

355 nm 光照下大气液相中  $\text{HNO}_2$  与  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  的反应机理\*朱承驻 张仁熙 房豪杰 赵庆祥<sup>1</sup> 侯惠奇(复旦大学环境科学研究所,上海 200433; <sup>1</sup>华东理工大学资源与环境工程学院,上海 200237)

**摘要** 利用瞬态吸收光谱技术进行了有氧、无氧条件下氯苯与亚硝酸水溶液的交叉反应机理研究,初步考察了这些瞬态物种的生长与衰减等行为,并对其光解产物进行了 GC/MS 分析. 研究表明,  $\text{HNO}_2$  在 355 nm 紫外光的照射下可产生  $\cdot\text{OH}$  自由基,  $\cdot\text{OH}$  和氯苯反应生成  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\cdot\cdot\text{OH}$ , 反应速率常数为  $(6.6\sim 7.0)\times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 在有氧条件下  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\cdot\cdot\text{OH}$  可氧化为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\cdot\cdot\text{OHO}_2$ , 反应速率常数为  $(1.6\pm 0.2)\times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 然后进一步分解;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\cdot\cdot\text{OH}$  衰减或与亚硝酸等作用可形成多种含硝基的化合物或醌类物质.

**关键词:** 激光闪光光解, 氯苯,  $\text{HNO}_2$ , 瞬态吸收光谱,  $\cdot\text{OH}$  自由基

**中图分类号:** O644

大气液相化学是环境光化学的一个重要分支,在大气中呈凝聚态的水,如云层、雾滴、雨滴、露水、霾以及气溶胶表面的液态水等其内部或表面发生的各种均相、非均相化学反应,对大气的化学组成,物种的迁移转化具有显著的影响,但目前对其研究相对较少<sup>[1-2]</sup>. Maud 等<sup>[3]</sup>利用多相反应箱对大气和液滴中的氮、硫等循环进行了模拟研究,但没有考虑大气液相中的有机物质的影响. 本文以云、雾、雨水等降水水滴和气溶胶粒子表面的水层中含有的  $\text{HNO}_2$ <sup>[3-7]</sup> 和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ <sup>[8-9]</sup> 为研究对象,采用激光光解瞬态吸收技术(355 nm)研究了  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  与亚硝酸水溶液复杂体系中出现的瞬态粒子及其行为,得到了一些重要的动力学参数,这将有助于进一步了解氯苯及其衍生物在大气液相化学中的转化和归宿.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

氯苯(色谱纯, Acros Organic 公司);高氯酸(分析纯,浙江湖州市菱湖升生化工有限公司);亚硝酸钠(分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司);无水乙醇(分析纯,上海振兴化工一厂);氧气( $\geq 99.5\%$ );高纯氮气( $\geq 99.999\%$ )均由上海浦江特种气体有限公司提供;配制溶液所用水为三次重蒸水.

### 1.2 方法与装置

实验所采用的是纳秒级瞬态吸收光谱装置,详见文献[10]. 实验采用 355 nm 紫外光,其能量为 30~35 mJ/pulse,动力学的模拟和分析采用英国 Applied Photophysics 公司的 Pro-kineticist 软件. 产物分析采用美国 Finnigan MAT ITD 公司的 Finnigan MAT ITD800GC/MS/DS 色谱联用仪.

氯苯溶液的配制:因氯苯的挥发性较大,故可将氯苯放入载气瓶中,用高纯氮气将其吹脱成氯苯蒸气后载带导入装有水的容量瓶中. 配好的氯苯溶液用紫外分光光度计测定其在 268 nm 处吸光度  $A$ ,再根据  $A=\varepsilon_{268\text{ nm}}bc$  和  $\varepsilon_{268\text{ nm}}=190 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup> 来确定其浓度. 其中,  $\varepsilon_{268\text{ nm}}$  为氯苯在 268 nm 处的摩尔吸收系数,  $b$  为样品的宽度,  $c$  为氯苯的摩尔浓度.

