瞬态吸收光谱研究苯与 H_2O_2 水溶液的反应机理*朱承驻 张仁熙 郑光明 欧阳彬 赵庆祥¹ 侯惠奇(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433; ¹ 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研究了不同条件下苯与 H_2O_2 水溶液复相体系的激光闪光光解情况, 考察了其瞬态物种的生长和衰减等行为. 研究表明, $\cdot\text{OH}$ 自由基和苯反应生成 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物, 其反应速率常数在近中性和酸性条件下分别为 $(8.0 \sim 8.1) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $7.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而在碱性时则为 $(6.7 \sim 6.9) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在有氧条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物被氧化为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OHO}_2$ 后, 进一步分解成对苯醌; $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物和激发态的苯也可直接与 H_2O_2 反应生成对苯醌, 三种反应途径同时存在.

关键词: 激光闪光光解, 苯, H_2O_2 , 瞬态吸收光谱, $\cdot\text{OH}$ 自由基

中图分类号: O643, O644

$\cdot\text{OH}$ 自由基是环境中最重要的氧化剂, 对环境中无机物和有机物的氧化与降解均有重要的影响, 据报导^[1]水体中 $\cdot\text{OH}$ 自由基浓度为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 H_2O_2 是水体中 $\cdot\text{OH}$ 自由基的主要来源之一. 目前国内外已对 $\cdot\text{OH}$ 自由基与有机污染物的反应进行了大量的研究, 但这些研究宏观居多, 而微观研究较少. 国外许多研究者借助 γ 射线、X 射线以及电子顺磁共振等技术对 H_2O_2 产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基与有机物作用中出现的瞬态粒子及其行为进行了探讨^[2-4], 但这些研究尚不充分, 也缺乏系统性. 因此, 有必要借助脉冲激光闪光光解这类纳秒级瞬态吸收技术深入研究该反应体系中出现的瞬态粒子及其降解行为. 本文选取苯与 H_2O_2 的水溶液为研究体系, 用 266 nm 紫外光光解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 研究各种条件下 $\cdot\text{OH}$ 自由基与苯反应的微观机理, 以便更加深入地了解含苯废水在紫外光照射下的转化和归宿. 该研究将为含苯废水的光降解、 H_2O_2 光氧化降解、半导体光催化降解和 Fenton 试剂氧化处理等方法的深入研究和实际应用提供有益的信息.

1 实验部分

1.1 试剂

苯(上海菲达工贸有限公司和桥分公司)使用前

按文献[5]的方法进行纯化处理后保存待用; 30% 过氧化氢(上海桃浦化工厂); 高氯酸(浙江湖州市菱湖升生化化工有限公司); 无水乙醇(上海振兴化工一厂); 以上试剂均为分析纯. 氧气($\varphi \geq 99.5\%$)、高纯氮气($\varphi \geq 99.999\%$)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[6], 实验采用 266 nm 激光, 其能量为 $7 \sim 10 \text{ mJ/pulse}$, 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 MATITD800GC/MS/DS 色质联用仪.

苯溶液的配制: 因苯的挥发性较大, 故将上述纯化过的苯放入载气瓶中, 用高纯氮气将其吹脱成苯蒸气后载导入装有水的容量瓶中. 配好的苯溶液用紫外分光光度计测定其在 264 nm 处吸光度 A , 再根据 $A = \varepsilon_{264} bc$ 和 $\varepsilon_{264} = 180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[7] 来确定其浓度. 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 ($(22 \pm 2)^\circ\text{C}$) 下进行.

2 结果与讨论

2.1 苯水溶液在 266 nm 光解的瞬态吸收谱

2004-02-02 收到初稿, 2004-05-10 收到修改稿. 联系人: 侯惠奇(E-mail: fdesi@fudan.edu.cn; Tel: 021-65642293; Fax: 021-65643849).

