

2022-05-28

Electrochemical Voltammetric Behavior of Sulfur Mustard on the Bare Pt Electrode

Yu-Lin Yang

Jie Sun

Department of Chemistry Defense, Institute of NBC Defense, Beijing 102205, China;
magnsun@mail.tsinghua.edu.cn

Tian Zhou

Ji-Gang Li

Shou-Ping Wei

Recommended Citation

Yu-Lin Yang, Jie Sun, Tian Zhou, Ji-Gang Li, Shou-Ping Wei. Electrochemical Voltammetric Behavior of Sulfur Mustard on the Bare Pt Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(5): 2105071.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210507

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss5/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

铂片电极表面芥子气伏安行为研究

杨育霖, 孙杰*, 周添, 李吉刚, 卫寿平

(中国人民解放军陆军防化学院化学防护系, 北京 102205)

摘要: 本文探究了芥子气(HD)在铂片电极表面的电化学反应行为。循环伏安(CV)结果展现了两个分隔良好的氧化峰,不同扫描速率的 CV 曲线表明氧化峰电流和峰电势均与扫描速率呈一定的线性关系,证明了该氧化过程为动力学控制的不可逆过程,同时计算了氧化过程转移的电子数和相关参数。以 HD 在铂片上的电化学反应行为为基础,采用傅里叶红外光谱(FT-IR)和电化学对比实验解释了 CV 曲线中两个氧化峰相对应的氧化过程,HD 连续电化学氧化为二氯二乙基砷和二氯二乙基砷,为鉴别两种氧化产物提供了新的策略。方波伏安法(SWV)结果表明: HD 浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时与峰电流呈线性关系,检测限为 $2.15 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,该方法无需电极材料修饰,简单易得,且稳定性好,抗干扰能力强。通过研究 HD 在铂片电极表面的电化学反应行为,为其电化学传感提供基础。下一步工作应以负载型铂纳米粒子和多维载体为出发点,提高其检测能力。

关键词: 芥子气;电化学反应;氧化;铂片电极;传感

1 引言

芥子气(二氯二乙基硫醚, HD),糜烂性毒剂的一种,结构式中含有硫元素,故又称硫芥气,最早被德军带入第一次世界大战,随后被用于二战和“两伊战争”,给各国人民带来了严重的灾难^[1]。高纯芥子气常温常压下为无色无味的油状液体,微溶于水,易溶于乙醇、乙腈等有机溶剂;工业粗品为淡黄色的油状液体,略带芥末气味^[2]。芥子气是一种高效的亲核试剂,常以液滴和蒸汽的形式进入人体,烷基化细胞内外的组织成分,抑制细胞生长、破坏呼吸道和神经系统,释放炎症介质,使皮肤细胞出现水泡等症状^[3-5]。芥子气蒸汽压低、降解速率慢,化学性质稳定,在环境中可稳定存在数小时至数周,对环境保护和人们的生存造成了严重威胁,因此发展一种快速检测芥子气的技术受到了各国专家学者的广泛关注^[6]。

目前多种分析技术已被用于芥子气的检测,包括色谱^[7]、色谱-质谱联用^[8,9]、分光光度法^[10]等,

但所需设备体积大、价格昂贵和复杂的样品前处理过程,限制了其实地检测 HD 的广泛应用^[11]。电化学检测技术具有灵敏度高、响应速度快、设备简便等优点,在实地检测 HD 方面具有潜在的优势^[12]。Singh 等以负载了纳米银的多孔分支结构的氨基化氧化石墨烯(AgNDs/APTES-GO)修饰玻碳电极(GCE),以 CV 曲线中的脱氯还原峰为依据,探究其定量检测水中 HD 含量的可行性。结果表明,在 HD 浓度为 $5.3 \times 10^{-6} \sim 4.24 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内还原峰电流与 HD 浓度呈线性关系^[13]。Sharma 等依次电化学聚合聚吡咯和镍钛菁于金片电极(NiPc/pPy/Au)表面,探究了 HD 在该修饰电极表面的电化学反应行为,测定了其氧化行为的相关参数,采用 GC-MS 证明了 S 原子的氧化,但并未进一步探究其氧化过程,且只观察到一个氧化峰^[14]。HD 于有机体系的电化学反应行为也有报道,Sharma 以 Eu/ZnO/pPy/Au 作工作电极,探究了 HD 于乙腈中的电化学反应行为,结果显示其在 CV 测量中展现一

Cite as: Yang Y L, Sun J, Zhou T, Li J G, Wei S P. The electrochemical voltammetry behavior study of sulfur mustard on the bare Pt electrode. *J. Electrochem.*, 2022, 28(5): 2105071.

