

# 激光粒度仪测定纳米腐殖酸粒度的 实验研究

薛源,程亮,侯翠红,张保林\*

(郑州大学化工与能源学院,河南郑州450001)

**摘要:**利用激光粒度分析仪考察了分散剂种类及浓度、超声温度、超声时间、纳米腐殖酸浓度等对纳米腐殖酸粒度测量结果的影响。通过单因素及正交实验确定最优测量条件为:最优分散剂为六偏磷酸钠,超声温度为冰水混合物温度(15℃),超声时间为15 min,分散质质量浓度为0.2 g/L,分散剂质量分数为0.1%。同时,在最优测量条件对防止腐殖酸团聚,提高测量结果准确性作用机理进行了研究。在最优条件下, $D_{25}$ 为50 nm, $D_{50}$ 为60 nm, $D_{90}$ 为70 nm,比表面积达到104.97 m<sup>2</sup>/g。经扫描电镜检验,该测试条件下粒度较为准确。

**关键词:**激光粒度仪;纳米腐殖酸;粒度测量;团聚

**中图分类号:**TQ536.9

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)02-0179-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.047

## Experimental determination of particle size of nanoscale humic acid by laser particle size analyzer

XUE Yuan, CHENG Liang, HOU Cui-hong, ZHANG Bao-lin\*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The influences of dispersants, concentration of dispersant, ultrasonic temperature, ultrasonic time and concentration of nanoscale humic acid are studied by laser particle size analyzer. The optimum measurement conditions are determined by single factor and orthogonal experiment, which are shown as follows: sodium hexametaphosphate as dispersant, 15℃ of ultrasonic temperature, 15 minutes of ultrasonic time, 0.2 g/L of the concentration of nanoscale humic acid and 0.1% of concentration of dispersant. At the same time, the mechanism for preventing agglomeration of nanoscale humic acid and improving the accuracy results under optimum measuring conditions is discussed as well. Under optimal conditions,  $D_{25}$ ,  $D_{50}$  and  $D_{90}$  of nanoscale humic acid are 50 nm, 60 nm and 70 nm, respectively. The specific surface area can achieve 104.97 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. These measurement results of laser particle size analyzer are basically identical with the characterization results of SEM.

**Key words:** laser particle analyzer; nanoscale humic acid; granulometry; agglomeration

随着国家对环境保护的重视,煤炭清洁利用及提高低品位煤附加值已是煤炭行业发展趋势。以风化煤、褐煤为原料制备腐殖酸工艺引起国内外学者重视。腐殖酸在农业、医药、畜牧、环境保护、工业方面均有应用。丰娟等<sup>[1]</sup>曾报道腐殖酸具有促进植物生长,提高肥料利用率,增强植物可逆性,改良土壤等作用。马庆凯等<sup>[2]</sup>利用黄腐酸液治疗疾病发现,黄腐酸钠具有止血、去腐生肌、抗炎及免疫调节等功能。Islam K M S等<sup>[3]</sup>将腐殖酸添加到动物饲料中发现,腐殖酸能够与人体内许多化合物发生反应,具有维持动物胃肠环境健康,促进动物消化和吸收作用。王晶等<sup>[4]</sup>发现腐殖酸在棕壤上有明显降

低土壤中有害Cd含量。李炳焕等<sup>[5]</sup>采用风化煤制得腐殖酸铅蓄电池并投入应用。纳米腐殖酸是随着纳米材料的发展而诞生的一种新型多功能精细有机材料,粒度介于1~100 nm。正是腐殖酸和纳米材料的双重特点,使纳米腐殖酸具有比普通腐殖酸更独特的性能<sup>[6]</sup>。目前,纳米、亚微米腐殖酸的研制尚处于实验室阶段,粒度测量是对纳米腐殖酸表征的关键步骤,通过激光粒度分析仪检测不同制样条件下纳米腐殖酸的粒度测量结果,给出了激光粒度检测仪对纳米腐殖酸检测的制样标准。

