

# 研究光刻废水中二苯甲酮的处理方法及降解过程

闻瑞梅, 葛伟伟

(上海同济大学电子信息工程学院, 上海 200092)

**摘 要:** 研究 185nmUV 对二苯甲酮浓度的降低和 TOC(Total Organic Carbon) 的去除方法. 用 185nm 紫外及 254nm 紫外对光刻废水中二苯甲酮处理效果的对比. 同时还研究了废水中二苯甲酮的降解过程及中间产物.

**关键词:** 185nm 紫外; 254nm 紫外; 二苯甲酮; 降解过程; 中间产物

**中图分类号:** TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2007) 08-1437-05

## A Study on the Degradation Method and Process of Diphenyl Ketone in Lithographic Waste Water

WEN Rui mei, GE Weiwei

(Institute of Electronics and Information Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The degradation method of diphenyl ketone and TOC(Total Organic Carbon) in lithographic waste water. By using 185nmUV irradiation has been studied. The effectiveness of diphenyl ketone by 185nmUV and 254 nmUV irradiation has been compared. In addition the intermediate products and process have been investigated. The aim of abatement of diphenyl ketone waste water was achieved.

**Key words:** 185nmUV; 254nmUV; diphenyl ketone; degradation; intermediate

### 1 引言

二苯甲酮已经被广泛应用于电子化学品、医药、染料、塑料、农药、涂料、日用化工、等领域. 又主要被用作生产电子工业中的光刻胶以及做光引发剂<sup>[1]</sup>. 尤其是最近的研究表明: 二苯甲酮是一种环境内分泌干扰物, 它能引起包括人类、家禽以及野生动物等各种生物的内分泌机能障碍<sup>[2]</sup>. 二苯甲酮虽然被广泛应用, 但是对水中二苯甲酮污染的去除国内外却没有研究. 在电子工业废水处理上一直是个难点.

水中的二苯甲酮属于难生物降解、有毒的有机物. 用一般的物理方法、生物方法和化学方法难于运用到这些有毒、难降解、低浓度有机物的处理上. 本文采用的 185nm 紫外光来处理电子工业废水中的二苯甲酮, 无二次污染、降解速率快, 能够在短时间内把水中 99% 以上的二苯甲酮去除; 运行维护简单, 费用低, 性能价格比具有很大的优势.

本文以二苯甲酮为模型污染物, 研究了 185nm 紫外光降解水中二苯甲酮浓度、使之最终矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 以及降低 TOC 浓度的规律; 并用 185nm 紫外和

254nm 紫外两种不同的紫外线对降解二苯甲酮浓度及降低 TOC 浓度进行对比; 水中二苯甲酮的以上研究, 有助于拓展高级氧化技术的废水处理, 丰富了电子工业废水处理技术的内容, 在水处理理论和实际应用方面都有很重要的意义, 从而达到治理的目的.

### 2 实验设备、药品及装置

#### 2.1 设备

精密 pH 计, 精度 0.01(上海三信仪表厂); 分析天平, 精度 0.0001g(上海精密科学仪器有限公司); 722S 型分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司); 85-2 型磁力加热搅拌器(江苏金坛正基仪器有限公司); RCC-R1 型旋转蒸发器(江苏高邮新邮仪器厂); 185nmUV 系统和 254nmUV 系统(深圳海川 OceanPower 有限公司, Trojan-U-Vmax A Serial 000349).

#### 2.2 二苯甲酮的分析设备及检测方法

##### 2.2.1 二苯甲酮的分析设备

高效液相色谱法(HPLC), 色谱条件如下  
色谱柱: KR100-5C18L 柱, 长 180mm, 内径 4.6mm.  
流动相: 乙腈/水= 50/50(V/V) 流量: 1.000ml/min

进样量: 10 $\mu$ L 检测器: DAD(二级管阵列检测器)

检测波长: 254nm

气相色谱-质谱联机

仪器型号: GCMS-QP20 电离能: 70eV

扫描范围: 45–400 荷质比

色谱柱: DB-5ms(30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25 $\mu$ m)

载气: 高纯氮气 气体流速: 1.2ml/min

柱温: 初始温度 40 $^{\circ}$ C, 保持 2min, 然后以 6 $^{\circ}$ C/min 的速度升温到 120 $^{\circ}$ C, 再以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 280 $^{\circ}$ C.

## 2.2.2 二苯甲酮的分析方法

二苯甲酮标准曲线方程为  $Y = 95.9X$  ( $Y$  为峰面积,  $X$  为二苯甲酮浓度), 相关系数  $R = 0.9994$ . 可见标准曲线的相关系数相当高, 用它来计算二苯甲酮浓度的结果可靠、准确.

