.732（s，1H），9.093（s，1H）；[HMIm]NTf_2，^{1}H NMR（600MHz，DMSO-D6）：δ 0.845（t，3H），1.259（m，6H），1.775（m，2H），3.839（s，3H），4.141（t，2H），7.652（s，1H），7.720（s，1H），9.079（s，1H）.

使用液膜法制备试样，测定离子液体在 4 000～800 cm^{-1} 波长范围的红外吸收峰，其结果如图 1 所示. 可以看出，4 种离子液体的红外吸收峰大致相

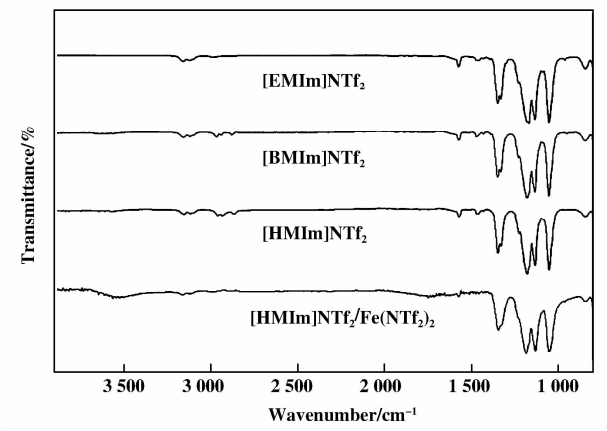

图1 离子液体的红外光谱图

Fig. 1 The FT-IR spectra of ILs

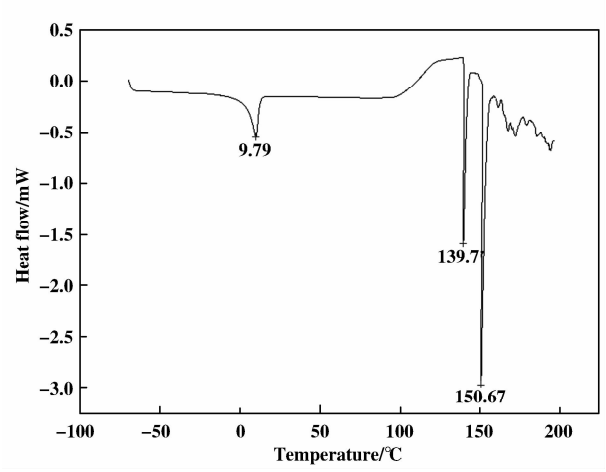

图2 $Fe(NTf_2)\cdot 2H_2O$ 的 DSC 曲线

Fig. 2 The DSC curve of $Fe(NTf_2)\cdot 2H_2O$

似，其中3 159，3 119 cm^{-1} 附近为咪唑环上的C—H伸缩振动吸收峰；1 573 cm^{-1} 处为咪唑环骨架振动峰；1 347 cm^{-1} 附近是 O═S═O 非平衡伸缩振动吸收峰；1 167 cm^{-1} 归属于 CF_3 非平衡伸缩振动吸收峰；1 132 cm^{-1} 为 O═S═O 平衡伸缩振动吸收峰；1 051 cm^{-1} 归属于S—N—S非平衡伸缩振动吸收峰. 对于含 $Fe(NTf_2)_2\cdot 2H_2O$ 的离子液体，3 425.2 cm^{-1} 为结合水-OH伸缩振动吸收峰；1 632 cm^{-1} 是结合水-OH弯曲振动吸收峰，$[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}$ 上C—F的伸缩振动峰由1 167 cm^{-1} 变为1 183 cm^{-1}，表明 Fe^{2+} 与 NTf_2^- 发生了配位[18].

$Fe(NTf_2)_2\cdot 2H_2O$ 的差示扫描量热分析(DSC)测试结果见图2. 该催化剂在9.8 ℃附近有一物态变化的吸热峰，这一拐点也称为熔点. 120 ℃之后的吸热峰伴随着物质损失，即为该离子液体的热分解温度. 对该催化剂进行原子吸收表征，测得其铁离子浓度为8.5% (w/w)，与含有两分子水的 $Fe(NTf_2)\cdot 2H_2O$ 理论值接近，证明该离子液体是二水合铁双三氟甲磺酰亚胺.

