



中华人民共和国国家标准

GB/T 23761—2020
代替 GB/T 23761—2009

光催化材料及制品空气净化性能测试方法 乙醛(或甲醛)的降解

Test method for air-purification performances of photocatalytic materials—
Degradation of acetaldehyde (or formaldehyde)

2020-03-06 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 23761—2009《光催化空气净化材料性能测试方法》。本标准与 GB/T 23761—2009 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 删除了“光催化剂”术语(见 2009 年版的 2.1);
- 增加了“零级空气”术语(见 3.2);
- 修改了原理的陈述(见第 4 章,2009 年版的第 3 章);
- 修改了试剂或材料(见 5.2,2009 年版的 4.2);
- 修改了反应气供应(见 6.1.2,2009 年版的 5.1.1);
- 修改了图 1 反应测试装置图(见图 1,2009 年版的图 1);
- 增加了光催化反应器横截面图(见图 2);
- 修改了光催化反应器中调整块的构造(见 6.1.3,2009 年版的 5.1.2);
- 修改了紫外光源和可见光源的参数(见 6.1.4,2009 年版的 5.1.3);
- 修改了测试样品的制备(见第 7 章,2009 年版的 5.3);
- 修改了样品预处理的条件(见 8.1,2009 年版的 6.2);
- 修改了环境温度的要求(见 8.2.1,2009 年版的 6.3.2);
- 修改了反应气中乙醛的初始浓度(见 8.2.2,2009 年版的 6.3.1);
- 增加了可见光测试步骤(见 8.2.3);
- 修改了性能稳定性测定的反应气中乙醛的浓度(见 8.5,2009 年版的 6.6);
- 删除了光催化去除率低样品的测试(见 2009 年版的 6.7);
- 修改了性能稳定性的计算公式[见式(5),2009 年版的式(4)];
- 修改了乙醛矿化率的计算公式[见式(9),2009 年版的式(7)];
- 增加了甲醛光催化去除率的计算公式[见式(10)]。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位:江苏朗逸环保科技有限公司、中国科学院理化技术研究所、福州大学、苏州健龙环保科技有限公司、中国建筑股份有限公司技术中心、广东省微生物分析检测中心、无锡中睿检测有限公司、北京室内及车内环境净化协会、北京为康环保科技有限公司。

本标准主要起草人:戴文新、只金芳、朱永法、郭凤鑫、朱黎、谢小保、咸才军、何明兴、曹文斌、姚文清、许雪峰、宋建荣、刘文秀、于建强、唐小丽、高月红、曹文卫。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 23761—2009。

光催化材料及制品空气净化性能测试方法

乙醛(或甲醛)的降解

1 范围

本标准规定了光催化材料及制品空气净化性能测试方法的原理、试剂或材料、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理和试验报告。

本标准适用于光催化材料及制品去除空气中乙醛(或甲醛)性能的测试。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 11605 湿度测量方法

GB 19258 紫外线杀菌灯

GB/T 30706 可见光照射下光催化抗菌材料及制品抗菌性能测试方法及评价

GB/T 30809 光催化材料性能测试用紫外光光源

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

光催化空气净化材料及制品 photocatalytic materials and agent

光催化材料及制品

在一定光源的激发下,能够产生光催化效应并适用于空气净化的材料及制品。

3.2

零级空气 zero-calibration gas

由纯氧和纯氮按 2 : 8 的体积比混合而成的气体。

3.3

乙醛光催化去除量 removal amount by photocatalysis of acetaldehyde

光照条件下,一定数量的光催化材料去除乙醛的量,单位为毫克每小时平方米 $[\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)]$ 或毫克每小时立方米 $[\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)]$ 。

3.4

乙醛光催化去除率 removal ratio by photocatalysis of acetaldehyde

光照条件下,乙醛的去除量与其初始量之比,用百分数表示。

3.5

甲醛光催化去除率 equivalent removal ratio by photocatalysis of formaldehyde

由乙醛的光催化去除率换算得到的用来表征甲醛的去除率,用百分数表示。

3.6

光催化材料及制品空气净化性能稳定性 performance stability of photocatalytic materials for air purification

