

DIN EN 16845-1

ICS 25.220.20

Einsprüche bis 2015-06-10

Entwurf

**Photokatalyse –
Schmutzabweisende chemische Aktivität unter Verwendung
adsorbierender organischer Stoffe im fest/fest Zustand –
Teil 1: Farbstoffe auf porösen Oberflächen;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16845-1:2015**

Photocatalysis –
Anti-soiling chemical activity using adsorbed organics under solid/solid conditions –
Part 1: Dyes on porous surfaces;
German and English version prEN 16845-1:2015

Photocatalyse –
Activité chimique anti-salissures à l'aide de matières organiques adsorbées dans des
conditions solide/solide –
Partie 1: Colorants sur des surfaces poreuses;
Version allemande et anglaises prEN 16845-1:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-04-10 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses
Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 57 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16845-1:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 386 „Photokatalyse“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-02-93 AA „Photokatalyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 16845-1 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen.

CEN/TS 16599 siehe DIN CEN/TS 16599

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN CEN/TS 16599, *Photokatalyse — Bestrahlungsbedingungen zum Prüfen photokatalytischer Eigenschaften von halbleitenden Werkstoffen und die Messung dieser Bedingungen*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Photokatalyse — Schmutzabweisende chemische Aktivität unter Verwendung adsorbierender organischer Stoffe im fest/fest Zustand — Teil 1: Farbstoffe auf porösen Oberflächen

Photocatalyse — Activité chimique anti-salissures à l'aide de matières organiques adsorbées dans des conditions solide/solide — Partie 1 : Colorants sur des surfaces poreuses

Photocatalysis — Anti-soiling chemical activity using adsorbed organics under solid/solid conditions — Part 1: Dyes on porous surfaces

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Symbole und Abkürzungen	5
5 Kurzbeschreibung	6
6 Geräte	6
6.1 Sprühsystem	6
6.2 Analysenwaage	9
6.3 Remissionsspektrometer	9
6.4 Lichtquelle	9
6.5 Weitere experimentelle Voraussetzungen	9
7 Materialien	9
7.1 Verwendete Farbstoffe	9
7.2 Herstellen der Sprühlösung	10
7.3 Proben	10
7.4 Weitere experimentelle Voraussetzungen	10
8 Durchführung	11
8.1 Allgemeine Aspekte	11
8.2 Optimierung der Versuchsanordnung	11
8.3 Durchführung der Prüfung	13
9 Berechnung	14
9.1 Allgemeines	14
9.2 Sprühmenge f	14
9.3 Verschmutzungsparameter DP	15
9.4 Bedeckte Fläche CA	16
9.5 Abscheiderate DR	16
9.6 Norm-Sprühzeit	17
9.7 Kalibrierfunktion des Verschmutzungsparameters DP	17
9.8 Nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten auf der Probenoberfläche verbleibender Farbstoff β_i	18
9.9 Halbwertszeit des Farbstoffes	18
10 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	19
11 Prüfverfahren für Proben mit geringer bis unwesentlicher Wirkung	19
12 Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Typische Messdaten	20
A.1 Optimierung der Sprühbedingungen (Beispiel)	20
A.2 Messung der Sprühmenge (Beispiel)	21
A.3 Messung der bedeckten Fläche (Beispiel)	22
A.4 Bewertung der Kalibrierfunktion des Verschmutzungsparameters (Beispiel)	24
A.5 Bewertung der Selbstreinigungswirkung (Beispiel)	26
Literaturhinweise	28

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16845-1:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 386 „Photokatalyse“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Prüfverfahren für die Bewertung der photokatalytischen Selbstreinigungswirkung von Materialien mit photokatalytischer Aktivität fest, üblicherweise auf Basis von halbleitenden Metalloxiden, z. B. Titandioxid, durch Messung der Entfärbungsfähigkeit bei Bestrahlung mit UV-Licht (UV-A) einer mit einer Farbstofflösung besprühten und getrockneten Probe unter fest/fest-Bedingungen.

Diese Europäische Norm ist zur Anwendung bei opaken rauen Oberflächen verschiedener Art vorgesehen, z. B. Baustoffe in Form von Blechen, Brettern oder Platten, die die Grundformen von Materialien für verschiedene Anwendungen darstellen.

Diese Europäische Norm gilt außerdem für Gewebe, Kunststoffe oder Verbundstoffe, die photokatalytische Materialien enthalten, die in Aceton nicht löslich sind. Diese Europäische Norm gilt nicht für photokatalytisches Glas, photokatalytische Granulate (außer sie wurden als Kompaktfolie oder kompakte Schicht auf einer flachen, festen Oberfläche aufgetragen) und flache, nichtporöse photokatalytische Materialien.

Das Verfahren bewertet nur die Selbstreinigungsfähigkeit des Materials bei Bestrahlung mit UV-Licht. Es kann nicht angewendet werden, um andere Leistungsattribute photokatalytischer Materialien zu bewerten, d. h. Zersetzung von Wasserverunreinigungen in flüssigen oder gasförmigen Phasen, die mit dem Material in Berührung kommen, und Antibeschlagwirkung und antimikrobielle Wirkung.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

CEN/TS 16599:2014, *Photokatalyse — Bestrahlungsbedingungen zum Prüfen photokatalytischer Eigenschaften von halbleitenden Werkstoffen und die Messung dieser Bedingungen*

EN ISO/IEC 17025:2005, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach *Glossar der photokatalytischen Begriffe CEN/TC386 WI00386014* und die folgenden Begriffe.

