



中华人民共和国国家标准

GB/T 23762—2020
代替 GB/T 23762—2009

光催化材料水溶液净化性能测试方法

Test method for water purification performance of
photocatalytic materials

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 23762—2009《光催化材料水溶液体系净化测试方法》。本标准与 GB/T 23762—2009 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 修改了标准的适用范围(见第 1 章,2009 年版的第 1 章);
- 删除了“光催化剂”和“光催化降解率”两个术语(见 2009 年版的 3.2 和 3.6);
- 修改了测试温度要求(见 5.1,2009 年版的 9.1);
- 修改了污染标志物,用苯酚代替亚甲基蓝作为污染标志物(见 5.2,2009 年版的 9.2);
- 修改了可见光辐射照度的范围(见 5.3,2009 年版的 9.4);
- 修改了试剂或材料的内容(见第 7 章,2009 年版的第 7 章);
- 修改了检测仪器,使用高效液相色谱仪测定苯酚浓度(见 8.1,2009 年版的 8.1);
- 修改了紫外光源和可见光光源的功率(见 8.3,2009 年版的 8.3);
- 修改了“颗粒型和薄膜型光催化反应器”的名称及催化反应床网框的尺寸(见 8.4.3,2009 年版的 8.4.2);
- 修改了“薄膜状或片状样品”的尺寸(见 9.3,2009 年版的 9.5.3);
- 修改了样品预处理的时间,增加了样品保存时间的要求(见 10.1,2009 年版的 9.6);
- 修改了标准曲线的绘制步骤(见 10.2,2009 年版的 10.1);
- 修改了离心分离的转速(见 10.4.1 和 10.5.1,2009 年版的 10.3.1 和 10.4.1);
- 增加了可见光光源照射时间的规定(见 10.5.1 和 10.5.2);
- 修改了光催化稳定性的测定步骤(见 10.6,2009 年版的 10.5);
- 修改了光催化降解量的单位(见 11.1,2009 年版的 11.1)。

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:北京为康环保科技有限公司、中国科学院理化技术研究所、清华大学、广东省微生物分析检测中心、北京室内及车内环境净化协会。

本标准主要起草人:朱永法、宗瑞隆、刘文秀、郭凤鑫、谢小保、只金芳、何明兴、李新军、曹文斌、朴玲钰、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 23762—2009。

光催化材料水溶液净化性能测试方法

1 范围

本标准规定了光催化材料水溶液净化性能测试方法的原理、试验条件、一般规定、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。

本标准适用于具有水溶液净化性能的光催化材料净化性能的测试。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

光催化水净化材料 photocatalytic materials for water purification

在一定波长光源激发下,能够产生光催化效应并适用于水溶液体系净化的材料。

注:可以是非负载光催化材料或负载在固定载体上的光催化材料。

3.2

单位去除量 removal amount per-unit

单位质量或单位面积的光催化材料在单位时间内去除污染标志物的量。

注:单位为毫克每分克[$\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{g})$]或毫克每分平方厘米[$\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$]。

3.3

去除率 removal ratio

在规定时间内反应结束时,污染标志物的去除量与其初始量之比,用百分数表示。

3.4

光催化降解量 degradation amount by photocatalysis

污染标志物在光照条件下的单位去除量与无光照条件下的单位去除量之差。

注:单位为毫克每分克[$\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{g})$]或毫克每分平方厘米[$\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$]。

3.5

光催化水净化材料稳定性 stability of photocatalytic materials for water solution purification

光催化稳定性

光催化材料经连续一段时间的光催化净化反应后,仍保持降解能力的性能。以连续光催化净化后测得的光催化降解量与第一次标准光催化降解试验时测得的光催化材料降解量的比值表示,用百分数表示。

4 原理

在液相光催化反应测试装置中,通过特定波长光线的辐照,分散或固定在溶液里的光催化材料吸收光线,激发产生空穴和电子,并迁移到光催化材料的表面,与溶液中的污染标志物苯酚发生反应,使之降解。通过测定溶液中苯酚浓度随光催化反应时间的变化,计算得到光催化材料的水溶液净化性能。

5 试验条件

5.1 测试温度

环境温度 18 °C~28 °C。

5.2 污染标志物初始浓度

苯酚标准溶液的初始浓度(ρ_0)为 5.0 mg/L。

5.3 辐射照度

对于紫外光活性测试,用紫外光辐射照度计测量液面处紫外光的辐射照度应为 $1.50 \text{ mW/cm}^2 \pm 0.05 \text{ mW/cm}^2$ 。要求边缘与中心的辐射照度强度相同。