试样在测定前通高纯氮气或氧气脱气 20~30 min,所有实验均在室温( $22\pm 2$ ) °C 下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 水溶液在 355 nm 光解的瞬态吸收谱

将 355 nm 激光分别照射氮气饱和与氧气饱和的氯苯的水溶液,均没有探测到明显的信号,这表明 355 nm 的激光不能激发氯苯.

### 2.2 $\text{N}_2$ 饱和条件下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\text{-HNO}_2$ 水溶液的瞬态吸收谱

#### 2.2.1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\text{-HNO}_2$ 水溶液在 355 nm 光解的瞬态吸收谱

2004-08-17 收到初稿, 2004-11-08 收到修改稿. 联系人: 侯惠奇(E-mail: fdesi@fudan.edu.cn; Tel: 021-65642293; Fax: 021-65643849).

\*国家自然科学基金(29777003)与上海市科技发展基金(022312116)资助项目

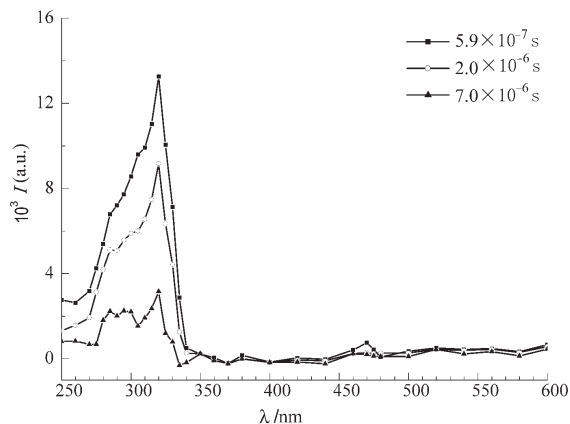


图1  $N_2$  饱和条件下  $HNO_2-C_6H_5Cl$  水溶液的瞬态吸收谱  
Fig. 1 The transient absorption spectra of laser flash photolysis of  $N_2$  saturated aqueous solution of mixed chlorobenzene and nitrous acid

在一定量的三次重蒸水中通入高纯氮气 20~30 min, 再加入一定量的上述标定好的氯苯溶液和亚硝酸钠, 配制成  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯苯和  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  亚硝酸钠的混合液, 用高氯酸调节其 pH 值约为 1.5, 此时的  $HNO_2$  浓度为  $4.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (以下同), 再通一定时间的高纯氮气以除去空气后进行闪光光解, 样品每扫一波长后即换新溶液, 以保证实验中不受光解产物的影响后得到如图 1 所示的瞬态吸收谱(已扣除光解引起的  $OH \cdot$  与  $HNO_2$  反应的瞬态吸收)。

如前所述, 氯苯溶液不吸收 355 nm 紫外光, 因此氯苯不发生激发与解离, 加入亚硝酸后即有明显的信号出现, 这种信号也不同于与单纯亚硝酸的光解信号, 反应如下:



随后,  $OH \cdot$ 、 $H \cdot$  进一步与  $C_6H_5Cl$  发生反应:

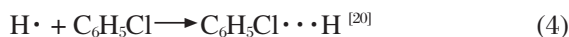


图 1 中主要存在 285 nm 和 320 nm 为肩峰的吸收带, Mohan 等<sup>[19]</sup>用脉冲辐解等手段得到了  $OH \cdot$  与  $C_6H_5Cl$  作用形成  $C_6H_5Cl \cdot \cdot OH$  的最大吸收峰在 330 nm, 而 Merga 等<sup>[18]</sup>认为是 325 nm. Lichtscheidl 等<sup>[20]</sup>报道  $C_6H_5Cl \cdot \cdot H$  在 310、326 nm 处存在吸收峰, 因此在图 1 中 300~320 nm 的吸收峰有可能是  $C_6H_6 \cdot \cdot OH$  和  $C_6H_5Cl \cdot \cdot H$  的混合吸收峰。

