

CS₂ 在 TiO₂ 表面的多相光化学反应研究*

沈建东^{1,2} 焦 荔¹ 洪盛茂¹ 杨 乐¹ 王成臣¹ 张士成^{2**} 陈建民²

(1. 杭州市环境监测中心站, 杭州, 310007; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200237)

摘 要 本文运用原位漫反射红外光谱 (DRIFTS)、GC、XPS 等手段研究了 CS₂ 在大气半导体颗粒 TiO₂ 表面的多相光化学反应. 结果表明在模拟太阳光照射下, 低浓度的 CS₂ (8.1 mg m^{-3}) 在 TiO₂ 表面发生多相光化学反应, 生成气态产物 COS、H₂S、SO₂, 进而在颗粒物表面生成硫酸盐. 在氧气体积浓度为 21%, 氙灯照射下 CS₂ 在 TiO₂ 表面的多相光化学反应符合表观一级动力学反应, BET 吸附系数为 5.36×10^{-8} .

关键词 CS₂, TiO₂, 光化学反应.

对流层大气中存在多种类型的大气气溶胶. 按组成成分的不同大致可分为矿物气溶胶, 海盐气溶胶, 烟炱气溶胶, 有机气溶胶和无机酸气溶胶. 这些气溶胶粒子吸收和散射太阳辐射和地面辐射出的长波辐射, 改变地-气辐射平衡, 或作为云的凝结核, 直接或间接影响气候变化; 另一方面, 气溶胶粒子可为大气中各种化学反应提供场所或直接参与反应, 影响大气化学成分.

矿物气溶胶是天然源气溶胶的主要组分之一, 它对整个对流层化学和生化循环有潜在的重要影响. 据估算每年进入大气的矿物气溶胶总量可达 200—5000 Tg^[1]. 这些大气颗粒物除了包含大量的绝缘体氧化物, 比如 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO 外, 还含有少量的半导体颗粒, 比如 ZnO、TiO₂、Fe₂O₃^[2]. 这些半导体颗粒可以吸收到达对流层的太阳光, 参与大气光催化反应, 从而改变大气化学组成.

CS₂ 是大气中最重要的含硫污染物之一, 在大气中通过均相或非均相化学反应生成 COS、SO₂, 进而转化成硫酸或硫酸盐^[3-11], 这些硫酸(盐)气溶胶粒子通过干、湿沉降对地表环境造成破坏; 另一方面, 悬浮在大气中的硫酸(盐)气溶胶粒子影响地球的辐射强迫, 影响气候变化.

王琳^[7-11]等研究了大气颗粒物及其金属氧化物对 CS₂ 的多相催化作用^[2], 发现 CS₂ 在大气颗粒物表面发生多相催化反应, 生成 COS 及 S, 进一步氧化会生成 CO₂, 并在大气颗粒物表面形成硫酸根. 目前对大气环境中 CS₂ 的多相光化学反应研究还不多见.

本文运用原位漫反射红外光谱 (DRIFTS)、GC、XPS 等手段考察了 CS₂ 在大气半导体颗粒 TiO₂ 表面的多相光化学反应. 结果表明, 在模拟太阳光照射情况下, CS₂ 在 TiO₂ 颗粒表面发生多相光化学反应, 生成气态产物 COS、H₂S 和 SO₂, 最终这些气态产物继续发生多相光化学反应, 在颗粒物表面生成硫酸根.

1 实验部分

1.1 实验试剂

TiO₂ 为气相法制备的纳米颗粒, 商品名 P25 德国 Degussa 公司生产, 纯度大于 99.5%. 实验所用 CS₂ 标准气体为 CS₂ 和高纯 N₂ 的混合物, 其中 CS₂ 浓度 10×10^{-6} (V/V). 高纯 Ar 气和 O₂ 气, 纯度大于 99.999%, 上海云光工业气体有限公司.

1.2 实验仪器

原位漫反射红外光谱 (DRIFTS) 光化学反应系统与 Vogt 等^[12] 报导的反应系统类似, 主要由以下仪器设备组建而成: 红外光谱仪 (FTIR) 为美国 Nicolet 公司生产的 Avatar380 型红外光谱仪, 配有液氮冷却的 MCT 探测器; 漫反射附件采用美国 Harrick 公司生产的 “Praying Mantis” 椭面镜; 选用低温反应

2010 年 8 月 12 日收稿.