2.2 溶剂物种对 CEES 消毒率的影响

通过测量反应前后HPLC中CEES的峰面积，可计算出 H_2O_2/ILs 对CEES的消毒率. 由表1可知，相比其它碱性相近的疏水性离子液体[BMIm]DCA、[BMIm]PF_6、[BMIm]Br，室温下几种离子液体对20 mg/mL CEES的消毒率相差不大，水、乙醇作为消毒溶剂时也远难以满足有效洗消的要求，降低反应温度，消毒率也随之降低. 改变离子液体阴

表1 H_2O_2 在不同溶剂中对 CEES 的消毒率

Table 1 Decontamination performance against CEES by H_2O_2 in different solvent

(Conditions: $C_{(CEES)}$ = 20 mg/m; time = 30 min; $n(H_2O_2):n(CEES)=10$)

solvent	Normal melting temperature /℃[20-21]	Decontamination efficacy (25 ℃)	Decontamination efficacy (0 ℃)
[BMIm]DCA	-6	62.51	17.39
[BMIm]PF_6	11	50.24	31.00
[BMIm]Br	73	51.35	38.52
[EMIm]NT_2	-17	54.95	45.27
[BMIm]NTF_2	-9	26.47	22.84
[HMIm]NTF_2	-2	48.51	41.38
$[EMIm]NTF_2/Fe^{2+}$		99.90	98.99
H_2O	0	71.61	60.66
Ethanol	-117	50.78	46.21

离子或阳离子烷基链长时，并未出现明显的消毒规律，这归因于消毒率受溶剂对 H_2O_2、CEES 的溶解度、溶剂平衡温度及黏度等因素的共同影响. 在 0 ℃时，[EMIm]NTf_2 中 H_2O_2 对 CEES 的消毒率略高于其他离子液体，可能归因于[EMIm]NTf_2 较低的平衡温度及对 H_2O_2 更好的溶解能力. 在 $Fe(NTf_2)_2 \cdot 2H_2O$ 的催化作用下，[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 与 H_2O_2 构成的类 Fenton 体系可将 CEES 有效消毒.

2.3 H_2O_2 用量对 CEES 消毒率的影响

由于消毒溶剂中过氧化物用量过高时会对表面产生腐蚀，因此，我们固定 CEES 浓度为 20 mg/mL，研究体系中不同 H_2O_2 用量对消毒效率的影响(图 3). 可以看出，当 $n(H_2O_2)$: n(CEES)为 2.5 时，反应 30 min，H_2O_2/ILs 可以消毒 98.79% 的

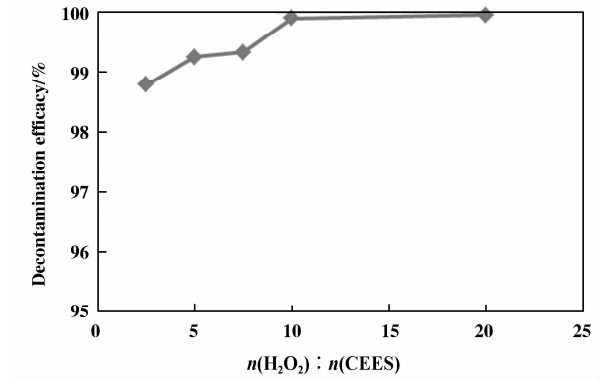

图 3 [EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 中 H_2O_2 与 CEES 不同摩尔比时的消毒效果

Fig. 3 Decontamination performance against CEES with different (H_2O_2/CEES) molar ratio in [EMIm]NTf_2/Fe^{2+} (Conditions: $C_{(CEES)}$ = 20 mg/mL; time = 30 min; t = 25 ℃)

CEES，提高二者摩尔比，消毒率增加. 当 $n(H_2O_2)$: n(CEES)为 10 时，消毒率可达 99.90%. 相比传统溶剂，H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 体系可显著提高对 CEES 的消毒率[22]，且在低 H_2O_2 用量时仍表现出较好的消毒效果.

2.4 H_2O_2 浓度对 CEES 消毒率的影响

为了解 H_2O_2 浓度对 CEES 消毒率的影响，我们固定 $n(H_2O_2)$: n(CEES)为 5，对浓度分别为 5%、7.5%、10%、15%、30% 的 H_2O_2 水溶液的消毒能力进行了研究. 由图 4 可以看出，随着 H_2O_2 浓度由 30% 降低至 7.5%，消毒率由 99.26% 增至 99.80%，当 H_2O_2 浓度继续降低至 5% 时，消毒率

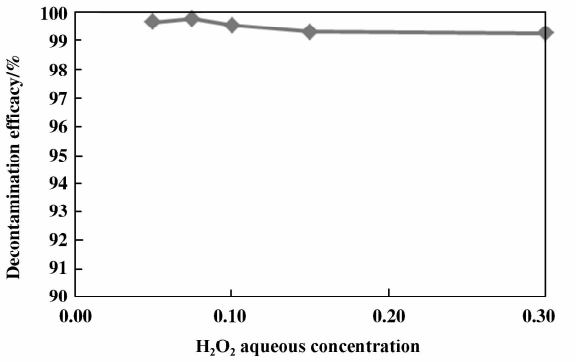

图 4 [EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 中不同浓度 H_2O_2 对 CEES 的消毒效率