还原峰,GC-MS 分析还原产物为二乙烯基硫醚和 2-氯乙基乙烯基硫醚,并提出了相应的电子转移路径^[15]。作者认为,Eu 的未被占满的 4f 和空的 5d 轨道的性质提升了该电极对 HD 的催化还原能力,是其产生还原峰的原因。

贵金属铂因其具有良好的催化活性在提升燃料电池效率、优化反应路径和催化氧化有毒有害有机物等方面展现了巨大的潜力^[16,17]。赵建军等^[18]首次在实验中发现贵金属铂同样能显著电催化氧化 HD,以纳米铂膜作工作电极电催化氧化 HD,结果表明 HD 浓度为 $6.29 \times 10^{-5} \sim 3.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时与氧化峰电流呈线性关系,但其并未对相应的氧化过程进一步解释和证明。

本文以贵金属铂催化氧化 HD 为依据,采用 CV 探究了 HD 于铂片表面的电化学反应,解释了各个氧化峰所对应的氧化机理,阐述了氧化反应相关过程。初步建立了 HD 浓度与氧化峰电流的线性关系,为电化学传感 HD 提供基础。

2 实验

2.1 仪器与试剂

实验原料:芥子气(二氯二乙基硫醚,HD,实验时注意做好防护措施),正己烷(北京化工厂),乙腈、四丁基高氯酸铵(TBAP)、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硫酸和氧化铈抛光粉均购自上海麦克林科技有限公司,所用试剂均为分析级,未进行进一步纯化。

所用电化学工作站为 VMP3 电化学综合测试仪(法国),红外测试所用仪器为 iS50R-FT-IR 测试仪(美国),HH-S₂ 型水浴锅(巩义市予华有限责任公司),KQ-100DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

电化学测试采用三电极体系,其中工作电极为铂片电极(10 mm × 10 mm × 0.1 mm),对电极为铂片电极(20 mm × 20 mm × 0.1 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),100 mL 电解池,均购自上海楚兮实业有限公司。

2.2 电解液的配制及预处理

为降低 HD 的水解速率,电解液采用酸性溶液。实验所需的电解液均为 25 mL 乙腈和 25 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液的混合液,未经进一步说明,测试所用 HD 浓度为 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。每次实验前通氮气除氧 15 min,所有实验均在恒温 25 °C 的水浴环境中进行。

2.3 工作电极的预处理

将购买的铂片工作电极用 50 nm 的氧化铈抛光粉打磨直至形成光亮的镜面,随后依次在无水乙醇和去离子水中超声洗涤 15 min, $-0.3 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$ 电压范围内在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中 CV 扫描直至出现稳定的 CV 曲线,取出清洗干净,吹干待用。

3 结果与讨论

3.1 铂片电极表面 HD 的 CV 行为

3.1.1 铂片电极表面 HD 的 CV 曲线

为探究 HD 于铂片电极表面的电化学反应,对其进行 CV 表征,结果如图 1 所示。图 1 为 50 mL 含 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HD 的硫酸-乙腈混合电解液(a)和不包含 HD 的硫酸-乙腈混合电解液(b)于铂片电极表面的 CV 曲线,扫描速率为 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,初始电位为 0 V,扫描范围为 0 ~ 1.5 V。与 b 曲线相比,在 0 ~ 1.5 V 的正向扫描过程中,a 曲线中 +1.02 V 和 +1.27 V 处可观察到两个氧化峰,归属于 HD 的电化学氧化;在 1.5 ~ 0 V 的负方向扫描过程中,a 和 b 曲线中均在 0.4 V 和 0.1 V 左右处产生一还原峰,归属于铂氧化物的还原和氢吸附^[19]。

3.1.2 铂片电极表面不同扫速下 HD 的 CV 行为

采用 CV 法探究了不同扫速下 HD 于铂片电极上的电化学反应,结果如图 2(A)所示。在正向扫描 0.9 ~ 1.12 V 电压范围内,氧化峰电流 I_{pa1} 随扫描速率 v 的增加而逐渐增大,且 I_{pa1} 与 v 呈一定的线性关系,线性回归方程为 $I_{\text{pa1}}(\text{mA}) = 0.214 +$

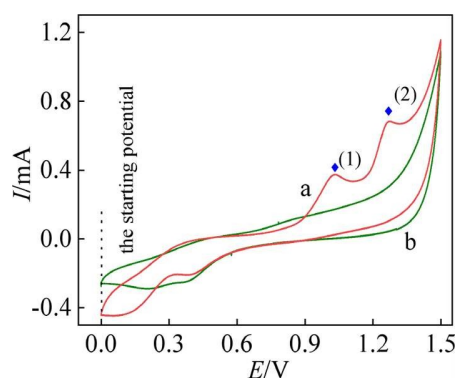


图 1 铂片电极在有(a)和无 HD(b)的硫酸-乙腈混合溶液中的 CV 曲线。(网络版彩图)

Figure 1 CV plots on the bare Pt electrode in electrolyte solution containing HD (a) and not containing HD (b) (color on line)