* 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目.

** 通讯联系人, Tel 021-65642297; E-mail zhangs@fudan.edu.cn

反应气体浓度与其气相色谱峰面积呈良好的线性关系.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 晶型对 CS_2 多相光化学反应的影响

图 2是以 30 mg 二氧化钛为样品, 不同时间阶段的反应池中样品表面产物生成的 DRIFTS 谱图, 反应条件为: 氧气含量 21%, CS_2 浓度 17 mg m^{-3} , 总反应时间 250 min

反应一段时间后, 在 $1244, 1147 \text{ cm}^{-1}$ 处先出现两个比较明显的宽峰, 随着反应的进行而增强, 并逐渐尖锐. 根据文献 [13-15], 在这个范围内存在不同的硫酸根形式, 结合反应体系, 可以确定 1147 和 1244 cm^{-1} 为 SO_4^{2-} 与 TiO_2 结合的双齿耦合振动峰, 表明在颗粒物表面生成了硫酸盐.

作为对比试验, 比较了在不照光情况下 CS_2 与二氧化钛颗粒的暗反应, 以及在照光情况下 CS_2 与二氧化硅颗粒的反应, 发现在这两种情况下通气 180 min 后, 红外图谱没有明显变化, 颗粒物表面无产物生成. 为比较 CS_2 与不同晶型二氧化钛多相反应情况, 分别研究了 CS_2 与无定形型、锐钛矿型、金红石型二氧化钛及 P25 的反应情况.

如图 3 所示, CS_2 与无定形二氧化钛多相反应 240 min 后, 红外监测图谱基本无变化, 表明在颗粒物表面无硫酸根生成, 而 CS_2 与金红石型二氧化钛, 锐钛矿型二氧化钛及 P25 反应后, 红外图谱上在 1400 至 1000 cm^{-1} 之间, 均形成两个宽峰, 表明均生成硫酸根, 但峰面积相差较大, 表明反应速率不同, 在 P25 表面反应速率较快, 锐钛矿二氧化钛表面次之, 而在金红石二氧化钛表面反应速度较慢.

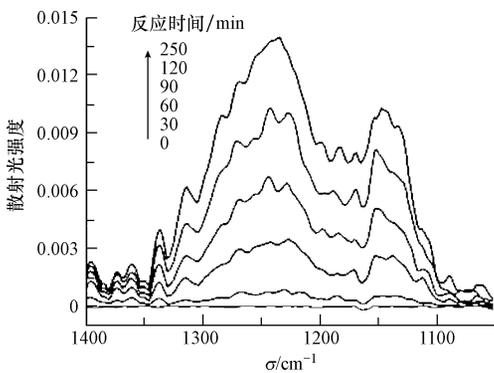


图 2 CS_2 与二氧化钛多相反应的原位 DRIFTS 监测

Fig 2 *In situ* DRIFTS spectra of the photochemical reaction of CS_2 on TiO_2

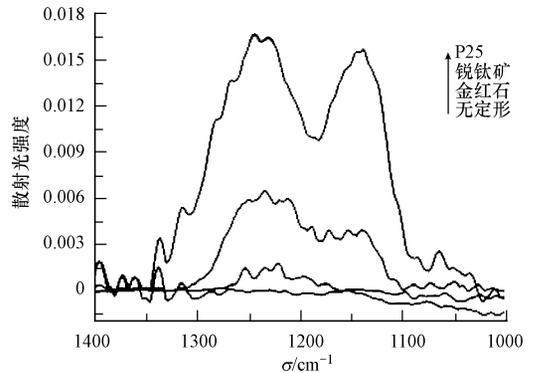


图 3 CS_2 与不同晶型二氧化钛多相反应原位 DRIFTS 监测

Fig 3 *In situ* DRIFTS spectra of the photochemical reaction of CS_2 on different crystal forms of TiO_2

2.2 氧气浓度对 CS_2 多相光化学反应的影响

图 4 是当 CS_2 浓度为 81 mg m^{-3} , O_2 体积浓度分别为 0%、21%、40%、50% 时, $1328-1085 \text{ cm}^{-1}$ 对应的硫酸盐的特征吸收谱带的峰面积图随反应时间的变化图. 由图 4 可知随着氧气浓度的增加, 反应速率明显增加, 在相同时间有更加多的 CS_2 转化成硫酸盐, 说明氧气含量高能明显促进硫酸盐的生成. 值得注意的是 O_2 不存在的情况下, 仍有少量硫酸盐生成, 这可能由于二氧化钛表面暴露在空气中, 表面吸附了一定量的氧气分子.