3.1

Selbstreinigung

Fähigkeit eines Materials, sauber zu bleiben oder sich selbst zu reinigen, wenn die Oberfläche verschmutzt ist

3.2

photokatalytische Selbstreinigung

Selbstreinigungsfähigkeit eines Materials durch die Bestrahlung der Materialoberfläche mit UV-, sichtbarem und IR-Licht (UV-Vis-IR)

3.3

Sprühabstand

Abstand von der Sprühdüsenöffnung (siehe Versuchsanordnung) zur Probenoberfläche

3.4

bedeckte Fläche

CA

(en: covered area)

Fläche der Probe, wo die Farbintensität $\geq \exp(-2) \approx 13,5\%$ der höchsten Intensität ist

3.5

Verschmutzungsparameter

DP

(en: dirt parameter)

Messung der auf der Probenoberfläche versprühten oder haftenden Farbstoffmenge

3.6

Kalibrierfunktion des Verschmutzungsparameters DP

mathematische Funktion, die den Zusammenhang zwischen dem Verschmutzungsparameter und der auf der Probenoberfläche versprühten Farbstoffmenge beschreibt

4 Symbole und Abkürzungen

a, b, c	konstante Polynomparameter, durch die Anpassung nach Gleichung (7) erhalten
$A_{\text{net}}(\lambda)$	Nettoextinktion der Farbstoffbedeckung auf der Probenoberfläche bei der Wellenlänge λ
CA	bedeckte Fläche, in cm^2
C_{dye}	Farbstoffkonzentration in der Sprühlösung, in g cm^{-3}
d_{ac}	Dichte von Aceton bei der Messtemperatur, in g cm^{-3}
DP	Verschmutzungsparameter, in nm
DR	Abscheiderate, in $\text{g s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
f	Sprühmenge, in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
F_i	Durchflussmenge, in g s^{-1}
k_{dye}	kinetische Konstante erster Ordnung des festgelegten Farbstoffes für die photokatalytische Selbstreinigung, in min^{-1}
n	Anzahl der Schritte bei der Abscheidung des Farbstoffes auf der Probenoberfläche; üblich ist $n = 5$, kann aber größer sein, wenn die Oberfläche übermäßig feucht ist
$R(\lambda)$	spektraler Reflexionsgrad der Probenoberfläche bei der Wellenlänge λ ; $R(\lambda)$ hat die Indizes i und j , die sich auf die Schritte beim Sprühen bzw. Bestrahlen beziehen
$R_{\text{background}}(\lambda)$	Reflexionsgrad der ursprünglichen Oberfläche bei der Wellenlänge λ
SC	Norm-Farbstoffbedeckung nach Tabelle 2, in g cm^{-2}
T	Temperatur, in $^{\circ}\text{C}$
t_i	Bestrahlungszeit, in min
t^{spr}	als $t^{\text{spr}} = t_{\text{std}}^{\text{spr}} / n$ berechnete Sprühdauerzeit, in s
W	Halbwertsbreite (FWHM) vom Farbpeak des versprühten Farbstoffes, in cm
β	mittlere Farbstoffbedeckung auf der Oberfläche, in g cm^{-2} ; die Indizes i und j beziehen sich auf die Schritte beim Sprühen bzw. Bestrahlen
β_0	größte mittlere Farbstoffbedeckung auf der Oberfläche bei $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$, in g cm^{-2}
λ	Wellenlänge, in nm
$t_{\text{std}}^{\text{spr}}$	Norm-Sprühzeit, in s
$\tau_{1/2}^{\text{dye}}$	Halbwertszeit des Farbstoffes für den photokatalytischen Selbstreinigungsprozess, in min

5 Kurzbeschreibung

Diese Norm beschäftigt sich mit dem Vergleich und der Qualitätssicherung von photokatalytischen Materialien, die als selbstreinigende Materialien verwendet werden. Das beschriebene Verfahren soll die photokatalytische Selbstreinigung eines photokatalytischen Materials messen, indem die Fähigkeit des Materials, seine zuvor mit einer bekannten Menge an organischem Farbstoff bedeckte Oberfläche durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht zu reinigen, bewertet wird. Auf die zu prüfende Oberfläche wird mit einer Sprühdüse eine kontrollierte Menge einer in einem flüchtigen Lösemittel (Aceton) gelösten Farbstofflösung gesprüht.

Das photokatalytische Material wird mit dem festen Farbstoff bedeckt. Durch Kalibrierung wird die Beziehung zwischen der versprühten Farbstoffmenge und dem fotospektrometrischen Reflexionsgrad bestimmt. Die Kalibrierfunktion umfasst die Messung des Reflexionsspektrums der Probenoberfläche als eine Funktion der Farbstoffbedeckung. In getrennten Versuchen werden folgende Farbstoffe verwendet: Metanilgelb, Rhodamin B und Methylenblau. Die Prüfung muss mit dem Farbstoff durchgeführt werden, der den größten optischen Kontrast zum zu prüfenden Material aufweist. Die Kriterien zur Auswahl des besten Farbstoffes sind angegeben (siehe 8.3.2). Wahlweise kann die Prüfung mit den anderen Farbstoffen durchgeführt werden, da die Reaktivität der Farbstoffe von der Probe abhängen kann. Messungen mit mehr als einem Farbstoff sind wünschenswert, aber nicht obligatorisch. Bei der mit dieser Prüfung gemessenen Selbstreinigungsaktivität muss auf den verwendeten Farbstoff verwiesen werden.

Die verschmutzte Oberfläche wird anschließend unter festgelegten Bedingungen mit UV-A-Licht bestrahlt und der Verlust der Farbstoffmenge auf der Oberfläche wird durch Messung der Reflexionsspektren der Probenoberfläche im sichtbaren Bereich überwacht. Mithilfe der Kalibrierfunktion kann die Änderung der Reflexionsspektren mit der Kinetik des Farbstoffverlusts auf der Oberfläche in Relation gebracht werden. Die photokatalytische Selbstreinigungswirkung wird als Halbwertszeit, in min, der auf der Oberfläche abgeschiedenen Farbstoffe bestimmt.