超细粉体粒度的常用检测方法有激光衍射散射法<sup>[7]</sup>、显微镜法<sup>[8]</sup>、电超声法。显微镜法制样要求

收稿日期:2015-07-20

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD11B05)

作者简介:薛源(1991-),男,硕士生,研究方向为生态工程与技术,xy5136824@126.com;张保林(1947-),男,大学,教授,博士生导师,研究方向为生态工程与技术,通讯联系人,zhangbl@zzu.edu.cn。

高,操作复杂,成本较高;激光衍射散射法是实验室最常用、成本最低、最快捷的超细粉体粒度测量方法。利用激光粒度测量仪对不同粉体的测量条件各不相同<sup>[9-15]</sup>,测量条件选取不当会使测定结果有很大偏差。笔者利用激光粒度仪测定纳米腐殖酸粉体粒度分布,以样品的  $D_{50}$  为考察指标( $D_{50}$  常用来表示粉体平均粒度),通过单因素及正交实验研究了分散剂种类、超声温度、超声时间、分散质浓度、分散剂质量分数对粒度测量结果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

无水乙醇,CP,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;六偏磷酸钠,AR,上海麦克林生化有限公司生产;纳米腐殖酸,自制。SM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司生产;KQ-500DE 型数控超声波清洗器,超声功率为 40 kHz,昆山市超声仪器有限公司生产;LS-900 型欧美克激光粒度仪,量程为 0.05 ~ 500  $\mu\text{m}$ ,欧美克科技有限公司生产;HZK-FA210 型电子天平,精度为 0.1 mg,福州华志科学仪器有限公司生产。

### 1.2 纳米腐殖酸的粒度测定

纳米腐殖酸制备方法参考文献[8]。其粒度测定方法如下:取超声管,加入 10 mL 一定质量分数的分散剂及一定质量纳米腐殖酸,置于以水为超声介质的超声机底部超声分散一定时间后取出,及时使用激光粒度分析仪测定其粒度分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分散剂种类对粒度分布的影响

取 3 只超声管,分别加入 10 mL 质量分数为

0.1% 六偏磷酸钠溶液、无水乙醇、去离子水作分散剂,然后在 3 只超声管中加入 0.002 g 纳米腐殖酸粉末。将超声管置于超声波清洗器中超声分散 15 min。超声完毕及时利用激光粒度分析仪测定其粒度分布,结果如表 1 所示。

表 1 分散剂种类对粒度测量结果的影响

	0.1% 六偏磷酸钠	去离子水	无水乙醇
中位径/nm	60	120	270

由表 1 可以看出,用六偏磷酸钠溶液作分散剂时测得的粒度最为准确,原因是:①静电排斥作用。由于六偏磷酸钠溶液呈弱酸性,腐殖酸颗粒在其中呈正电性<sup>[6]</sup>,六偏磷酸钠在水中极易生成  $\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18}^{2-}$  离子使其带负电性,不同电性促使六偏磷酸钠包裹在纳米腐殖酸表面,从而提高了纳米腐殖酸颗粒表面电位,使得纳米腐殖酸之间排斥作用增大,阻止了腐殖酸颗粒团聚;②空间位阻效应。六偏磷酸钠属于高分子化合物,其直链长度在 20 ~ 100 个单位,吸附在纳米腐殖酸表面会产生空间立体保护作用,防止腐殖酸颗粒二次团聚。所以选用六偏磷酸钠作分散剂测得的粒度比较准确。

取 2 支超声管,加入 10 mL 质量分数为 0.1% 六偏磷酸钠分散剂溶液,然后分别称取 0.002 g 纳米腐殖酸放入超声管中。分别在冰水混合条件和常温条件下进行超声,超声时间为 15 min。超声完毕及时使用激光粒度分析仪测定其粒度分布,结果如表 2 所示。

表 2 超声温度对测量结果影响

	常温	冰水混合
中位径/nm	130	60

(上接第 178 页)

[11] 万毅. 离子液体中单糖催化脱水制 5-羟甲基糠醛[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.