$6.355v(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$ ($R^2 = 0.991$, 如图 2(B)), 表明 HD 电化学氧化受电极表面吸附控制^[4]; 随着扫描速率的增加, 氧化峰电位逐渐正移, 且呈一定的线性关系, 回归方程为: $E_{\text{pa1}}(\text{V}) = 0.896 + 0.0397\ln v(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$ ($R^2 = 0.9947$, 如图 2(C)), 表明此处的电化学氧化为不可逆过程, 且其负方向扫描过程并没有出现与其相对应的还原峰, 与其不可逆氧化结果一致。对于不可逆的阳极电化学氧化过程, 根据“Laviron 理论”, E_p 与 v 遵循式(1)所对应的方程^[15]。由 E_{pa1} 与 $\ln v$ 呈相应的线性关系, 斜率为 0.0397, 带入式(1)中, 可得 $an = 0.647$ 。由 $v = 25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 计算相应的氧化峰面积 $Q_1 = 0.34 \text{ mC}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, 带入式(2), 可求出 $n = 1.5$, 因 n 为正整数, 得 $n = 2$, $a = 0.324$ 。

$$E_p = E^0 - RT/(anF) \{ \ln[(RTk_s)/(anF)] + \ln v \} \quad (1)$$

$$I_p = nFA\Gamma v/4RT = nFQv/4RT \quad (2)$$

式(1)中, E^0 为标准电极电势, R 为热力学常数(R

$= 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), a 为电荷转移系数, n 为氧化反应转移的电子数, T 为反应温度 ($T = 298.15 \text{ K}$), k_s 为异相反应速率常数, F 为法拉第常数 ($F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), 式(2)中 Q 是 CV 曲线氧化峰面积。

1.140 ~ 1.317 V 的电势范围内, 峰电流(I_{pa2})与扫速(v)也呈一定的线性关系, 相应的线性回归方程为 $I_{\text{pa2}}(\text{mA}) = 0.458 + 10.864v(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$ ($R^2 = 0.986$, 图 2(D)), 表明该氧化过程为吸附控制, 且氧化峰电位随扫描速率增加逐渐正移, 表明该电化学氧化为不可逆氧化, 且反向扫描过程中并没有观察到相应的还原峰, 与其不可逆氧化结果一致。

3.2 HD 电化学反应产物 FT-IR 表征

为探究 HD 的氧化产物, 对反应前(a)、后(b)的电解液进行傅里叶红外吸收光谱测试。为避免硫酸的硫氧双键的干扰, 选择磷酸盐缓冲液和乙

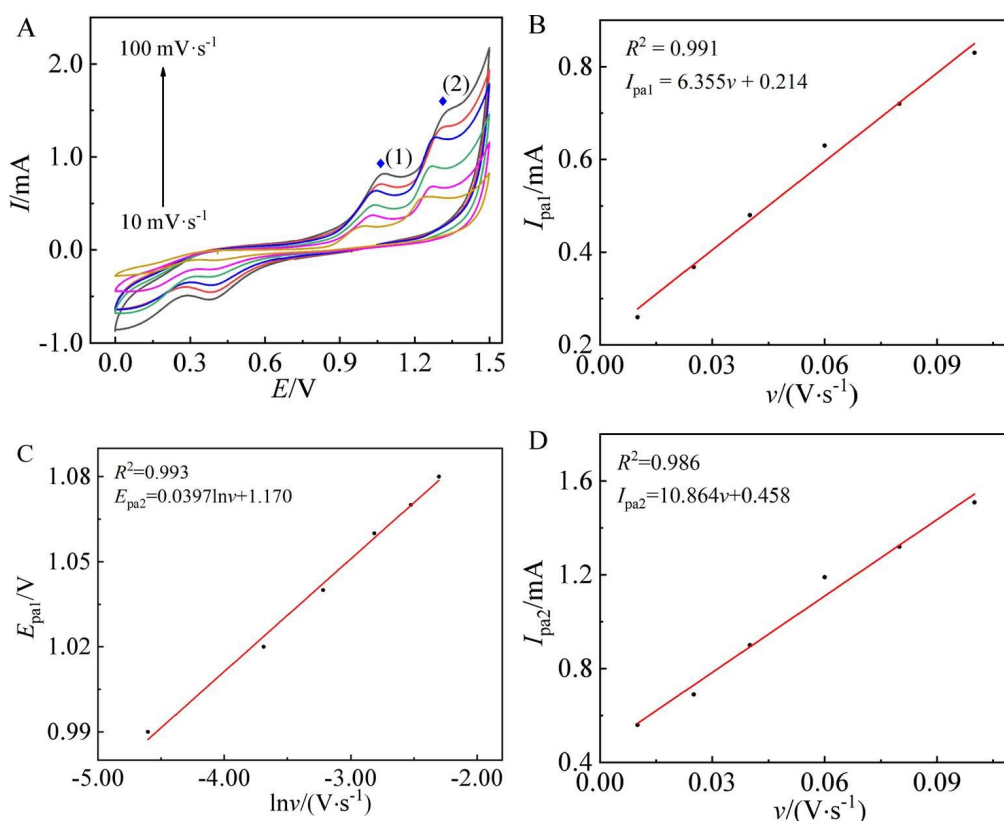


图 2 (A) HD 在铂片电极表面不同扫描速率下的 CV 曲线(10、25、40、60、80、100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (B) 不同扫描速率下氧化峰电流 (I_{pa1})与扫描速率 v 之间的线性关系; (C) 不同扫描速率下氧化峰电势 E_{pa1} 与 $\ln v$ 之间的线性关系; (D) 不同扫描速率下氧化峰电流 (I_{pa2})与扫描速率 v 之间的线性关系。(网络版彩图)

