

## EDTA 络合法合成硫酸钡微粒

张 明, 李新海, 胡启阳, 王志兴, 郭华军, 刘婉容

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用 EDTA 络合法在室温下合成了硫酸钡微粒。采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)以及扫描电子显微镜(SEM)研究了该硫酸钡微粒的结构和形貌。研究反应条件对硫酸钡颗粒形貌的影响, 计算不同 pH 值下 Ba-EDTA 络合物的条件稳定常数。结果表明: EDTA 能有效控制硫酸钡颗粒的大小和形貌; 在各种反应条件中, pH 值对产物形貌的影响最大, pH 值为 9~10 时, 得到的硫酸钡颗粒呈球形且分散性好;  $\text{SO}_4^{2-}$  的加入速度对  $\text{BaSO}_4$  颗粒的形貌影响不大, 这是由于 Ba-EDTA 络合物控制了  $\text{Ba}^{2+}$  的释放速度。FTIR 结果显示, 制备的  $\text{BaSO}_4$  颗粒表面吸附有 EDTA 的官能团。

**关键词:** EDTA; 硫酸钡; 络合反应

中图分类号: TQ 132.3 文献标识码: A

## Synthesis of barium sulfate particles by complexation method in presence of EDTA

ZHANG Ming, LI Xin-hai, HU Qi-yang, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, LIU Wan-rong

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Barium sulfate particles were synthesized in the presence of EDTA at room temperature. X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared resonance(FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the structure and morphology of  $\text{BaSO}_4$  particles. The effect of the preparation parameters on the particles size distribution and morphology were investigated. The complexation stability constant of Ba-EDTA at different pH values was calculated. The results show that the size and morphology of  $\text{BaSO}_4$  particles can be effectively controlled by adding EDTA in the precipitation process. Among all the operation conditions, the pH value has significant effect on the particle size. The obtained barium sulfate particles are spherical and well dispersed at pH=9-10. The feeding rate of  $\text{SO}_4^{2-}$  has less effect on the morphology of  $\text{BaSO}_4$ , the reason is that Ba-EDTA complex controls effectively the reactivity of  $\text{Ba}^{2+}$  in the solution. The FTIR result dacates that the surface of the prepared  $\text{BaSO}_4$  absorbs the functional group of EDTA.

**Key words:** EDTA; barium sulfate; complexation reaction

随着新功能器件的开发利用和材料行业的蓬勃发展, 硫酸钡作为众多行业的重要原料, 其应用领域日益扩大, 对其质量要求也明显提高<sup>[1-4]</sup>。在医药领域, X 射线双重造影技术的发展需要具备高含量、低粘度、粒子细、抗干扰等性能的硫酸钡<sup>[1]</sup>。在颜料、造纸和橡胶等领域, 也要求细微均匀的硫酸钡作为辅助剂或

添加剂。近几年来, 许多研究者探索新的合成方法以获得合适粒度和形貌的硫酸钡颗粒<sup>[5-12]</sup>。王敏等<sup>[5]</sup>用油包水型微乳液法制备了纳米级硫酸钡颗粒, 并研究了表面活性剂对颗粒的影响, 得到的最佳工艺条件为: 55 mL 环己烷、30 mL 聚乙二醇辛基苯基醚、15 mL 正己醇和 10 mL 氯化钡混和溶液。JIA 等<sup>[6]</sup>在薄膜反

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)

收稿日期: 2008-09-24; 修订日期: 2009-02-09

通讯作者: 李新海, 教授, 博士; 电话: 0731-88836633; E-mail: xhli@mail.csu.edu.cn

反应器中合成纳米硫酸钡。在反应过程中,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液经过超滤膜逐渐渗透进入  $\text{BaCl}_2$  溶液中, 有效控制溶液过饱和度, 从而得到细小均匀的  $\text{BaSO}_4$  颗粒。ZHAO 等<sup>[13]</sup>在沉淀过程中加入 EDTA 得到直径为 16 nm 的  $\text{BaSO}_4$  颗粒, 加入六偏磷酸钠则可得到 203 nm 的  $\text{BaSO}_4$  颗粒。液相反应虽然是最常用的方法, 但颗粒容易发生团聚, 尤其是在合成纳米级颗粒的过程中。此外, 这些方法工艺复杂, 反应时间长, 并且由于在反应体系中引入了大量表面活性剂, 使得这些有机物与颗粒难以分离<sup>[13]</sup>。近年来, 络合沉淀法越来越受到研究者的关注, 由于这种合成方法具有简便易行、能耗低以及产物形貌易控制等优点, 因此被用来合成金属氧化物<sup>[14]</sup>和磷酸盐<sup>[15]</sup>等多种物质<sup>[16-17]</sup>。

