

EDTA 钙钠制备工艺研究

梅志恒 李培杰 任艳艳 (郑州瑞普生物工程有限公司, 河南 郑州 450007)

摘要: EDTA 钙钠是一种新型的食品添加剂, 本文研究了用 EDTA (乙二胺四乙酸)、氢氧化钠、碳酸钙为主要原料, 碳酸钠调节反应过程 pH, 开发了一种 EDTA 钙钠的制备新工艺, 通过实验得到最佳工艺条件: 原料比 $n(\text{EDTA}):n(\text{氢氧化钠}):n(\text{碳酸钙})=1:2:0.9$, 反应温度为 80°C , 反应时间 1h。制备得的样品纯度高, 99.56%, 产品 pH 为 7.12, 使用比较柔和, 并且水溶性好, 产品收率高。

关键词: EDTA; 制备; EDTA 钙钠; 水溶性; 柔和

EDTA 钙钠又称乙二胺四乙酸二钠钙, 医学上称为依地酸钙钠, 是一种目前应用比较广泛治疗临床上铅、汞和放射性元素中毒安全有效药物, 使用比较广泛; 在食品行业最早作为抗氧化剂使用, 近几年作为一种新型的食品添加剂主要用于钙营养强化剂的补充钙离子, 溶解性好, 属于有机酸螯合钙, 便于人体吸收。在农业和园艺上用作补充钙的微量元素, 是生产某些农药和化肥的原料, 水溶性好, 作物吸收利用率高, 化学性质稳定, 避免元素间抗结反应, 随着水溶肥的大力推广, 市场需求也大幅度增长, 有着广阔的前景。

目前, 国内报道较早为 1987 年职业与健康期刊报道金属中毒特效药依地酸钙钠 EDTA 注射液, 乙二胺四乙酸在医学上也称依地酸, 讲述了 EDTA 钙钠作为金属螯合剂除重金属的使用, 是国内较早报道 EDTA 钙钠使用的研究。2008 年马俊等人在对铅吸收患者用依地酸钙钠的护理中也再次论证了 EDTA 钙钠在医学上的重要用途, 2011 年沈艳梅等人在研究依地酸钙钠驱铅疗程中的观察和护理中提到 EDTA 钙钠驱除铅效果良好, 具有较强的螯合能力。但是 EDTA 钙钠作为重金属驱除剂在医药临床上已经广泛使用, 但是关于 EDTA 钙钠制备方法的报道极少, 张天秀等人在食品抗氧化剂 EDTA 钙钠盐制备工艺新探中采用贝壳和 EDTA 来反应制备 EDTA 钙钠盐, 但是贝壳碳酸钙纯度较低, 并且生产过程中容易产生大量固废, 且做的不够细化。但是报道 EDTA 金属螯合盐的制备方法较多, 窦建芝在 EDTA 铁钠的制备与应用中报道了多种 EDTA 铁钠的制备方法, 其中多种方法都是 EDTA 二钠溶液来解决 EDTA 溶解性, 不利于反应, 再也铁盐反应制备得到 EDTA 铁钠。2013 年张西兴在磷肥与复肥期刊上报道的乙二胺四乙酸螯合锌盐的制备与研究中采用 EDTA 或 EDTA 二钠与锌化合物螯合制备得到 EDTA 锌钠 (螯合锌), 并广泛介绍了 EDTA 锌钠在水溶肥行业的应用。2018 年我司做过 EDTA 锌钠的制备方法研究, 采用 EDTA、氢氧化钠和碳酸锌反应制备得到高品质的 EDTA 锌钠产品。因此, 本文以 EDTA、氢氧化钠和碳酸钙反应, 通过 IR- 红外光谱和 XRD 衍射表征来鉴别了 EDTA 钙钠的定性分析, 考察了不同投料比, 反应过程 pH 对产品纯度、含量及收料的影响。

1 实验

1.1 主要试剂与原料

碳酸钙, 氢氧化钠, 碳酸氢钠均为试剂级分析纯, 乙二胺四乙酸 (石家庄杰克化工有限公司), 标准品乙二胺四乙酸钙钠盐 (98% 含量, 分析级试剂, 阿拉丁试剂)。

1.2 主要实验仪器

JJ-1 型精密电动搅拌器 (金坛市华峰仪器有限公司), SHZ-DIII 型循环水式多用真空泵 (巩义市予华仪器有限责任公司), 恒温水浴锅 (金坛市华峰仪器有限公司), DZF 型真空干燥箱 (北京市永光明医疗仪器有限公司)。