2.3 辐射光波长对反应的影响

为了考察光照波长对 CS_2 多相光化学反应的影响, 用滤光片滤掉一定波长的光, 比较波长大于

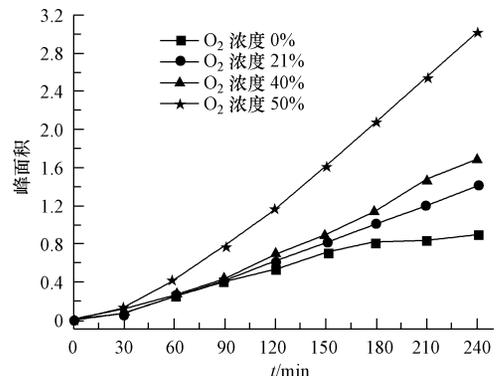


图 4 产物峰面积随体系中 O_2 浓度的变化曲线

Fig 4 Peak area of the product as a function of O_2 concentration in the system

450 nm、大于 420 nm、大于 310 nm、全波段和无光这几种情况下光化学反应的变化。

在无光情况下,无论在红外图谱还是在气相色谱监测图谱上都没有明显变化,同时气相色谱测得 CS_2 浓度没有明显下降,这表明在黑暗情况下低浓度 CS_2 和二氧化钛基本不发生多相反应。

在波长大于 450 nm、大于 420 nm 的光照射下,在红外光谱上出现微小硫酸根特征吸收峰,在气相色谱图上也出现了微小的 COS 和 H_2S 特征峰。 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV,紫外可见吸收光谱吸收边为 387 nm,在波长大于 450 nm、大于 420 nm 的光照射下,不发生光催化反应,出现反应产物的原因可能是滤光片未能完全把小于 387 nm 的光线滤过,一些透过的小于 387 nm 的光使得二氧化钛光化学反应得以发生,因此生成少量产物。

在大于 310 nm 和全波段光照射下,反应情况基本一致,只是在大于 310 nm 光照射下反应速率比全波段照射略有下降。这主要是通过滤光片后波长小于 310 nm 的光被滤掉,光的能量有减弱。

2.4 多相光化学反应产物分析

2.4.1 TiO_2 颗粒表面产物分析

利用 XPS 考察了反应后表面物种的组成和价态,如图 5 所示,分别为反应前后的 O 和 S 元素的电子能谱。反应前吸收峰分别出现在 $\text{O}1\text{s}$ (529.6 eV)、 $\text{S}2\text{p}$ (168.6 eV),对应的是 TiO_2 和少量表面吸附的含硫物质的吸收峰。