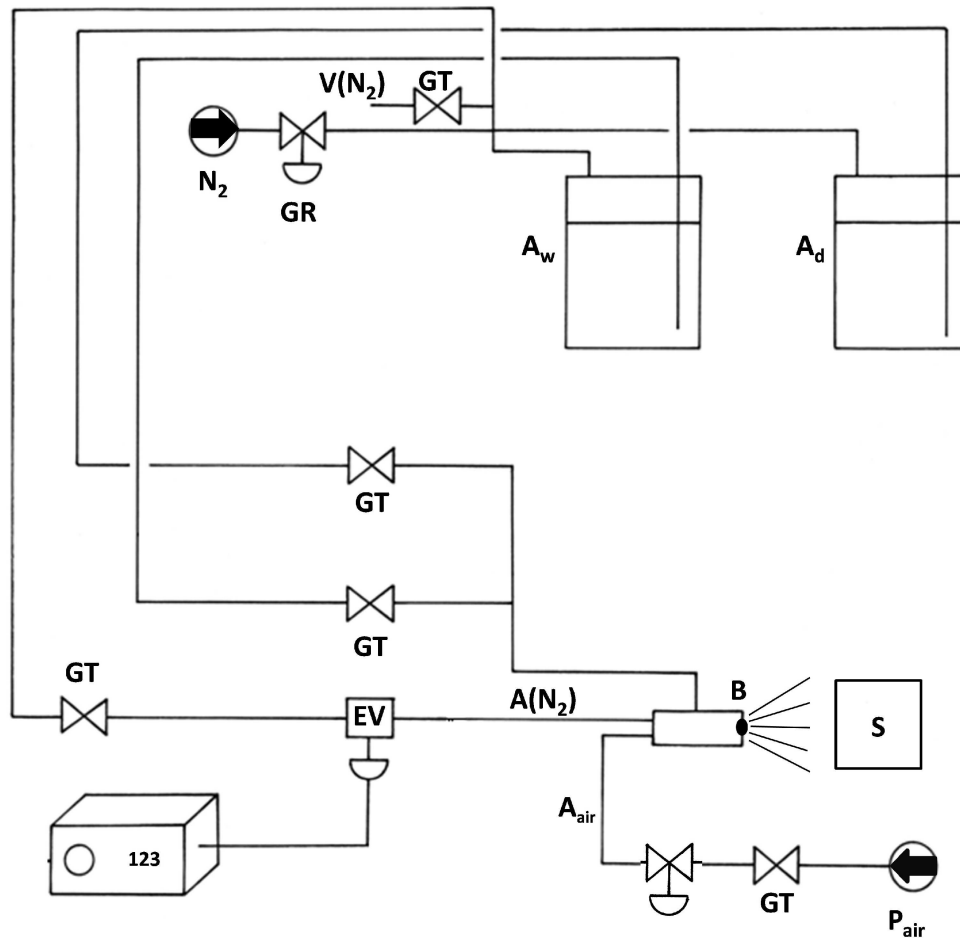
6 Geräte

6.1 Sprühsystem

Das in dieser Norm beschriebene Verfahren beruht auf der Möglichkeit, die Probenoberfläche auf kontrollierte Weise mit Farbstoff zu bedecken. Ein in flüchtigem Lösemittel (Aceton) gelöster Farbstoff (Farbstofflösung) muss mit einem Sprühsystem auf die Probenoberfläche gesprüht werden. Das Sprühsystem besteht aus einer Probenhalterung und einem Drucksystem, mit dem die Farbstofflösung für unterschiedliche festgelegte Zeiträume über die Probe gesprüht werden kann. Die Farbstofflösung muss mit einer Sprühdüse versprüht werden, die einen kreisförmigen Farbstofffleck bildet. Das führt zu einer Normalverteilung (Gauß-Verteilung) der Farbstoffmenge im Farbstofffleck auf der Oberfläche. Die auf der Probe versprühte Lösungsmenge wird durch Ändern der Sprühzeit t_{SPR} mittels Zeitgeber geregelt, der den Durchfluss der Farbstofflösung auf $\pm 0,01$ s öffnet und schließt. Der relative Abstand und die Ausrichtung zwischen Sprühdüse und Probe muss so geändert werden, dass eine symmetrische Bedeckung der Probenoberfläche und die gewünschte bedeckte Fläche der Oberfläche erreicht werden. Aufgrund der Normalverteilung der Farbintensität auf der Probenoberfläche wird die bedeckte Fläche der Farbstoffoberfläche als die Fläche der Probe definiert, wo die Farbintensität $\geq \exp(-2) \approx 13,5$ % der größten Intensität ist (siehe 8.2). Der optimale Abstand von der Sprühdüsenöffnung zur Probenoberfläche wird als der Sprühabstand angegeben.

In Bild 1 sind ein pneumatisches Sprühsystem und eine Probenhalterung skizziert.

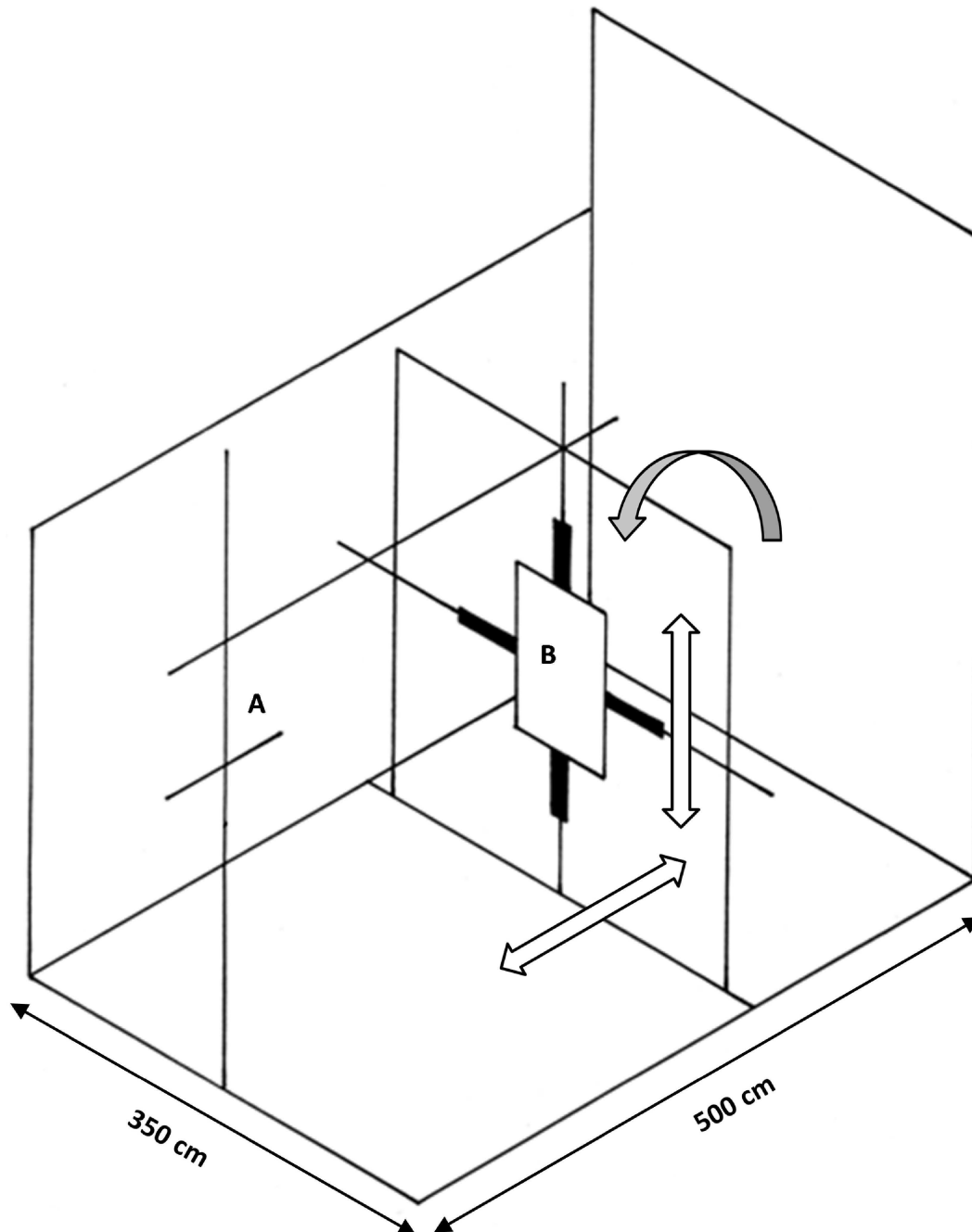
Eine mit Wasser gefüllte Druckflasche ($(3,0 \pm 0,1)$ bar) und mindestens eine mit Farbstofflösung (Sprühflüssigkeiten) gefüllte Druckflasche ($(3,0 \pm 0,1)$ bar) werden mit Schläuchen, die aus einem gegen das verwendete Lösemittel beständigen Material (z. B. Polytetrafluorethylen, PTFE) bestehen, an die Sprühdüse angeschlossen. Die Flaschen und die Materialien der Sprühdüse müssen außerdem beständig gegen Wasser und Aceton sein. Die gewünschte Sprühflüssigkeit kann durch Betätigen der entsprechenden Ventile gewählt werden. Die Sprühdüse wird mit Luft- und Stickstoffdruckleitungen ($(3,0 \pm 0,1)$ bar) verbunden, die Sprüh- und Aktuatorengase zuführen. Die Aktuatorleitung wird durch ein an einen digitalen Zeitgeber angeschlossenes Elektroventil geregelt. Die auf der Probe versprühte Lösungsmenge wird durch Ändern der Sprühzeit mithilfe eines digitalen Zeitgebers geregelt, der die Aktuatorleitung auf $\pm 0,01$ s öffnet und schließt.