Fig. 4 Decontamination performance against CEES in [EMIm]NTf_2/Fe^{2+} with different H_2O_2 aqueous concentration (Conditions: $C_{(CEES)}$ = 20 mg/mL; time = 30 min; $n(H_2O_2)$: n(CEES) = 5; t = 25 ℃)

也略微降低. 这可能归因于随着 H_2O_2 浓度降低，体系流动性增强；但当 H_2O_2 浓度继续降低，水分大大过量时，Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生的超氧阴离子($\cdot O_2^-$)遇水分解[23]，从而使消毒率略有降低.

2.5 温度对 CEES 消毒率的影响

由于 NTf_2-类离子液体低温时仍具有较好的流动性，且 30% H_2O_2 的凝固点低于 −30 ℃，因此，研究[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 与 H_2O_2 构成的类 Fenton 体系的低温消毒能力具有重要的军事意义. 由图 5 可知，

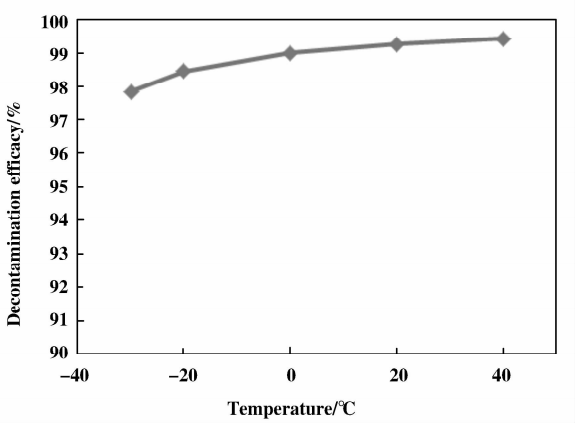

图 5 不同温度下 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 体系对 CEES 的消毒效果

Fig. 5 Decontamination performance against CEES in H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} under different temperature. (Conditions: $C_{(CEES)}$ = 20 mg/mL; time = 30 min; n(30% H_2O_2) : n(CEES) = 10)

随着反应温度不断降低，类 Fenton 体系对 CEES 依然表现出良好的消毒能力，在-30 ℃反应 30 min，H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}可消毒 97.84% 的 CEES，其结果明显优于 CA^2WT Decon Green 在-32 ℃对 HD 模拟剂的消毒效果[10]，证明了该类 Fenton 体系具有良好的低温消毒能力.

2.6 离子液体再生次数对 CEES 消毒率的影响

由于离子液体具有不易挥发的特点，其再生与循环利用受到了广泛关注[24]. 为研究[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}的循环使用能力，我们在每次消毒后，使用氮吹仪除去溶液中的其他物质并经微孔膜过滤，得到再生后的离子液体. 图 6 为再生后的离子液体中进行的消毒实验，可以看出，离子液体循环使用 5 次后，其消毒率从 99.90% 降至 99.20%，消毒能力基本没有变化，证明离子液体具有良好的热稳定性并可循环使用作为消毒溶剂.

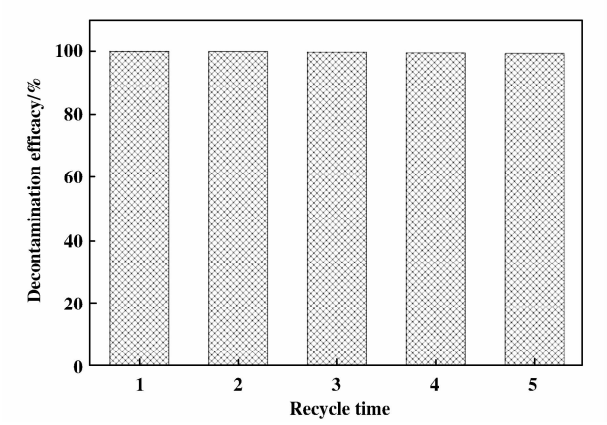

图 6 [EMIm]NTf_2/Fe^{2+}循环使用 5 次时对 CEES 的消毒效果

Fig. 6 Decontamination performance against CEES by regenerated [EMIm]NTf_2/Fe^{2+} for five times

(Conditions: $C_{(CEES)}$ = 20 mg/mL; time = 30 min; n(30% H_2O_2) : n(CEES) = 10)