[12] Tao F, Song H, Chou L. Hydrolysis of cellulose in  $\text{SO}_3\text{H}$ -functionalized ionic liquids[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19): 9000-9006.

[13] Ramazan Gürkan, Nail Altunay. Quantification of 5-hydroxymethylfurfural in honey samples and acidic beverages using spectrophotometry coupled with ultrasonic-assisted cloud point extraction[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2015, 42: 141-151.

[14] 冯红伟, 扶雄. 紫外分光光度法测定蜂蜜中 5-羟甲基糠醛含量

[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(3): 635-637.

[15] Mudasir Ahmad Rather, Ghulam Mohammad Rather, Sarwar Ahmad Pandit, et al. Determination of cmc of imidazolium based surface active ionic liquids through probe-less UV-Vis spectrophotometry[J]. *Talanta*, 2015, 131: 55-58.

[16] Liu Dajiang, Chen Eugene Y X. Polymeric ionic liquid (PIL)-supported recyclable catalysts for biomass conversion into HMF[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2013, 48: 181-190.

[17] Liu Dajiang, Chen Eugene Y X. Ubiquitous aluminum alkyls and alkoxides as effective catalysts for glucose to HMF conversion in ionic liquids[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 435/436: 78-85. ■

由表2可以看出,冰水混合条件下测得的纳米腐殖酸粒度较为准确,原因是在常温条件下随着超声机工作水温的逐渐升高(最高可达到50℃),使得纳米腐殖酸分子热运动加剧,颗粒碰撞几率增大,促使腐殖酸团聚。

### 2.3 超声时间对粒度的影响

取5支超声管,分别加入10 mL质量分数为0.1%的六偏磷酸钠分散剂溶液,分别称0.002 g纳米腐殖酸放入超声管中。然后将超声管放入超声波清洗器中超声分散0、5、10、15、20 min。超声完毕及时使用激光粒度分析仪测定其粒度分布,结果如图1所示。

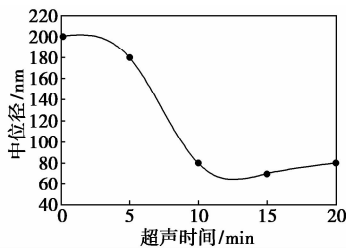


图1 超声时间对测量结果影响

由图1可以看出,激光粒度仪测得的中位径随着超声分散时间的增长而减小。这是因为纳米腐殖酸的表面能大,极易团聚,超声可以将团聚在一起的纳米腐殖酸分散开,使得测定结果趋于准确值。当超声分散时间超过15 min,中位径变化不明显,所以最佳超声分散时间为15 min。

### 2.4 分散剂质量浓度对粒度结果的影响

取5支超声管,分别加入10 mL质量分数为0.1%六偏磷酸钠分散剂水溶液,然后分别加入0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L纳米腐殖酸,将超声管置于冰水混合物中超声15 min,超声完毕及时使用激光粒度分析仪测定其粒度分布,结果如图2所示。

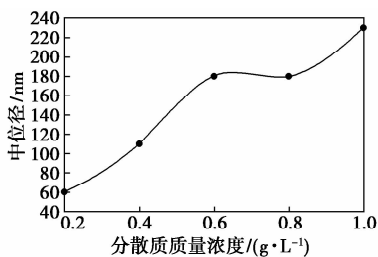


图2 分散剂质量浓度对测量结果影响

由图2可以看出,随纳米腐殖酸质量浓度的升高,纳米腐殖酸粒度也随之增大,原因是样品内腐殖酸颗粒质量浓度升高使得遮光比升高。遮光比就是

颗粒的光学浓度,其定义是颗粒在光束中的遮光横截面与光束总面积之比。遮光比升高会增强测量稳定性,但遮光比太高会使颗粒之间产生多重散射现象,影响测量结果,所以在测量稳定的基础上,应尽可能选择较小遮光比。同时颗粒越多,颗粒碰撞几率增大,促使腐殖酸团聚。因此,纳米腐殖酸固体质量浓度为0.2 g/L时,测得的中位径最小。

