

DOI:10.12119/j.yhj.201904006

牙膏用六水氯化锶的制备

曹晓会^{1,2,3}, 段东平^{3,4}, 郑红^{1,2,3}, 王菊芬⁵, 孙东方⁶, 蒋玮⁷

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049;

4. 中国科学院过程工程研究所, 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;

5. 青海中科远豪锶业科技有限公司, 青海 格尔木 816000;

6. 黑龙江省轻工科学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150010;

7. 重庆登康口腔护理用品股份有限公司, 重庆 400025)

摘要:以不同纯度的自制氢氧化锶为原料与盐酸充分反应, 经提纯、结晶, 制备六水氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。通过X射线衍射(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)对 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结构、形貌进行表征, 通过能谱仪(EDS)和差热—热重分析仪(TG)对 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行元素含量和热失重分析, 并将制备的样品与中华人民共和国化工行业牙膏用氯化锶标准进行对比。结果表明, 高纯氢氧化锶与分析纯盐酸制备的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 达到牙膏用标准。

关键词:氢氧化锶; 六水氯化锶; 结晶; 牙膏用标准

中图分类号: TQ132.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)04-0037-05

氯化锶作为一种重要的无机锶盐产品, 主要用于医药、日用化学品、烟火材料及电解钠等领域, 因其具有抗过敏性能^[1]而被作为一种牙膏添加剂。目前治疗牙本质过敏的直接途径是封闭牙本质小管, 锶的原子半径比钙稍大, 在矿物中很容易替代钙。在骨骼中锶已经被证实可以替代钙^[2]。在口腔环境中, 锶与钙有相似的荷质比, 很容易替代晶格或者羟基磷灰石中钙^[3]。锶离子通过钙化锶磷灰石的形式封闭牙本质小管, 降低牙本质的渗透性, 对牙过敏症状有一定的缓解作用。基于氯化锶优异的抗过敏性能, 牙膏用氯化锶产品的需求随含锶抗过敏牙膏产量的提高而增大。

由于牙膏用氯化锶直接应用于人体口腔, 其制备技术要求高于一般工业氯化锶和高纯试剂, 尤其对钡、铁、钙以及重金属等可能危害人体健康

的杂质含量要求极高。现有氯化锶制备工艺中, 多侧重研究氯化锶主含量的提高, 而对危害人体健康的有害杂质含量很少关注和报道。

Aydogan^[4]等在盐酸和氯化钡中浸取天青石, 滤去硫酸钡沉淀后即可得到氯化锶母液, 虽氯化锶纯度高, 但氯化钡价格高且有毒, 是一大弊端。邹兴武等^[5]采用金瑞矿业次等品碳酸锶为原料制备的无水氯化锶, 通过优化了除钡、除铁、脱硫等工艺条件, 得到了氯化锶产品, 但此除杂工艺复杂, 纯度低。程忠俭^[6]等利用工业碳酸锶和工业盐酸反应制备的高纯六水氯化锶含量达到了99%以上, 但是在除钡的工艺中加入了大量的硫酸, 明显增加氯化锶产品中 SO_4^{2-} 的含量, 而达不到牙膏用的标准。

本文采用不同纯度的自制氢氧化锶为原料, 经过盐酸酸化、充分反应、提纯、结晶, 制备六水氯

收稿日期: 2017-09-15; 修回日期: 2018-01-29

基金项目: 青海省科学技术厅科技成果转化专项(2017-GX-102)

作者简介: 曹晓会(1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向天青石资源开发利用及深加工。Email: 1578810651@qq.com。

通信作者: 段东平(1968-), 男, 博士, 研究员, 主要从事天青石矿清洁生产及其锶系列产品开发的研究。Email: Dongping-duan@263.net。

郑红(1967-), 女, 博士, 研究员, 主要从事盐湖萃取铷铯的工艺研究。Email: 365508681@qq.com。

化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),该方法成本低、除杂等工艺流程简单且纯度高。对 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行表征和测试,结果表明制备出了牙膏用 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

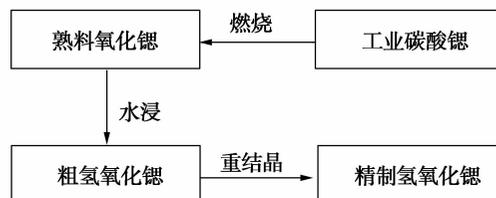
试剂:粗氢氧化锶(自制);高纯氢氧化锶(自制);盐酸(GR)(四川西陇化工有限公司);盐酸(AR)(白银良友化学试剂有限公司)。

仪器:X'pert Pro X 射线衍射仪(XRD)(荷兰帕纳科公司);SU8010 场发射扫描电镜(FESEM)(日立公司);X-MAXN 能谱仪(EDS)(英国牛津仪器公司);STA449F3 同步热分析仪