Legende

$A(N_2)$	Aktuatoren (N_2)
A_{air}	Luft zum Versprühen
A	Druckflaschen
A_w	Wasser
A_d	Farbstoff/Farbstofflösung
B	Sprühdüse
123	digitaler Zeitgeber
EV	elektronisches Ventil
GR	Gasregler mit Druckmessgerät
GT	Gashahn
P_{air}	Druckluft

Bild 1 — Pneumatisches Sprühsystem



Legende

- A Sprühdüse
B Probe
Pfeile Richtung, in der die Probe verschoben wird

Bild 2 — Probenhalterung

Der Sprühabstand zwischen der Sprühdüse und der Probe wird normalerweise fest eingestellt, nachdem die Geräte aufgebaut sind (siehe 8.2); die Proben werden senkrecht zur Sprühhichtung angeordnet. Die Sprühdüse muss einen kreisförmigen Fleck bilden. Bei einer Düsenöffnung von 0,8 mm beträgt der typische Sprühabstand bei dem vorgegebenen Druck 200 mm. Normalerweise muss die durch die Düse fließende Flüssigkeit reguliert werden, um einen Wert von etwa $0,2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ zu erreichen. Für die genaue Messung des der Sprühmenge siehe 8.2.2. Der Sprühluftstrom beträgt normalerweise $(270 \pm 20) \text{ N dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Das System muss unter einer belüfteten Abzugshaube betrieben werden. Bei der Verwendung von Aceton (CAS-Nr. 67-64-1, Sicherheitsglas, ausreichende Belüftung, Zündquellen aus dem Arbeitsbereich entfernen) müssen die Sicherheitsvorschriften beachtet werden.

6.2 Analysenwaage

Bei allen gravimetrischen Vorgängen muss eine Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von 10^{-4} g verwendet werden.

6.3 Remissionsspektrometer

Die Remissionsspektren der Probenoberflächen müssen mit einem Remissionsspektrometer gemessen werden, das im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (400 nm bis 750 nm) arbeitet, ausgenommen die spekulare Komponente. Jedes handelsübliche Spektrometer mit Ulbrichtkugel kann verwendet werden, einschließlich preiswerter Messgeräte mit einem Durchlassbereich der Wellenlänge ≤ 3 nm. Die Reflexionspektren werden mit einem Remissionsnormal, z. B. BaSO_4 , als Referenz für ein Material mit einem Reflexionsgrad von 100 % gemessen.

6.4 Lichtquelle

Die Lichtquelle sollte mit CEN/TS 16599 übereinstimmen. Für eine Probe mit TiO_2 muss sie eine UV-A-Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 305 nm bis 380 nm liefern. Zu geeigneten Lichtquellen gehören sogenannte BL- und BLB-Schwarzlichtlampen (en: black light, BL und black light blue, BLB) mit einem Maximum bei 351 nm oder 368 nm und Xenonbogenlampen mit optischen Filtern, die Strahlung unter 300 nm blockieren. Bei Xenonbogenlampen muss ein Kühlsystem verwendet werden.

Die Probe muss gleichmäßig bestrahlt werden. Der Abstand zwischen der Lichtquelle und der Probe muss so eingestellt werden, dass die Bestrahlung der Probenoberfläche mit UV-Licht (300 nm bis 400 nm) $(20 \pm 0,5) \text{ W m}^{-2}$ beträgt. Im gleichen Abstand wie die zu prüfende Probenoberfläche muss sich ein UV-Radiometer nach CEN/TS 16599 befinden. Die Strahlung muss außerdem über die Länge der Probe innerhalb von ± 5 % konstant sein. Bei der Prüfung muss die Temperatur $(25 \pm 5) ^\circ\text{C}$ betragen.

6.5 Weitere experimentelle Voraussetzungen

- a) eine Flasche mit einem Halsdurchmesser, der größer als der Durchmesser des Farbstoffflecks ist, bestimmt nach 8.2.3, 2);
- b) belüftete Abzugshaube;
- c) Ultraschallbad;
- d) Sicherheitsglas.