## 2.3 实验试剂

盐酸、氢氧化钠、氯化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、硝酸钾、硫酸钠 分析纯(中国医药集团上海化学试剂公司); 二苯甲酮, 分析纯(上海实验试剂有限公司).

邻苯二甲酸氢钾、混合磷酸盐、四硼酸钠, pH 缓冲剂(上海虹北试剂厂).

双氧水, 分析纯(江苏宜兴第二化学试剂厂).

## 2.4 实验装置

185nmUV 和 254nmUV 光反应器由不锈钢腔体(长: 28.30cm; 外径: 6.37cm; 内径: 5.97cm; 总体积: 791ml) 和 185nmUV 低压汞灯(长: 26.00cm; 直径: 2.13cm) 组成. 185nmUV 低压汞灯的额定电压为 220V, 额定电流为 0.42A. 185nmUV 和 254nmUV 光反应器采用浸没环状式. 如图 1 所示

二苯甲酮水溶液由  $\geq 18.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  的高纯水配置, 由水槽把反应液加入反应系统, 用磨口玻璃盖密封, 通过自来水进行冷却. 可以认为整个体系是密封的, 无溶解氧体系.

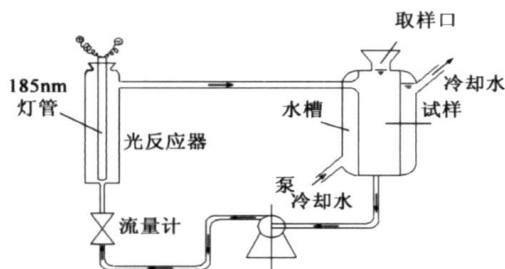


图1 185nmUV 降解水中有机物实验装置图

## 3 结果与讨论

### 3.1 185nm UV 降解水中二苯甲酮浓度的研究

10mg/L 的二苯甲酮在 185nmUV 照射下 200 分钟内浓度的变化如图 2 所示:

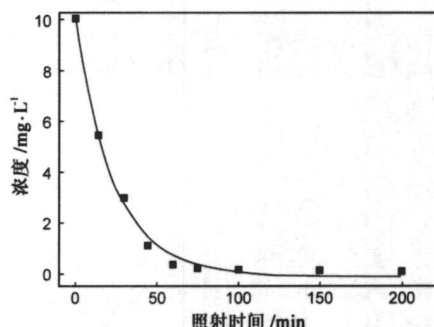


图2 二苯甲酮(10mg/L)浓度随 185nmUV 照射时间的变化图

从图 3 中可以看出 185nmUV 对水中的二苯甲酮有很好的降解效果, 在前大约 20 分钟时, 二苯甲酮的浓度就已经降为原来浓度的一半左右. 前 50 分钟, 二苯甲酮的浓度急剧下降, 50 分钟后浓度趋于平稳, 100 分钟后水中基本测不出有二苯甲酮存在了. 无色的二苯甲酮溶液逐渐变为浅黄色, 黄色在 0–80 分钟时是逐渐变深的, 然后再变浅, 最后又变为无色. 这是由于生成黄色的中间产物, 这种中间产物开始是浓度逐渐增大的, 而后这种中间产物又被降解为更小分子的无色产物.

### 3.2 185nm UV 降解二苯甲酮溶液 TOC 浓度的研究

10mg/L 的二苯甲酮在 185nmUV 照射 280 分钟内 TOC 的变化如图 3 所示:

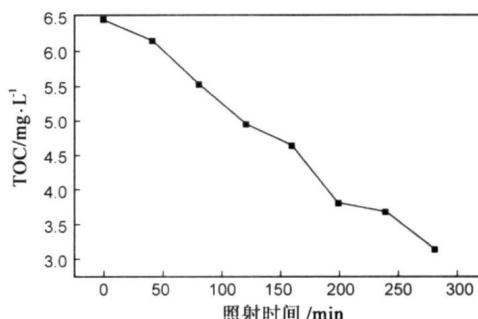


图3 二苯甲酮溶液(10mg/L)的 TOC 浓度随 185nmUV 照射时间变化图

由图 3 可以看出, 10mg/L 的二苯甲酮溶液在 185nmUV 照射 280 分钟内, TOC 浓度由 6.44mg/L 下降到 3.13mg/L, 基本呈直线下降, 280 分钟内 TOC 的降解率为 51.4%. 这说明 185nmUV 有直接将二苯甲酮矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及其它无机物的能力.