性能稳定性

光催化材料及制品在高浓度污染物的气氛中经规定时间光照处理后,测得的光催化去除率与第一次试验时测得的光催化去除率的比值,用百分数表示。

4 原理

将光催化空气净化材料样品置于含有乙醛作为污染标志物的反应气中,通过测量对标志物的去除量获得其在光作用下净化空气的性能。

将光催化空气净化材料样品置于反应器中,使反应气一次通过反应器,此时反应器中的样品在光照作用下氧化分解乙醛,得到光照后反应器出口处乙醛的浓度,将此值与光照前的乙醛出口浓度比较得出乙醛的光催化去除率。将乙醛光催化去除率换算为甲醛光催化去除率来表征光催化空气净化材料对甲醛的去除性能。

提高反应物浓度,重复测试样品的乙醛光催化去除量,与第一次试验结果进行比较得出光催化空气净化材料及制品的性能稳定性。

5 试剂或材料

5.1 标准乙醛气:由氮气(纯度不小于 99.99%)平衡,乙醛浓度控制为 $50 \text{ mL/m}^3 \sim 200 \text{ mL/m}^3$ 。

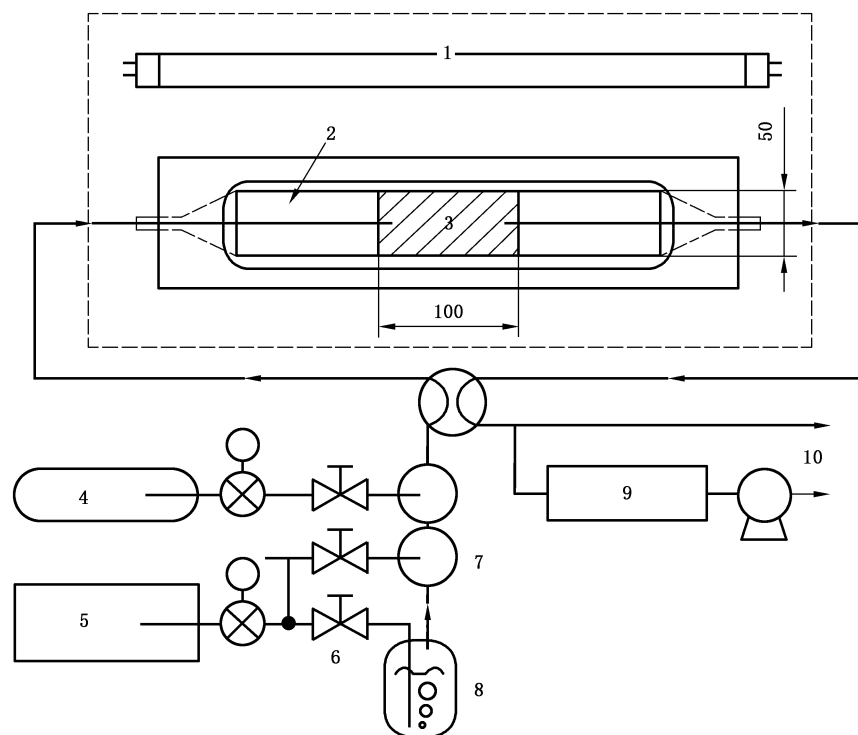
5.2 零级空气:由纯氧和纯氮按 2 : 8 的体积比混合而成,乙醛浓度低于 0.01 mL/m^3 。

6 仪器设备

6.1 反应测试装置

6.1.1 反应测试装置的组成

反应测试装置见图 1。反应测试装置由反应气供应、光催化反应器、光源组成。构成装置的材质应满足低吸附性和抗紫外线的要求(如玻璃和不锈钢)。



说明：

- 1 ——光源；
- 2 ——光路窗口；
- 3 ——测试样品；
- 4 ——标准乙醛气；
- 5 ——零级空气；
- 6 ——流量控制器；
- 7 ——气体混合器；
- 8 ——加湿器；
- 9 ——分析仪；
- 10 ——出口。