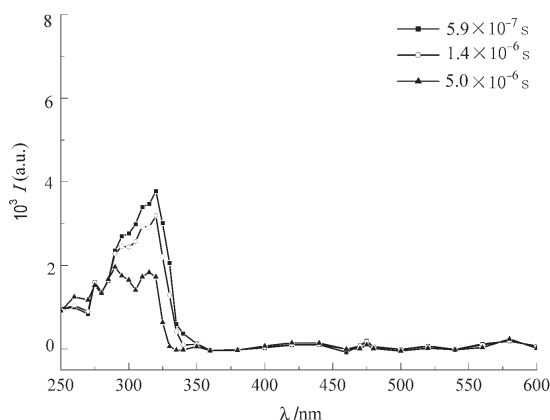


图2  $HNO_2-C_6H_5Cl-C_2H_5OH$  水溶液的瞬态吸收谱  
Fig. 2 Net transient absorption spectra of laser flash photolysis of  $N_2$  saturated aqueous solution of mixed chlorobenzene and nitrous acid when adding  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EtOH

乙醇是很好的  $OH \cdot$  的捕捉剂, 但不能有效猝灭  $H \cdot$ <sup>[21-22]</sup>. 加入  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇后, 335 nm 光解  $HNO_2$  产生的  $OH \cdot$  分别被猝灭了约 60%, 此时的瞬态吸收光谱如图 2 所示, 加入乙醇后 285 nm 和 320 nm 处的峰值均同比例减小, 因此可以断定 285 nm 和 320 nm 处的吸收峰由  $OH \cdot$  引起, 而反应(4)则不是反应的主通道. 结合 Mohan 等的报道, 320 nm 处应是  $C_6H_5Cl \cdot \cdot OH$  的吸收峰, 根据其准一级生长速率常数并考虑溶质浓度的影响后可推知反应(3)的二级反应速率常数  $k_3$  约为  $(7.0 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (图 3), 这与 Ashton 等<sup>[14]</sup>利用脉冲辐解得到的反应

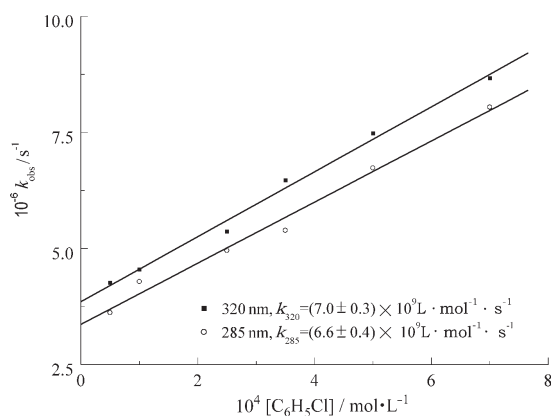


图3  $OH \cdot$  与  $C_6H_5Cl$  作用的表现一级生长速率常数与  $C_6H_5Cl$  浓度关系  
Fig. 3 Relationship between the pseudo-first-order rate constant of  $OH \cdot$  with  $C_6H_5Cl$  and aqueous solution concentration of  $C_6H_5Cl$

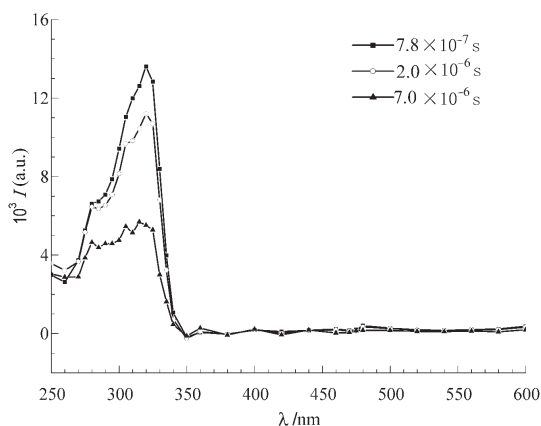


图4  $\text{O}_2$  饱和条件下  $\text{HNO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  水溶液的瞬态吸收谱  
Fig. 4 Net transient absorption spectra of laser flash photolysis of  $\text{O}_2$  saturated aqueous solution of mixed chlorobenzene and nitrous acid