(TG)(德国耐驰科技有限公司)。

1.2 实验过程

1)氢氧化锶的提纯 氢氧化锶的提纯过程如下。



采用中华人民共和国化工行业标准—氢氧化锶检测方法^[7]对提纯的氢氧化锶进行检测,检测标准如表 1,粗氢氧化锶和高纯氢氧化锶的含量分别为 98.68% 和 99.03%。

表 1 氢氧化锶含量测定

Table 1 Determination of strontium hydroxide content

样 品	Sr(OH) ₂	Cl	Ba	Ca	Fe	Ni	SO ₄ ²⁻
粗 Sr(OH) ₂	98.68	0.006 6	0.19	0.017	0.003 1	<0.001 0	0.077
高纯 Sr(OH) ₂	99.03	0.005 0	0.038	0.011	0.000 6	<0.001 0	0.003 2
样 品	Co	Mg	Cr	Cu	Na	Pb	
粗 Sr(OH) ₂	0.000 1	0.001 0	0.000 2	<0.000 1	0.013	<0.003 0	
高纯 Sr(OH) ₂	0.000 1	0.001 3	0.000 0	<0.000 1	0.014	<0.003 0	

2)六水氯化锶的制备 将 200 mL 蒸馏水加入烧杯中,加入 70 g 自制粗氢氧化锶搅拌,制成浆料,再缓慢加入优级纯盐酸至澄清,将溶液 pH 调至 6~7,继续加热至沸,浓缩至溶液相对密度为 1.2,然后缓慢降温至室温。静置 12 h,滤出结晶,在 30 °C 下烘干 2 h,将制得的六水氯化锶标记为(a) - $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。分别采用高纯 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ + 优级纯 HCl、高纯 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ + 分析纯 HCl 为原料,利用相同的方法制备的六水氯化锶分别标记为(b) - $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和(c) - $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。论文中不同纯度的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均以(a)、(b)、(c)表示。

1.3 分析测试

采用 X'pert Pro X 射线衍射仪(Cu 靶, K_{α} 射线,镍滤波片滤波, $\lambda = 0.15418\text{nm}$, 靶电压 40kV, 靶电流 200 mA, 步长 0.02°, 扫描速率 10°/min,

扫描范围 5° ~ 80°) 分析样品的相结构, SU8010 场发射扫描电镜(FESEM)对样品尺寸和形貌进行表征, X-MAXN 能谱仪(EDS)对样品各元素含量进行分析, STA449F3 同步热分析仪(TG)对样品进行热失重分析。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

样品的 XRD 谱图如图 1 所示,从图中可以看出(a)、(b)、(c)的谱图基本一致,当衍射角 2θ 为 12.84°、22.32°、25.14°、43.87°、45.50°时,分别对应 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的(100)、(110)、(101)、(002)、(220)晶面,说明制备的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶度良好。从峰强度可以得出,(b)、(c) > (a),说明高纯度重结晶的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶型比低纯度重结晶的

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶型好。

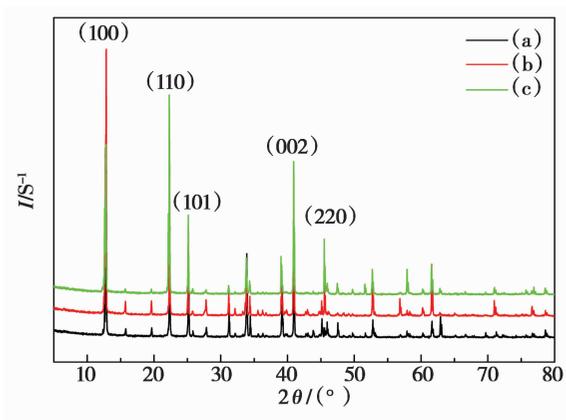


图1 不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectrum of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different purity

2.2 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 分析

图2为不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的扫描电子显微镜图,样品(a)、(b)、(c)均为良好的棒状结构,