本文作者采用 EDTA 络合沉淀法在室温下制备了微米级  $\text{BaSO}_4$  颗粒。使用 EDTA 这种强络合剂先与金属离子络合, 然后再进行沉淀反应以合成硫酸钡颗粒。考查络合剂、pH 值和加料方式等反应条件对最终产物形貌的影响, 并经过计算条件稳定常数, 以期了解 EDTA 对产物形貌产生影响的理论依据。

## 1 实验

以  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为原料采用化学法在室温 (25 °C) 条件下合成  $\text{BaSO}_4$ 。具体步骤如下: 将一定量的 EDTA 二钠盐 ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (EDTA 与  $\text{Ba}^{2+}$  的摩尔比为 1:1) 溶解到 0.5 mol/L 的  $\text{BaCl}_2$  溶液中, 采用 HCl 或者 NaOH 调节 pH 值在一定范围。再将配制好的 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液以不同的速度加入到上述溶液中, 同时搅拌。溶液逐渐浑浊并有白色沉淀生成。继续搅拌 1 h 后将反应器密封, 静置一定时间。得到的沉淀用去离子水以及无水乙醇洗涤数次后, 在 80 °C 下干燥 24 h 得到最终产物  $\text{BaSO}_4$ 。所有反应物均为分析纯。

采用 Hitachi S530 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉体形貌。采用 Rigaku X 射线衍射仪分析产物的物相,  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射源, 扫描区间为 10°~70°, 管电压为 50 kV, 管电流为 100 mA。利用 NICOLET 型傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪、KBr 压片技术对试样进行红外光谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EDTA 对 $\text{BaSO}_4$ 形貌的影响

无机物颗粒沉淀过程可以分成晶核的形成和长大两步。硫酸钡的溶度积常数很小 ( $K_{sp}=1.1 \times 10^{-10}$ ), 沉淀过程非常迅速。当  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  相遇, 大量晶核瞬时生成, 晶核来不及长大, 以至于晶粒细小, 比表面

积大, 容易团聚, 合成的  $\text{BaSO}_4$  形貌如图 1(a) 所示。图 1(b) 所示为反应过程中加入 EDTA 并且优化反应条件后得到的球形均分散的  $\text{BaSO}_4$  颗粒。由图 1(b) 可看出, 颗粒粒径约为 1  $\mu\text{m}$ , 说明 EDTA 可以有效地改善和控制  $\text{BaSO}_4$  的形貌。图 2 所示为最优化条件下采

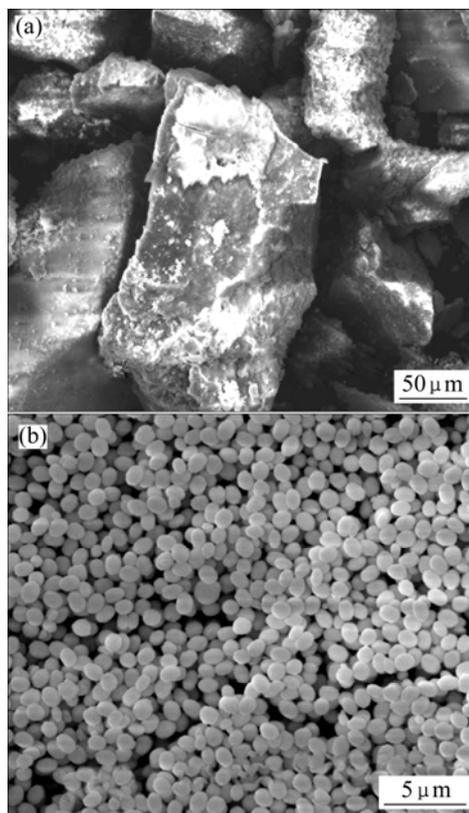


图 1 有无 EDTA 存在时  $\text{BaSO}_4$  颗粒的 SEM 像  
Fig.1 SEM images of  $\text{BaSO}_4$  particles obtained in absence (a) and presence (b) of EDTA