图 1 反应测试装置

6.1.2 反应气供应

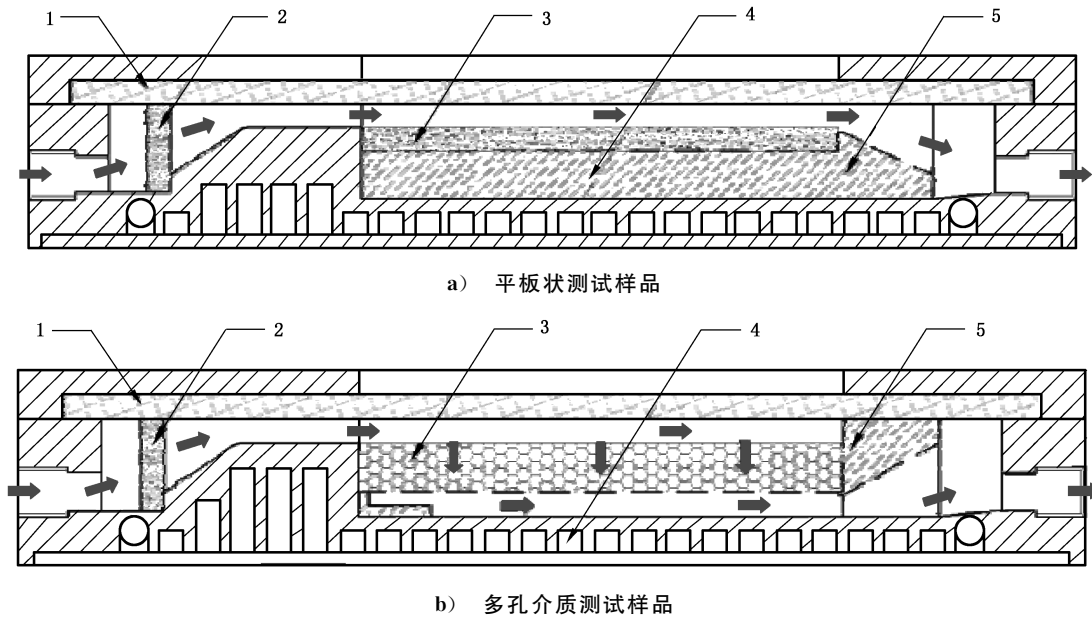
反应气由标准乙醛气和零级空气混合制得，一定温湿度下，已知浓度的反应气以恒定流量连续通入光催化反应器中。反应气的流量和乙醛浓度由流量控制器分别控制零级空气、加湿处理的零级空气和标准乙醛气来实现，三种气体经混合器混合后进入光催化反应器，每种气体的流速应控制在设定值的 $\pm 5\%$ 范围内。

反应气中乙醛浓度控制为 $1.00 \text{ mL/m}^3 \pm 0.05 \text{ mL/m}^3$ ，水蒸气浓度为 $(1.56 \pm 0.08)\%$ （相当于在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 50% 的相对湿度）。

6.1.3 光催化反应器

光催化反应器是全密闭的方形反应器，其内部装有 50 mm 宽的可调节高度的调整块，测试样品放置在调整块上，调整块上方有一个与其平行的光路窗口，反应器外部的光源通过此窗口照射到样品表

面。通过调节调整块的高度使得样品表面与窗口之间的距离为 $5.0\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}$ 。反应气只能从测试样品与光路窗口之间通过,见图 2a)所示。当检测过滤型的光催化样品时,应该使用另一种类型的调整块,它在支撑测试样品的同时允许测试气体在光照射下通过测试样品的孔,见图 2b)所示。光路窗口材质可选用石英玻璃或硼玻璃。



说明:

- 1——光路窗口;
- 2——气体分布板;
- 3——测试样品;
- 4——控温水槽;
- 5——调整块。

图 2 光催化反应器的横截面

6.1.4 光源

对于测试样品为紫外光响应型光催化材料,紫外光源的波长范围应在 $300\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ 。按 GB/T 30809 的规定选用合适的光源,包括主波长为 365 nm 的黑灯管或蓝黑光灯管、氙灯(应用滤光片过滤掉 300 nm 以下和 400 nm 以上波长的光),光源应均匀地照射在光路窗口上。

对于测试样品为可见光响应型光催化材料,可见光源波长范围为 $400\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ 。按 GB/T 30706 的要求选择可见光源为荧光灯,其色温为 $3\ 800\text{ K} \sim 6\ 500\text{ K}$,显色指数大于 90% ,使用时应滤除紫外波段(滤掉小于 400 nm 的波段)。推荐用色温为 $5\ 000\text{ K}$ 的荧光灯(也可用氙灯光源,采用可见光滤光片仅保留波长范围在 $400\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$)。