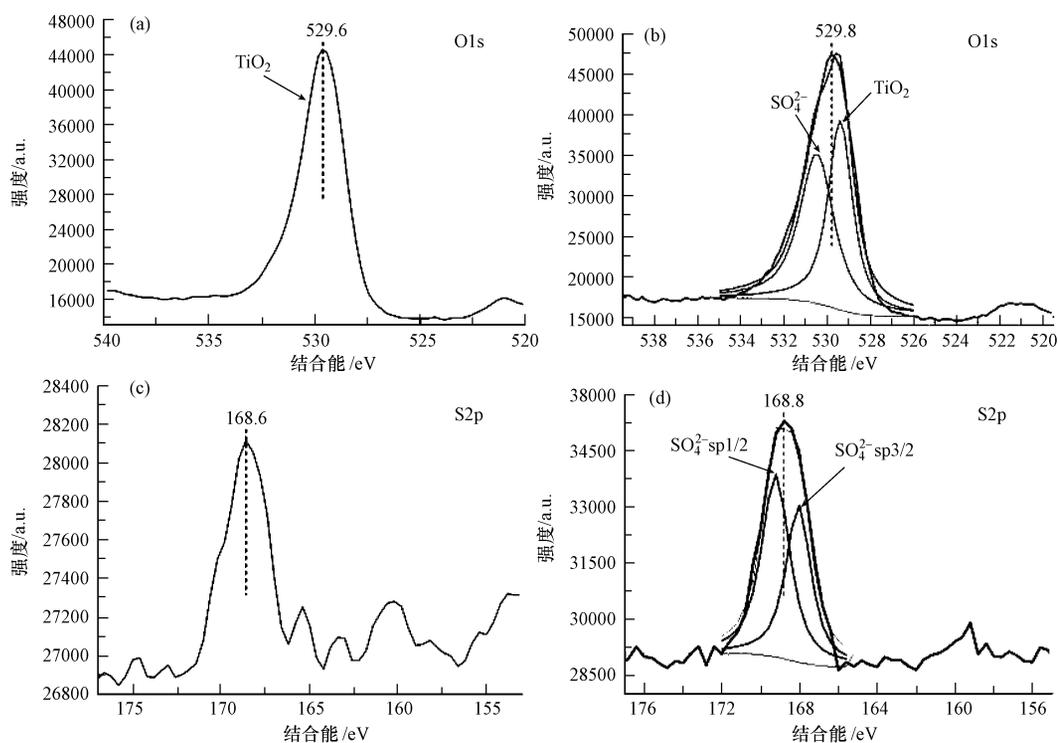


图 5 反应前 (a) $\text{O}1\text{s}$ (b) $\text{S}2\text{p}$ 及反应后 (c) $\text{O}1\text{s}$ (d) $\text{S}2\text{p}$ 的 XPS 谱图

Fig 5 The XPS spectra of $\text{O}1\text{s}$ and $\text{S}2\text{p}$ before reaction (a), (b) and after reaction (c), (d)

反应后氧的吸收峰位置为 529.8 eV,经过拟合发现,由 529.8 和 530.4 eV 组成,前者对应为 TiO_2 的峰,后者对应的为 SO_4^{2-} 的吸收峰;反应后的 S 的吸收峰位置为 168.8 eV,对应的吸收峰为 TiSO_4 ,并且吸收强度大大增强,吸收峰面积是反应前的 6 倍左右,表明生成了一定量的硫酸根。结合 XPS 数据和 DRIFTS 光谱数据, CS_2 在 TiO_2 表面发生多相光化学反应,在颗粒物表面生成硫酸根。

为了确证硫酸根的存在,使用 IC 对反应后 TiO_2 颗粒表面进行分析。在所有实验后在 TiO_2 样品中均发现了可溶性硫酸盐,在全波段照射下的 P25 颗粒表面反应 360 min 后产生的硫酸盐为 $2.4 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ P25,这说明 CS_2 最终在 TiO_2 表面发生多相光化学反应,氧化形成硫酸盐。

2.4.2 气态产物分析

红外漫反射光谱是一种极为有效的监测表面情况的研究手段,但不适合用来监测气态产物,对低浓

度气体反应不够灵敏,为研究反应过程中反应气体产物及其浓度变化情况,实验用气相色谱进行在线监测.

图 6为反应 360 min后的气相色谱图,经标准物质确认, I 峰为 H₂S II峰为 COS III峰为 C₂S 随着反应的进行,在气相色谱图上可明显观察到 CS₂一直在逐步减少,同时生成气态产物 H₂S和 COS 产物逐渐增加,在反应进行到 400 min后, H₂S及 COS也逐步减少.在整个反应过程中,红外漫反射图谱上可观测到硫酸根对应的吸收峰一直在增加,表明反应过程中一直有硫酸盐的产生.由于整个反应系统是循环密闭的,因此整个反应过程大致如下,首先是 CS₂在二氧化钛表面发生多相光化学反应,生成 H₂S及 COS₂并在颗粒表面生成硫酸根,产生的 H₂S及 COS同时也发生多相光化学反应,但由于起始阶段 CS₂浓度较大,生成 H₂S及 COS速度大于它们的转化速度,因此 H₂S及 COS一直在增加,到反应后期随着 CS₂浓度减少, H₂S及 COS的转化速度大于生成速度, H₂S及 COS浓度逐渐减少.