*上海市科技发展基金(022312116)资助项目

图1 氮气饱和条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液的瞬态吸收谱

Fig. 1 The net transient absorption spectra of laser flash photolysis of N_2 saturated approximately neutral ($\text{pH} \approx 6$) aqueous solution of mixed benzene and hydrogen peroxide, the effects of hydrogen peroxide have been deducted

a) the net transient absorption spectra of $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$; b) the net transient absorption spectra of $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$

将氮气饱和 (或氧气饱和) 的 $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯的水溶液分别进行闪光光解, 在实验中我们发现无论是在有氧还是无氧条件下, 在 266 nm 激光作用后, C_6H_6 在 270 ~ 320 nm 附近存在荧光. Shimo 等^[8]利用 193 nm 与 248 nm 准分子激光研究了苯的水溶液的瞬态吸收情况, 认为 230 nm 处长寿命且不能被氧猝灭的吸收峰可能为盆式苯 (benzvalene form), Nakashima^[9]在利用激光闪光光解研究热苯 (hot benzene) 的构成时认为在 253 nm 附近强振荡的吸收峰为 $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ 的吸收. 我们在实验中也均发现了这些现象, 但因信号太小而无法分析.

2.2 近中性条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液在 266 nm 光解的瞬态吸收谱

2.2.1 氮气饱和条件下

将氮气饱和的 $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯与 $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 的水溶液进行脉冲激光光解, 得到如图 1 所示的瞬态吸收谱.

由图 1(a) 可知 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的光解信号明显不同于与单纯苯水溶液的光解信号, 主要存在 245、285、310 和 600 ~ 630 nm 为峰值的吸收谱带.

H_2O_2 在 266 nm 激光激发下, 产生如下反应:

对 310 nm 处的衰减进行准一级拟合 (见图 2),

图2 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液在 310 nm 与 285 nm 处的衰减曲线及其拟合

Fig. 2 The decay trends of transient species at 310 nm and 285 nm and its pseudo-first-order fit lapped over

得到其准一级衰减速率常数 $k_{310} = 1.06 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 准一级增长速率常数 $k = 6.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 考虑溶质浓度以及 H_2O_2 的影响后可推知反应 (5) 的二级反应速率常数 k_5 约为 $8.1 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (图 3).

同理对 285 nm 处的吸收峰进行分析, 得到反应 (5) 的二级反应速率常数为 $8.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和准一级衰减速率为 $k_{285} = 9.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (见图 2).

乙醇是很好的 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂, 可以有效猝灭 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[13-14], 向上述 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液中加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇后, 266 nm 光解 H_2O_2 产生的 $\cdot\text{OH}$ 被猝灭了 85%, 其瞬态吸收光谱如图 1(b) 所示, 加入乙醇后 285 nm 和 310 nm 处的峰值同步显著减小, 这表明 285 nm 和 310 nm 处的吸收峰均与 $\cdot\text{OH}$ 自由基有关. 文献 [15-18] 用脉冲辐解等手段得到了 $\cdot\text{OH}$ 自由基与苯作用形成 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合

图3 310 nm 和 285 nm 的表现一级生长速率常数与 C_6H_6 的浓度关系

Fig. 3 Relationship between the pseudo-first-order rate constant and C_6H_6 concentration in aqueous solution

物的最大吸收峰在 310 ~ 313 nm, 因此可以断定 310 nm 处的吸收峰是 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物的吸收峰; 与此同时, Mantaka 等^[17] 利用脉冲辐解研究认为在 $\lambda_{\text{Max}} \cong 290$ nm 处的吸收谱带是 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物的第二个吸收峰, 但未给出其反应速率常数, 而 Gordon 等^[16] 未对此峰进行归属, 本研究根据比较 285 nm 与 310 nm 吸收峰的特点后认为 285 nm 处的吸收峰也应为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物的吸收峰. Michael 等^[7] 利用脉冲辐解得到的 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物反应的速率常数为 $(7.6 \pm 1.9) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 与本实验得到的 $k_5 = (8.0 \sim 8.1) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 相一致.