### 3.3 185nmUV 和 254nmUV 对二苯甲酮溶液降低浓度的对比

10mg/L 的二苯甲酮溶液分别在照射 60 分钟内, 每隔 15 分钟取样分析, 并且用  $C/C_0 \sim t$  作图得出图 2

从图 4 看出, 185nmUV 对二苯甲酮溶液的降解效率比 254nmUV 要好的多. 185nmUV 和 254nmUV 照射 10mg/L 二苯甲酮溶液 60 分钟的时候降解率分别为 96.8% 和 9.4%. 可见, 254nmUV 对二苯甲酮和孔雀石绿溶液的降解要比 185nmUV 的降解效果要差的多.

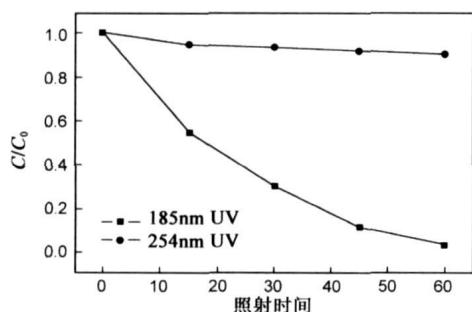


图 4 185nmUV 和 254nmUV 照射 10mg/L 的二苯甲酮溶液的  $C/C_0 \sim t$  图

### 3.4 185nmUV 和 254nmUV 降解 10mg/L 的二苯甲酮过程中溶液 TOC 变化的对比

10mg/L 的二苯甲酮溶液分别在 185nmUV 和 254nmUV 照射下每隔一定时间取样分析, 并且用 TOC/TOC<sub>0</sub>~ $t$  作图得出图 3:

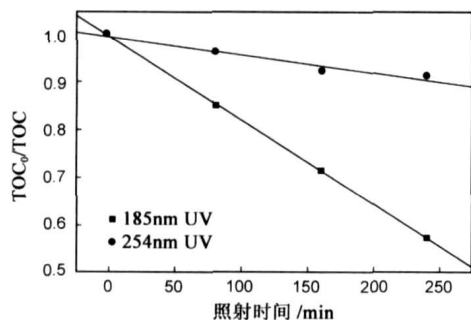


图 5 185nmUV 和 254nmUV 照射 10mg/L 的二苯甲酮溶液的 TOC/TOC<sub>0</sub>~ $t$  图

从图 5 可以看出, 185nmUV 对二苯甲酮溶液 TOC 的去除效果比 254nmUV 要好的多, 240 分钟内, 185nmUV 对二苯甲酮溶液 TOC 的去除率为 42.5%, 而 254nmUV 只有 9%

### 3.5 185nmUV 降解二苯甲酮过程中溶液 pH 值的变化

10mg/L 的二苯甲酮在 185nmUV 照射下 60 分钟内溶液 pH 值的变化如图 6 所示:

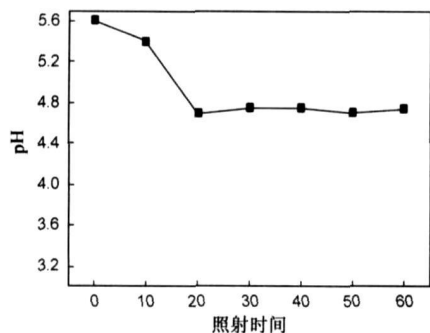


图 6 二苯甲酮 (10mg/L) 溶液 pH 值随照射时间的变化图

由图 6 可以看出, 185nmUV 降解水中的二苯甲酮, 溶液的 pH 值在前 20 分钟处于下降趋势, 由 5.6 下降到 4.6 左右, 以后就基本稳定在 4.6 左右. 这说明溶液的酸性随着二苯甲酮的降解逐渐增强, 这是因为二苯甲

酮被 185nmUV 降解, 产生了一些酸性中间产物的原因.

### 3.6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 185nmUV 降解二苯甲酮溶液性能的影响

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为一种强的氧化剂可以将水中有机或无机的毒性污染物氧化成无毒或较易微生物分解的化合物. 但一般来说, 水中微量的有机物很难被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化, 对高浓度难降解的有机污染物, 仅使用过氧化氢效果也不理想. 而紫外光的引入, 大大提高了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的处理效果, 使其成为一种很具有吸引力的废水处理新技术.