2.7 H_2O_2/ILs 对 CEES 的消毒动力学研究

以 7.5% 的 H_2O_2 水溶液为消毒活性成分，当 H_2O_2 5 倍过量时，H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}对 20 mg/mL CEES 的消毒动力学如图 7 所示. 由图 7 可知，加入 CEES 后震荡 10 s，静置反应 2 min，类 Fenton 体系对 CEES 的消毒率为 97.7%，延长反应时间，CEES 残留浓度逐渐降低. 进一步提高 H_2O_2 用量至十倍过量时，反应 5 min，消毒率可达 99.5% 以上，延长消毒时间，产物中亚砜与砜的比值迅速降低. 因此，在消毒2 ~ 5 min后终止反应，

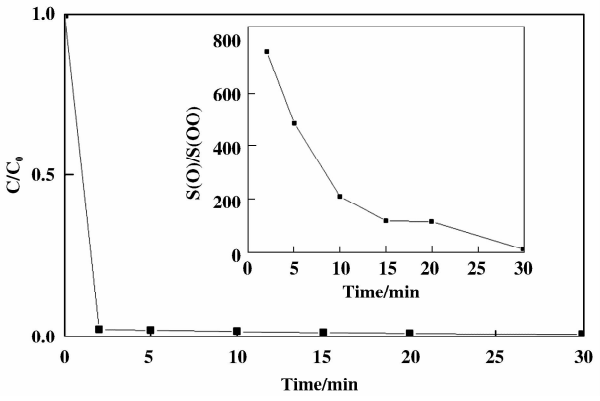

图 7 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}体系对 CEES 的消毒动力学

Fig. 7 CEES Decontamination performance with H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} in different reaction time

(Conditions: $C_{(CEES)}$ = 20 mg/mL; time = 30 min; n(7.5% H_2O_2) : n(CEES) = 5; t = 25 ℃)

不仅可实现对毒剂的快速、彻底洗消，而且产物中糜烂性的砜比重较小，具有极大的军事应用意义.

2.8 消毒产物分析与活性氧物种测试

为研究该类 Fenton 体系对 CEES 的消毒机理，我们采用了 GC-MS 测试了其与 CEES 反应 30 min 后的消毒产物，由离子流图(图 8)可知，反应产物中几乎难以检测到 CEES，而亚砜与砜的出峰非常明显，证明 CEES 已被彻底氧化消毒. 该结果与使用 HPLC 测得的消毒率及产物分布结果一致，进一步验证了实验方法的可靠性.

在顺序注射模式下，使用化学发光对体系的活性氧物种进行监测. 当 H_2O_2 注入到含[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}离子液体的鲁米诺溶液中(图 9. a)，瞬间产生一个较强的发光峰并很快降低，随后又在 11 s 左右出现了另一个迅速衰减的发光峰，表明该体系至少包含两种活性氧物种. 向含有 40 μL 单线态氧($^1O_2$)淬灭剂 NaN_3 的鲁米诺溶液中注入 10 μL H_2O_2(图 9. b)，此时第一个发光峰明显降低，但 11 s 左右的发光峰没有变化. 由于 NaN_3 是$^1O_2$ 的专一淬灭剂，且$^1O_2$ 的寿命约为 4.2 μs，因此可判定第一个发光峰归属于$^1O_2$，该活性氧是由 H_2O_2 的碱性分解产生[25]：H_2O_2 注入[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}的瞬间，pH 由 4.5 突变至 7.5 附近，H_2O_2 碱性分解产生具有高氧化还原电位(E^0 = 2.21V)的$^1O_2$ 并将 CEES 氧化.

