

磷酸二氢铵转化法测定重晶石中的硫酸钡含量

赵三慧 何丹 周骏宏* 马糯 朱昌鸿
(黔南民族师范学院 磷化工重点实验室, 贵州 都匀 558000)

摘 要 针对目前重晶石中硫酸钡含量测定方法研究不多、进展缓慢的问题,提出了一种对重晶石预处理后测定硫酸钡的方法,采用磷酸二氢铵与重晶石在 700 °C 发生复分解反应,将不溶于水且不溶于酸的硫酸钡转化为可溶于酸的磷酸钡盐,最后依据确定的磷钡比关系,根据总磷含量间接得到钡含量。实验结果表明,磷酸二氢铵与硫酸钡的物质的量之比为 2.0,并在 700 °C 的条件下高温煅烧,可使硫酸钡全部转化完全,形成偏磷酸钡,再经过氢氧化钠、双氧水处理,转变为正磷酸氢钡并溶于盐酸中,与喹钼柠酮试剂形成磷钼酸喹啉沉淀,根据沉淀质量可准确计算出样品中硫酸钡的含量。测定的结果准确、方法可行。对测定重晶石中硫酸钡的含量提出一种新的思路和解决方案,具有实际意义。

关键词 重晶石;硫酸钡;磷酸二氢铵;喹钼柠酮;磷钼酸喹啉;重量法

中图分类号: O655 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)02-0035-05

Determination of Barium Sulfate Content by Ammonium Dihydrogen Phosphate Conversion Method

ZHAO Sanhui, HE Dan, ZHOU Junhong*, MA Nuo, ZHU Changhong

(Key Laboratory of Phosphorus Chemical Engineering of Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun, Guizhou 558000, China)

Abstract Aiming at the problem of limited research and slow progress in the determination of barium sulfate content in barite, a new method for the determination of barium sulfate in barite pretreatment is proposed. It uses ammonium dihydrogen phosphate and barite decomposition reaction occurs at 700 °C, then converts water-insoluble and acid-insoluble barium sulfate into acid-soluble barium phosphate salt, and finally obtains the barium content based on the determined phosphorus-to-barium ratio relationship according to the total phosphorus content. The experimental results show that the ratio of the amount of ammonium dihydrogen phosphate to barium sulfate is 2.0 and high-temperature calcination at 700 °C can completely transform the barium sulfate into barium metaphosphate, and then undergo sodium hydroxide and hydrogen peroxide treatment. It is converted into barium hydrogen orthophosphate and dissolved in hydrochloric acid to form quinoline phosphomolybdate precipitate with quinmolybdenone reagent. According to the quality of the precipitate, the content of barium sulfate in the sample can be

收稿日期: 2021-03-26 **修回日期:** 2021-10-22

基金项目: 贵州省 2020 大学生创新项目(S202010670019); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2021]一般 307); 黔南民族师范学院科研项目(QNYSKYPT2018002); 黔南州科技计划项目(黔南科合工字[2019]14 号)

作者简介: 赵三慧, 女, 在读学生。

* **通信作者:** 周骏宏, 男, 教授, 主要从事磷化工研究。E-mail: zuhzj@aliyun.com

引用格式: 赵三慧, 何丹, 周骏宏, 等. 磷酸二氢铵转化法测定重晶石中的硫酸钡含量[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 35-39.

ZHAO Sanhui, HE Dan, ZHOU Junhong, et al. Determination of Barium Sulfate Content by Ammonium Dihydrogen Phosphate Conversion Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 35-39.

accurately calculated. The method is accurate and feasible. This method provides a new idea for determining the content of barium sulfate in barite, which has practical significance.

Keywords barite; barium sulfate; ammonium dihydrogen phosphate; quinomolybdenone; quinoline phosphomolybdate; gravimetric method

重晶石是一种以硫酸钡为主要成分的非金属矿物^[1], 化学性质稳定, 属于不可再生资源, 我国重晶石储量居世界第一, 是我国出口优势矿产品之一, 重晶石广泛用于石油, 天然气钻探泥浆的加重剂, 油漆, 钡化工填料等领域。