配置含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度分别为 0mg/L, 0.001 mg/L, 0.01mg/L, 0.1mg/L 的 10mg/L 的二苯甲酮溶液和含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度分别为 0 mg/L, 0.0005mg/L, 0.002mg/L, 0.01mg/L, 0.1mg/L 的 10mg/L 孔雀石绿溶液置于 185nmUV 反应器中. 用 185nmUV 照射, 隔一定时间取样分析, 以  $\ln(C_0/C)$  对照射时间作图, 通过最小二乘法进行线性回归. 结果如图 7:

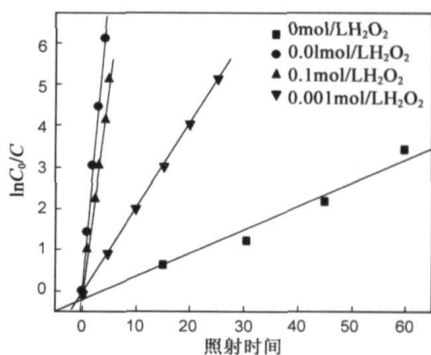


图 7 185nmUV 降解含不同浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 二苯甲酮溶液的  $\ln(C_0/C) \sim t$  回归图

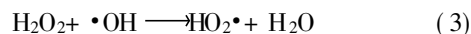
从图 7 可见看出,  $\ln(C_0/C)$  与照射时间  $t$  有很好的线性关系, 这说明在有氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在的情况下能够大大提高二苯甲酮的降解速率. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 0.01 mg/L 时, 降解反应速率常数 ( $k$ ) 最大, 即在二苯甲酮溶液中加入 0.01mg/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 可以使 185nmUV 达到最佳的降解效果.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加反应速率常数 ( $k$ ) 增大的原因是: 在 185nmUV 的照射下发生下面的反应:



反应体系中  $\cdot\text{OH}$  的浓度增加了, 因而增大了 185nmUV 降解水中二苯甲酮的反应速率常数 ( $k$ ).

但 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 又是  $\cdot\text{OH}$  的消灭剂, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能与  $\cdot\text{OH}$  发生化学反应, 以减少  $\cdot\text{OH}$  含量<sup>[3]</sup>, 它们之间存在一个竞争平衡, 如式 (2) 和式 (3) 所示:

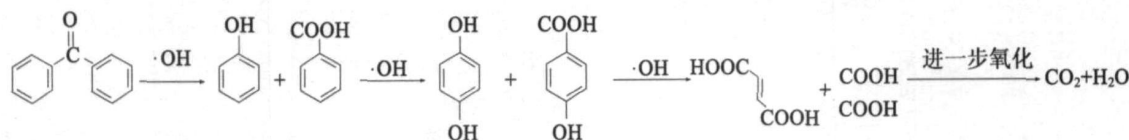


式 (3) 中形成的超氧自由基 ( $\text{HO}_2\cdot$ ), 其氧化活性远低于  $\cdot\text{OH}$ , 因而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增大到一定程度后, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反而会抑制 185nmUV 降解水中有机物, 因而反应速率常数

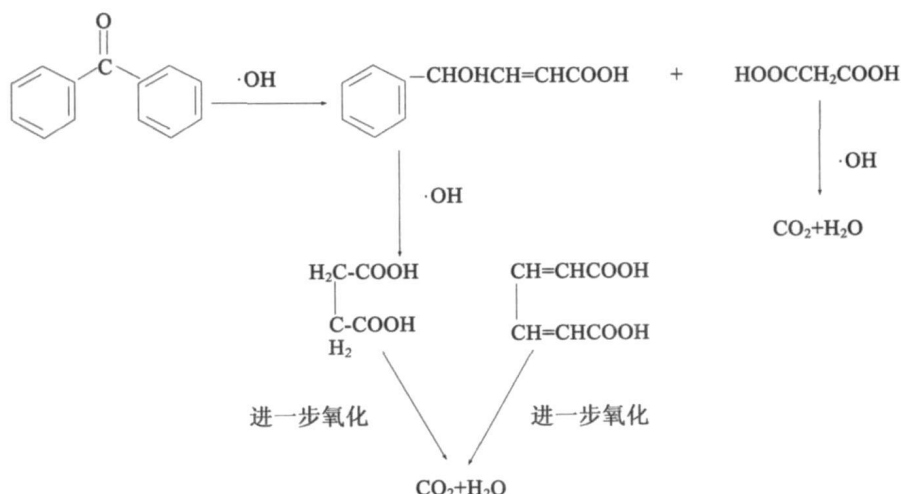
存在一个最高值.