7 Materialien

7.1 Verwendete Farbstoffe

Bei der Prüfung können drei verschiedene Farbstoffe verwendet werden (siehe Tabelle 1). Die Farbstoffe müssen in Aceton (2-Propanon) gelöst sein, einem flüchtigen organischen Lösemittel, in dem eine perfekte Solubilisierung der Farbstoffe möglich ist. Die Farbstoffe zeigen je nach Farbe einen unterschiedlichen optischen Kontrast auf der Probe. Wenn ein Farbstoff ausgewählt wurde, muss eine Kalibrierfunktion erstellt werden (siehe 8.3). Der geeignete Farbstoff wird in Abhängigkeit von den wirksamen Farbeigenschaften und der erhaltenen Kalibrierfunktion ausgewählt.

Tabelle 1 — Bei der Prüfung verwendete Farbstoffe

Farbstoff	CAS-Nr.	IUPAC-Bezeichnung	Synonyme	Summenformel	Mol-masse g/mol	Maximale Extinktion $\lambda_{\max}$ nm	Menge zur Herstellung von 1 l Lösung mg
Methylenblau (nicht hydriert)	7220-79-3	3,7-bis(Dimethylamino)-phenthiazin-5-ium chloride	Basic Blue 9	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	373,90	657	187,0
Rhodamin B	81-88-9	[9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride	Basic Violet 10, Brilliant Pink B, Rhodamine O, Tetraethylrhodamine	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	479,01	556	239,5
Metanilgelb	587-98-4	3-(4-Anilinophenylazo)benzenesulfonic acid	Acid Yellow 36	$C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$	375,38	411	187,7

7.2 Herstellen der Sprühlösung

Die Farbstofflösung muss durch Lösen der entsprechenden Menge an Mischung (Methylenblau, Rhodamin B oder Metanilgelb) in Aceton hergestellt werden. Zum leichteren Lösen wird ein Ultraschallbad empfohlen. Die erforderliche Farbstoffkonzentration in der Lösung beträgt $5 \cdot 10^{-4}$ M (siehe Tabelle 1). Die Lösung muss auf einem üblichen Filterpapier filtriert werden (siehe 7.4), bevor sie in die Druckflasche überführt wird, um Feststoffe in den Flaschen zu vermeiden.

7.3 Proben

Die Proben müssen aus flachem Material bestehen, sie müssen quadratisch (Seitengröße $\geq 7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$) oder rund (Durchmesser von $\geq 7 \text{ cm}$) sein. Die Dicke der Proben kann variieren, da sie nicht relevant ist. Die richtigen Abstände zur Lichtquelle, um die festgelegte Lichtleistungsintensität entsprechend 6.4 zu erhalten, und zur Sprühdüse (siehe 8.2.1) müssen eingestellt werden. Nach dieser Norm sind 3 identische Proben erforderlich, da 3 Proben benötigt werden, um zu beurteilen, welcher Farbstoff den besten optischen Kontrast (siehe 8.3.2) ergibt oder zur Durchführung der vollständigen Messung mithilfe von 3 Farbstoffen.

7.4 Weitere experimentelle Voraussetzungen

Filterpapier fürs Labor¹⁾ mit mittlerem Abscheidegrad und mittlerer Filtergeschwindigkeit aus reiner Zellulose, etwa 80 g m^{-2} , Porosität: $10 \text{ }\mu\text{m}$ bis $20 \text{ }\mu\text{m}$ für Routineanwendungen mit Trichtern.

1) Beispielsweise Filterpapier von Whatman Grad 1, als Blättchen verfügbar.

8 Durchführung

8.1 Allgemeine Aspekte

8.1.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt sind die Einzelheiten zur Durchführung der Messung des Farbstoffverlusts auf der Probenoberfläche beschrieben, um die photokatalytische Selbstreinigungswirkung der Probe zu quantifizieren.

8.1.2 Grundeinstellungen und Kalibrierung

Zunächst ist es erforderlich, das Sprühsystem einzustellen und zu kalibrieren, um einen gleichmäßigen Farbstofffleck zu erhalten und die Farbstoffabscheiderate zu bewerten. Dabei ist das Verfahren (siehe 8.2) zur Optimierung der Versuchsanordnung anzuwenden.

Die Prüfung besteht aus zwei verschiedenen Schritten:

- a) Kalibrierung der Änderung von spektralen Merkmalen auf der Probenoberfläche (siehe 8.1.3) als Funktion der versprühten Farbstoffmenge. Diese Kalibrierung muss für jede Probe durchgeführt werden (siehe 8.3).
- b) Bewertung der Änderung in den Reflexionsspektren der Probe, die für unterschiedliche Zeiträume mit dem Farbstoff unter ultravioletttem Licht bedeckt wurde (siehe 8.1.3). Diese Bewertung muss für jede Probe durchgeführt werden (siehe 8.3.2).

8.1.3 Messung der Reflexionsspektren auf der Oberfläche

Die Remissionsspektren der Probenoberflächen müssen im Bereich von 400 nm bis 750 nm gemessen werden, ausgenommen der spekularen Komponente. Die Reflexionsspektren werden unter Verwendung eines Remissionsnormals, z. B. BaSO₄, als Referenz für ein Material mit einem Reflexionsgrad von 100 % gemessen. Die Spektren jeder Probe müssen das Mittel von mindestens drei an drei verschiedenen Stellen der Probe erfassten Spektren in der Nähe der Mitte des Farbstoffflecks auf der Probe sein. Die Spektren der Probenoberfläche müssen vor dem Versprühen (ursprüngliche Oberfläche), beim Bedecken der Probe mit dem Farbstoff (Erstellen der Kalibrierkurve, siehe 8.3), nach dem Sprühen (Zustand zum Zeitpunkt Null) und nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (Zustand beim Schritt i) erfasst werden.

8.2 Optimierung der Versuchsanordnung

8.2.1 Allgemeines

Die Kalibrierung des Prüfgeräts muss einmalig durchgeführt und anschließend immer nach dem Prüfen von 200 Proben überprüft werden. Nach der Optimierung muss die Versuchsanordnung fixiert werden.