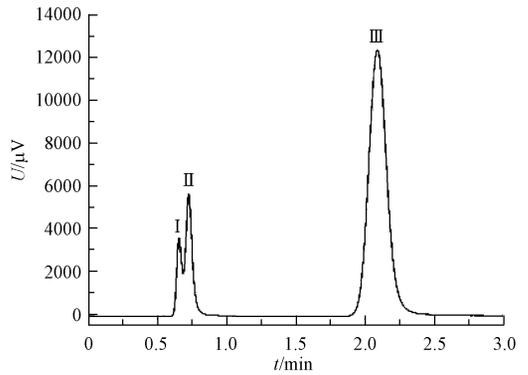


图 6 反应 360 min后的气相色谱图

Fig 6 Gas chromatogram after 360 min reaction

为更准确地鉴定反应后的气态产物,用液氮冷凝承接反应池内 CS₂光氧化反应后的气态混合物,进行 GC/MS分析.如图 7所示,在 GC图上可观测到质荷比分别为 76 64 60 34的特征峰,分别对应反应物 CS₂产物 SO₂, COS, H₂S CS₂光化学反应后生成 SO₂,这和王晓^[17]等的研究结果一致,在我们的实验过程中,在 GC上未监测出 SO₂,是由于使用的型号为 GC930的气相色谱对 SO₂响应不灵敏,对 SO₂的检测限在 30 mg·m⁻³左右.

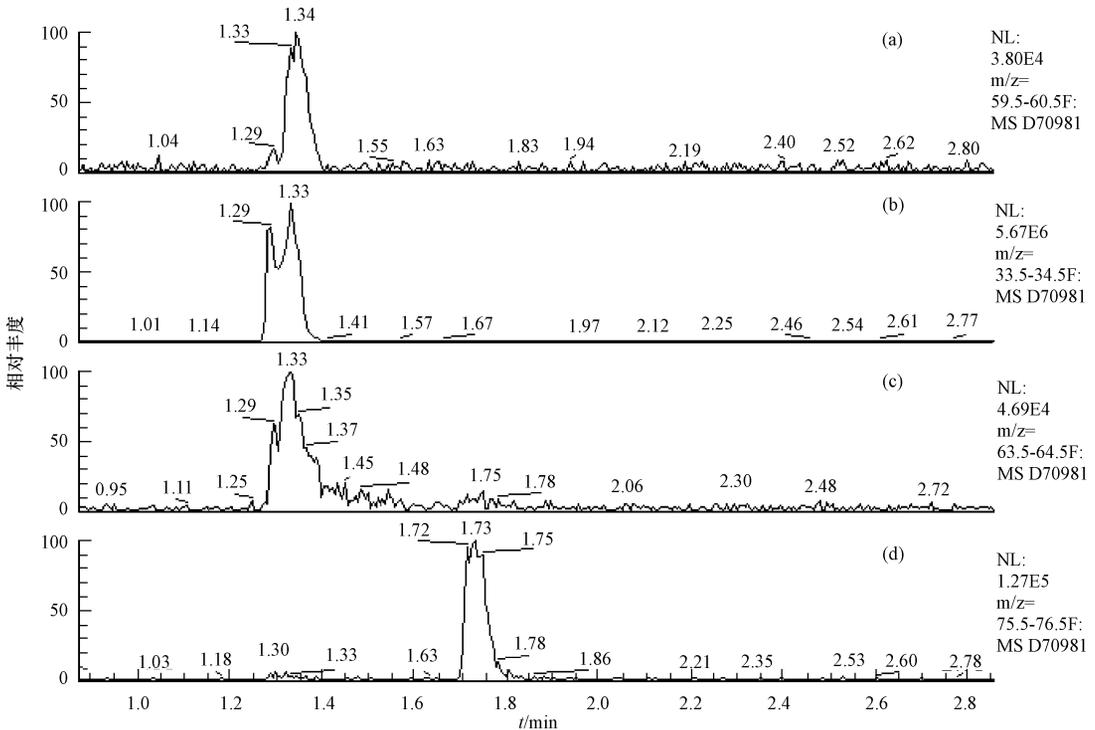


图 7 不同质荷比的气态产物 GC图

m/z (a) 60 (b) 34 (c) 64 (d) 76

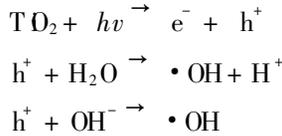
Fig 7 Gas chromatograms of gaseous products with different m/z ratio

2.5 反应机理探讨

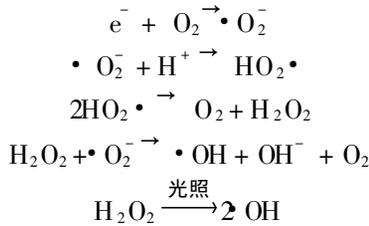
CS₂在氧化物表面发生多相反应生成 S₈、CO₂、COS及 SO₄²⁻等^[7-11],而 CS₂在紫外光照射下迅速发

生光氧化反应, 生成的主要产物为 COS、CO₂、SO₂和 CO^[17]. 本实验中, CS₂在 TiO₂表面发生多相光化学反应, 在颗粒物表面生成 SO₄²⁻, 同时生成气态产物 COS、SO₂、H₂S.