近年来, 国内外关于重晶石中硫酸钡测定方法的相关报道甚少^[2-5], 常沿用较为传统的重量法^[6-7], 但该方法耗时长, 不适用于时间紧的样品。虽也有一些改进方法的报道, 如三酸溶矿快速重量法测定重晶石中的硫酸钡^[8]。该方法虽然简便、易于掌握且经济实惠, 但该方法避免不了干扰离子的干扰。而 EDTA 络合滴定法^[9]缺乏合适的指示剂, 文献^[10]则采用高温处理试样, 污染环境且分析速度较慢。

针对以上方法的不足, 本文提出一种全新的样品处理及测定方法, 先用磷酸二氢铵与重晶石混合, 并在 700 °C 灼烧, 再用烧碱处理, 得到的沉淀经过滤、洗涤、定容后, 加入喹钼柠酮溶液, 使该溶液与磷酸钡中的磷酸形成共沉淀, 最后经称量此沉淀的质量进而计算出重晶石中的硫酸钡含量。

1 实验部分

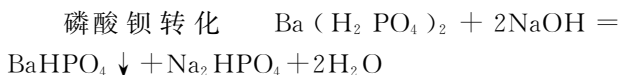
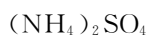
1.1 主要试剂

硫酸钡、磷酸二氢铵均为分析纯, 重晶石原矿(贵州都匀), 喹钼柠酮溶液, NaOH 溶液(100 g/L), 浓度盐酸溶液(约 2.67 mol/L), MgCl₂ 溶液(0.2 mol/L), NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液(pH≈9), 实验用水为二次蒸馏水。

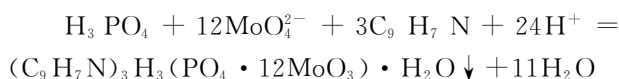
1.2 实验原理

硫酸钡与磷酸二氢铵在高温条件下钡离子与磷酸氢根结合形成偏磷酸钡, 硫酸根以(NH₄)₂SO₄形式挥发掉, 经酸碱浸泡等处理将聚偏磷酸钡转化成磷酸钡沉淀后再将该沉淀溶解定容, 取适量该溶液, 加入 50 mL 喹钼柠酮溶液, 通过盐酸将磷酸钡中的磷酸根离子转化为正磷酸, 再通过磷酸与喹钼柠酮形成的共沉淀计算出该沉淀中偏磷酸钡的质量分数, 再利用摩尔量的关系计算出重晶石中硫酸钡的含量。主要化学反应如下:

1) 转化阶段: 酸熔重晶石



2) 磷钼酸喹啉形成阶段:



1.3 实验步骤

1.3.1 偏磷酸钡的制备

准确称取 1.00 g(精确至 0.000 1 g)纯硫酸钡试样于 60 mL 蒸发皿中, 加入 2.00 g 磷酸二氢铵, 用约 1 mm 大小的小木棍搅拌均匀。将蒸发皿放于马弗炉中, 使蒸发皿中样品缓慢升温至冒烟(700 °C)煅烧 2 h 使硫酸钡充分反应。待冷却干燥, 取出得到白色透明的玻璃状固体。

1.3.2 磷酸钡的转化

将上述制备好的试样及坩埚一起放入烧杯中, 往烧杯中加入 150 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L), 将烧杯放于电热板上缓慢加热至溶液微沸, 不断搅拌溶液, 待坩埚上的玻璃体全部掉落于烧杯中后, 用玻璃棒轻压掉落到烧杯内较大块的固体; 取下烧杯, 用蒸馏水稀释至 250 mL, 加入 10 mL H₂O₂(30%), 搅拌、盖上表面皿, 放到电热板上继续加热至溶液无白色细小气泡产生后, 趁热过滤, 用水洗至滤液中无磷酸根(用 MgCl₂ 溶液检验磷酸根), 往滤纸上直接滴加 HCl(10%)溶解沉淀, 待沉淀完全溶解后将溶液定容至 500 mL 容量瓶中, 上述溶液除不加样品外, 做样品空白。

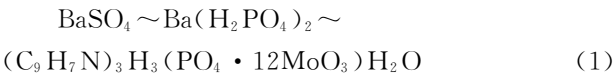
1.3.3 总磷测定

测定前将洗净的砂芯坩埚置于 250 °C 下预热, 烘干且恒重待用; 准确移取上述配制好的试液、空白试液各 50 mL 分别置于 250 mL 的烧杯中, 每份试液取两份做平行试样, 加蒸馏水至 100 mL, 加 50 mL 喹钼柠酮溶液搅拌, 盖上表面皿; 放于水浴锅中加热, 待烧杯内溶液达到约 75 °C, 取出冷却至室温, 冷却时适当搅拌几次, 用已恒重的坩埚过滤, 过滤完成后, 将坩埚及沉淀置于 250 °C 的环境下烘干 2 h, 温度稳定开始计时, 取出、放于干燥器内冷