(3)的二级反应速率常数  $5.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  及 Kartasheva 等<sup>[10]</sup>得到的  $6.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  的结果相差不多。

同理,对 285 nm 处的吸收进行动力学分析,得到其二级反应速率常数  $k_3 = (6.6 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 准一级衰减速率常数  $k_{285 \text{ nm}} = 4.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . 通过对比 285 nm 和 320 nm 处的衰减速率常数 ( $k_{320 \text{ nm}} = 4.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) 与生长的速率常数并考虑到加入乙醇后二者峰值的变化规律,可知在 285 nm 处也应是  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdots \text{OH}$  的吸收峰,这尚未见文献报道。

Mohan 等<sup>[9]</sup>在强酸条件下 ( $7.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ ) 观察到了 290 nm 和 475 nm 处由于  $\cdot\text{OH}$  与氯苯反应产生的自由基阳离子吸收带,因此,图 1 中 470 nm 处的微弱的吸收峰可能也是氯苯的阳离子,但因数据太小而无法进一步分析。

## 2.2.2 $\text{O}_2$ 饱和条件下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ - $\text{HNO}_2$ 水溶液的瞬态吸收谱

2.2.1 节操作步骤中将氮气改为氧气并按前述相同操作得到如图 4 所示的  $\text{O}_2$  饱和条件下  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ - $\text{HNO}_2$  水溶液的瞬态吸收谱。

从图 4 可以看出,在氧气饱和与氮气饱和条件下的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ - $\text{HNO}_2$  溶液的激光闪光光解瞬态吸收谱基本相同,但对 320 nm 处的吸收进行分析发现其衰减速率 ( $k_{320 \text{ nm}} = 1.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) 要明显慢于氮气饱和条件,将氧气饱和条件下的吸收扣除其在氮气饱和情况下的吸收后发现存在一个微弱的生长过程(图 5)。由于加入  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇后,320 nm 处的吸收峰几乎全部猝灭,因此可以断定此吸收峰也与

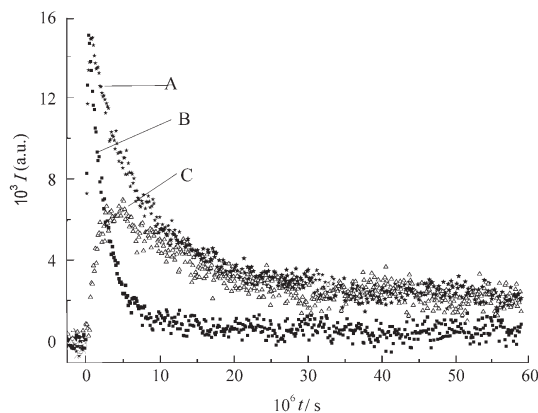


图5 氮气与氧气饱和条件下 320 nm 处吸收峰的对比  
Fig. 5 The difference of build-up/decay trends of transient species at 320 nm in the presence of  $\text{O}_2$  and absence of  $\text{O}_2$

A) in the presence of  $\text{O}_2$ ; B) in the presence of  $\text{N}_2$ ; C) the effect of A after deducting B

$\cdot\text{OH}$  有关。

Roder<sup>[23-25]</sup>等考察了  $\text{O}_2$  对  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{OH}$  和  $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdots \text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{OH}$  的影响后发现,在 320 nm 处它们分别形成  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{OHO}_2$  和  $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdots \text{OHO}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{OHO}_2$ . 因此,本实验中氧气饱和条件下 320 nm 的吸收峰应是  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdots \text{OH}$  与  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdots \text{OHO}_2$  的混合吸收峰. 对 320 nm 处的吸收进行动力学分析,并考虑  $\cdot\text{OH}$  的影响和溶液初始浓度后,得到  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdots \text{OHO}_2$  二级反应速率  $k = (1.6 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 衰减准一级速率常数为  $7.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , 这与 Kartasheva 等<sup>[16]</sup>利用脉冲辐解和  $\gamma$  射线得到的  $\text{O}_2$  与  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdots \text{OH}$  的反应速率常数  $1 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  相近,但比 Merga 等人<sup>[18]</sup>报道的  $2.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  相差较大;其衰减准一级速率常数与 Merga 报道的  $5.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  相近。