Figure 2 (A) CV plots of HD on the bare Pt electrode at different scan rates (10, 25, 40, 60, 80, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (B) the linear calibration plot of oxidation peak current 1 vs. scan rate; (C) the linear calibration plot of oxidation peak potential 1 vs. scan rate; (D) the linear calibration plot of oxidation peak current 2 vs. scan rate. (color on line).

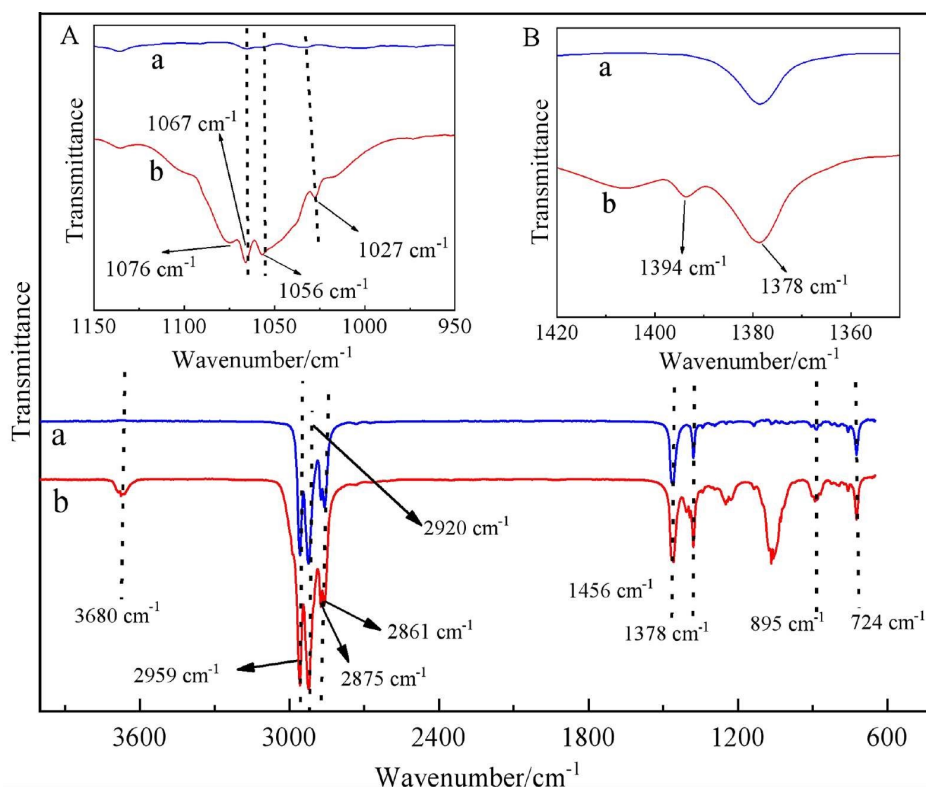


图 3 CV 反应前(a)后(b)电解液的 FT-IR 对比图。(网络版彩图)

Figure 3 FT-IR comparative cures of electrolyte solution: (a) before reaction, (b) after reaction. (color on line)

腈混合液作溶剂, 铂片作工作电极, 恒电压 +1.04 V 电解 50 mL 含 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HD 的磷酸-乙腈混合溶液 7 h; 以正己烷萃取电解后的溶液, 取上清液进行红外表征, 结果如图 3 所示。与 a 曲线相比, b 曲线在 3680 cm^{-1} 有一明显的吸收峰, 为 HD 水解产生的伯醇的 -OH 的伸缩振动峰, 过程如图 4 所示。a 和 b 曲线在 2959 cm^{-1} 和 2875 cm^{-1} 的吸收峰对应于正己烷中甲基的 C-H 伸缩振动峰; 2920 cm^{-1} 和 2861 cm^{-1} 的吸收峰对应于亚甲基的 C-H 伸缩振动峰; 其中 1378 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 的吸收峰为甲基的 C-H 的弯曲振动峰。图中 A 和 B 是其相应位置局部放大图, 与 a 曲线相比, 图 B 中曲线 b 在 1394 cm^{-1} 存在吸收峰, 为砷官能团的特征吸收峰 ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), 图 A 中 b 曲线在 1076 cm^{-1} 有一亚砷($\text{S}=\text{O}$)官能团的特征吸收峰, 但两者峰强较弱, 可能与其含量较少有关。 727 cm^{-1} 处的强