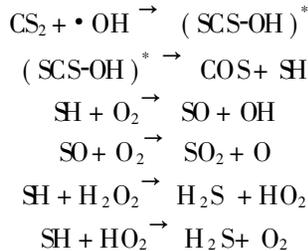
实验中 TiO₂颗粒在氙灯照射下, 价带上的电子 (e⁻) 被激发跃迁至导带, 生成光生电子, 同时在价带上产生相应的具有高度活性的光生空穴 (h⁺). 因为其有很强的氧化能力, 可将吸附在半导体表面的 OH⁻ 和 H₂O 氧化从而生成具有强氧化性的 ·OH, 发生如下反应:



光生电子被 O₂ 俘获可进一步产生 ·OH、HO₂、H₂O₂, 反应如下:

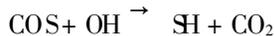


CS₂ 首先和 ·OH 发生如下反应:

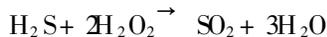


反应生成气态产物 COS、H₂S、SO₂, 这些气态产物会继续在 TiO₂ 表面发生多相光化学反应, 在颗粒物表面生成硫酸根.

COS 与 ·OH 发生如下反应^[18]:



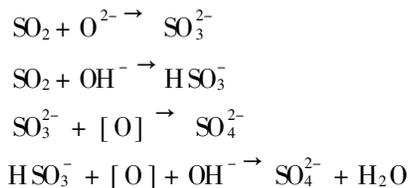
SH 可进一步转化生成 SO₂, 同时 H₂S 也可以继续发生多相光化学反应, 生成 SO₂, 推测反应方程式如下:



对金属氧化物与 SO₂ 的机理研究^[19] 提出, SO₂ 首先在氧化物表面的碱性氧离子位 (O²⁻) 或羟基位反应, 形成 SO₃²⁻ 或 HSO₃²⁻; 在有氧化剂存在的条件下 (如 O₃), SO₃²⁻ 或 HSO₃²⁻ 进一步被氧化生成 SO₄²⁻.

在光催化氧化 SO₂ 的研究^[20] 中发现, 活性氧和 ·OH 在 SO₂ 的多相光催化反应中起到关键作用.

本实验在反应过程中, 增加 O₂ 浓度可提高 SO₄²⁻ 的生成速率, 表明 O₂ 参与了硫酸根的生成反应. 因此推测产物 SO₂ 继续在 TiO₂ 表面发生多相光化学反应, 在颗粒物表面生成 SO₄²⁻, 具体反应如下:



2.6 多相光化学反应动力学

以 TiO₂ 为催化剂的光催化反应动力学普遍符合 Langmuir-Hinshwood 动力学方程^[16]. 在 TiO₂ 光催化反应中, 决定反应速率的主要因素是: (1) 空穴产生的速率; (2) 催化剂表面吸附 H₂O、O₂ 和 A· (反应底物) 的速率; (3) 催化剂表面的空穴、·OH 和 A· (反应底物) 的反应速率. 该公式可表示为:

$$V = k_1 \theta = k_1 k_2 C / (1 + k_2 C)$$

式中, V 为反应速率, C 是底物的浓度, k₁ 和 k₂ 分别为表观反应速率常数及吸附平衡常数. 当底物的浓度

很低时, $k_2C \ll 1$, 则:

$$V \approx k_1 k_2 C; \quad -\ln(C/C_0) = k_1 k_2 t = Kt$$

即: $\ln C = \ln C_0 - Kt$

此时反应表现为表观一级反应, $\ln C$ 与 t 为线性关系, $K = k_1 k_2$, 为表观一级反应速率常数.