### 2.5 分散剂质量分数对粒度的影响

取5支超声管,分别加入10 mL质量分数分别为0.1%、1%、10%、15%、20%的六偏磷酸钠分散剂,然后分别加入0.02 g纳米腐殖酸,将超声管置于冰水混合物中超声15 min,超声完毕及时利用激光粒度分析仪测定其粒度分布,结果如图3所示。

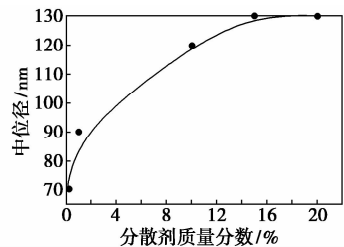


图3 分散剂质量分数对测量结果影响

由图3可以看出,六偏磷酸钠质量分数为0.1%时,测得的粒度最准确。测量结果随着分散剂质量分数的增大而增大。原因是在固液分散体系中,粒子界面会产生双电层,双电层的存在使带同种电荷粒子相互排斥,从而增加分散体系稳定性<sup>[16]</sup>。六偏磷酸钠过量会使腐殖酸颗粒与分散剂界面形成的双电层变薄,使得颗粒间静电斥力变小,颗粒间又因范德华力发生团聚,这使测得粒度变大。因此,六偏磷酸钠的最佳质量分数为0.1%。

### 2.6 正交实验设计

在单因素实验基础上,以超声时间(min)、分散剂质量浓度(g/L)、分散剂质量分数(%)作为主要因素,进行三因素三水平正交实验。正交实验设计如表3、表4所示。

由表4可以看出,极差 $R_B > R_A > R_C$ ,分散剂质量浓度对检测结果的影响最大,其次为超声时间和

表3 正交实验的因素和水平

项目	超声时间 A/	分散剂质量浓度 B/	分散剂质量分数 C/
	min	(g·L <sup>-1</sup> )	%
水平1	10	0.2	0.1
水平2	15	0.4	1.0
水平3	20	0.6	10.0

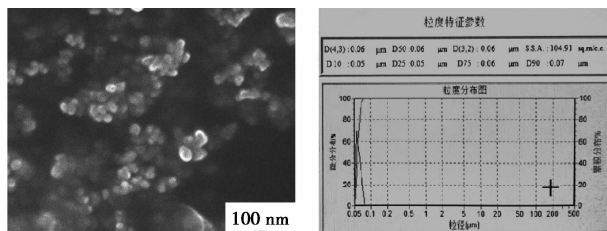
表4 正交优化实验结果及分析

实验号	超声时间 A/ min	分散质质量浓度 B/ (g·L <sup>-1</sup> )	分散剂质量 分数 C/%	中位径/ μm
1	10	0.2	0.1	0.08
2	10	0.4	1	0.12
3	10	0.6	10	0.16
4	15	0.2	1	0.08
5	15	0.4	10	0.12
6	15	0.6	0.1	0.17
7	20	0.2	10	0.13
8	20	0.4	0.1	0.12
9	20	0.6	1	0.17
K <sub>1</sub>	0.360	0.290	0.370	
K <sub>2</sub>	0.370	0.370	0.370	
K <sub>3</sub>	0.420	0.500	0.410	
k <sub>1</sub>	0.120	0.097	0.123	
k <sub>2</sub>	0.123	0.123	0.123	
k <sub>3</sub>	0.140	0.167	0.137	
R	0.02	0.07	0.014	

分散剂质量分数。由  $k_A$  值可以看出,  $k_{A_1} < k_{A_2} < k_{A_3}$ , 故超声时间选择 15 min; 由  $k_B$  值可以看出,  $k_{B_1} < k_{B_2} < k_{B_3}$ , 故分散质质量浓度选择 0.2 g/L; 由  $k_C$  值可以看出,  $k_{C_1} = k_{C_2} < k_{C_3}$ , 即分散剂质量分数选 0.1% 或 1% 对结果无明显影响, 故分散剂质量分数选 0.1%。