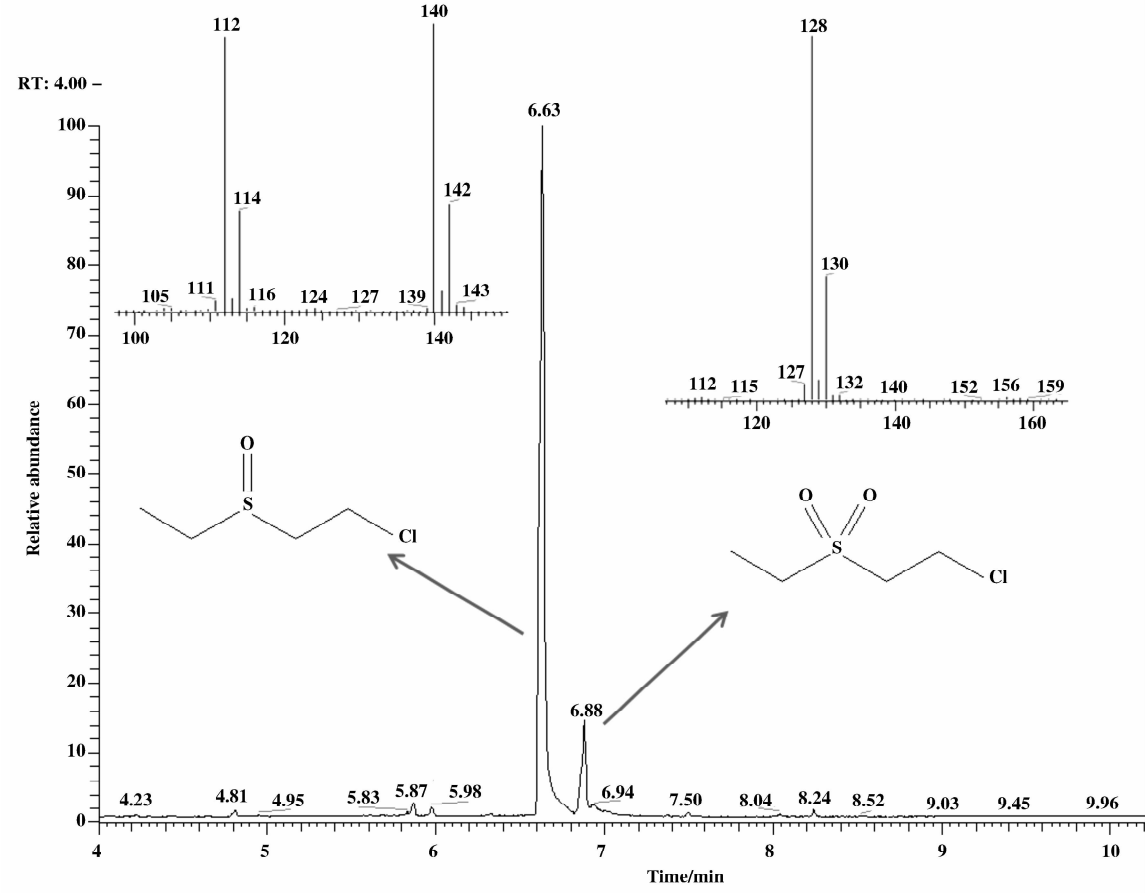

图 8 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 体系对 CEES 的消毒产物 GC-MS 分析

Fig. 8 The GC-MS spectra of CEES oxidation product in H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}

(Conditions: $C_{(CEES)}$ = 20 mg/mL; time = 30 min; n(30% H_2O_2) : n(CEES) = 10; t = 25 ℃)

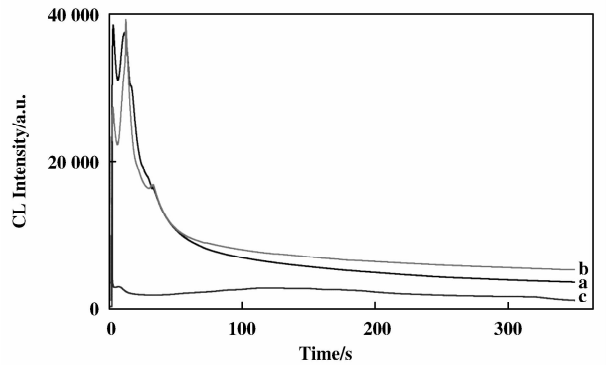

图 9 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 体系的化学发光动力学曲线

Fig. 9 The CL kinetics of the H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}

(a) 2 mL Luminol+10 μL H_2O_2+10 μL [EMIm]NTf_2/Fe^{2+};

(b) 2 mL Luminol+10 μL H_2O_2+10 μL [EMIm]NTf_2/Fe^{2+}+40 μL NaN_3;

(c) 2 mL Luminol+10 μL H_2O_2+10 μL [EMIm]NTf_2/Fe^{2+}+40 μL NaN_3+1 mL isopropanol.