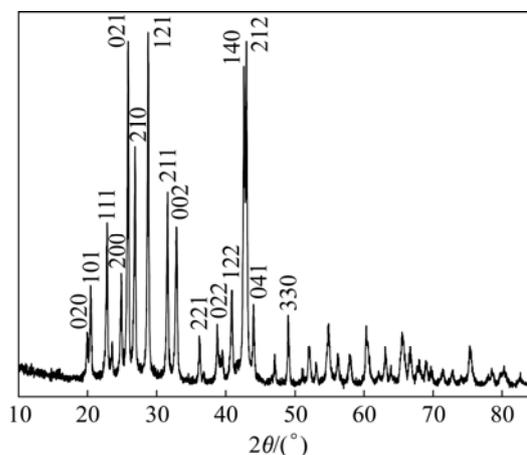


图 2 最优化条件下采用 EDTA 络合得到  $\text{BaSO}_4$  颗粒的 XRD 谱  
Fig.2 XRD pattern of  $\text{BaSO}_4$  particles obtained with EDTA under optimum reaction conditions

用EDTA络合所得BaSO<sub>4</sub>晶体的XRD谱。由图2可以看出, 制备的BaSO<sub>4</sub>晶体为正交晶系, 特征峰与标准卡片(JSCDX-1035)相互对应。

图3 所示为最优化条件下采用EDTA络合所得BaSO<sub>4</sub>颗粒的FTIR谱。由图3可知, 位于3 450 cm<sup>-1</sup>处宽而平滑的吸收带是分子间氢键或水分子中的O—H的伸缩振动峰; 2 500~3 000 cm<sup>-1</sup>处的区域为倍频峰区域, 是COOH基团的特征区域; 1 635 cm<sup>-1</sup>处是COO<sup>-</sup>的伸缩振动峰; 1 408 cm<sup>-1</sup>是OH<sup>-</sup>的弯曲振动峰; 位于1 173、1 110、982和610 cm<sup>-1</sup>的几组吸收峰归属于SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的特征峰; 位于633 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰则是Ba—O键造成的。FTIR的结果说明, 在BaSO<sub>4</sub>产物中残留EDTA杂质。

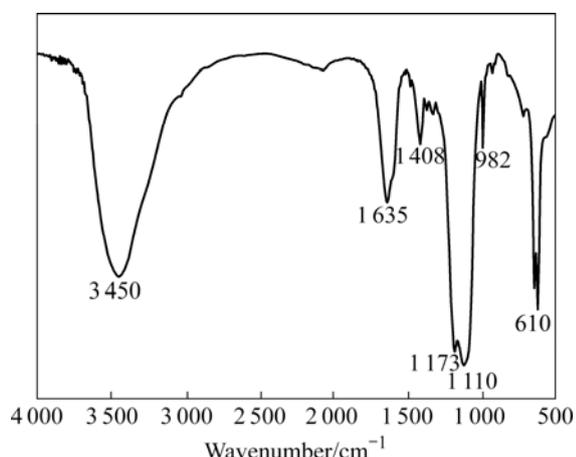


图 3 最优化条件下采用 EDTA 络合所得 BaSO<sub>4</sub> 颗粒的 FTIR 谱

Fig.3 FTIR spectrum of BaSO<sub>4</sub> particles obtained with EDTA under optimum reaction conditions

EDTA 是一种常用的络合剂, 它的分子中有两个氨基氮和 4 个羧基氧, 能与金属离子形成配位键, EDTA 其与金属离子的配合物结构式如图 4 所示。当 EDTA 加入到 BaCl<sub>2</sub> 溶液中后, Ba<sup>2+</sup>迅速与 EDTA 络合形成 Ba<sup>2+</sup>-EDTA 配合物。Ba<sup>2+</sup>-EDTA 遇到 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>后, 再生成 BaSO<sub>4</sub> 沉淀。反应式如下:



由于Ba-EDTA配合物有一定的稳定性, 因此, 在生成BaSO<sub>4</sub>沉淀过程中, 相当于控制了Ba<sup>2+</sup>的释放速度, 使生成的晶核有时间充分长大。