吸收峰为 HD 中 C-Cl 的伸缩振动峰。由红外表征结果可得, 反应后的溶液中存在亚砷和砷官能团的特征吸收峰, 证明了 HD 中硫原子(S)的氧化^[20,21]。

3.3 含水体系和非水体系中 HD 的伏安行为对比

为探究 HD 的电化学氧化机理, 对比实验了 HD 在含水体系(a)和非水体系(有机体系, b)中的电化学行为。无水体系 HD 的电化学表征, 以乙腈作溶剂, 离子液体-四丁基高氯酸铵(TBAP)作支持电解质, 相应的谱图如图 5(A)所示。由图可得, 相对于硫酸-乙腈混合液作电解质溶液 (a), HD 在有机体系-乙腈溶液(b)中的 CV 曲线中没有出现相应的氧化峰, 表明溶剂中的 H_2O 参与 HD 的电化学氧化。

图 5(B)是 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HD 在扫速为 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 硫酸-乙腈混合溶液中不同扫描周数的 CV 曲线。由图可知, 第 1 周扫描时出现一个大包峰, 而在第 2、5、10、20 和 30 周扫描中均出现两个分隔良好的氧化峰, 归因于原电解质溶液中无二氯二乙基砷, 且第 1 周线性扫描 HD 电化学

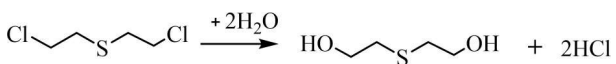


图 4 HD 的水解反应。

Figure 4 The hydrolysis reaction of HD.

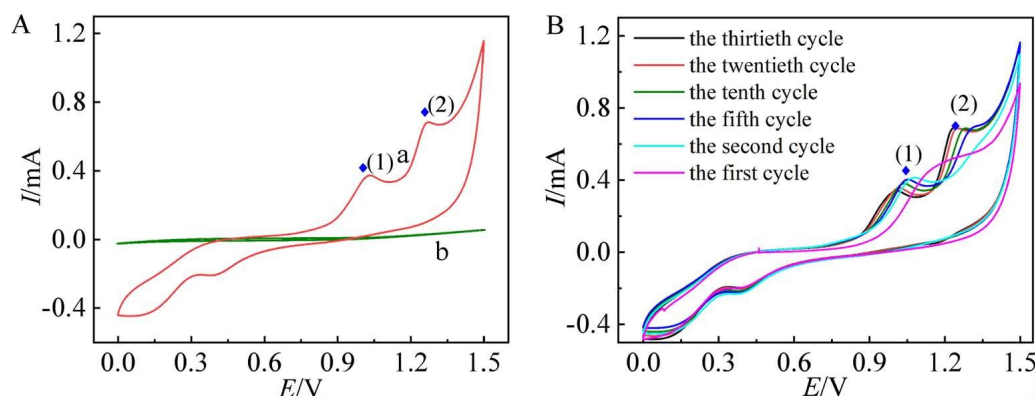


图 5 (A) 扫速为 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下,含 HD 的硫酸-乙腈混合液(a)和 TBAP 作支持电解质的乙腈溶液(b)在铂片上的 CV 曲线; (B)扫速为 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下 HD 在铂片电极表面不同周数的 CV 曲线。(网络版彩图)

Figure 5 (A) CV curves of HD in sulfuric acid-acetonitrile mixed solution (a) or in acetonitrile solution (TBAP as the supporting electrolyte), (b) at $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (B) CV curves at different cycles of HD on the bare Pt electrode at $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (color on line)

氧化形成的二氯二乙基亚砷未及时电化学氧化,由此可知,HD 的电化学氧化为连续氧化过程。基于报道,HD 易水解,中性溶液中 10 min 即可水解溶解量的 50%^[23],因此进行电化学氧化的电解质溶液应为 HD 和其水解产物的混合物。由图 5(B)可得,随着扫描时间和周数的增加,其氧化峰电势逐渐负移,表明其水解产物可被电化学氧化,且氧化峰位置左移。

3.4 铂片电极表面 HD 的氧化反应机理

由上述实验、表征和讨论可知,HD 的电化学氧化产物中含有砷($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)和亚砷($\text{S}=\text{O}$)官能团,其来源于 HD 中硫原子的氧化,对比实验证明该官能团中的氧原子源于 H_2O 分子。基于以上分析,我们提出了 HD 于铂片电极表面的电化学氧化机理,HD 连续电化学氧化为二氯二乙基亚砷和二氯二乙基砷,氧化过程如图 6 所示,与文献报道结果一致^[18]。同时,可根据其氧化过程中峰电势的差异,可定性分辨二氯二乙基亚砷和二氯二乙基砷。

3.5 铂片电极表面 HD 的定量分析应用

方波伏安法 (SWV) 结合了差分脉冲伏安法 (DPV) 的高灵敏度和低背景抑制,降低了检测时间,对位置相近的峰具有良好的分辨能力,适用于

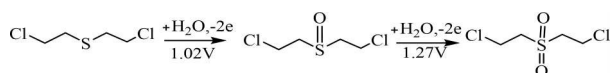


图 6 HD 在铂片电极表面的电化学氧化过程。

Figure 6 The electrochemical oxidation processes of HD on the bare Pt electrode.