8.2.2 Optimierung des Sprühabstands und der Sprühmenge

Bei der Optimierung wird eine Menge einer gewählten Farbstofflösung (z. B. Methylenblau) unter den angenommenen Bedingungen (Behälterdruck, Art der Düse) auf ein weißes, flaches und absorbierendes Substrat (z. B. Filterpapier) gesprüht.

Der Sprühabstand und die Ausrichtung zwischen der Düse und der Probe müssen so verändert werden, dass ein kreisförmiger Fleck mit einer Normalverteilung (Gauß-Verteilung) der im Farbstofffleck zentrierten Farbstoffmenge auf der Oberfläche erreicht wird. Die bei verschiedenen Sprühabständen, unterschiedlichen Sprühzeiten und unterschiedlichen Sprühmengen erhaltenen Farbstoffflecken werden verglichen. Der optimale Sprühabstand, die optimale Sprühmenge und Sprühzeit müssen auf Werte eingestellt werden, bei denen ein guter Farbkontrast zwischen dem ursprünglichen Substrat und der besprühten Oberfläche sowie Normalverteilung der Farbtintensität auf der Oberfläche erreicht werden. In A.1 wird ein Beispiel gezeigt, bei dem der optimale Abstand zur Sprühdüse 25 cm und die Sprühzeit 12 s betragen.

8.2.3 Messung der Sprühmenge

Dabei wird mithilfe einer Analysenwaage mit einer Empfindlichkeit von $\leq 0,001$ g mit den nach 8.2.2 vorgenommenen Einstellungen die bei unterschiedlichen Sprühzeiten versprühte Menge an Wasser und Aceton gemessen. Es müssen drei unterschiedliche Messungen durchgeführt werden:

- 1) mit Wasser aus dem Behälter A (siehe Bild 1), das Wasser wird in einer Schale aufgefangen, die möglichst dicht an der Sprühdüsenöffnung steht, um die gesamte Wassermenge aus der Sprühdüse aufzufangen;
- 2) mit Wasser aus dem Behälter A (siehe Bild 1), das Wasser wird in einer Flasche aufgefangen, die an der Stelle der Probe in dem nach 8.2.2 festgelegten Abstand steht. Der Flaschenhals muss einen Durchmesser haben, der geeignet ist, um die gesamte Sprühmenge aufzufangen, die die Probe erreicht. Der Durchmesser des Flaschenhalses muss größer als der zuvor bestimmte Durchmesser des Farbstoffflecks sein (siehe 8.2.2). Typisch ist ein 1,7facher Wert der Halbwertsbreite (FWHM) des Farbstoffflecks ($\pm 2\sigma$) (siehe 8.2.4). Die Innenwände der Flasche sind mit Filterpapier bedeckt und der Flaschenboden ist so mit Kosmetiktüchern gefüllt, dass das versprühte Wasser, das durch den Flaschenhals in die Flasche gelangt, vollständig absorbiert wird.
- 3) mit Aceton aus dem Behälter B (siehe Bild 1), das Aceton wird in einer Schale aufgefangen, die möglichst dicht an der Sprühdüsenöffnung steht, um die gesamte Acetonmenge aus der Sprühdüse aufzufangen. Von der Messung der Acetonmenge, die im Sprühabstand aufgefangen wird, wird wegen der leichten Verflüchtigung abgeraten.

Der Nettoinhalt der Flasche oder der Schalen wird bei jedem der zuvor genannten Schritte 1) bis 3) mit einer Analysenwaage gravimetrisch bestimmt. Die Sprühmenge wird bei mindestens 4 verschiedenen Sprühzeiten gemessen, wobei jede 1 s bis 6 s dauert. Bei dieser Sprühzeit muss das Auffangen einer messbaren Menge auf der Waage, im Grammbereich, möglich sein (siehe A.2). Die Messung wird bei jeder Sprühzeit mindestens dreimal durchgeführt.

Außerdem muss die Temperatur der versprühten Flüssigkeiten gemessen oder überprüft werden, um einen genauen Wert für die Dichte von Aceton zu haben, der zur Berechnung des Volumenstroms erforderlich ist. Die Menge an Acetonlösung, die die Probenoberfläche erreicht, wird nach Gleichung (1) berechnet.

A.2 enthält ein Beispiel für eine Messung der Sprühmenge mit einer typischen Versuchsanordnung.

8.2.4 Bewertung der Abscheiderate DR

Nach dem Sprühen eines Farbflecks auf das Filterpapier mit einem Farbstoff (z. B. Methylenblau), wird folgendermaßen vorgegangen:

- 1) die Reflexionsspektren des versprühten Farbstoffes sind auf einem Papier ausgehend von der Mitte der besprühten Fläche auf einer geraden Linie aufzuzeichnen. Die aufeinanderfolgenden Punkte, an denen die Spektren aufzunehmen sind, müssen mindestens 5 mm voneinander entfernt sein;
- 2) der Verschmutzungsparameter DP ist für alle Punkte auf der geraden Linie nach der geeigneten Gleichung (3a bis 3c) zu bewerten;
- 3) an der erhaltenen Normalverteilung ist die Halbwertsbreite (FWHM) des Peaks (siehe Beispiel in A.3) zu bestimmen und die bedeckte Fläche CA nach Gleichung (4) zu berechnen. Für CA muss der Mittelwert aus mindestens fünf unabhängigen Prüfungen gebildet werden.
- 4) Die Abscheiderate DR wird nach Gleichung (5) berechnet.

Die bei der Prüfung mit einer typischen Versuchsanordnung erhaltenen Daten für die bedeckte Fläche sind in A.3 angegeben.

8.3 Durchführung der Prüfung

8.3.1 Bewertung der Kalibrierfunktion des Verschmutzungsparameters DP

Die Beziehung zwischen der versprühten Farbstoffmenge und dem Reflexionsgrad ist erforderlich, um das Problem, das mit der Nichtlinearität des Reflexionsgrades mit der Oberflächenkonzentration zusammenhängt, zu umgehen. Die Farbstofflösung muss mit unterschiedlichen Sprühzeiten auf die Probenoberfläche gesprüht werden.

Bei einer Ein-Farbstoff-Prüfung muss der Farbstoff einen guten optischen Kontrast aufweisen. Diese Bedingung gilt als erfüllt, wenn $DP > 3$ bei der Norm-Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ (Definition siehe wie folgt). Bei der Ein-Farbstoff-Prüfung wird nur eine Kalibrierfunktion nach dem nachfolgend beschriebenen Verfahren berechnet. Das Verfahren gilt auch für andere Farbstoffe, wenn sie verwendet werden.