### 2.2 pH 值对 BaSO<sub>4</sub> 颗粒形貌的影响

在水溶液中, EDTA 可以按以下方式发生离解:

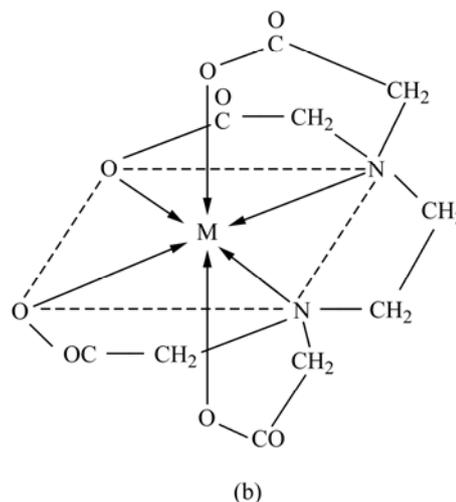
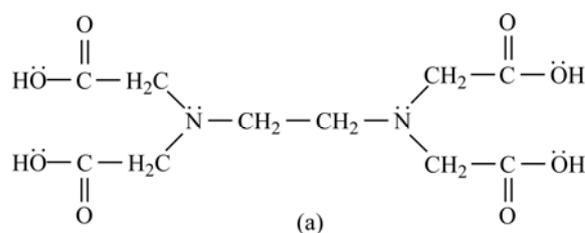
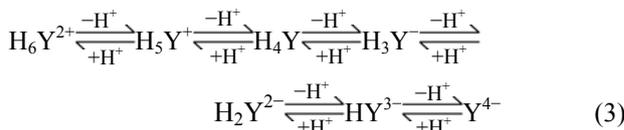


图 4 EDTA 及 EDTA 与金属离子形成配合物的分子结构式  
Fig.4 Molecular structural formula of EDTA (a) and M-EDTA complex (b)



当EDTA与金属离子发生络合反应时, 其反应表达式为



式中: M表示金属离子, Y表示EDTA阴离子。

由于氢离子与 Y 之间发生副反应, 而使 EDTA 参加主反应的能力下降。酸效应系数  $\alpha_{Y(H)}$  表示在一定 pH 值下, 未参加配位反应的 EDTA 的各种存在形式的总浓度 [Y'] 与能参加配合反应的 Y<sup>4-</sup> 的平衡浓度 [Y] 之比, 即

$$\alpha_{Y(H)} = [\text{Y}'] / [\text{Y}] \quad (5)$$

$$\text{则 } \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]} = \frac{K_{\text{MY}}}{\alpha_{Y(H)}} = K'_{\text{MY}} \quad (6)$$

对式(6)取对数, 则有

$$\lg K'_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha_{Y(H)} \quad (7)$$

式中: K<sub>MY</sub>为稳定常数;  $\alpha_{Y(H)}$ 为酸效应系数; K'<sub>MY</sub>为

条件稳定常数, 用来说明在溶液酸度影响下配合物的实际稳定程度;  $[M]$ 为EDTA配合的金属离子浓度。表1所列为Ba-EDTA配合物在不同pH值时的稳定常数。

由表1可以看出, 随着pH值的增大,  $K'_{MY}$ 也逐

**表1** 不同pH值时Ba-EDTA配合物的 $\lg K_{BaY}$ ,  $\lg \alpha_{Y(H)}$ 和 $\lg K'_{BaY}$

**Table 1**  $\lg K_{BaY}$ ,  $\lg \alpha_{Y(H)}$ ,  $\lg K'_{BaY}$  of Ba-EDTA complex at different pH values

pH	$\lg K_{BaY}$	$\lg \alpha_{Y(H)}$	$\lg K'_{BaY}$
7	7.86	3.32	4.54
8	7.86	2.27	5.59
9	7.86	1.28	6.58
10	7.86	0.45	7.41
11	7.86	0.07	7.79