## 2.3 光解产物的分析

按 2.2.1 节所述溶液配制方法配制  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ - $\text{HNO}_2$  水溶液 100 mL,以文献[10]所述步骤进行 355 nm 紫外光照射操作与样品处理后进行 GC/MS 分析结果见图 6 (A、B)。在光照过程中,每光照一次换一个位置,总的光照时间约为 5 s,即共光照了约 50 次.因此,经这样处理生成的产物应为光照产生的瞬态物种衰减后的最终产物。

根据色谱图对每一个可能存在的物质进行质谱分析并和 NIST 标准质谱图对照可知,在除氧条件下光解生成的新物质为对苯醌、间硝基氯苯、邻硝基对氯苯酚、间硝基对氯苯酚;而有氧条件下生成的稳

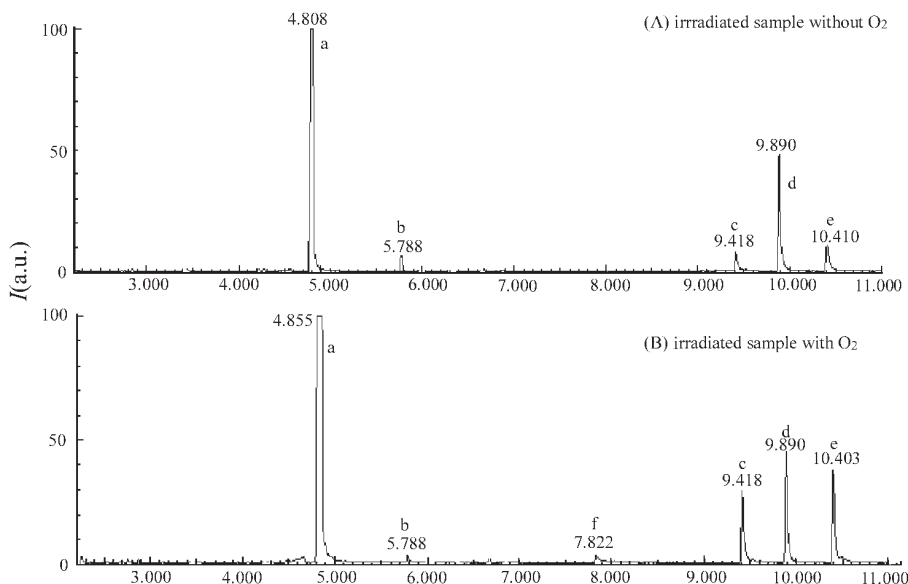


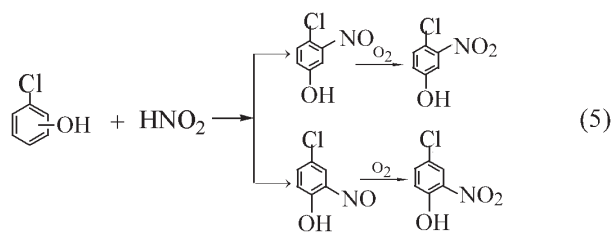
图6  $C_6H_5Cl-HNO_2$  溶液光照 5 s 后的二氯甲烷萃取液的色谱图

Fig. 6 Gas chromatogram of the solution extracts with  $CH_2Cl_2$  of aqueous solution of mixed chlorobenzene and nitrous acid after 5s irradiated with 355 nm laser

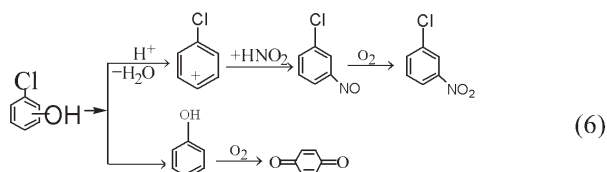
a)chlorobenzene; b)*p*-benzoquinone; c)*m*-nitrochlorobenzene; d)*o*-nitro-4-chlorophenol; e)*m*-nitro-4-chlorophenol; f)*o*-chloro-*p*-benzoquinone

态产物除上述物质外还有邻氯对苯醌.