却至室温、称重。

2 分析结果计算

磷钼酸喹啉与硫酸钡关系如式(1)所示。



重晶石中硫酸钡(BaSO_4)含量的质量分数 W_1 ,数值以%表示,按式(2)计算:

$$W_1 = \frac{0.1042(m_{\text{磷钼酸喹啉}} - m_{\text{空}})}{m \times (\frac{50}{500})}$$

(2)

式中:0.104 2—将磷钼酸喹啉换算成硫酸钡的系数;

$m_{\text{磷钼酸喹啉}}$ —移取实验溶液的沉淀质量,g;

$m_{\text{空}}$ —移取空白实验溶液的沉淀质量,g;

m —试样的原始质量,g。

2.1 磷酸二氢铵的用量及不同煅烧温度对转化的影响

为了探究磷酸二氢铵和硫酸钡反应所得产物是否受配比的影响,实验选用磷钼物质的量比从 1:1 至 1:2.8 进行了 500 ℃煅烧实验,结果见表 1。

表 1 不同磷酸二氢铵和硫酸钡配比的煅烧实验

Table 1 Calcination experiment with different ratios of ammonium dihydrogen phosphate and barium sulfate

序号	磷钼物质的量比	煅烧温度/℃	产物表面情况	烧失率/%
1	1.0	500	粗糙多孔物	23.72
2	1.2	500	疏松状物	25.00
3	1.4	500	半透明物	26.04
4	2.2	500	透明玻璃状物	35.90
5	2.6	500	透明玻璃状物	36.44
6	2.8	500	透明玻璃状物	35.10
7	1.0	700	疏松状物	31.85
8	1.2	700	半透明状物	34.71
9	2.0	700	透明玻璃状物	38.41
10	2.8	700	透明玻璃状物	39.05

为了进一步掌握硫酸钡和磷酸二氢铵混合物煅烧的转化是否完全,将煅烧产物做了 X 射线粉末衍射,见图 1、2。从图 1 可以看出,煅烧出的产品随着硫酸钡和磷酸二氢铵配比的增加,500 ℃烧失率也随之增加,配比达到 2.2 后烧失率变化趋稳。700 ℃温度的煅烧也类似,相同配比条件下,700 ℃煅烧的烧失率高于 500 ℃煅烧的情况。

从 XRD 图谱可知,磷酸二氢铵和硫酸钡混合物在 500 ℃煅烧,当磷钼比为 1.0 时,形成的偏磷酸钡物相最强峰 $I=1\ 193$,但仍然存在硫酸钡衍射峰,峰强仍有 116;之后,磷钼比增大到 1.2 时,虽然硫

酸钡衍射峰强度没有减弱,但偏磷酸钡衍射峰强度不断减弱。煅烧温度升高到 700 ℃情况类似,但转化效果好于 500 ℃,磷钼比为 2.0 时,转化完全,看不到硫酸钡的衍射峰。也就是随着磷比例的增加、煅烧温度的升高,硫酸钡衍射峰渐减弱,在 700 ℃磷钼比为 2.0 时可以确保硫酸钡转化反应完全。故选择煅烧温度为 700 ℃,磷钼比为 2.0 进行以下实验。

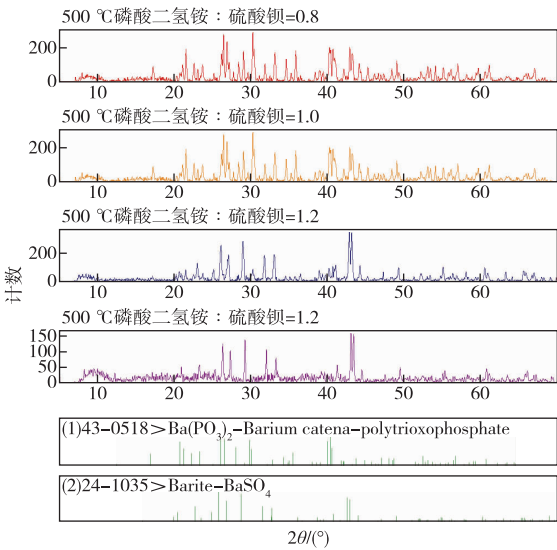


图 1 磷钼的不同配比在 500 ℃煅烧产物的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of the products calcined at 500 ℃ with different proportions of barium phosphate.