6.2 分析系统

使用气相色谱仪进行在线分析,测量反应器出口处各物质的浓度。也可通过气体注射器进行离线分析。使用氢火焰离子检测器(FID)检测乙醛的浓度,使用热传导检测器(TCD)检测二氧化碳的浓度。

色谱工作条件为:

- a) 色谱柱:直径为 3 mm 的 Porapak Q 型(或 Porapak R 型)填充柱,或性能相当者;
- b) 柱温: $100\text{ }^\circ\text{C}$;

- c) 进样口温度:150 ℃;
- d) 检测器温度:FID为150 ℃,TCD为120 ℃;
- e) 载气:高纯氮(或高纯氦);
- f) 载气流速:30 mL/min~70 mL/min。

7 样品

7.1 片状样品

长 99.5 mm±0.5 mm,宽 49.5 mm±0.5 mm,厚度不大于 10 mm。

7.2 多孔蜂窝状样品

长 99.5 mm±0.5 mm,宽 49.5 mm±0.5 mm,厚度不大于 10 mm。

7.3 粒状样品(粒径大于 0.15 mm)

将样品堆实在样品盘上,其堆放尺寸与片状样品相同,厚度不大于 10 mm,并测得样品的堆体积。

7.4 粉末样品(粒径小于 0.15 mm)

先将样品压片,再研磨过筛,制成 0.15 mm~0.25 mm 的颗粒状,按粒状样品制备。

7.5 光催化制品

将制品中具有光催化性能的部件取出,并裁制成片状样品规定的尺寸进行测试。

如果样品侧面吸附性很强,应在测试前用惰性材料(如铝箔等)密封。

8 试验步骤

警示——本试验方法中使用的紫外光源对于眼睛及皮肤具有伤害,操作者须小心谨慎! 注意反应器工作时应保持密闭,当光源打开时不要用眼睛直接观察。

8.1 样品预处理

样品经预先干燥处理,干燥条件为 $-0.050\text{ MPa}\sim-0.057\text{ MPa}$ (真空表读数)和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 2 h 以上。之后置于紫外灯下光照 8 h 以上。紫外光辐射照度不小于 $1.0\text{ mW}/\text{cm}^2$,并保证照射均匀。样品预处理后宜立即进行测定。如果不能立即测定,样品应置于干净的、无污染性气体的密闭容器中,保存时间不超过 48 h。

8.2 测试准备

8.2.1 环境温度

环境温度为 $18\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

8.2.2 调节反应气

调节反应气流量为 $1.00\text{ L}/\text{min}\pm 0.02\text{ L}/\text{min}$ 。调节流量控制器使反应气中乙醛含量控制在 $1.00\text{ mL}/\text{m}^3\pm 0.05\text{ mL}/\text{m}^3$,水蒸气浓度为 $(1.56\pm 0.08)\%$ (相当于在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 50%的相对湿度)。按 GB/T 11605 的规定测量湿度。

开启并校准气相色谱仪,测量反应气中乙醛浓度(φ_{A_n}),直至连续三次测量值的相对平均偏差(E)小于2%。取连续三次测量的平均值作为反应气中乙醛初始浓度(φ_{A_0})。

8.2.3 安装测试样品

将预处理过的样品平放在光催化反应器的调整块上,标识出样品表面的两条对角线,按 GB 19258 的规定,测试每条对角线上相等间隔的 5 个点的紫外光辐射照度,调节调整块的高度,使得样品表面上 10 个点紫外光辐射照度的平均值为 $1.0 \text{ mW/cm}^2 \pm 0.1 \text{ mW/cm}^2$ 。样品表面与石英玻璃窗口的距离应不小于 5.0 mm,样品不同位置高度差应小于 1.0 mm。之后合上石英玻璃窗口,反应器应保证密封。

使用可见光进行测试时,用可见光辐射照度计测量样品表面的可见光辐射照度的平均值应为 $30.0 \text{ mW/cm}^2 \pm 0.5 \text{ mW/cm}^2$ 。测量方法同紫外光。

8.3 暗吸附过程

8.3.1 去除反应器及样品中的二氧化碳

在不开启光源的条件下,将反应气(气体中二氧化碳含量小于 1.0 mL/m^3)通入光催化反应器,定期测量出口处二氧化碳的浓度,直至二氧化碳出口浓度(φ_{CDpre})稳定且小于 1.0 mL/m^3 。则此光催化材料的光催化性能可用二氧化碳生成量表示。