对于可见光活性测试,用可见光辐射照度计测量液面处可见光的辐射照度应为 $30.0 \text{ mW/cm}^2 \pm 0.5 \text{ mW/cm}^2$ 。要求边缘与中心的辐射照度强度相同。

6 一般规定

本标准所用的试剂,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂。液相色谱检测中使用的水应不低于 GB/T 6682 中规定的二级水,其他液相色谱用溶剂应为色谱纯。

7 试剂或材料

警示——苯酚为毒害性物质,操作时应小心谨慎! 如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗,严重者应立即就医。

7.1 苯酚($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)。

7.2 苯酚标准溶液 I :1 L 溶液含苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)50 mg。移取 5.00 mL 按 GB/T 602 配制的苯酚标准溶液(1 mg/mL),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.3 苯酚标准溶液 II :1 L 溶液含苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)5.0 mg。移取 10.00 mL 按 GB/T 602 配制的苯酚标准溶液(1 mg/mL),置于 2 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8 仪器设备

8.1 高效液相色谱仪

8.1.1 紫外检测器:检测波长 270 nm。

8.1.2 色谱柱:5 μm , C_{18} 反相色谱柱, $\phi 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 。或性能相当者。

8.1.3 流动相:水+甲醇=0.45+0.55。

8.1.4 柱温:35 °C。

8.1.5 总流速:1.0 mL/min。

8.1.6 进样体积:10 μ L。

8.1.7 吸样速度:15 μ L/s。

8.2 辐射照度计

8.2.1 紫外光辐射照度计:测定波长为 254 nm 或 365 nm,量程范围为 0.1 μ W/cm²~20 mW/cm²,测量精度不小于 2%。

8.2.2 可见光辐射照度计:测定波长范围为 400 nm~800 nm,量程范围为 1 mW/cm²~100 W/cm²,测量精度不小于 2%。

8.3 光源

8.3.1 254 nm 无臭氧紫外光源:光源的主波长为 254 nm 的管状紫外灯,紫外灯功率为 8 W~15 W。

8.3.2 365 nm 紫外光源:光源的主波长为 365 nm 的管状紫外灯,紫外灯功率为 8 W~15 W。

8.3.3 可见光光源:300 W~500 W 功率氙灯,用 420 nm 以上的截止滤光片屏蔽掉 420 nm 以下波长的光线。

8.4 反应测试装置

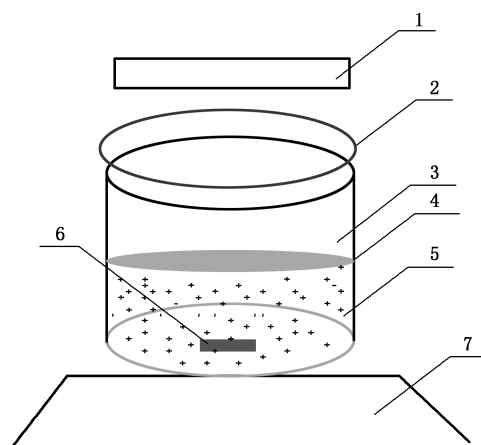
8.4.1 反应器材质

宜使用玻璃、不锈钢、聚乙烯或聚丙烯。

8.4.2 悬浮型光催化材料反应测试装置

适合粒度小于 1 mm 的粉体光催化材料的性能测试。

反应测试装置如图 1 所示,反应器直径约为 80 mm,高度约为 100 mm,总容积约为 500 mL。粉体光催化材料和溶液直接放入反应器中搅拌混合均匀。对于 250 mL 的反应液,其液面高度约为 50 mm。采用聚四氟乙烯包覆的搅拌子进行搅拌,搅拌速度能保证使溶液充分流动。



说明:

1——光源;

2——石英盖子或滤光片;

3——反应器;

4——液面;

5——光催化材料悬浮液;

6——搅拌子;

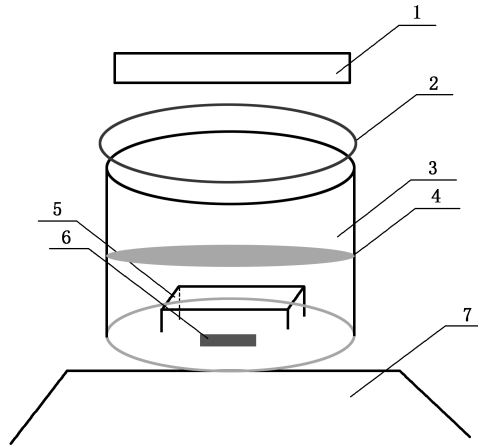
7——磁力搅拌器。

图 1 悬浮型光催化材料反应测试装置

8.4.3 负载型光催化材料反应测试装置

适合粒度大于 1 mm 的大颗粒状光催化材料以及薄膜状、片状和网孔薄膜状光催化材料的性能测试。

反应测试装置如图 2 所示,在反应器中放置一个催化反应床(不锈钢架子:60 mm×60 mm×15 mm),架子上固定不锈钢网框(网孔尺寸为 0.5 mm)。样品可直接放置在不锈钢网框上,网框离反应器底部的距离为 15 mm。