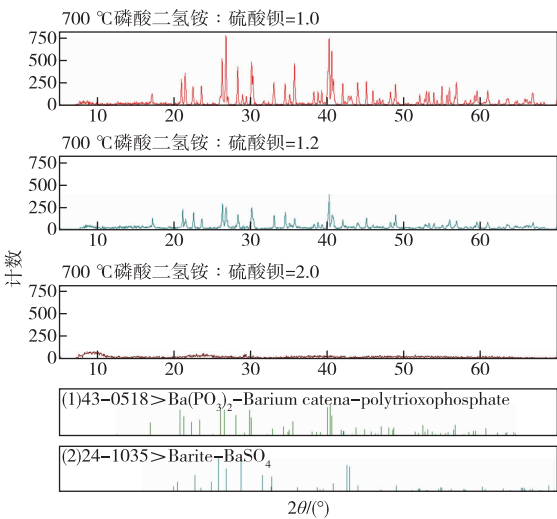


图 2 磷钼的不同配比在 700 ℃煅烧产物的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of products calcined at 700 ℃ with different proportions of barium phosphate.

2.2 沉淀阶段取样量的确定

煅烧产物经过烧碱和双氧水处理,定容摇匀后,移取不同体积的试液与喹钼柠酞试液反应,按照实验方法进行实验,实验结果如表 2 所示。

表 2 取样量实验

Table 2 Sampling amount test

序号	定容后移取试样体积/mL	共沉淀重/g	空白组重/g	硫酸钡含量/%	理论硫酸钡含量/%
1	10	0.189 4	0.001 8	99.66	99.5
2	10	0.191 5	0.001 8	99.66	99.5
3	50	0.964 8	0.005 0	99.66	99.5
4	50	0.965 0	0.005 0	99.66	99.5
5	10	0.195 9	0.000 2	99.51	99.5
6	10	1.004 9	0.000 2	99.51	99.5
7	50	0.969 7	0.005 0	99.51	99.5
8	50	0.968 4	0.005 0	99.51	99.5

实验表明,量取溶液的量为 10 mL 与 50 mL 时的测定结果相差不大。但取 10 mL 溶液进行测定得到的共沉淀较少,为避免误差的产生,实验选择取样量控制在 50 mL。

2.3 氢氧化钠溶液用量的确定

实验表明,偏磷酸钡在纯水中基本不溶解,加热溶解速度很慢,基本不溶解,在酸溶液中,很难保证全部溶解,在 H_2O_2 及加热条件下,选用 NaOH(100 g/L)可使溶液呈强碱性并将聚偏磷酸钡转化为磷酸钡,浓度太高,用量过大,过滤时会腐蚀滤纸且过滤时间变长;浓度太低,溶解不彻底。故实验选取氢氧化钠用量为 150 mL。

2.4 样品测定

分别称取相同重量的纯硫酸钡及重晶石试样,按照实验方法进行测定,测定结果如表 3 所示。

表 3 纯硫酸钡及重晶石试样中硫酸钡的分析结果

Table 3 Analysis results of barium sulfate in pure barium sulfate and barite samples

测试对象	初始试样重量/ g	空白样/ g	共沉淀重/ g	硫酸钡含量/ %
硫酸钡	1.003 4	0.005 0	0.964 8	99.66
			0.965 0	99.66
硫酸钡	1.004 9	0.005 0	0.969 7	99.51
			0.968 4	99.51
重晶石 1	1.010 4	0.002 8	0.947 0	98.97
重晶石 2	1.007 1	0.002 2	0.924 9	95.85
重晶石 3	0.999 2	0.000 2	0.933 8	98.08
重晶石 4	1.007 1	0.000 2	0.926 2	96.32
重晶石 5	1.046 8	0.001 7	0.939 7	93.61

实验表明,硫酸钡经熔融、碱浸泡等实验处理后,将转化成的磷酸钡通过酸溶解、定容后,取适量所定容的试液,加入适当的喹钼柠酮溶液,喹钼柠酮能够与磷酸钡形成共沉淀,可通过测定所得的共沉淀推算出重晶石中硫酸钡的量,用该方法来测定重晶石中的硫酸钡是可行的。