在 90 min 后,二氧化碳出口浓度无法达到小于 1.0 mL/m^3 ,则此光催化材料的光催化性能不能用二氧化碳的生成量表示,而只能用乙醛的去除量或去除率表示。

注:说明该光催化材料吸附二氧化碳的能力很强。

8.3.2 暗吸附过程乙醛出口浓度的测量

在不开启光源的条件下,进行 8.2.2 的过程,每隔 15 min 测量乙醛出口浓度,当乙醛出口浓度等于乙醛初始浓度(φ_{A_0})时,此时间作为光催化材料的暗吸附时间。出口处乙醛浓度作为光照前乙醛初始浓度($\varphi_{A_{P0}}$)。

在 30 min 后乙醛出口浓度低于乙醛初始浓度(φ_{A_0})的 90%,则继续在暗条件下通入反应气,以乙醛出口浓度达到乙醛初始浓度(φ_{A_0})的 90%所需的时间作为暗吸附时间。此时乙醛出口浓度作为光照前乙醛初始浓度($\varphi_{A_{P0}}$)。

若通入反应气 90 min 后,乙醛出口浓度仍低于乙醛初始浓度的 90%,则认为此光催化材料吸附乙醛性能太强,不能用本方法进行测量。

8.4 光催化去除量的测定

8.4.1 光照下乙醛出口浓度和二氧化碳出口浓度的测定

符合此方法测试的样品,在暗吸附过程结束后,继续稳定地通入反应气,打开光源。每隔 15 min 测试乙醛出口浓度和二氧化碳出口浓度,反应 3 h 以上,以反应最后 1 h 得到的 3 个乙醛浓度和二氧化碳浓度测量值的平均值作为光照下乙醛出口浓度(φ_{AP})和光照下二氧化碳出口浓度(φ_{CP})。

8.4.2 停止光照过程

关闭光源,继续通气 30 min。期间测量乙醛出口浓度,取平均值,当乙醛浓度等于光照前乙醛初始浓度($\varphi_{A_{P0}}$)时(如果乙醛浓度无法恢复到光照前乙醛初始浓度,则乙醛浓度达到光照前乙醛初始浓度的 90%时),对于满足 8.3.1 可用二氧化碳生成量表示的样品,同时测量二氧化碳出口浓度(φ_{CDpost}),该值与光照前的二氧化碳浓度(φ_{CDpre})差异应小于 1.0 mL/m^3 。

8.5 性能稳定性的测定

继续保持光源关闭,调节流量控制器使反应气中乙醛的浓度为 $5.00 \text{ mL/m}^3 \pm 0.05 \text{ mL/m}^3$,待浓度稳定后开启光源反应 24 h,其后将乙醛浓度重新调整为 $1.0 \text{ mL/m}^3 \pm 0.05 \text{ mL/m}^3$,继续反应 3 h,以反应最后 1 h 的 3 个乙醛出口浓度平均值作为光照下乙醛出口浓度(φ_{AP})。

9 试验数据处理

9.1 乙醛浓度三次测量值相对平均偏差 E ,按式(1)计算:

$$E = \frac{\sum_{n=1}^3 |\varphi_{An} - \varphi_{Aa}|}{3 \times \varphi_{Aa}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

φ_{An} ——反应气第 n 次乙醛浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{Aa} ——三次测量值的算术平均值,单位为毫升每立方米(mL/m^3)。

9.2 片状和蜂窝状样品乙醛光催化去除量 Q_A ,数值以毫克每小时平方米 [$\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$]表示,按式(2)计算:

$$Q_A = \frac{(\varphi_{AP0} - \varphi_{AP}) \times 1.967 \times F \times 60}{S \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

φ_{AP0} ——光照前乙醛初始浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{AP} ——光照下乙醛出口浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

1.967——乙醛密度的数值,单位为克每升(g/L);

F ——反应气流量的数值,单位为升每分(L/min);

60——换算系数;

S ——样品有效面积的数值,单位为平方米(m^2);

1 000——换算系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差不大于 15%。

9.3 粒状和粉末样品乙醛光催化去除量 Q_A ,数值以毫克每小时立方米 [$\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$]表示,按式(3)计算:

$$Q_A = \frac{(\varphi_{AP0} - \varphi_{AP}) \times 1.967 \times F \times 60}{V \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

φ_{AP0} ——光照前乙醛初始浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{AP} ——光照下乙醛出口浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