在模拟太阳光照射下, CS_2 在 TiO_2 表面的多相光化学反应速率是指表观反应速率, 根据标定得到的 CS_2 与峰面积的对应关系可以得到反应过程中 CS_2 的浓度随时间的变化曲线, 对曲线进行动力学拟合即可得到 CS_2 的表观反应速率.

图 8 为在模拟太阳光照射下, 体系中 CS_2 在多相光反应过程中的浓度变化情况, 图 9 是按一级动力学反应拟合所得的 CS_2 降解速率曲线. 由图 9 可得, CS_2 在二氧化钛表面的多相光化学反应属于表观一级动力学反应, 表观反应速率常数 $K = 0.0073 \text{ min}^{-1}$, 相关系数 R 为 0.9984.

在整个反应过程中, CS_2 不断减少, 生成气态产物 COS 、 H_2S 以及在颗粒物表面形成硫酸根, 随着本身浓度的变化, 反应速率也逐渐减慢.

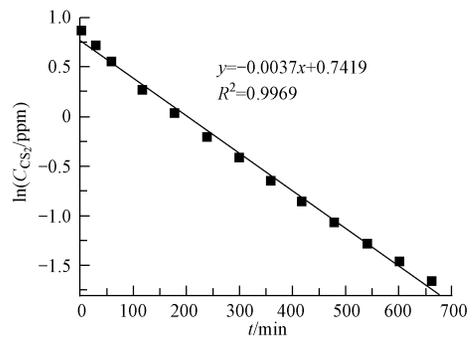
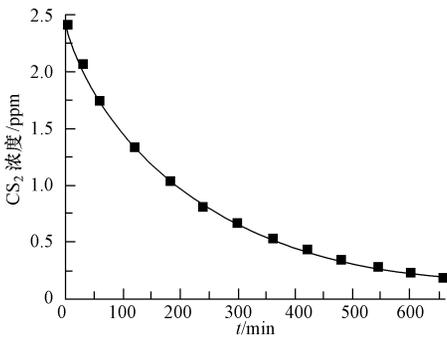


图 8 反应过程中 CS_2 浓度变化曲线

图 9 拟合得到的 CS_2 的多相反应速率曲线

Fig 8 CS_2 concentration change during the reaction

Fig 9 Fitted curve for CS_2 heterogeneous reaction rate

为了更好地描述 CS_2 与样品的反应过程, 将相关因素统一到一起讨论, 我们采用吸附常数这个概念, 其中表观吸附常数 (γ_0) 定义为单位时间内由于气体分子撞击样品表面引起的分子损失量, 除以总的样品表面的撞击数. 如下所示:

$$\gamma_0 = \frac{k}{Z \times A_{BET}}$$

式中, k 为表观的反应速率常数, A_{BET} 为样品 BET 表面积, Z 为总的碰撞频率.

Z 的计算公式如下:

$$Z = \sqrt{\frac{8 \times R \times T}{\pi \times M}}$$

其中, R 气体常数, T 是反应的热力学温度, V 是反应池的体积, M 是 CS_2 的摩尔质量.

$$\gamma_0 = 5.36 \times 10^{-8}$$

3 结论

在模拟太阳光照射下, 低浓度的 CS_2 (8.1 mg m^{-3}) 可在 TiO_2 表面发生多相光化学反应, 生成气态产物 COS 、 H_2S 、 SO_2 , 这些气态产物继续发生多相光化学反应, 在颗粒物表面生成硫酸盐.

增大氧气浓度可提高多相光化学反应速率, 促进硫酸盐的生成. 在氧气体积浓度为 21%, 氙灯照射下 CS_2 在 TiO_2 表面的多相光化学反应符合表观一级动力学反应, BET 吸附系数为 5.36×10^{-8} .

TiO_2 颗粒表面在光照下生成的活性氧和 $\cdot OH$ 在多相光化学反应中起到关键作用. CS_2 首先和 $\cdot OH$ 反应, 生成活性物种 ($SCS-OH$)*, 进而在表面活性氧物种的作用下, 生成气态产物 COS 、 SO_2 、 H_2S 在 TiO_2 表面生成硫酸盐.