1.3 EDTA 钙钠的制备

96g EDTA 溶于 300mL 水溶液中, 搅拌分散均匀, 将氢氧化钠溶液 (26.2g 碳酸钠/100g 水) 缓慢加入到 EDTA 溶液中, 室温反应至溶液澄清透明, 约 30min, 过滤, 得到 EDTA 二钠溶液; 在 EDTA 二钠溶液加入 30.3g 碳酸钙, 用碳酸氢钠调节反应溶液 $\text{pH}=6-8$, 升温至 80°C 反应 1h, 浓缩, 结晶, 干燥得到 EDTA 钙钠。

1.4 分析鉴定

1.4.1 鉴别试验

①用火焰实验鉴别样品中的钠离子; 用草酸鉴别样品中的钙离子; 乙二胺四乙酸钙钠残留乙二胺四乙酸可使氯化铁溶液褪色, 鉴别乙二胺四乙酸离子;

②红外光谱根据组成物质的离子集团在红外光谱范围内 (中红外: $400-4000\text{cm}^{-1}$) 的吸收谱带, 对乙二胺四乙酸钙钠定性分析, 在 2.1 中 IR- 红外光谱已对该样品鉴定, 为乙二胺四乙酸钙钠物质。

1.4.2 纯度检测

按照食品添加剂标准 GB1886.314-2020 进行验证: 含量 99.56%, pH (10mg/mL 溶液) 6.5-7.5, 水分 $\leq 13\%$, 铅 $\leq 2\text{ppm}$, 砷 $\leq 2\text{ppm}$ 全部合格。

1.4.3 含量测定

取硝酸汞约 35g, 溶于 1% 硝酸溶液中, 再加水稀释到 1000mL。精确量取此溶液 20mL, 移入锥形瓶中, 加硝酸 2mL 和硫酸铁铵溶液 2mL。冷却至 20°C 以下, 用硫氰酸铵 (0.1mol/L) 滴定至棕色, 且 30s 不褪色, 经过计算含量 99.56%。

2 结果与讨论

2.1 IR- 红外表征

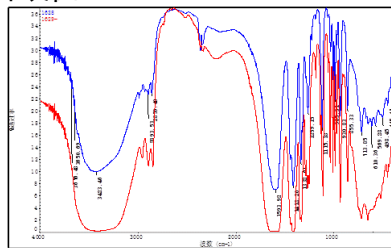


图1 EDTA 钙钠红外谱图

图1为EDTA钙钠制备样品与标准品傅里叶红外图谱,其中上方图谱为标准品IR图谱,下方图谱为样品IR图谱。从图1可以样品与标准品对比谱图结果分析,二者均在 3423.53cm^{-1} , 2893.54cm^{-1} , 2859.41cm^{-1} , 1593.83cm^{-1} , 1259.12cm^{-1} , 1115.17cm^{-1} , 930.83cm^{-1} , 855.34cm^{-1} , 713.91cm^{-1} , 569.13cm^{-1} 等10个位置的峰型,位置与强度比较接近相符,以此判断合成的样品为EDTA钙钠。

2.2 XRD 表征

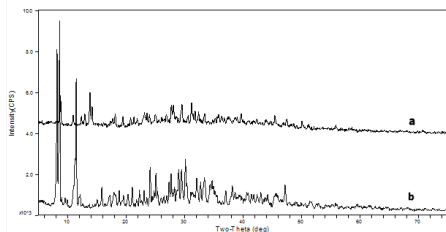


图2 EDTA 钙钠 XRD 谱图 (a 为标准品, b 为样品)

图2为EDTA钙钠标准品与样品的对照谱图,从谱图衍射特征来看 8.1° 、 10.8° 、 27.5° 及 47.2° 衍射特征峰相符,可见制备样品EDTA和 Ca^{2+} 离子的结合状态与标准品一致,两者属于同一种物质。