#### 4 185nmUV 降解二苯甲酮的中间产物的分析

通过气相色谱-质谱联机对 185nmUV 降解二苯甲



第二种降解路径:

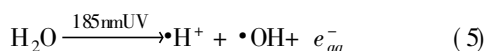
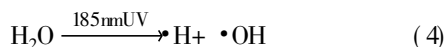


第一种路径是羰基与苯环之间的 C-C 键断裂,生成苯甲酸和苯酚,然后苯甲酸和苯酚再和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )反应,进一步分解成草酸和丁烯二酸等酸性物质,最后被矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ;

第二种路径是在二苯甲酮的苯环上发生了羟基化,然后苯环上羟基化的碳原子发生断裂,生成 3-苯基羟基-2-丁烯酸和丁二酸,这些酸进一步和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )反应被无机化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

#### 5 结论

(1) 水可以强烈吸收波长  $< 190\text{nm}$  的紫外光,在  $190\text{nm}$  和  $140\text{nm}$  波长之间,吸收截面和水的均裂量子产率随波长的降低而增大. 因而一般认为是  $185\text{nm}$  紫外光先和水作用使水均裂产生的活性物质再与水中的有机物反应<sup>[4,5]</sup>:



反应(4)的产率为 0.33, 反应(5)的产率为 0.05<sup>[6]</sup>. 产生的这些活性中间体中  $\cdot\text{OH}$  又是最主要的活性物质,其氧化能力仅次于氟.  $\cdot\text{OH}$  的氧化电位特别高,氧化能力极强,能很容易地氧化各种有机物. 这种技术降解速率快,并且操作方便,设备简单,易于利用,是一种非常具有前景的治理技术。

酮的中间产物进行分析发现有苯甲酸、4-羟基二苯甲酮、3-苯基羟基-2-丁烯酸和草酸等物质的存在。

由此我们可以推出二苯甲酮两种可能的降解路径: 有两种: 第一种降解路径:

以二苯甲酮为对象,从对上面图的分析可以看出,  $185\text{nmUV}$  对二苯甲酮浓度的降低和 TOC 的去除要比  $254\text{nmUV}$  好的多. 这是因为  $185\text{nmUV}$  是一种波长较短,能量较高的紫外线,其能量相当于  $6.7\text{eV}$ , 而  $254\text{nmUV}$  的能量相当于  $4.88\text{eV}$ , 因而与  $254\text{nmUV}$  相比,  $185\text{nmUV}$  能更有效的破坏有机物,降低废水中有机物的浓度及 TOC。

本文采用的  $185\text{nm}$  紫外光来处理水中的二苯甲酮,无二次污染、降解速率快,能够在短时间内把水中二苯甲酮去除 99% 以上;运行维护简单,费用低,效果好。

(2) 有氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在的情况下能够大大提高二苯甲酮的降解速率.  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.01\text{mg/L}$  时,降解反应速率常数 ( $k$ ) 最大,即在二苯甲酮溶液中加入  $0.01\text{mg/L}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 可以使  $185\text{nmUV}$  达到最佳的降解效果。

(3) 两种可能的降解路径都说明用  $185\text{nmUV}$  降解二苯甲酮溶液最终被无机化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 从而达到治理光刻废水中二苯甲酮溶液的目的

参考文献:

- [1] 江泉观, 纪云晶, 常元勋. 环境化学毒物防治手册[M]. 北京: 第一章 化工出版社化学与应用化学出版中心. 2004.
- [2] 邓南圣, 吴峰, 等. 环境中的内分泌干扰物[M]. 北京: 第

一章 化学工业出版社环境科学与工程出版中心. 2004.

- [ 3] Jorge L. Lopez, Fernando S. Garcia, Esther Olveros, Andre M. Braun et al. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution[ J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 137: 177– 184.
- [ 4] M. C. Gonzalez, A. M. Braun. Vacuum ultraviolet (VUV) photolysis of water: mineralization of atrazine[ J]. Chemosphere, 1995, 28: 2121– 2127.
- [ 5] Shinya Echigo, Harumi Yamada, Saburo Matsui, Shosuke Kawanishi, Kenichi Shishida. Comparing between  $O_3$ /VUV,

$O_3/H_2O_2$ , VUV and  $O_3$  processes for the decomposition of organophosphoric acid trimesters[ J]. Water Science and Technology, 1996, 34: 81– 88.

- [ 6] A. H. Richard, H. J. B. Benon. Photochemical generation of superoxide radical in aqueous solutions[ J]. Journal of the American Chemical Society. 1978, 100( 18): 5796– 5800.

#### 作者简介:

闻瑞梅 女, 同济大学电子信息学院教授、博士生导师. 四十年来一直在第一线长期从事水化学基础、水、气处理及表征技术以及环保治理及检测技术的研究. 先后获国家级、省部级各种科技奖 16 次, 专利 23 项, 发表论文 130 余篇. E-mail: ruimeiw@163.com