向含[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 离子液体的鲁米诺溶液中加入 40 μL 的 $^1O_2$ 特异性淬灭剂 NaN_3 及 2 mL 羟基自由基(·OH)特异性淬灭剂异丙醇，注入 10 μL H_2O_2 后，可以看到 11 s 左右的发光峰近乎消失(图 9. c)，表明第二个化学发光峰归属于具有高氧化还原电位(E^0 = 2.72V)的·OH. 在两种活性氧物种的作用下，反应 5 min，对 CEES 的消毒率可达 99.5% 以上，且产物中亚砜与砜的比值为 487. 延长反应时间，消毒率缓慢提高，可能归因于体系中 Fe^{3+} 与 H_2O_2 反应生成了少量的超氧阴离子(·O_2^-，E^0 = 1.2 V)的缘故，·O_2^- 可与 CEES 缓慢作用，从而实现对毒剂的彻底消毒. 活性氧的产生机理如下所示[26]：

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+\cdot OH+OH^- \quad k_1 = 63\ M^{-1}s^{-1} \quad (1)$$

$$Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}+\cdot HO_2+H^+ \quad k_2 = 2.7\times10^{-3}\ M^{-1}s^{-1} \quad (2)$$

$$\cdot HO_2 \rightarrow \cdot O_2^- + H^+ \quad k_3 = 1.6\times10^{-5}\ M^{-1} \quad (3)$$

由此可以推测，在该类 Fenton 体系中，H_2O_2

加入碱性离子液体后由于 pH 突变而产生$^1O_2$ 并很快衰减，随后在 Fe^{2+} 的作用下，H_2O_2 还原产生 ·OH,这两种活性氧物种可将 CEES 快速氧化为相应的亚砜，同时体系中生成的 Fe^{3+} 可与 H_2O_2 继续反应生成氢过氧自由基(·HO_2)，·HO_2 缓慢分解产生·O_2^-，后者可与 CEES 继续反应直至毒剂被完全氧化. 延长反应时间，体系中的活性氧可将亚砜进一步氧化为砜.

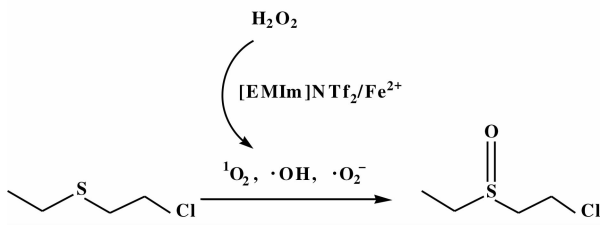

图 10 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}体系与 CEES 的可能反应机制

Fig. 10 The possible reaction mechanism between CEES with H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}

3 结论

我们合成 3 种不同烷基链长的[C_nMIm]NTf_2 (n=2、4、6)离子液体及金属催化剂 Fe(NTf_2)$_2$·$2H_2O$，对其进行了一系列表征，并对 H_2O_2 在不同离子液体中消毒 CEES 的能力进行了研究，得到了如下结论：

(1)在 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}体系中，提高 H_2O_2 用量，消毒率增加，但体系在低 H_2O_2 用量下仍表现出较好的消毒效果(n(H_2O_2)∶n(CEES)为 2.5 时，反应 30 min，H_2O_2/ILs 可以消毒 98.79% 的 CEES).

(2)在 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 体系中，当 H_2O_2 与 CEES 摩尔比为 5 时，随着 H_2O_2 浓度由 30% 降至 7.5%，消毒率逐渐增加，继续降低至 5% 以下时，消毒速率也随之略有降低，可能归因于体系中超氧阴离子(·O_2^-)遇水分解的缘故.

(3)在 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}体系中，随着温度升高，对 CEES 的消毒率也逐渐增加，该类 Fenton 体系在低温时(-30 ℃)依然对 CEES 具有较好的消毒率(97.84%)；离子液体循环使用 5 次后，其消毒率从 99.90% 降至 99.20%，表明该离子液体具有良好的热稳定性并可循环使用作为消毒溶剂.

(4)H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}可在 5 min 内消毒 99.5% 以上的 CEES，延长消毒时间，产物中糜烂性的砜含量显著增加，因此，在消毒 2～5 min 后终止反应，不仅可实现对毒剂的快速、彻底消毒，且产物糜烂性较小，具有极大的军事应用意义.

(5)GC-MS 与 CL 分析表明，H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}可产生具有高氧化还原电位的$^1O_2$ 和 ·OH，将 CEES 快速氧化为相应的亚砜.

采用 H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+} 消毒体系，不仅可以将 CEES 浓度降至安全水平，而且具有 H_2O_2 用量少、浓度低、消毒速率快、低温消毒效果良好、离子液体可循环使用、绿色环保等的优点，在毒剂洗消领域具有极大的优势，值得进一步深入探索.

参考文献：

[1] Talmage S S. Chemical warfare agent degradation and decontamination[J]. *Curr Org Chem*, 2007, **11**(3): 285-298.

[2] Wagner G W, Yang Y. Rapid nucleophilic/oxidative decontamination of chemical warfare agents[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, **41**(8): 1925-1928.