物质的定量分析。以铂片作工作电极,50 mL 硫酸-乙腈混合溶液($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸)作溶剂,配制不同浓度的 HD 溶液,采用 SWV 方法探究了不同 HD 浓度的电化学响应信号,结果如图 7 所示。图 7(A)为不同浓度 HD 的 SWV 曲线,两个氧化峰峰形尖锐,易于分辨,在 $2.5 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,氧化峰电流(I_{pa1})随 HD 浓度(C)的升高而成比例增大,线性回归方程为 $I_{\text{pa1}}(\text{mA}) = 0.401C(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.0937 (R^2 = 0.997)$ 。以 I_{pa1} 与浓度的线性关系可作为一定范围内 HD 的定量手段,灵敏度为 $0.401 \text{ mA} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$,检测限为 $2.15 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。氧化峰电流 I_{pa2} 与浓度(C)也呈一定的线性关系,方程为 $I_{\text{pa2}}(\text{mA}) = 1.060C(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.140 (R^2 = 0.989)$,如图 7(B)所示,表明了铂电极具有定量检测 HD 的能力,且无需电极材料修饰,方便易行。

3.5.1 稳定性

铂片电极在含 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HD 的硫酸-乙腈混合溶液 SWV 平行测量 5 次,其第一个氧化峰电流 I_{pa1} 依次为 327 mA、314 mA、337 mA、318 mA 和 322 mA,相对标准偏差为 2.7%;第二个氧化峰电流 I_{pa2} 依次为 767 mA、740 mA、806 mA、745 mA 和 759 mA,相对标准偏差为 3.4%,表明该测试方法具有较好的稳定性。

3.5.2 选择性

待测物质的选择性检测是衡量分析方法的一个重要参数。在 25 mL 含 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HD 的硫酸-乙腈混合溶液中进行 HD 的选择性检测实

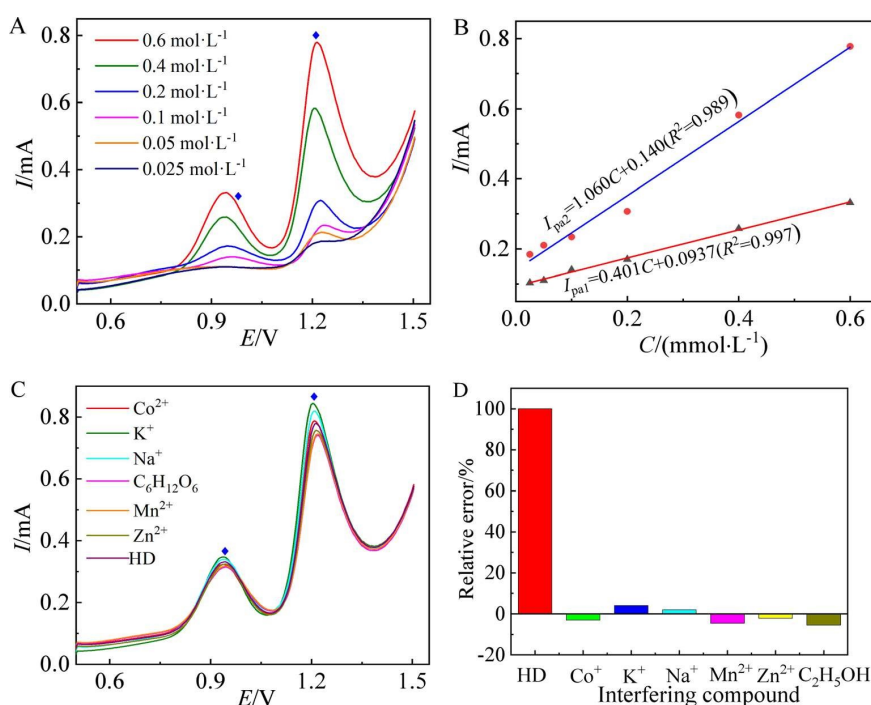


图 7 (A) 不同浓度 HD 的 SWV 曲线($2.5 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (B) 氧化峰电流(I_{pa1} 和 I_{pa2}) 与 HD 浓度的线性关系; (C) 含 10 倍于 HD 浓度的其它物质(无机离子和葡萄糖)的硫酸-乙腈混合溶液(含 HD)的 SWV 曲线; (D) 以 I_{pa1} 作为电化学传感 HD 的依据, 对应于(C)图 HD 溶液中含干扰物质相对于不含干扰物质氧化峰电流(I_{pa1})的偏差。(网络版彩图)