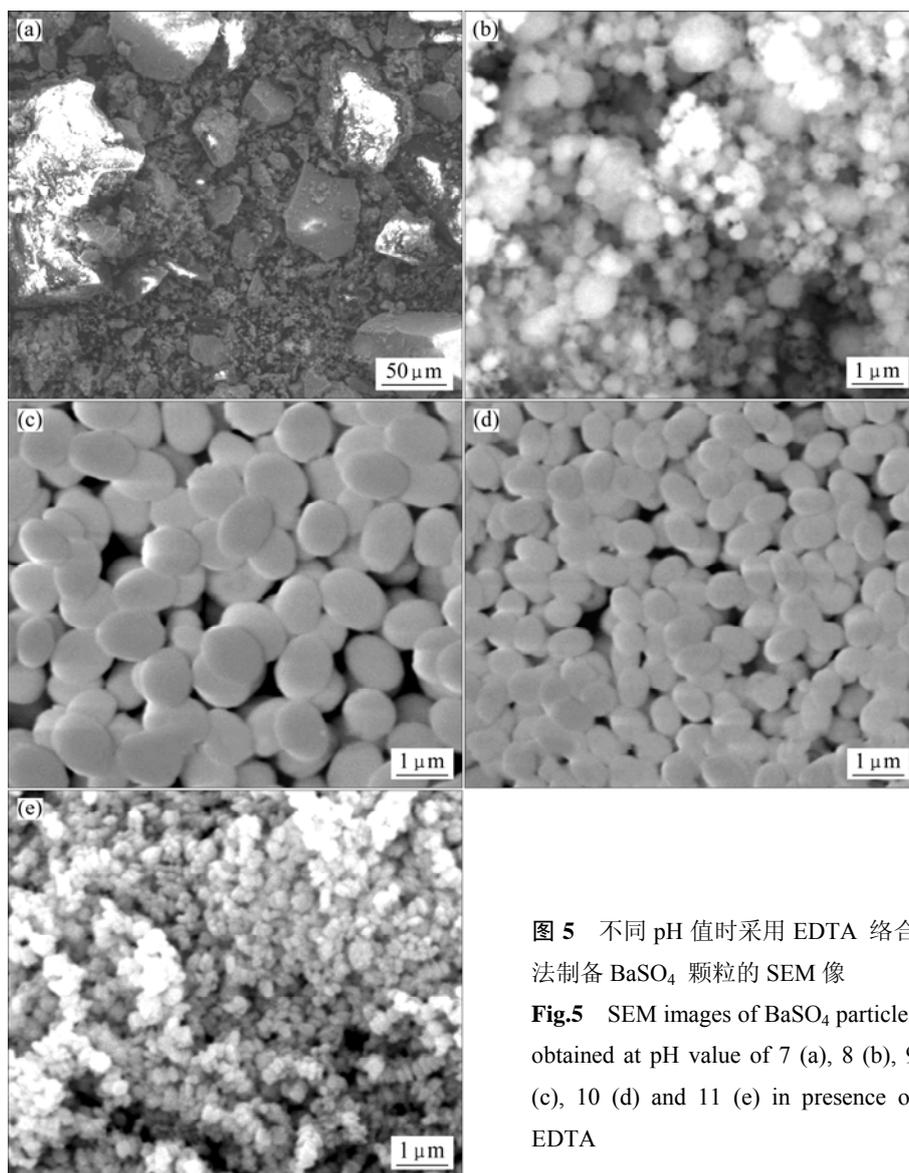
渐增大。即随着pH值的增大, Ba-EDTA配合物越来越稳定。当 $SO_4^{2-}$ 加入到体系中,  $Ba^{2+}$ 释放速度缓慢, 从而得到的 $BaSO_4$ 颗粒逐渐增大(见图5(a)~(c))。当 $pH > 10$ 时,  $BaSO_4$ 颗粒开始逐渐变小, 并且开始团聚(见图5(d)~(e))。这可能是由于实验过程中加入的NaOH破坏了 $Na_2H_2Y$ 的水解平衡:



结合SEM像可以看出, 当pH值为9~10时, 得到的 $BaSO_4$ 颗粒呈球形, 大小均匀, 分散性好。

### 2.3 反应物加入速度对 $BaSO_4$ 颗粒形貌的影响

本文作者选择两种方式向Ba-EDTA体系中滴加 $Na_2SO_4$ 来考查反应物加入速度对 $BaSO_4$ 形貌的影响, 第一种方式为逐滴加入, 滴加速度为3 mL/min, 得到的 $BaSO_4$ 颗粒如图6(a)所示; 第二种方式为将