[3] Osovsky R, Kaplan D, Nir I, *et al.* Decontamination of adsorbed chemical warfare agents on activated carbon using hydrogen peroxide solutions[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, **48**(18): 10912-10918.

[4] Fallis I A, C P, Govan N, *et al.* Locus-specific microemulsion catalysts for sulfur mustard (HD) chemical warfare agent decontamination[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 9746-9755.

[5] Yao H, Richardson D E. Bicarbonate surfoxidants: Micellar oxidations of aryl sulfides with bicarbonate-activated hydrogen peroxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(20): 6211-6221.

[6] Miao Z, Gu X, Lu S, *et al.* Enhancement effects of reducing agents on the degradation of tetrachloroethene in the Fe(II)/Fe(III) catalyzed percarbonate system[J]. *J Hazar Mater*, 2015, **300**: 530-537.

[7] a. Wagner G W, Procell L R, Yang Y, *et al.* Molybdate/peroxide oxidation of mustard in microemulsions [J]. *Langmuir*, 2001, **17**: 4809-4811.

b. Zhao San-ping(赵三平), Xi Hai-ling(习海玲), Zuo Yan-jun(左言军), *et al.* Oxidation kinetics and products of methyl phenyl sulfide, a sulfur mustard simulant by sodium molybdate catalyzed hydrogen peroxide solution (Na_2MoO_4催化 H_2O_2氧化芥子气模拟 剂苯甲硫醚的动力学与产物)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催

化)，2015，**29**(1)：45-51.

c. Li Gui-xian(李贵贤)，Bai Hong-wei(白宏伟)，Ji Dong(季 东)，*et al.* Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by zinc mono-substituted phosphotungstic acid quaternary ammonium salt(Zn 取代的磷钨酸季铵盐无溶剂氧化苯甲醇合成苯甲醛)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化)，2014，**28**(6)：515-523.

d. Li Gui-xian(李贵贤)，Zhang Qi(张 琪)，Ji Dong(季 东)，*et al.* Ionothermal synthesis of amorphous vanadium phosphate catalyst in eutectic mixture for the oxidation reaction(低共熔混合物体系中合成无定型的磷酸氧钒催化剂及应用)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化)，2014，**28**(2)：105-111.

[8] Guan Chen(管 臣)，Xi Hai-ling(习海玲)，Zhao Jin-cai(赵进才)，*et al.* Degradation of 2-CEES (a simulate agent of mustard) with iron (II) bipyridine/H_2O_2 system under visible irradiation(联吡啶铁/H_2O_2 体系在可见光下降解芥子气模拟剂 2-CEES)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化)，2007，**21**(2)：162-167.

[9] Menger F M，Rourk M J. Deactivation of mustard and nerve agent models via low-temperature microemulsions [J]. *Langmuir*，1999，**15**(2)：309-313.

[10] Wagner G W，Procell L R，Sorrick D C，*et al.* All-weather hydrogen peroxide-based decontamination of CBRN contaminants[J]. *Ind Eng Chem Res*，2010，**49**(7)：3099-3105.

[11] a. Kim K，Tsay O G，Atwood D A，*et al.* Destruction and detection of chemical warfare agents[J]. *Chem Rev*，2011，**111**(9)：5345-5403.

b. Zhang Xin(张 欣)，Yang Cai-ling(杨彩玲)，Song Wei-wei(宋伟伟)，*et al.* IL-Based nanoparticles palladium：a highly efficient catalyst for double carbonylation reaction to the preparation of α-keto amide(离子液体制备纳米钯催化碘代芳烃双羰化 反应合成 α-酮酰胺)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化)，2014，**28**(4)：312-316.

c. Zhang Lei(张 磊)，Xu Xiu-juan(徐秀娟)，Liu Pu(刘 蒲). Preparation，characterization and catalytic performance of 1-butyl-4-formylpyrid in-1-ium bromide bonded on chitosan derivative(1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物键合壳聚糖衍生物的制备、表征及其催化性能研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化)，2015，**29**(4)：323-330.

d. Lu Chao(鲁 超)，Su Er-zheng(苏二正)，Wei Dong-zhi(魏东芝)，*et al.* The applications of deep eutectic solvents in biocatalysis(深共熔溶剂的生物催化应用)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化)，2015，**29**(4)：390-401.

[12] Hallett J P，Welton T. Room-temperature ionic liquids：Solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. *Chem Rev*，2011，**111**(5)：3508-3576.

[13] Wilkes J S，Castle P J，Levisky J A，*et al.* Decontamination reactions of chemical warfare agent simulants with alcohols in the basic ionic liquid tetramethylammonium hydroxide/1，2-dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide[J]. *Ind Eng Chem Res*，2008，**47**(11)：3820-3826.