3 结论

1)硫酸钡与磷酸二氢铵在高温条件下会发生化学反应,硫元素组分挥发离开[以 $(NH_4)_2SO_4$ 形式]体系,剩余的钡元素与磷酸结合形成偏磷酸钡;

2)硫酸钡与磷酸二氢铵的混合物在 700 °C、磷酸二氢铵与硫酸钡的物质的量之比大于 2.0 的条件下,硫酸钡全部转化完全,并形成玻璃态的偏磷酸钡;

3)煅烧后的产物经过氢氧化钠、过氧化氢处理后,形成磷钡比为 1 : 1 的磷酸氢钡形态的磷酸钡盐,再经过盐酸溶解、形成喹钼柠酮沉淀后,可以定量地依据喹钼柠酮沉淀的总磷含量间接计算出钡的含量,结果准确、方法可行。本法对测定重晶石中硫酸钡的含量提出一种新的思路和解决方案,具有实际意义。

参考文献

- [1] 严海,杜顺林,吴光耀,等.重量法测定毒重晶石中碳酸钡含量[J].中国无机分析化学,2020,10(6):33-36.
YAN Hai, DU Shunlin, WU Guangyao, et al. Gravimetric determination of barium carbonate in toxic barite[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 33-36.
- [2] 龚琦,韦小玲,黄朝臣,等.酸碱滴定法间接测定重晶石中的硫酸钡[J].分析试验室,2002,21(4):29-31.
GONG Qi, WEI Xiaoling, HUANG Chaochen, et al. Indirect determination of barium sulfate in barite by acid-base titration[J]. Chinese Journal of Analytical Laboratory, 2002, 21(4): 29-31.
- [3] 郑礼胜,王士龙.间接酸碱滴定法快速测定钡含量[J].硅酸盐通报,1999(5):76-78.
ZHENG Lisheng, WANG Shilong. Rapid determination of barium content by indirect acid-base titration[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1999 (5): 76-78.
- [4] 李连仲.硫酸钡重量法.岩石矿物分析[M].第三版.北

- 京:地质出版社,1991:204-205.
- LI Lianzhong. Barium sulfate gravimetric method. Rock and mineral analysis [M]. 3rd ed. Beijing: Geological Publishing House, 1991: 204-205.
- [5] 李赛峰. 三酸溶矿快速重量法测定重晶石中的硫酸钡[J]. 四川建材, 2011, 37(2): 104-105.
- LI Saifeng. Rapid gravimetric determination of barium sulfate in barite by tri-acid dissolution [J]. Sichuan Building Materials, 2011, 37(2): 104-105.
- [6] 黄志勤, 朱修授, 李青松, 等. EDTA 络合滴定法测定硫酸钡纯度[J]. 赣南医学院学报, 2003, 23(1): 31-33.
- HUANG Zhiqin, ZHU Xiushou, LI Qingsong, et al. Determination of barium sulfate purity by EDTA complexometric titration [J]. Journal of Gannan Medical University, 2003, 23(1): 31-33.
- [7] 漆寒梅, 周言凤, 陈利娟, 等. 硫酸钡重量法测定硫条件实验探讨[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 31-34.
- QI Hanmei, ZHOU Yanfeng, CHEN Lijuan, et al. Discussion on the condition of measuring sulfur by barium sulfate gravimetric method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 31-34.
- [8] 李文娟. 用络合滴定法测定硫酸钡纯度[J]. 特种橡胶制品, 1993, 14(2): 61-62.
- LI Wenjuan. Determination of barium sulfate purity by complexometric titration [J]. Special Purpose Rubber Products, 1993, 14(2): 61-62.
- [9] 宴中瑞, 刘云萍. 重晶石中硫酸钡含量测定的络合滴定法探讨[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 1986, 3(4): 72-74.
- YAN Zhongrui, LIU Yunping. Discussion on determination of barium sulfate content in barite by complexometric titration [J]. Heilongjiang University Journal of Natural Sciences, 1986, 3(4): 72-74.
- [10] 周校书. 磷钼酸喹啉重量法测磷[J]. 广州化工, 2012, 40(3): 90-92.
- ZHOU Xiaoshu. Determination of phosphorus by quinoline phosphomolybdate gravimetric method [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(3): 90-92.