Figure 7 (A) SWV curves in different concentrations of HD; (B) The linear calibration plots of SWV oxidation peaks 1 and 2 current vs. concentration of HD; (C) The SWV plots of HD in the presence of 10-fold concentration of other inorganic ions and C₆H₁₂O₆; (D) Bar chart diagram of the relative error vs. various interfering species. (color on line)

验, 探究了一些常见的物质对 HD 检测的干扰。结果表明, 加入 10 倍于 HD 浓度的无机离子 Mn²⁺、Zn²⁺、Na⁺、Co²⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻ 和葡萄糖在允许范围内均不会影响对 HD 的检测, 结果如图 7 (C)和(D)所示。

4 结论

本文将未经材料修饰的铂片作为工作电极, CV 曲线中显示两个分隔良好的氧化峰, 不同扫描速率的 CV 曲线证明 HD 的电化学氧化为二电子转移的不可逆过程。FT-IR 和电化学对比实验解释了 HD 电催化氧化为二氯二乙基亚砷和二氯二乙基砷, 建立了方波伏安法定量检测 HD 的分析方法, 验证了该方法具有良好的稳定性和选择性。下一步工作应围绕负载型铂纳米粒子展开, 从降低铂的尺寸和提供多维载体出发, 发展一种宽线性范围, 检测限更低的 HD 的电化学传感器。

参考文献(References):

[1] Kathleen J S, Henry S. Chemical warfare agents: Their

past and continuing threat and evolving therapies part I of II[J]. *SKINmed: Dermatology for the Clinician*, 2003, 2(4): 215-222.

[2] Chauhan S, Chauhan S, D'Cruz R, Faruqi S, Singh K K, Varma S, Singh M, Karthik V. Chemical warfare agents [J]. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2008, 26(2): 113-122.

[3] Wang H, Wagner G W, Lu A X, Nguyen D L, Buchanan J H, McNutt P M, Karwacki C J. Photocatalytic oxidation of sulfur mustard and its simulant on BODIPY-incorporated polymer coatings and fabrics[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(22): 18771-18777.

[4] Allon N, Amir A, Manisterski E, Rabinovitz I, Dachir S, Kadar T. Inhalation exposure to sulfur mustard in the guinea pig model: Clinical, biochemical and histopathological characterization of respiratory injuries[J]. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2009, 241(2): 154-162.

[5] Mitchell J K, Arcibar-Orozco J A, Bandosz T J. Reactive removal of 2-chloroethyl ethyl sulfide vapors under visible light irradiation by cerium oxide modified highly porous zirconium (hydr) oxide[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 390: 735-743.