**图5** 不同pH值时采用EDTA络合法制备 $BaSO_4$ 颗粒的SEM像

**Fig.5** SEM images of  $BaSO_4$  particles obtained at pH value of 7 (a), 8 (b), 9 (c), 10 (d) and 11 (e) in presence of EDTA

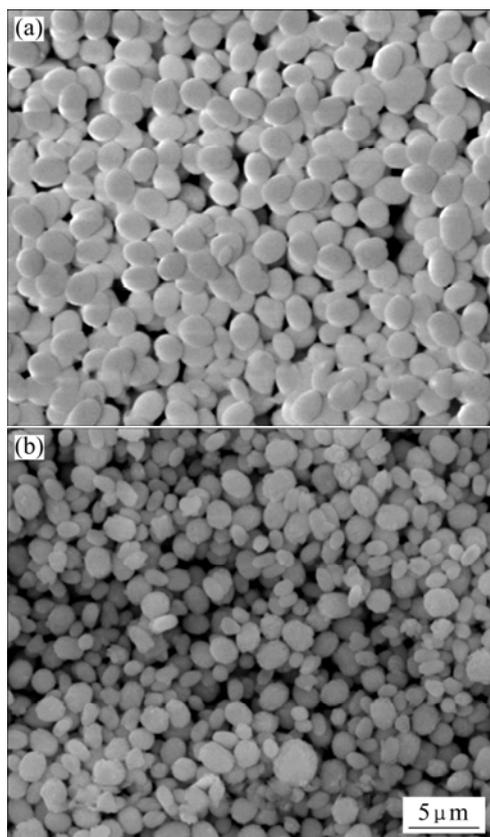


图6 pH值为9时采用EDTA络合所得BaSO<sub>4</sub>颗粒的SEM像  
**Fig.6** SEM images of BaSO<sub>4</sub> particles obtained with EDTA at pH=9: (a) Drop by drop; (b) Poured into

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 快速倒入Ba-EDTA 体系中, 得到的BaSO<sub>4</sub>颗粒形貌如图6(b)所示。从图6可以看出, 两种加料方式得到的BaSO<sub>4</sub> 形貌有所差别, 其中第一种加料方式得到的产物粒度分布更加均匀。但由于EDTA与Ba<sup>2+</sup>络合在一起, 虽然体系中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>瞬时大量增多, 但EDTA控制了体系中Ba<sup>2+</sup>的浓度, 因此, 反应物滴加速度对BaSO<sub>4</sub>形貌的影响并不是很大。

### 3 结论

1) 利用 EDTA 络合作用在室温下合成了球形均分散 BaSO<sub>4</sub> 颗粒, 粒径约为 1 μm。

2) 通过 EDTA 的络合作用可以有效控制体系中 Ba<sup>2+</sup>的过饱和度, 使得晶粒有时间充分长大, 从而获得一致性好、分散均匀的球形 BaSO<sub>4</sub> 颗粒。在各种反应条件中, pH 值的影响最为明显。pH 值为 9~10 时得到的 BaSO<sub>4</sub> 颗粒呈球形, 大小均匀, 分散性好。

3) 通过计算 Ba-EDTA 在不同 pH 值下的条件稳定常数。pH 值越大, Ba-EDTA 配合物越稳定。当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 加入到体系中, Ba<sup>2+</sup> 释放速度变缓, 从而得到的 BaSO<sub>4</sub> 颗粒增大。当 pH > 10 时, 颗粒变小并发生团聚, 这是由于 NaOH 的加入破坏了 Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y 的水解平衡。