2.2.2 氧气饱和条件下

从图 4 可以看出, 在氧气饱和与氮气饱和条件下的 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液的激光闪光光解的瞬态谱基本相同, 但对 320 nm 处的吸收进行分析后发现其衰减规律明显不同于氮气饱和情况下 (见图 4 中的插图), 且加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇后, 其吸收峰也随之降低, 因此可以断定此吸收峰也与 $\cdot\text{OH}$ 有关, 对其进行动力学分析, 得到其衰减的准一级反应速率常数为 $1.86 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Pan 等^[19] 在富氧条件下得到了 $\text{C}_6\text{H}_6\text{OHO}_2$ 衰减的准一级反应速率常数大约为 $3.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 与本实验在 320 nm 处瞬态物种的衰减速率常数大致相当, 因此, 本实验在 320 nm 处的瞬态物种也应为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OHO}_2$, 其来源于如下反应:

对图 1、图 4 中 610 ~ 630 nm 的吸收带进行分析发现该物种不受氧的影响, 生长较慢且衰减也较慢, 加入乙醇后其峰值降低约 50%, 其准一级的增长速率常数 $k = 4.06 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 衰减速率常数为 $7.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Stein 等^[20] 利用 X 射线研究了 H_2O_2 与苯酚的自由基反应后认为, 600 ~ 630 nm 左右的吸收峰为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 的吸收峰, 因此, 本研究根据 610 ~ 630 nm 处吸收峰的特点, 认为该瞬态物种应为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 其产生主要经过以下三个反应:

图 4 氧气饱和条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液的瞬态吸收谱

Fig. 4 The net transient absorption spectra of laser flash photolysis of O_2 saturated approximately neutral ($\text{pH} \approx 6$) aqueous solution of mixed benzene and hydrogen peroxide in which the effects of hydrogen peroxide have been deducted

The insert figure is the zoom in transient absorption spectra from 270 nm to 360 nm.

对 245 nm 的吸收峰进行分析, 发现其衰减较慢且不能被氧猝灭, 其增长与衰减均成准一级反应, 衰减速率常数 $k = 9.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 增长速率常数为 $k = 1.251 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇后此峰仍然存在, 但减少 50% 左右. 文献^[8, 21-22] 用 248 nm 和 193 nm 准分子激光研究苯的水溶液的瞬态吸收情况时认为 230 nm 左右的吸收峰为盆式苯, 根据其特点, 我们认为其来源于以下两个反应

Kaplan 等^[21] 报导了在 $\text{pH} = 6$ 时, 在水相中 1, 3-环戊二烯甲醛的吸收峰在 294 nm, 从图 1(b) 中可以看出加入乙醇猝灭 $\cdot\text{OH}$ 后, 在 290 nm 左右存在一个比 310 nm 要高的且随着时间的增加而增长的微弱的吸收峰, 因此, 本研究 240 nm 处的吸收峰也应为盆式苯.

2.3 酸性条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液在 266 nm 光解的瞬态吸收谱

将用高氯酸调节 $\text{pH} = 1.5$ 的氮气饱和和氧气

图 5 pH=9 氮气饱和条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液的瞬态吸收谱

Fig. 5 The net transient absorption spectra of laser flash photolysis of N_2 saturated basic ($\text{pH} = 9$) aqueous solution of mixed benzene and hydrogen peroxide, the effects of hydrogen peroxide have been deducted

a) the net transient absorption spectra of $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$

b) the net transient absorption spectra of $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$

饱和的 $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯、 $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 的水溶液进行闪光光解, 得到的瞬态吸收谱与近中性条件下基本一致, 对 310 nm 处的吸收峰进行分析可以得出其反应速率常数为 $7.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这与 Kochany 等^[3]报导的在 $\text{pH} = 3.5$ 时苯与 $\text{OH}^\cdot$ 的反应速率常数为 $7.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 一致。

2.4 碱性条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液在 266 nm 光解的瞬态吸收谱

2.4.1 氮气饱和条件下

将用 NaOH 调节 $\text{pH} = 9$ 的氮气饱和的 $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯与 $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 的水溶液进行闪光光解, 得到如图 5 所示的瞬态吸收谱。

在碱性条件下, H_2O_2 在 266 nm 激光照射下发生如下反应:

文献^[24-25]认为 $\text{HO}_2^\cdot$ 的性质很不活泼, 不能与苯发生反应; Stafford 等^[26]研究表明, 在只有 $\text{O}_2^-/\text{HO}_2^\cdot$ 的作用时, 4-氯酚的解离极其微弱, 因此, 在碱性条件下, 仍主要是 $\cdot\text{OH}$ 自由基的作用。

图 6 pH=9 氧气饱和条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液的瞬态吸收谱

Fig. 6 The net transient absorption spectra of laser flash photolysis of O_2 saturated basic ($\text{pH} = 9$) aqueous solution of mixed benzene and hydrogen peroxide, the effects of hydrogen peroxide have been deducted