[14] Wilkes J S，Castle P J，Levisky J A，*et al.* Reactions of chemical warfare agent simulants in the common ion binary ionic liquid 1，2-dimethyl-3-propylimidazolium/copper (ii) bis(trifluoromethylsulfonyl) amide[J]. *Ind Eng Chem Res*，2009，**48**(13)：6203-6211.

[15] Voss B A，Noble R D，Gin D L. Ionic liquid gel-based containment and decontamination coating for blister agent-contacted substrates[J]. *Chem Mater*，2012，**24**(6)：1174-1180.

[16] Llewellyn Lancaster P A S T. Nucleophilicity in ionic liquids. 2.1 cation effects on halide nucleophilicity in a series of bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids [J]. *J Org Chem*，2002，**67**：8855-8861.

[17] De Azevedo J R，Letourneau J，Espitalier F，*et al.* Solubility of a new cardioactive prototype drug in ionic liquids [J]. *J Chem Eng Data*，2014，**59**：1766-1773.

[18] Zhang Shi-guo(张士国)，Bian He(卞 贺)，Li Da-zhi(李大枝)，*et al.* Theoretical study on the mechanism of Fe^+-mediated demethanation of CH_3SCH_3 under atmospheric conditions(CH_3SCH_3 在 Fe^+作用下的脱烷基化反应机理的理论研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化)，2010，**24**(5)：443-449.

[19] Martínez M，Oviedo R，García P，*et al.* DFT study of the interaction between ethanethiol and Fe-containing ionic liquid for desulfurization of natural gasoline[J]. *Fuel Pro Technol*，2012，**97**：24-29.

[20] Kazakov A，Magee J W，Chirico R D，*et al.* NIST standard reference database 147：NIST Ionic Liquids Database-(IL Thermo)[Z].

[21] Dong Q，Muzny C D，Kazakov A，*et al.* IL Thermo：A free-access web database for thermodynamic properties of ionic liquids[J]. *J Chem Eng Data*，2007，**52**(4)：1151-1159.

[22] Fallis I A，Griffiths P C，Cosgrove T，*et al.* Locus-specific microemulsion catalysts for sulfur mustard (HD) chemical warfare agent decontamination[J]. *J Am Chem*

Soc, 2009, **131**(28): 9746-9755.

[23] Hayyan M, Hashim M A, Alnashef I M. Superoxide ion: generation and chemical implications[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(5): 3029-3085.

[24] Tao Fu-rong(陶芙蓉), Cui Yue-zhi(崔月芝), Zhuang Chen(庄 辰), *et al*. The dissolution and regeneration of cellulose in sawdust from ionic liquids(离子液体对锯末中纤维素的溶解及再生研究)[J]. *J Mol Catal* (China)(分子催化), 2013, **27**(5): 420-428.

[25] Zhao San-ping(赵三平). Doctoral dissertion of research institute of chemical defense(防化研究院博士论文)[D]. 2015.

[26] Shi J, Ai Z, Zhang L. Fe@ Fe_2O_3 core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)_Fe(II) cycles[J]. *Watres*, 2014, **59**: 145-153.

Iron (Ⅱ)-Catalyzed Oxidation of HD Simulant CEES in Ionic Liquids [EMIm]NTf_2

WANG Zhi-cheng, XI Hai-ling, KONG Ling-ce, ZUO Yan-jun

(1. *Research Institute of Chemical Defence*, *Beijing* 102205, *China*;
2. *State Key Laboratory of Civil Nuclear*, *Biological*, *and Chemical Defence*, *Beijing* 102205, *China*)

Abstract: A series of ionic liquids 1-*n*-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([C_nMIm]NTf_2, $n=2, 4, 6$) and metal catalyst Iron(II) Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide hydrate ($Fe(NTf_2)_2 \cdot 2H_2O$) were synthesized and characterized. Then the decontamination performances of HD simulant CEES in H_2O_2/ILs were studied. The influential factors, including H_2O_2/CEES molar ratio, H_2O_2 concentration, temperature, reaction time and ILs recycling were investigated using HPLC to obtain the optimal conditions for the degradation of CEES in H_2O_2/[EMIm]NTf_2/Fe^{2+}. The products, active oxygen species and reaction mechanism were also analyzed by GC-MS and chemiluminescence (CL). These results showed that the Fenton-like system based ILs might be an outstanding option in low-temperature decontamination of CEES and behaved many advantages such as lower H_2O_2/CEES molar ratio, rapider reaction rate and favorable reaction selectivity.

Key words: ILs; catalysis; decontamination; CEES