Um bei der Prüfung nur eine Probe (für jeden Farbstoff) zu verwenden, wird die Norm-Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ nach Gleichung (6) berechnet (siehe 9.5); dieser Wert wird in mindestens fünf verschiedene Sprühzeiten unterteilt ($t^{\text{spr}} = t_{\text{std}}^{\text{spr}}/n$, wobei $n = 5$). Die Sprühzeit t^{spr} ist so, dass das Lösemittel der Farbstofflösung die Probenoberfläche nicht übermäßig befeuchtet, um zu verhindern, dass der Farbstoff unter die Probenoberfläche dringt. Wenn die Oberfläche übermäßig befeuchtet ist, wird der Fleck nicht so gleichmäßig sein, wie er auf dem Filterpapier war (siehe 8.2.2). In diesem Fall ist die Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ zu verringern, indem die Anzahl der Schritte n erhöht wird ($t^{\text{spr}} = t_{\text{std}}^{\text{spr}}/n$, mit $n > 5$). Anschließend, nach dem ersten Sprühen mit einer Sprühzeit t^{spr} , wird das Aceton im Dunkeln vollständig verdampfen gelassen (20 min bis 30 min warten oder die Probe in einen Ofen mit einer Temperatur von 50 °C geben) und anschließend wird das Reflexionsspektrum gemessen. Das Verfahren wird für eine weitere Sprühzeit t^{spr} ($j = 1 \dots n$) wiederholt, bis die Norm-Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ bei Schritt $j = n$ erreicht ist.

Für jedes aufgezeichnete Reflexionsspektrum beim j -ten Schritt, bei dem die kumulative Sprühzeit $j \cdot t^{\text{spr}}$ beträgt, den relativen Verschmutzungsparameter berechnen und DP_j (nach Gleichung (3) für den j -ten Schritt beim Sprühen berechnet) und β_j (nach Gleichung (8) berechnet) aufzeichnen.

Anschließend wird die DP-Kalibrierfunktion nach Gleichung (7) berechnet. Zur Anpassung der Datenpaare ($DP_j; \beta_j$) wird ein Polynom zweiter Ordnung verwendet. Die Koeffizienten des Polynoms zweiter Ordnung werden erhalten, indem die Methode der kleinsten Quadrate nach einer Standardtabelle auf die Reihen der Datenpaare ($DP_j; \beta_j$) angewandt wird. Die Kalibrierfunktion des Verschmutzungsparameters ist die mathematische Funktion, die eine Beziehung zwischen DP und der mittleren Farbstoffbedeckung auf der Probenoberfläche, in g cm^{-2} , herstellt.

A.4 enthält ein Beispiel für eine Kalibrierfunktion, die mit Methylenblau als Norm-Farbstoff auf einer Probe erhalten wurde.

8.3.2 Wahl der für die Bestrahlung mit Farbstoff bedeckten Probe

Der gewählte Farbstoff ist für die Prüfung der Selbstreinigungswirkung geeignet, wenn der $DP > 3$ bei der Norm-Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ ist. In diesem Fall ist die Bewertung von DP bei der Norm-Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ für andere Farbstoffe nicht obligatorisch.

Ein bei der Norm-Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ berechneter Wert von $DP < 3$ deutet an, dass der Kontrast zwischen dem aufgetragenen Farbstoff und den Farbeigenschaften der Probe unzureichend ist. Der Farbstoff ist dann ungeeignet für die Bewertung der photokatalytischen Selbstreinigung.

Weil die relative Wirkung bezogen auf unterschiedliche Farbstoffe von verschiedenen photokatalytischen Oberflächen nicht immer korreliert, müssen wahlweise möglichst viele Farbstoffe verwendet werden. Wie in Abschnitt 5 angegeben, wird die Messung mit mehr als einem Farbstoff angeregt, ist jedoch nicht obligatorisch. Bei der mit dieser Prüfung bestimmten Selbstreinigungsaktivität muss auf den verwendeten Farbstoff hingewiesen werden.

8.3.3 Bewertung der photokatalytischen Selbstreinigungswirkung

Das Verfahren wird an der nach 8.3.2 ausgewählten mit Farbstoff bedeckten Probe oder wahlweise mit den anderen Farbstoffen durchgeführt.

Die zuvor für eine kumulative Norm-Sprühzeit $t_{\text{std}}^{\text{spr}}$ mit Farbstoff besprühte Probe (siehe 8.3.1) ist mit Licht geeigneter Wellenlänge und Intensität (siehe 6.4) zu bestrahlen und die Reflexionsspektren der Oberfläche sind bei unterschiedlichen Bestrahlungszeiten aufzuzeichnen. Für jedes aufgezeichnete Reflexionsspektrum ist für die Bestrahlungszeit t_i der Wert von DP aufzuzeichnen (nach Gleichung (3) berechnet) und die bei der Bestrahlungszeit t_i verbleibende mittlere Farbstoffbedeckung auf der Probenoberfläche, in g cm^{-2} , gegeben durch β_i , ist (nach Gleichung (9)) für die Bestrahlungszeit t_i zu berechnen.

Die Bestrahlungszeit kann sich in Abhängigkeit von der photokatalytischen Selbstreinigungswirkung der Probe ändern. Der Schritt zwischen den Bestrahlungszeiten ist gezielt so einzustellen, dass der eventuell beobachtete Farbstoffverlust gut beschrieben werden kann. Beispielsweise für 10 min bestrahlen. Wenn der DP weniger als 10 % des Ausgangswerts beträgt, die Dauer für die nächste Messung um einen Faktor von 1,5 erhöhen (um 15 min, nächste Messung bei einer Gesamtzeit von 25 min); ansonsten die Dauer für die nächste Messung um einen Faktor von 1,5 verringern (6 min, nächste Messung bei einer Gesamtzeit von 16 min) usw. Die Prüfung gilt als beendet, wenn die Bestrahlungszeit 8 h beträgt oder der DP bei einer kürzeren Bestrahlungszeit als 8 h 50 % des Ausgangswertes beträgt. Die photokatalytische Selbstreinigungswirkung wird als Halbwertszeit der Farbstoffbedeckung auf der Oberfläche, in min, bestimmt, berechnet nach einem der beiden in 9.7 angegebenen Verfahren.