### 3 扫描电镜分析

对最优工艺条件下制备的纳米腐植酸产品进行扫描电镜分析与激光粒度分析, 结果如图 4 所示。



(a) 扫描电镜分析

(b) 激光粒度分析

图4 扫描电镜与激光粒度分析仪测量结果对比

由图 4(a) 可以看出, 纳米腐植酸呈球状分布, 产品粒度集中在 50 ~ 80 nm 之间。由图 4(b) 可以看出, 中位径  $D_{50}$  为 60 nm,  $D_{90}$  为 70 nm, 峰值集中,

分布空间窄。说明此测量条件下激光粒度分析仪测量结果较准确, 基本与扫描电镜相一致。

### 4 结论

利用激光粒度分析仪对纳米腐植酸粒度分布进行了研究, 实验结果表明, 制样条件对测量结果有较大影响, 通过实验得出了最优测量条件, 即最优分散剂为六偏磷酸钠, 超声温度为冰水混合物温度 (15℃), 超声时间为 15 min, 分散质质量浓度为 0.2 g/L, 分散剂质量分数为 0.1%。与扫描电镜对比发现, 该条件下的测量较为准确。

### 参考文献

- [1] 丰娟. 腐植酸及腐植酸类肥料的应用进展[J]. 宜春学院学报, 2009, 31(6): 103 - 104.
- [2] 马庆凯, 王虹. 黄腐酸钠灌肠治疗慢性非特异性结肠炎 180 例[J]. 中国冶金工业医学杂志, 2002, 19(5): 285 - 285.
- [3] Islam K M S, Schuhmacher A, Gropp J M. Humic acid substances in animal agriculture [J]. Pakistan Journal of Nutrition, 2005, 4(3): 126 - 134.
- [4] 王晶, 李彬. 腐植酸对土壤中 Cd 形态的影响及利用研究[J]. 土壤通报, 2002, 33(3): 185 - 187.
- [5] 李炳焕, 曹文华. 高铁含量风化煤生产铅蓄电池用腐植酸[J]. 腐植酸, 2000, (2): 41 - 41.
- [6] 程亮. 碱溶酸析沉淀法制备纳米腐植酸的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- [7] 牛占, 和瑞勇, 李静, 等. 激光粒度分析仪应用于黄河泥沙颗粒分析的实验研究[J]. 泥沙研究, 2002, (5): 6 - 14.
- [8] 沙菲. 几种常用的粉体粒度测试方法[J]. 理化检验: 物理分册, 2012, 48(6): 374 - 377.
- [9] 许波, 田颂九, 吴如金, 等. 两性霉素 B 脂质体粒度测定方法研究[J]. 药物分析杂志, 2004, 24(3): 307 - 309.
- [10] 于晓微, 付春明, 张晓波, 等. 激光粒度仪测定锰酸锂粒度的条件试验[J]. 无机盐工业, 2014, 46(6): 62 - 63.
- [11] 张嫦, 胡蓉, 杨学军, 等. 灵芝野微粉的激光粒度测定法研究[J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 35(3): 507 - 510.
- [12] 张凌志. 激光粒度测定法检测陶瓷粉体的粒度[J]. 陶瓷研究与职业教育, 2005, 3(2): 41 - 42.
- [13] 曹谊华. 激光粒度测定法测定煤粉粒度的影响因素研究[J]. 煤质技术, 2014, (5): 1 - 4.
- [14] 刘润静, 靳悦森, 赵华, 等. 激光粒度仪测定纳米硫酸钡粉体粒度的研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(8): 37 - 40.
- [15] 张天壤, 张雪梅, 于海斌. 激光粒度仪测定超细氧化铝粉体粒度的研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(2): 30 - 32.
- [16] 王智, 胡倩文, 王应, 等. 蒙脱石对聚羧酸减水剂的层间吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1100 - 1104. ■