### REFERENCES

- [1] 刘吉华, 许东彬, 辛寅昌. 利用 CT 扫描仪分析不同类型 BaSO<sub>4</sub> 对 X 射线的衰减规律[J]. 山东师范大学学报: 自然科学版, 2007, 22(2): 66-68.  
 LIU Ji-hua, XU Dong-bin, XIN Yin-chang. Study on different types of barium sulfate attenuation to X-ray by CT scanner[J]. Journal of Shandong Normal University(Nature Science), 2007, 22(2): 66-68.
- [2] VINK A P, VANDER K E, DORENBOS P, van EIJK C W E. Luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> in MSO<sub>4</sub> (M: Ca, Sr and Ba) and the effect of Na<sup>+</sup> co-doping[J]. Optics Communications, 2002, 210: 277-284.
- [3] NAGARAJA B M, ABIMANYU H, JUNG K D, YOO K S. Preparation of mesostructured barium sulfate with high surface area by dispersion method and its characterization[J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 316: 645-651.
- [4] GONZALEZ P R, FURETTA C, CALVO B E, GASO M I, CRUZ-ZARAGOZA E. Dosimetric characterization of a new preparation of BaSO<sub>4</sub> activated by Eu ions[J]. Nucl Instrum Meth B, 2007, 260: 685-692.
- [5] 王敏, 王玉军, 郭霖, 朱慎林. 用油包水型微乳液法制备超细硫酸钡颗粒[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2002, 42(12): 1594-1597.  
 WANG Min, WANG Yu-jun, GUO Lin, ZHU Shen-lin. Preparation of ultrafine barium sulfate particle using a water/oil microemulsion[J]. Journal of Tsinghua University: Science & Technology, 2002, 42(12): 1594-1597.
- [6] JIA Z Q, LIU Z Z. Synthesis of nanosized BaSO<sub>4</sub> particles with a membrane reactor: effects of operating parameters on particles[J]. J Membr Sci, 2002, 209(1): 153-161.
- [7] BALA H, FU W Y, ZHAO J Z. Preparation of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles with self-dispersing properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 252: 129-134.
- [8] CHEN Q D, BAO H Y, SHEN X H. Radiolytic synthesis of BaSO<sub>4</sub> microspheres[J]. Radiat Phys Chem, 2008, 77: 974-977.
- [9] GUO Z, JONES A G, LI N. The effect of ultrasound on the homogeneous nucleation of BaSO<sub>4</sub> during reactive crystallization[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 1617-1626.
- [10] 刘有智, 李军平, 员汝胜, 柳来栓. 硫酸钡纳米粒子制备方法

- 研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2001, 9(2/3): 141-145.
- LIU You-zhi, LI Jun-ping, YUAN Ru-sheng, LIU Lai-shuan. Study on the preparation methods of nano BaSO<sub>4</sub> particles[J]. J Basic Science and Engineering, 2001, 9(2/3): 141-145.
- [11] 袁金芳, 姚 莉, 郭保林, 石家华, 高青雨. P(St-co-Ma)水溶性聚合物对硫酸钡晶体形貌的调控[J]. 功能高分子学报, 2007, 19/20(1): 49-52.
- YUAN Jin-fang, YAO Li, GUO Bao-lin, SHI Jia-hua, GAO Qing-yu. Control of barium sulfate crystal morphology with water soluble copolymer P(St-co-Ma)[J]. J Functional Polymers, 2007, 19/20(1): 49-52.
- [12] UCHIDA M, SUE A, YOSHIOKA T, OKUWAKI A. Hydrothermal synthesis of needle-like barium sulfate using a barium(II)-EDTA chelate precursor and sulfate ions[J]. J Mater Sci Lett, 2002, 19: 1373-1374.
- [13] ZHAO Y H, LIU J R. Effect of EDTA and phosphate on particle size during precipitation of nanosized BaSO<sub>4</sub> particles[J]. Chem Lett, 2006, 35(9): 1040-1041.
- [14] WANG L X, ZHANG Q T. The effect of pH values on the phase formation and properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> prepared by citrate-EDTA complexing method[J]. J Alloys and Compounds, 2008, 454: 410-414.
- [15] MA L, CHEN W X, ZHENG Y F, XU Z D. Hydrothermal growth and morphology evolution of CePO<sub>4</sub> aggregates by a complexing method[J]. Mater Res Bull, 2008, 43: 2840-2849.
- [16] WANG X J, WAN F Q, LIU J, GAO Y J, JIANG K. Synthesis and characterization of Cu<sub>3</sub>P hollow spheres by a facile soft-template process[J]. J Alloys and Compounds, 2008, doi:10.1016/j.jallcom.2008.06.052.
- [17] ZHU R H, YU R B, YAO J X, WANG D, KE J J. Morphology control of hydroxyapatite through hydrothermal process[J]. J Alloys and Compounds, 2008, 457: 555-559.

(编辑 龙怀中)