说明:

- 1——光源;
- 2——石英盖子或滤光片;
- 3——反应器;
- 4——液面;
- 5——光催化反应床;
- 6——搅拌子;
- 7——磁力搅拌器。

图 2 负载型光催化材料反应测试装置

9 样品

9.1 粉体样品

粒度小于 1.0 mm 的样品划分为粉体样品,测定结果按样品质量进行计算。

9.2 大颗粒状样品

粒度大于 1.0 mm 的样品划分为大颗粒样品,样品需铺满催化反应床不锈钢网框的底部,测定结果按样品面积进行计算。

9.3 薄膜状或片状样品

经加工制成长 50 mm±1.0 mm,宽 50 mm±1.0 mm,厚不大于 10 mm 的样品,测定结果按样品面积进行计算。

10 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!注意反应装置工作时应保持密闭,当光源打开时不要直接用眼睛直接观察。

10.1 样品预处理

测试前样品应置于紫外灯下光照 4 h 以上,样品表面的紫外光的辐射照度达到 2 mW/cm^2 。样品预处理宜在测试前进行,处理好后宜立即进行测试。如果不能立即进行测试,样品应置于干净的、无污染性气体的密闭容器中保存,保存时间不大于 48 h。

10.2 标准曲线的绘制

移取 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 苯酚标准溶液 I,置于一组 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。苯酚溶液浓度分别为 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、8 mg/L、12 mg/L。用高效液相色谱仪进行测定,以苯酚的浓度(mg/L)为横坐标,对应的苯酚的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

10.3 光化学降解空白的测定

在光催化反应器中,移入 250.0 mL 苯酚标准溶液 II。在不加试样的条件下,打开磁力搅拌器搅拌反应器内的溶液。开启紫外光源,光照 120 min(或可见光光源,光照 6 h)。取约 2 mL 溶液,立即使用高效液相色谱仪测定空白试验溶液中苯酚的峰面积,从标准曲线上查得苯酚的浓度,作为光化学降解空白浓度(ρ_p)。

10.4 暗反应空白的测定

10.4.1 粉体光催化材料暗反应吸附空白的测定

在悬浮型光催化材料反应测试装置的反应器(见图 1)中,移入 250.0 mL 苯酚标准溶液 II。在磁力搅拌的条件下,称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 2 g,加入反应溶液中,搅拌 120 min。取约 2 mL 溶液,经 12 000 r/min 离心分离 5 min,取上清液,使用高效液相色谱仪测定溶液中苯酚的峰面积,从标准曲线上查得苯酚的浓度,作为粉体光催化材料的暗反应吸附空白浓度(ρ_d)。

10.4.2 大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料暗反应吸附空白的测定

把大颗粒(或薄膜状和片状)光催化材料试样平铺在负载型光催化材料反应测试装置(见图 2)的催化反应床上,其覆盖面积应不小于 9.0 cm^2 。把催化反应床安装在负载型光催化反应测试装置的反应器中,移入 250.0 mL 苯酚标准溶液 II。在磁力搅拌的条件下,搅拌 120 min,取约 2 mL 溶液,使用高效液相色谱仪测定溶液中苯酚的峰面积,从标准曲线上查得苯酚的浓度,作为大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料的暗反应吸附空白浓度(ρ_d)。

10.5 光催化降解性能的测定

10.5.1 粉体光催化材料的光催化降解性能的测定

在悬浮型光催化材料反应测试装置的反应器(见图 1)中,移入 250.0 mL 苯酚标准溶液 II。在磁力搅拌的条件下,称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 2 g,加入反应溶液中。搅拌分散后,开启紫外光源,光照 120 min(或可见光光源,光照 6 h)。取约 2 mL 溶液,经 12 000 r/min 离心分离 5 min,取上清液,使用高效液相色谱仪测定溶液中苯酚的峰面积,从标准曲线上查得苯酚的浓度,作为粉体光催化材料的光