从图 5 中我们看出, 在 $\text{pH} = 9$ 、无氧条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液的瞬态吸收谱中主要存在 245、290、310 和 610 ~ 640 nm 为峰值的吸收谱带。

对 290 nm 处吸收进行动力学分析, 发现其增长与衰减均为准一级反应, 其衰减速率常数为 $1.43 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 根据其准一级生长速率常数并考虑溶质浓度以及 H_2O_2 的影响后可推知反应 (5) 的二级反应 k_5 约为 $6.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

同理对 310 nm 处的吸收峰进行分析可以得出其反应速率常数为 $6.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这与 Kochany 等^[3]报导的在 $\text{pH} = 10$ 时苯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为 $5.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 相差不大。对 310 nm 处的吸收进行分析, 其衰减速率常数 $k = 1.33 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 加入 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇后仍有较高的吸收[图 5(b)], Kaplan 等^[21]认为反应 (10) 产生的 1,3-环戊二烯甲醛在 $\text{pH} = 10$ 时的吸收在 308 nm 处。这与本实验现象相一致。

比较图 1、图 5 在 285 ~ 290 nm 处的吸收峰, 可以发现在碱性条件下明显不同于中性和酸性条件, 这是由于在碱性条件下反应 (5) 产生的苯酚在约 287 nm 处有吸收^[18]。Matthews 等^[24]认为酚在酸性溶液与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应很慢, 但在中、碱性条件下其反应速率几乎和 C_6H_6 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应速率相当。

240 nm, 600 ~ 630 nm 处的吸收峰的归属与近中性条件下的归属相同。

2.4.2 氧气饱和条件下

从图 6 可知, 与无氧条件相比, 在富氧条件下,

320 nm 处出现一新的吸收峰, 对 320 nm 处的吸收峰进行分析得到其准一级衰减速率为 $1.45 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 向 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ 水溶液中加入 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇后其峰值降低, 因此, 该吸收峰与 $\cdot\text{OH}$ 有关. Pan 等人^[19] 在富氧条件下得到了 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OHO}_2$ 加合物衰减的准一级反应速率常数大约为 $3.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 与本实验在 320 nm 处瞬态物种的衰减速率常数大致相当, 因此, 本实验在 320 nm 处的瞬态物种也可认为是 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OHO}_2$ 等, 其来源如下:

从上述分析可知, 在碱性条件下 C_6H_6 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应速率常数明显要低于酸性、中性条件下的反应速率常数, 究其原因这可用 $\cdot\text{OH}$ 自由基在酸性、中性和碱性溶液中的氧化电位来加以定性说明, 文献 [27] 报导了 $\cdot\text{OH}$ 自由基在天然水体体系中的氧化电极电位为 2.80 V, 从而可以计算出 pH=9 时反应 (18) 的氧化电极电位为 2.70 左右. 因 $\cdot\text{OH}$ 自由基在 pH=9 时的氧化电极电位要小于酸、中条件下的电极电位, 这表明在 $\cdot\text{OH}$ 自由基在 pH=9 时的氧化能力要小于酸性、中性条件, 故在碱性条件下 C_6H_6 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应速率常数低于酸性、中性条件下的反应速率常数.

3 结 论

利用激光闪光光解 (266 nm) 进行了不同 pH、有氧、无氧条件下苯与 H_2O_2 水溶液体系的研究. 实验结果表明: H_2O_2 在 266 nm 紫外光的照射下可产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, $\cdot\text{OH}$ 自由基和苯反应生成 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物, 其反应速率常数在近中性与酸性条件下基本相同, 分别为 $(8.0 \sim 8.1) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $7.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 而其碱性条件下则为 $(6.1 \sim 6.9) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在有氧条件下 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ adduct 被氧化为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OHO}_2$ 后, 进一步分解成对苯醌; 与此同时, $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ 加合物和激发态的苯也可与 H_2O_2 反应生成对苯醌, 三种反应途径同时存在.