文献[10]报道了  $C_6H_5OH$  及  $C_6H_6\cdots OH$  能与  $HNO_2$  反应生成亚硝基苯酚, Adachi<sup>[20]</sup>等在硫酸介质下考察了苯酚和亚硝酸的反应情况, 认为其产物是对亚硝基苯酚. 因此, 在本实验中  $C_6H_6\cdots OH$  等也会与亚硝酸存在如下反应:

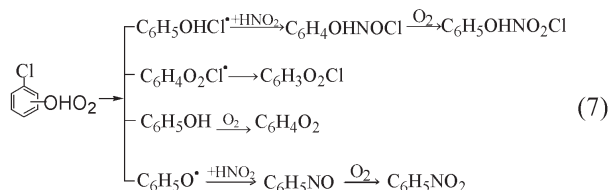


$C_6H_5Cl\cdots OH$  同时存在多种互变途径<sup>[18, 27-29]</sup>并引发如下反应:



如此同时,  $C_6H_5Cl-OHO_2$  将进一步分解<sup>[16-17, 28]</sup>, 见方程(7).

从图6中光解产物来看, 其大部分为含有硝基的有机化合物, 因此在关注大气液相化学时应对其硝基化合物的源和汇的情况进行考察.



### 3 结论

利用激光闪光光解(355 nm)技术进行了有氧、无氧条件下氯苯与亚硝酸水溶液的紫外光解反应研究, 有助于我们了解氯苯及其衍生物在大气液相中的转化和归宿. 研究表明,  $HNO_2$  在 355 nm 紫外光的照射下可产生  $\cdot OH$  自由基,  $\cdot OH$  自由基和氯苯反应生成  $C_6H_5Cl\cdots OH$ , 反应速率常数为  $(6.6\sim 7.0)\times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 在有氧条件下  $C_6H_5Cl\cdots OH$  氧化为  $C_6H_5Cl\cdots OHO_2$ , 反应速率常数为  $(1.6\pm 0.2)\times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $C_6H_5Cl\cdots OH$  衰减或与亚硝酸等作用可形成多种含硝基的化合物或醌类物质.

### References

- Tang, X. Y. Atmospheric environmental chemistry. Beijing: Higher Education Press, 1990:266 [唐孝炎. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990:266]
- Deng, N. S.; Wu, F. Environmental photo-chemistry, Beijing: Chemistry Industry Press, 2003:70 [邓南圣, 吴峰. 环境光化学. 北京: 化学工业出版社, 2003:70]
- Maud, L.; Didier, V.; Nadine, C.; Anne, M.; Aumont, B. Atmos.