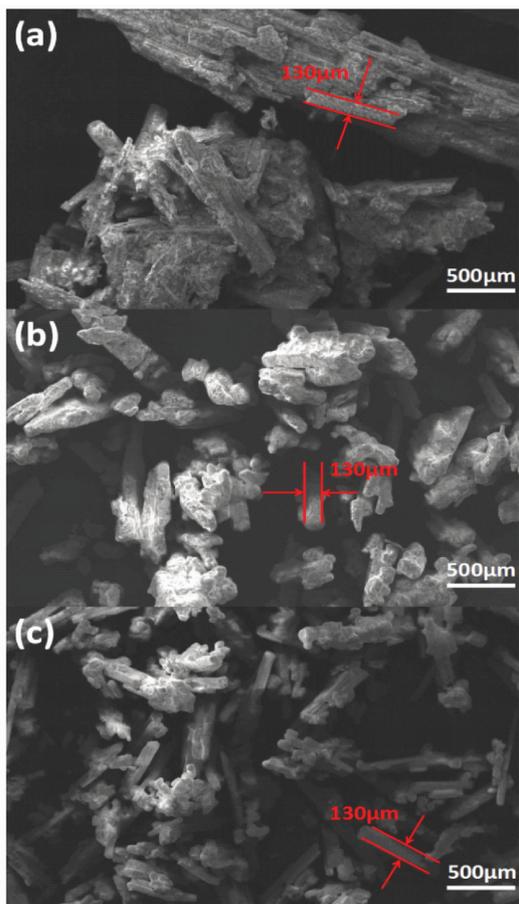


图2 不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different purity

样品直径约为 $130 \mu\text{m}$ 。图(a)、(b)、(c)均出现了少量团聚现象,这是由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 富含结晶水,晶体比表面积越大就越容易造成团聚,从而出现局部溶解并重结晶而结块。

2.3 能谱(EDS)分析

图3和表2分别为不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的EDX谱图和不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的EDS元素含量分析。图(a)、(b)、(c)可以得出,样品所包含元素均为 Sr、Cl、O;由表2数据可得,三种样品 Sr、Cl、O 元素含量基本一致,并且没有其它杂质元素,又因为能谱本身测不出元素 H,同时结合样品的 XRD 图,可以得出所制备的样品为 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

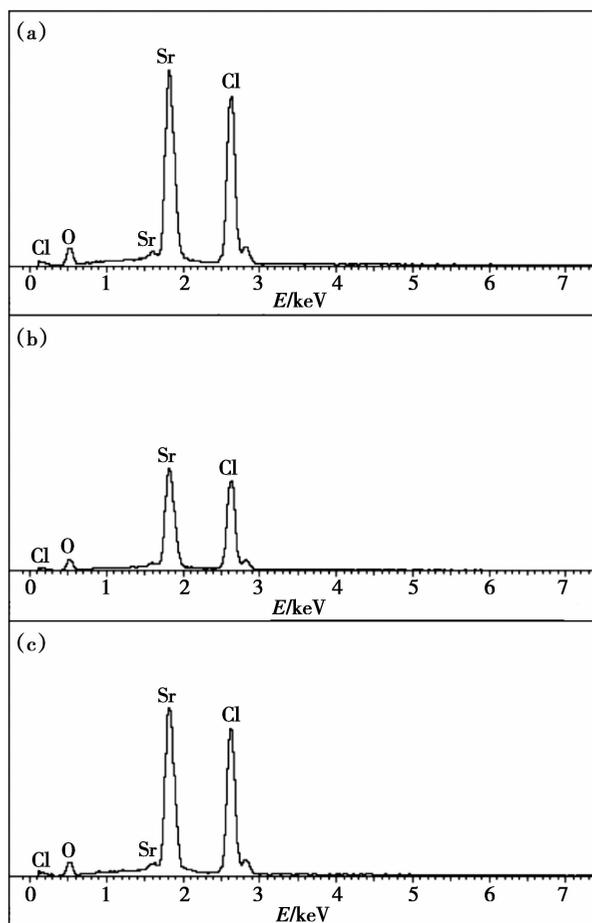


图3 不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 EDS 谱图

Fig.3 EDS spectrum of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different purity

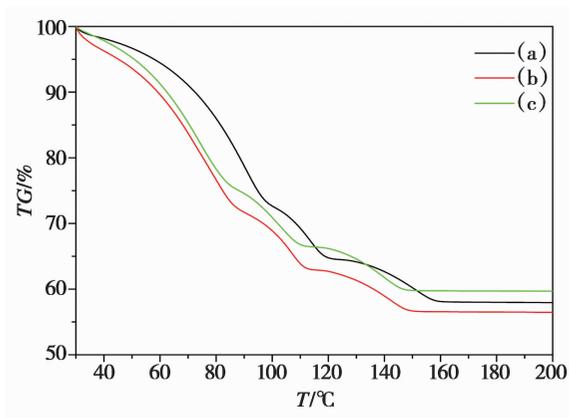
表 2 不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 EDS 元素含量分析Table 2 EDS element content analysis of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different purity

%

元素样品	(a)	(b)	(c)
O	22.11	23.98	24.52
Cl	34.12	33.85	33.94
Sr	43.77	42.18	41.54
总量		100.00	

2.4 差热—热重(TG)分析

图 4 为不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热重曲线,从

图 4 不同纯度 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热重谱图Fig. 4 TG spectrum of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different purity