References

- Deng, N. S.; Wu, F. Environmental photo-chemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 70 ~ 117 [邓南圣, 吴峰. 环境光化学. 北京: 化学工业出版社, 2003: 70 ~ 117]
- Lipczynska-Kochany, E.; Bolton, J. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, **26**: 259

- Kochany, J.; Bolton, J. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, **26**: 262
- Draganic, Z. D.; Draganic, I. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, **78**(8): 2571
- Gu, M. M.; Jiang, Y. Y.; Yao, Z. P. Organic chemistry experiment. Shanghai: Fudan University Press, 1991: 382 [谷珉珉, 贾韵仪, 姚子鹏. 有机化学实验. 上海: 复旦大学出版社, 1991: 382]
- 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**(2): 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**(2): 1115]
- Michael, B. D.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.*, **1970**, **98**(15): 2878
- Shimo, N.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, **56**: 389
- Nakashima, N.; Yoshihara, K. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **77**(12): 6040
- Yu, X. Y.; Barker, J. R. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(9): 1325
- Yu, X. Y.; Barker, J. R. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(9): 1313
- Pastia, B.; Laverne, J. A. *J. Phys. Chem.*, **1999**, **103**: 1592
- Matheson, M. S.; Mamou, A.; Silverman, J.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**: 2420
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, **17**: 513
- Ashton, L.; Buxton, G. V.; Stuart, C. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, **91**: 1631
- Gordon, S.; Schmidt, K. H.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.*, **1977**, **81**(2): 104
- Mantaka, A.; Markets, D. G.; Stein, G. *J. Phys. Chem.*, **1971**, **75**(25): 3886
- Ashton, L.; Buxton, G. V.; Stuart, C. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, **91**: 1631
- Pan, X. M.; Von Sonntag, C. Z. *Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **1990**, **45**(9): 1337
- Stein, G.; Weiss, J. *J. Chem. Soc.*, **1951**, **3265**:
- Kaplan, L.; Wendling, L. A.; Wilzbach, K. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, **93**(15): 3819, 3821
- Luria, M.; Stein, G. *J. Phys. Chem.*, **1972**, **76**: 165
- Rabani, J. *Adv. Chem. Ser.*, **1968**, **81**: 131
- Matthews, R. W.; Sangster, D. F. *J. Phys. Chem.*, **1965**, **69**: 1938
- Smith, J. R. L.; Bielski, B. H. J. *J. Chem. Soc.*, **1963**, **67**: 218
- Stafford, U.; Gray, K. A.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 6343
- Wang, S. W.; Luo, Z. T.; Qian, L. The treatment technology and engineering application of high concentration organic wastewater. Beijing: China Metallurgy Industry Press, 2003: 292 [王绍文, 罗志腾, 钱雷. 高浓度有机废水处理技术与工程应用. 北京: 中国冶金工业出版社, 2003: 292]

Reaction Mechanism of Aqueous Benzene with Hydrogen Peroxide by Transient Absorbance Spectra^{*}

Zhu Cheng-Zhu Zhang Ren-Xi Zheng Guang-Ming Ouyang Bin Zhao Qing-Xiang¹ Hou Hui-Qi
(*Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433; ¹College of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract The cross-reaction microscopic mechanism of aqueous benzene with hydrogen peroxide under different conditions was studied by laser flash photolysis. The main characteristic peaks in these transient absorbance spectra were assigned and the build-up/decay trends of several transient species were investigated. $\cdot\text{OH}$ radical can be produced in aqueous solution of hydrogen peroxide exposed to 266 nm laser beam. The reaction of $\cdot\text{OH}$ radical and benzene produces $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ adduct with a rate constant of $(8.0 \sim 8.1) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in the approximately neutral ($\text{pH} \approx 6$) and $7.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in acid ($\text{pH} = 1.5$) solution, while the rate constant is about $(6.7 \sim 6.9) \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in the basic ($\text{pH} = 9$) solution. The $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ adduct will be able to react with O_2 to form $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OHO}_2$, then decompose into *p*-benzoquinone. In the meantime, $\text{C}_6\text{H}_6\text{-OH}$ adduct and excited state of benzene may also react with H_2O_2 to form *p*-benzoquinone. The three reaction pathways were concurrently happened.

Keywords: Laser flash photolysis, Benzene, Hydrogen peroxide, Transient absorption spectra, $\cdot\text{OH}$ radical