1.967——乙醛密度的数值,单位为克每升(g/L);

F ——反应气流量的数值,单位为升每分(L/min);

60——换算系数;

V ——样品堆体积,单位为立方米(m^3);

1 000——换算系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差不大于 15%。

9.4 乙醛光催化去除率 P_r ,按式(4)计算:

$$P_r = \frac{\varphi_{AP0} - \varphi_{AP}}{\varphi_{AP0}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

φ_{AP0} ——光照前乙醛初始浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{AP} ——光照下乙醛出口浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差符合表 1 的规定。

表 1 乙醛光催化去除率测定结果的相对偏差

乙醛光催化去除率/%	相对偏差/%
<30	≤25
30~50	≤20
>50	≤15

9.5 性能稳定性 D ,按式(5)计算:

$$D = \frac{P_{rs}}{P_r} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

P_{rs} ——按 8.5 进行性能稳定性试验后测得的乙醛光催化去除率,%;

P_r ——第一次试验时乙醛光催化去除率,%。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差不大于 15 %。

9.6 无光照下二氧化碳浓度 φ_{CD} ,数值以毫升每立方米(mL/m^3)表示,按式(6)计算:

$$\varphi_{CD} = \frac{(\varphi_{CDpre} + \varphi_{CDpost})}{2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

φ_{CDpre} ——光照前二氧化碳出口浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{CDpost} ——停止光照后二氧化碳出口浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3)。

9.7 片状和蜂窝状样品二氧化碳生成量 Q_C ,数值以毫克每小时平方米[$\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$]表示,按式(7)计算:

$$Q_C = \frac{(\varphi_{CP} - \varphi_{CD}) \times 1.965 \times F \times 60}{S \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

φ_{CP} ——光照下出口处二氧化碳浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{CD} ——无光照下二氧化碳浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

1.965——二氧化碳气体密度的数值,单位为克每升(g/L);

F ——反应气流量的数值,单位为升每分(L/min);

60——换算系数;

S ——样品有效面积,单位为平方米(m^2);

1 000——换算系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差不大于 15 %。

9.8 粒状和粉末样品二氧化碳生成量 Q_C ,数值以毫克每小时立方米[$\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$]表示,按式(8)计算:

$$Q_C = \frac{(\varphi_{CP} - \varphi_{CD}) \times 1.965 \times F \times 60}{V \times 1\,000} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

φ_{CP} ——光照下出口处二氧化碳浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{CD} ——无光照下二氧化碳浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

1.965 ——二氧化碳气体密度的数值,单位为克每升(g/L);

F ——反应气流量的数值,单位为升每分(L/min);

60 ——换算系数;

V ——样品堆体积,单位为立方米(m^3);

1 000 ——换算系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差不大于 15 %。

9.9 乙醛矿化率 M_{Ar} ,按式(9)计算:

$$M_{Ar} = \frac{\varphi_{CP} - \varphi_{CD}}{(\varphi_{AP0} - \varphi_{AP}) \times 2} \times 100\% \dots\dots\dots(9)$$

式中:

φ_{CP} ——光照下出口处二氧化碳浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{CD} ——无光照下二氧化碳浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{AP0} ——光照前乙醛初始浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

φ_{AP} ——光照下乙醛出口浓度的数值,单位为毫升每立方米(mL/m^3)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差不大于 15 %。

9.10 甲醛光催化去除率 P_{CF} ,按式(10)计算:

$$P_{CF} = P_r \dots\dots\dots(10)$$

式中:

P_r ——乙醛光催化去除率, %。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对偏差不大于 15 %。

10 试验报告

试验报告宜包括以下内容,其中 d)和 e)应包含在每份报告中:

- a) 测试日期、温度等;
- b) 测试样品说明(规格、材料、形状等);
- c) 测试装置说明;
- d) 测试条件(反应气流量、乙醛初始浓度、光源种类、辐照强度、气相色谱仪型号等);
- e) 测试样品的乙醛光催化去除量、乙醛光催化去除率和性能稳定性;
- f) 对于满足 8.3.1 可用二氧化碳生成量表示的样品,注明二氧化碳的生成量、乙醛矿化率、甲醛光催化去除率;
- g) 执行标准编号(GB/T 23761—2020);
- h) 备注(包括测试过程中的特殊现象及变化等)。