图中可以看出,在 200 °C 以内有三个失重转折点,对应样品的三个失水过程。经计算可得,在 50 ~ 60 °C 时失去 4 个结晶水,90 ~ 110 °C 时失去 1 个结晶水,在 140 ~ 160 °C 时失去 1 个结晶水,从而得出制备的样品为 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

2.5 牙膏用六水氯化锶的检测

采用中华人民共和国化工行业标准——牙膏用氯化锶规定的检测方法^[8]测定六水氯化锶以及其他杂质含量,如表 3。结果表明,所得产品含量大于 99% (质量分数),指标基本满足牙膏用六水氯化锶的要求。其中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中(b)、(c)均全部达标,因此基于经济效益可以运用自制高纯氢氧化锶与分析纯盐酸反应制备 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,从而进一步降低了工艺成本,同时收率可达 78.25% 以上。

表 3 制备的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与牙膏用氯化锶标准对比数据Table 3 The values of prepared $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ compared with the standard of toothpaste grade strontium chloride

%

样品编号	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ba	Ca	Fe	Pb	SO_4^{2-}	As	水不溶物
(a)	99.52	0.022	0.019	0.000 9	<0.000 3	0.015	9.1×10^{-6}	0.012
(b)	99.78	0.010	0.002 8	<0.000 5	未检出	0.009	9.8×10^{-7}	未检出
(c)	99.59	0.013	0.003 8	<0.000 5	未检出	0.010	9.8×10^{-7}	未检出
标准	≥99 - 101	≤0.03	≤0.15	≤0.000 5	≤0.001	≤0.01	≤0.003	≤0.05

3 结 论

本文以粗 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、高纯 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 和 HCl 为原料,进行酸碱反应,结晶、烘干后,通过表征和测试手段(XRD, FESEM, EDS, TG)证明,成功制备

了六水氯化锶。制备的六水氯化锶与中华人民共和国化工行业标准牙膏用氯化锶数据进行对比,得出利用高纯氢氧化锶与分析纯盐酸所制备的六水氯化锶符合牙膏用标准,这提供了一个新的高纯六水氯化锶的制备方法,对实际生产具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] 杨勤,黎小青,曾雄群. 氯化锶脱敏牙膏治疗牙本质过敏症的疗效观察 [J]. 广东牙病防治, 2005, 13(1): 53 - 54.
- [2] Fredholm Y C, Karpukhina N, Brauer D S, *et al.* Influence of strontium for calcium substitution in bioactive glasses on degradation, ion release and apatite formation [J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2012, 9(70): 880 - 889.
- [3] Dedhiya M G, Young F, Higuchi W I. Mechanism for the retardation of the acid dissolution rate of hydroxapatite by strontium [J]. *Journal of Dental Research*, 1973, 52(5): 1097 - 109.
- [4] Aydogan S. Dissolution Kinetics of celestite (SrSO_4) in HCl solution with BaCl_2 [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 84(3-4): 239 - 246.
- [5] 邹兴武, 王树轩, 杨占寿, 等. 无水氯化锶的制备工艺研究 [J]. *盐湖研究*, 2012, 20(2): 39 - 43.
- [6] 程忠俭, 常玉普, 王连毅. 高纯六水氯化锶的制备工艺研究 [J]. *无机盐工业*, 2010, 42(11): 46 - 47.
- [7] HG/T4832 - 2015. 工业八水氢氧化锶测定方法 [S].
- [8] HG/T5211 - 2017. 牙膏用氯化锶测定方法 [S].

Preparation of Strontium Chloride Hexahydrate for Toothpaste Grade

CAO Xiao-hui^{1,2,3}, DUAN Dong-ping^{3,4}, ZHENG Hong^{1,2,3},
WANG Ju-fen⁵, SUN Dong-fang⁶, JIANG Wei⁷

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resource, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resource Development, Xining 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing, 100190, China; 5. Qinghai Zhongke Yuanhao Strontium Technology Co., Ltd., Golmud, 816000, China; 6. Heilongjiang Institute of Light Industry, Harbin, 150010, China; 7. Chongqing Dengkang Oral Care Productis Co., Ltd., Chongqing, 400025, China)

Abstract: Strontium chloride hexahydrate ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) of the toothpaste grade was prepared with the sufficient reaction of self-purified strontium hydroxide and hydrochloric acid after purification and crystallization. The structure and morphology of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM). The elemental analysis and thermogravimetric analysis of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were measured by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and thermal gravimetric analyzer (TG) respectively. The results indicated that the $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prepared by high-purified strontium hydroxide and analytical pure hydrochloric acid can reach the toothpaste grade compared with the standard of strontium chloride of chemical industry of the People's Republic of China.

Key words: Strontium hydroxide; Strontium chloride hexahydrate; Crystallization; Standard of toothpaste grade