2.3 投料比对 EDTA 钙钠收率的影响

在固定EDTA和氢氧化钠配比,抗氧化剂3g, 60°C 反应4h的情况下,验证了不同琥珀酸添加量对琥珀酸亚铁收率的影响,如表1。由实验结果可知,随着碳酸钙添加量的增加,乙二胺四乙酸钙钠的含量逐渐降低,究其原因,乙二胺四乙酸(EDTA)是一种常见的螯合剂,可以广泛它是一种能与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等二价金属离子结合的螯合剂,也经常在定量分析金属离子时做掩蔽剂,随着碳酸钙添加量的增多,多余的钙离子又被乙二胺四乙酸来螯合,形成不同的化合物,导致结构不同,钙含量有所下降,乙二胺四乙酸钙钠纯度降低。因此,制备EDTA钙钠的最佳投料比为 $n(\text{乙二胺四乙酸}):n(\text{氢氧化钠}):n(\text{碳酸钙})=1.0:2.0:0.9$ 。

表1 不同投料比对收率的影响

$n(\text{乙二胺四乙酸})$	$n(\text{氢氧化钠})$	$n(\text{碳酸钙})$	含量 (%)
1.0	2.0	0.90	98.58
1.0	2.0	0.95	97.45
1.0	2.0	1.00	95.66
1.0	2.0	1.05	94.31
1.0	2.0	1.10	89.99

2.4 反应条件对 EDTA 钙钠 pH 的影响

由于EDTA钙钠作为食品添加剂,在使用过程中有严格的pH要求,因此在固定投料比情况下,用碳酸钠溶液来调节反应溶液的pH来控制最终EDTA钙钠的pH,如表2所示,反应溶液pH对产品pH、含量及收率的影响。从表2结果来看,反应pH越低,在酸锌条件下,EDTA钙钠溶解度增大,导致产品收料越低,由于食品添加剂标准GB1886.314-2020中规定EDTA钙钠产品pH为6.5-7.5,因此,在反应pH为7.0时,EDTA钙钠pH为7.12,且纯度较高为99.56%,收料高达78.67%。

表2 不同反应条件对产品的影响

反应溶液 pH	产品 pH	含量 (%)	收率 (%)
3.0	4.03	98.58	62.52
5.0	6.21	99.23	72.49
6.5	6.75	100.03	76.67
7.0	7.12	99.56	78.67
8.0	8.86	99.10	80.73

3 结语

通过乙二胺四乙酸与氢氧化钠中和后,形成酸式盐乙二胺四乙酸二钠盐,解决了乙二胺四乙酸水溶性差的问题,再加入碳酸钙进行螯合反应,反应过程中经碳酸钠调节pH,净化,结晶,干燥,得到产品纯度较高,高达99.56%,pH接近中性,为7.12,使用比较柔和,并且水溶性好,作为食品添加剂强营养化剂具有广阔的前景。

参考文献:

- [1] 王瑞呈. 金属中毒特效药依地酸钙钠 EDTA 注射液 [J]. 职业与健康, 1987(03):01+31.
- [2] 马俊, 徐森. 对铅吸收患者用依地酸钙钠治疗的护理 [J]. 工业卫生与职业病, 2008(02):123.
- [3] 沈艳梅, 肖建华, 彭轩. 依地酸钙钠驱铅疗程中的观察和护理 [J]. 中国职业医学, 2011, 38(1):46-47.
- [4] 张天秀, 王成中, 王建成. 食品抗氧化剂 EDTA 钙钠盐制备工艺新探 [J]. 食品科技, 1998(04):44-45.
- [5] 张西兴, 高琪, 庞世花. 乙二胺四乙酸螯合锌盐的制备与研究 [J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(6):14-15.
- [6] 李培杰, 张春光, 丁春焕. 一种高品质乙二胺四乙酸锌钠的制备方法: 中国, CN109369426A[P]. 2019.
- [7] GB1886.314-2020. 食品安全国家标准食品添加剂乙二胺四乙酸二钠钙 [S]. 北京: 国家市场监督管理总局, 2020.
- [8] 刘旭, 尹国华, 卢东梅, 张建. EDTA 的合成及其应用综述 [J]. 山东化工, 2015, 44(24):50-51.
- [9] 李红路, 甄壮伟, 等. EDTA 系列螯合剂的应用及合成工艺进展 [J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(08):9-11.
- [10] 蒋连, 陈杨武, 等. 乙二胺四乙酸 (EDTA) 生物处理研究进展 [J]. 绵阳师范学院学报, 2019, 38(05):86-94.
- [11] 杨晓奕, 邓建利, 等. 乙二胺四乙酸 (DETA) 生物降解特性 [J]. 环境科学, 2001(09).