- [6] Qiu C K, Liu X L, Cheng C Q, Gong Y J, Xiong W, Guo Y X, Wang C, Zhao J C, Che Y K. Ultrasensitive detection of sulfur mustard via differential noncovalent interactions[J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(10): 6408-6412.
- [7] Witkiewicz Z, Neffé S. Chromatographic analysis of chemical warfare agents and their metabolites in biological samples[J]. *Trac-Trends Anal. Chem.*, 2020, 130: 115960.
- [8] 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]. *J. Chromatogr. A*, 2021, 1636: 461784.
- [9] Chen B(陈博), Yu H L(于惠兰), Liu S L(刘石磊), Liu C C(刘昌财), Liang L H(梁龙辉), Yang Y(杨旸), Wu J N(吴姬娜), Li X S(李晓森). Analysis of the sulfur mustard adduct to human hemoglobin in blood samples exposed to trace sulfur mustard by UHPLC-MS/MS[J]. *J. Chin. Spectrom. Soc.(质谱学报)*, 2019, 40(4):305-313.
- [10] Dai S S(戴姗姗), Shen Y L(沈永玲), Li J(李健), Xiang F S(项丰顺). Comparative study on ultraviolet spectrophotometry and gas chromatography mass spectrometry determination of mustard gas[J]. *Anal. Instrum.(分析仪器)*, 2017, (5): 97-100.
- [11] Khairy M, Ayoub H A, Banks C E. Non-enzymatic electrochemical platform for parathion pesticide sensing based on nanometer-sized nickel oxide modified screen-printed electrodes[J]. *Food Chem.*, 2018, 255: 104-111.
- [12] Colozza N, Kehe K, Dionisi G, Popp T, Tsoutsouloupoulos A, Steinritz D, Moscone D, Arduini F. A wearable origami-like paper-based electrochemical biosensor for sulfur mustard detection[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2019, 129: 15-23.
- [13] Singh V V, Sharma P K, Shrivastava A, Gutch P K, Ganesan K, Boopathi M. Electrochemical sensing of chemical warfare agent based on hybrid material silver-aminosilane graphene oxide[J]. *Electroanalysis*, 2020, 32(8): 1671-1680.
- [14] Sharma P K, Sikarwar B, Gupta G, Nigam A K, Tripathi B K, Pandey P, Boopathi M, Ganesan K, Singh B. A simple degradation method for sulfur mustard at ambient conditions using nickelphthalocyanine incorporated polypyrrole modified electrode[J]. *Appl. Nanosci.*, 2014, 4(1): 37-46.
- [15] Sharma P K, Singh V V, Pandey L K, Sikarwar B, Boopathi M, Ganesan K. Photoelectrocatalytic degradation of vesicant agent using Eu/ZnO/pPy nanocomposite[J]. *Environ. Pollut.*, 2019, 246: 491-500.
- [16] Zhu X Q, He H, LI Y X, Wu H Y, Fu M L, Ye D Q, Wu J L, Huang H M, Hu Y, Niu X J. CeO₂-supported Pt catalysts derived from MOFs by two pyrolysis strategies to improve the oxygen activation ability[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 983.
- [17] Ohta H, Tobayashi K, Kuroo A, Nakatsuka M, Kobayashi H, Fukuoka A, Hamasaka G, Uozumi Y, Murayama, H, Tokunaga M, Hayashi M. Surface modification of a supported Pt catalyst using ionic liquids for selective hydrodeoxygenation of phenols into arenes under mild conditions[J]. *Chem.-Eur. J.*, 2019, 25(65): 14762-14766.
- [18] Zhao J J(赵建军), Guo C H(郭成海), Liu W W(刘卫卫), Qin M L(秦墨林), Huang Q B(黄启斌). Nano-Pt modified Pt-electrodes for the detection of HD[J]. *Chem. Sens.(化学传感器)*, 2013, 33(1): 38-44.
- [19] Jia Z(贾铮), Dai C S(戴长松), Chen L(陈玲). Electrochemical measurement method[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006: 146-147.
- [20] Ohrui Y, Hashimoto R, Ohmori T, Seto Y, Inoue H, Nakagaki H, Yoshikawa K, McDermott L. Continuous monitoring of chemical warfare agents in vapor using a Fourier transform infra-red spectroscopy instrument with multi pass gas cell, mercury cadmium telluride detector and rolling background algorithm[J]. *Forensic Chem.*, 2020, 21: 100292.
- [21] Ning Y C(宁永成). Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2014: 412-415.
- [22] Xia Z Q(夏治强). Chemical weapons defense and destruction[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2014: 424-425.

Electrochemical Voltammetric Behavior of Sulfur Mustard on the Bare Pt Electrode

Yu-Lin Yang, Jie Sun*, Tian Zhou, Ji-Gang Li, Shou-Ping Wei

(*Department of Chemistry Defense, Institute of NBC Defense, Beijing 102205, China*)

Abstract: The sulfur mustard (bis(2-chloroethyl) sulphide, HD), one of highly toxic chemical weapon agents, can damage the alive tissue cells (such as skin, lung, respiratory mucosa and so on), and cause carcinogenic and mutagenic effects for a long time exposure, which imposes a great threat not only to the human health, but also to the sustainable development of the society. With its convenience, high sensitivity and rapid response, electrochemical technology exhibits considerable potential in the field-deployed detection toward HD, but the related reports are rare. Herein, the electrochemical behavior of HD on the bare Pt electrode was investigated by electrochemical measurements, and cyclic voltammetric (CV) results exhibited two well-defined oxidation peaks. According to the CV curves at different scan rates, the calculated the amount of transfer electron (n) and transfer coefficient value (α) reveal that the oxidation of HD followed absorption-controlled kinetics. To investigate the electrochemical behavior of HD on the bare Pt electrode, FT-IR and comparative experiments were carried out. The HD oxidation processes corresponding to the two oxidation peaks in CV plots were explained. The results show that the oxidation peaks at 1.02 V and 1.27 V attributed to the oxidation formations of bis(2-chloroethyl) sulfoxide and bis(2-chloroethyl) sulfone, respectively. The difference of HD oxidation peaks potential provides a new strategy to identify bis(2-chloroethyl) sulfoxide and bis(2-chloroethyl) sulfone. Square wave voltammetry (SWV) was used to quantitatively analyze HD with bare Pt electrode as the working electrode, a linear dependence of anodic oxidation peak current versus HD concentration was obtained in the range of $2.5 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with a detection limit of $2.15 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Bare Pt, as the working electrode, which may not be modified furtherly, may distinguish the two oxidation peaks well. Additionally, the bare Pt working electrode demonstrated excellent anti-interfering ability in the presences of various inorganic ions and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, as well as excellent stability. The investigation in the electrochemical behavior of HD will provide a foundation for the electrochemical sensor and degradation toward HD. The next work should focus on the improvements of linear range and limit detection with loaded Pt nanoparticle and multidimensional supports.

Key Word: sulfur mustard; electrochemical behavior; electrooxidation; bare Pt electrode; sensor