参 考 文 献

- [1] Borensen C, Kirchner U, Scheer V, et al Mechanism and kinetics of the reactions of NO₂ or HNO₃ with Al₂O₃ as an mineral dust model compound[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104: 5036-5045
- [2] Zakharenko V S Phobadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxides components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere conditions[J]. Catalysis Today, 1997, 39: 243-249
- [3] Johnson J E, Harrison H. Carbonyl sulfide concentrations in the surface waters and above the pacific ocean[J]. Journal of Geophysical Research 1986, 91: 7883-7888
- [4] Bingemer H G, Burgemeister S, Zimmernan R L, et al Atmospheric OCS-evidence for a contribution of anthropogenic sources[J]. Journal of Geophysical Research 1990, 95: 20617-20622
- [5] 孙斌, 潘循哲, 侯键, 等. 火花放电条件下 CS₂转化为 OCS 的反应[J]. 环境科学, 2002, 23: 23-28
- [6] William P, Julian W H. Photooxidation of carbon disulfide[J]. Journal of Physical Chemistry 1971, 75(7): 854-860
- [7] Wang L, Zhang F, Chen J M. Carbonyl sulfide derived from catalytic oxidation of carbon disulfide over atmospheric particles[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35: 2543-2547
- [8] Wang L, Zhang F, Chen J M. Studies on catalytic oxidation of CS₂ over atmospheric particles and oxide catalysts[J]. Science in China (Series B), 2001, 44(6): 587-595
- [9] 王琳, 张峰, 陈建民. 大气颗粒物及氧化物对 CS₂的催化氧化作用研究[J]. 中国科学(B辑), 2001, 31(4): 370-376
- [10] 王琳, 宋国新, 张峰, 等. 大气颗粒物对 CS₂催化氧化反应动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 35(12): 1738-1742
- [11] 王琳, 张峰, 陈建民. CS₂和大气颗粒物的多相催化反应研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5): 866-870
- [12] Vogt R, Elliott C H, Allen G, et al Some new laboratory approaches to studying tropospheric heterogeneous reactions[J]. Atmospheric Environment 1996, 30(10/11): 1729-1737
- [13] Peak D, Ford R G, Sparks D L. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite[J]. Journal of Colloid and Interface Science 1999, 218: 289-299
- [14] Ullerstam M, Vogt R, Langer S, et al The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral dust[J]. Physical Chemistry and Chemistry Physics 2002, 4: 4604-4699
- [15] Usher C R, A H Osney H, Carlos S, et al A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles[J]. Journal of Geophysical Research, 2002, 107: 4713-4721
- [16] Prashant V K. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces[J]. Chem Rev, 1993, 93: 267-300
- [17] 王晓, 吴洪波, 陈建民. 常压和真空下 CS₂的光氧化反应[J]. 环境科学, 2005, 26(2): 45-49
- [18] 张建良, 潘循哲, 张仁熙, 等. 对流层中 CS₂光氧化研究[J]. 环境化学, 2003, 22(1): 26-31
- [19] Goodman A L, Li P, Usher C R, et al Heterogeneous uptake of sulfur dioxide on aluminum and magnesium oxide particles[J]. Journal of Physical Chemistry, 2001, 105: 6109-6120
- [20] 井立强, 孙晓君, 徐自力, 等. ZnO超微粒子光催化氧化 SO₂的研究[J]. 催化学报, 2002, 23(1): 37-40

STUDIES ON CS₂ HETEROGENEOUS PHOTOCHEMICAL REACTION ON THE SURFACE OF TiO₂ PARTICLES

SHEN Jiandong^{1,2} JIAO Li¹ HONG Shengmao¹ YANG Le¹ WANG Chengchen¹
ZHANG Shicheng² CHEN Jianmin²

(1 Hangzhou Environmental Monitoring Center Hangzhou 310007, China)

2 Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT

In this paper, the heterogeneous photochemical reaction of CS₂ on the surface of semiconductor particle TiO₂ was investigated by using *in situ* diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS), GC, XPS and other means. The results showed that under the simulated sunlight irradiation, the heterogeneous photochemical reaction of low concentration CS₂ (8.1 mg m⁻³) occurred on the surface of TiO₂ particles. The gaseous products were COS, H₂S, SO₂, and the surface product was sulfate. Under 21% oxygen volume concentration and xenon lamp irradiation, the process of CS₂ photocatalytic oxidation on TiO₂ particles fit apparent first order dynamics reaction. The BET adsorption coefficient was 5.36×10^{-8} .

Keywords CS₂, TiO₂, photochemical reaction