催化降解后浓度(ρ_c)。

10.5.2 大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料的光催化降解性能的测定

把大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料试样平铺在负载型光催化材料反应测试装置(见图 2)的催化反应床上,其覆盖面积应不小于 9.0 cm^2 。把催化反应床安装在负载型光催化反应测试装置的光催化反应器中,移入 250.0 mL 苯酚标准溶液 II。在搅拌的条件下,开启紫外光源,光照 120 min (或可见光光源,光照 6 h)。取约 2 mL 溶液,使用高效液相色谱仪测定溶液中苯酚的峰面积,从标准曲线上查得苯酚的浓度,作为大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料的光催化降解后浓度(ρ_c)。

10.6 大颗粒(或薄膜状、片状)光催化稳定性的测定

按上述光催化活性测试方法,进行标准光催化降解试验(苯酚初始浓度 5 mg/L , ρ_0),分别测量光化学降解空白浓度(ρ_p)、暗反应吸附空白浓度(ρ_d)以及光催化降解后的浓度(ρ_c),计算第一次标准光催化降解试验的光催化去除率。在第一次标准光催化降解试验后,将污染标志物浓度提高到 50 mg/L (苯酚标准溶液 I)按 10.5 光催化反应条件进行光催化降解试验,持续反应 48 h 。用苯酚标准溶液 II 反复冲洗经高浓度反应的光催化材料试样,再进行第二次标准光催化降解试验,计算第二次标准光催化降解试验的光催化去除率,根据两次标准光催化降解试验的光催化去除率计算光催化稳定性。

11 试验数据处理

11.1 苯酚光催化降解量的计算

粉体光催化材料的苯酚光催化降解量 Q_1 ,数值以毫克每分克 [$\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{g})$]表示,按式(1)计算:

$$Q_1 = \frac{(\rho_p + \rho_d - \rho_0 - \rho_c) \times V}{t \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_p ——光化学降解空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_d ——暗反应吸附空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——苯酚标准溶液的初始浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_c ——光催化降解后浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——反应液总体积的数值,单位为升(L);
- t ——测试时间的数值,单位为分(min);
- m ——光催化材料质量的数值,单位为克(g)。

大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料的苯酚光催化降解量 Q_2 ,数值以毫克每分平方厘米 [$\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$]表示,按式(2)计算:

$$Q_2 = \frac{(\rho_p + \rho_d - \rho_0 - \rho_c) \times V}{t \times S} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ρ_p ——光化学降解空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_d ——暗反应吸附空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——苯酚标准溶液的初始浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_c ——光催化降解后浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——反应液总体积的数值,单位为升(L);
- t ——测试时间的数值,单位为分(min);
- S ——光催化材料有效面积的数值,单位为平方厘米(cm^2)。

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%。

11.2 苯酚光催化去除率的计算

粉体光催化材料苯酚光催化去除率 P_1 ,按式(3)计算:

$$P_1 = \frac{0.1 \times (\rho_p + \rho_d - \rho_0 - \rho_c)}{m \times \rho_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- ρ_p ——光化学降解空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_d ——暗反应吸附空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——苯酚标准溶液的初始浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_c ——光催化降解后浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- m ——光催化材料的质量的数值,单位为克(g)。

大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料的苯酚光催化去除率 P_2 ,按式(4)计算:

$$P_2 = \frac{20 \times (\rho_p + \rho_d - \rho_0 - \rho_c)}{S \times \rho_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- ρ_p ——光化学降解空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_d ——暗反应吸附空白浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——苯酚标准溶液的初始浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_c ——光催化降解后浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- S ——光催化材料有效面积的数值,单位为平方厘米(cm^2)。

注:苯酚光催化去除率统一计算为 0.1 g 粉体催化材料试样(或 20 cm^2 大颗粒、薄膜状或片状光催化材料试样),在紫外光催化降解 120 min(或可见光催化降解 6 h)时的去除率。

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符合表 1 的规定。

表 1 苯酚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/%
<40	≤20
≥40	≤15

11.3 大颗粒(或薄膜状、片状)光催化稳定性的计算

大颗粒(或薄膜状、片状)光催化稳定性 D ,按式(5)计算:

$$D = \frac{P_3}{P_4} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- P_3 ——大颗粒(或薄膜状、片状)光催化材料经过 48 h 高浓度降解反应后,再进行第二次标准光催化试验测得的光催化去除率,%;
- P_4 ——第一次标准光催化降解试验测得的光催化去除率,%。

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%。

12 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 测试日期、温度等；
 - b) 测试样品说明(材料、规格、形状等)；
 - c) 测试装置说明；
 - d) 测试条件(污染标志物初始浓度、光源种类及个数、光的辐射照度、使用仪器名称及型号)；
 - e) 测试样品的苯酚光催化降解量、苯酚光催化去除率及光催化稳定性的测试数据；
 - f) 执行标准编号(GB/T 23762—2020)；
 - g) 备注(包括测试过程中出现的特殊现象等)。
-