- Environ.*, **2000**, **34**:5015
- 4 Cheung, J. L.; Li, Y. Q.; Boniface, J.; Shi, Q.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Jayne, J. T.; Kolb, C. E. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**:2655
- 5 Notholt, J.; Hjorth, J.; Raes, F. *Atmos. Environ. Part A- General Topics*, **1992**, **26**:211
- 6 Harrison, R. M.; Kitto, A. *Atmos. Environ.*, **1994**, **28**:1089
- 7 Reisinger, A. R. *Atmos. Environ.*, **2000**, **34**:3865
- 8 Shen, X. Y.; Xu, N. B.; Zhang, B. *Environmental Pollution & Control*, **1995**, **17**(4):40 [沈学优, 徐能斌, 张冰. 环境污染与防治(*Huanjing Wuran Yu Fangzhi*), **1995**, **17**(4):40]
- 9 Karlsson, H.; Muir, D. C. G.; Teixeira, C. F.; Burniston, D. A.; Strachan, W. M. J.; Hecky, R. E.; Mwita, J.; Bootsma, H. A.; Grift, N. P.; Kidd, K. A.; Rosenberg, B. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, **34**(21):4490.
- 10 Zhu, C. Z.; Ouyang, B.; Fang, H. J.; Dong, W. B.; Zheng, Z. J.; Zhao, Q. X.; Hou, H. Q. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**(12):1115 [朱承驻, 欧阳彬, 房豪杰, 董文博, 郑志坚, 赵庆祥, 侯惠奇. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**(12):1115]
- 11 Xing, Q. Y.; Xu, R. Q.; Zhou, Z.; Pei, W. W. *Fundamental organic chemistry* (Vol. 1 2nd Ed), Beijing: Higher Education press, 1998:505 [邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 裴伟伟. 基础有机化学《第二版》(上册). 北京, 高等教育出版社, 1998:505]
- 12 Treinin, A.; Hayon, E. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, **92**(20):821
- 13 Cox, R. A. *Journal of Photochemistry*, **1974**, **3**:175
- 14 Ashton, L.; Buxton, G. V.; Stuart, C. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, **91**:1631
- 15 Kochany, J.; Bolton, J. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, **26**:262
- 16 Kartashva, L. I.; Chulkov, V. N.; Diodenko, O. A.; Makarov, I. E.; Pikaev, A. K. *High Energy Chemistry*, **1998**, **32**(4):216
- 17 Merga, G.; Schuchmann, H. P.; Rao, B. S.; von Sonntag, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, **6**:1097
- 18 Merga, G.; Rao, B. S. M.; Mohan, H.; Mittal, J. P. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(37):9158
- 19 Mohan, H.; Mittal, J. P. *Chemical Physical Letters*, **1995**, **235**:444
- 20 Lichtscheidl, J.; Getoff, N. *Mh. Chem.*, **1979**, **110**:1377.
- 21 Matheson, M. S.; Mamou, A.; Silverman, J.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**:2420
- 22 Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, **17**:513
- 23 Roder, M.; Wojnarovits, L.; Foldiak, G. *Radiat. Phys. Chem.*, **1990**, **36**(2):175
- 24 Pan, X. M.; von Sonntag, C. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **1990**, **45**(9):1337
- 25 Zhu, C. Z.; Zhang, R. X.; Zheng, G. M.; Ouyang, B.; Zhao, Q. X.; Hou, H. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(9):1112 [朱承驻, 张仁熙, 郑光明, 欧阳彬, 赵庆祥, 侯惠奇. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(9):1112]
- 26 Adachi, A.; Okano, T. *Chemosphere*, **2003**, **51**:441
- 27 Sedlak, A. L.; Andren, A. W. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, **25**:777
- 28 Drijvers, D.; Langenhove, H. V.; Vervaet, K. *Ultrasonics Sonochemistry*, **1998**, **5**:13
- 29 Eberhardt, M. K.; Yoshida, M. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**(5):589.

## Study on the Reaction Mechanism of Chlorobenzene with Nitrous Acid in Atmospheric Aqueous Phases Initiated by Irradiation of 355 nm UV Light \*

ZHU, Cheng-Zhu ZHAGN, Ren-Xi FANG, Hao-Jie ZHAO, Qing-Xiang<sup>1</sup> HOU, Hui-Qi

(*Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433*; <sup>1</sup>*College of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

**Abstract** The reaction microscopic mechanism of aqueous solution of chlorobenzene with nitrous acid in the presence of O<sub>2</sub> and absence of O<sub>2</sub> was studied by laser flash photolysis. The main characteristic peaks in these transient absorbance spectra were attributed and the build-up/decay trends of several transient species were investigated. •OH radical can be produced in aqueous solution of nitrous acid exposed to 355nm laser beam. The rate constant of the reaction between •OH radical and chlorobenzene was measured to be (6.6~7.0)×10<sup>9</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. The transient product C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl-OH reacted with O<sub>2</sub> to form C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl-OHO<sub>2</sub> with a rate constant of (1.6±0.2)×10<sup>9</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. The photolysis products were analyzed by GC/MS method and the possible reaction pathways were discussed.

**Keywords:** Laser flash photolysis, Chlorobenzene, Nitrous acid, Transient absorption spectra, •OH radical