A.5 enthält Beispieldaten, die unter Verwendung von Methylenblau mit einer typischen Versuchsanordnung an einem photokatalytischen weißen Pigment erhalten wurden, das als Folie auf ein flaches festes Substrat aufgebracht wurde.

8.3.4 Ergebnisse

Die Berechnung der Halbwertszeit wird nach 9.9 durchgeführt. Die Ergebnisse werden anschließend in einem Prüfbericht nach Abschnitt 12 zusammengefasst.

9 Berechnung

9.1 Allgemeines

Die Prüfergebnisse müssen wie folgt berechnet werden. Die berechneten Werte werden normalerweise auf eine Dezimalstelle gerundet.

9.2 Sprühmenge f

Die Steigung der linearen Regression zwischen der aufgefangenen Menge und der Sprühzeit würde die Sprühmenge ergeben. Die zuvor beschriebenen drei Messungen (siehe 8.2.3) berechnen F_1 (in einer an der Sprühdüsenöffnung aufgestellten Schale aufgefangene Wassermenge), in g s^{-1} , F_2 (beim Sprühabstand aufgefangene Wassermenge), in g s^{-1} , und F_3 (in einer an der Sprühdüsenöffnung aufgestellten Schale aufgefangene Acetonmenge), in g s^{-1} .

Die Sprühmenge der Farbstofflösung f , in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, die die Probenoberfläche erreicht, wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$f = \frac{F_3 \times F_2}{d_{\text{ac}} \times F_1} \quad (1)$$

Dabei ist

- f die Sprühmenge der Farbstofflösung, die die Probenoberfläche erreicht, in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$;
- F_1 die in einer an der Sprühdüsenöffnung aufgestellten Schale aufgefangene Wassermenge, in g s^{-1} ;
- F_2 die im Sprühabstand aufgefangene Wassermenge, in g s^{-1} ;
- F_3 die in einer an der Sprühdüsenöffnung aufgestellten Schale aufgefangene Acetonmenge, in g s^{-1} ;
- d_{ac} die Dichte von Aceton bei der Messtemperatur.

Die Dichte von Aceton kann im Temperaturbereich von 10 °C bis 30 °C nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$d_{\text{ac}} = 0,809\,22 - 9,601\,3 \cdot 10^{-4} T$$

Dabei ist

- T die Temperatur, in °C.

9.3 Verschmutzungsparameter DP

Die Messung des Verschmutzungsparameters hängt von der verwendeten Sprühlösung ab und beruht auf der Messung der prozentualen Reflexionsspektren auf der Oberfläche der ursprünglichen und der verschmutzten Probe.

Aus den Werten des gemessenen Reflexionsgrades wird die Nettoextinktion A_{net} nach Gleichung (2) berechnet:

$$A_{\text{net}}(\lambda) = \frac{\log[R_i(\lambda)] - \log[R_{\text{background}}(\lambda)]}{2} \quad (2)$$

Dabei ist

- $A_{\text{net}}(\lambda)$ die Nettoextinktion bei der Wellenlänge λ ;
- $R_i(\lambda)$ der Reflexionsgrad der Probe bei der Wellenlänge λ ;
- $R_{\text{background}}(\lambda)$ der Reflexionsgrad der ursprünglichen Oberfläche bei der Wellenlänge λ ;

ANMERKUNG Der Wert des Reflexionsgrades ist der entsprechende Wert des prozentualen Reflexionsgrades dividiert durch 100.

Mithilfe der Gleichungen (3) wird der Verschmutzungsparameter DP aus den Spektren der verschmutzten Oberflächen, angegeben als A_{net} , berechnet. Bei Metanilgelb ist Gleichung (3a), bei Rhodamin B ist Gleichung (3b) und bei Methylenblau ist Gleichung (3c) anzuwenden.

$$DP = \int_{410 \text{ nm}}^{440 \text{ nm}} A_{\text{net}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Metanilgelb}) \quad (3a)$$

$$DP = \int_{520 \text{ nm}}^{550 \text{ nm}} A_{\text{net}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Rhodaminblau}) \quad (3b)$$

$$DP = \int_{660 \text{ nm}}^{690 \text{ nm}} A_{\text{net}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Methylenblau}) \quad (3c)$$

Zur Anwendung der Trapezregel oder der Simpsonregel für die numerische Integration einer Datenreihe von $A_{\text{net}}(\lambda)$ in Abhängigkeit von λ können handelsübliche Arbeitsblätter verwendet werden [3].

9.4 Bedeckte Fläche CA

Die bedeckte Fläche wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$CA = \frac{\pi \cdot W^2}{2 \cdot \ln(2)} \quad (4)$$

Dabei ist

W die Halbwertsbreite (FWHM) des Farbpeaks des versprühten Farbstoffes.

W wird bei der Hälfte des beobachteten Maximums von DP beurteilt, indem der nach Gleichung (3) berechnete DP als eine Funktion des Abstands zum Probenrand über diesem Abstand angegeben wird (siehe Beispiel in A.3).

9.5 Abscheiderate DR

Die Abscheiderate DR entspricht der mittleren Farbstoffmenge, die in 1 s über 1 cm² der Probenoberfläche versprüht wird. Sie wird nach Gleichung (5) berechnet:

$$DR = f \cdot C_{\text{dye}} \cdot \frac{0,954 \ 5}{CA} \quad (5)$$

Dabei ist

DR die Abscheiderate, in g s⁻¹·cm⁻²;

f die nach Gleichung (1) berechnete Sprühmenge, in cm³ s⁻¹;

C_{dye} die Farbstoffkonzentration in der Sprühlösung, in g cm⁻³; vorausgesetzt, dass die erforderliche Farbstoffkonzentration in der Lösung (nach 7.2) $5 \cdot 10^{-4}$ M beträgt, beträgt der Wert von C_{dye} bei Methylenblau $1,87 \cdot 10^{-4}$ g cm⁻³, bei Rhodamin B $2,40 \cdot 10^{-4}$ g cm⁻³ oder bei Metanilgelb $1,88 \cdot 10^{-4}$ g cm⁻³.

CA die bedeckte Fläche, in cm².

ANMERKUNG Der Faktor 0,954 5 entspricht bei $\pm 2\sigma = \frac{W}{\sqrt{2 \cdot \ln(2)}}$ dem Bruchteil der Fläche nach Gleichung (4) bezogen auf die Gesamtfläche der Gaußfunktion.