

铁营养强化剂乙二胺四乙酸铁钠合三水的 的热分解研究

魏 峰, 于 波, 霍军生

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100050)

摘 要: 本研究采用热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析对铁营养强化剂乙二胺四乙酸铁钠合三水($\text{NaFeEDTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)的加热脱结晶水及热分解过程进行了研究。发现 $\text{NaFeEDTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 $76 \sim 185^\circ\text{C}$ 分两个阶段失去全部结晶水, 在 210°C 以上分解, 分解过程分四个阶段进行。同时对各分解阶段的热力学曲线进行分析, 得出了各阶段的动力学参数, 和高温下的稳定时间。

关键词: $\text{NaFeEDTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 动力学参数; 热重-差示扫描量热

Studies on the Thermal Decomposition of Food Fortifier: sodium iron (III) Ethylenediaminetetraacetate Trihydrate

WEI Feng, YU Bo, HUO Jun-sheng

(1. Institute of Nutrition and Food Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention,
Beijing 100050, China)

Abstract: Experimental researches on the process of losing crystal water and thermal decomposition of sodium iron (III) ethylenediaminetetraacetate trihydrate($\text{NaFeEDTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) have been done by means of TG-DSC thermal graphs. The results obtained indicate there were two dehydration stages in $76 \sim 185^\circ\text{C}$ and four decomposition stages over 210°C . And the thermal stability in high temperature had been speculated in this paper with the kinetic parameters of every stage which were obtained from the TG-DSC curves.

收稿日期: 2004-07-23

作者简介: 魏峰(1979-) 男, 在读硕士, 研究方向为食品营养成分分析。

- α -amylase in industrial strains of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Biotechnology Letters*, 2002, 24(12): 1651-1656.
- [5] J 萨姆布鲁克, D W拉塞尔, 黄培堂, 等, 译. 分子克隆实验指南(第三版) [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [6] D Burke, D Dawson, T Stearns. *Methods in Yeast Genetics*, A Cold Spring Harbor Laboratory Course Manual [M]. Cold Spring Harbor, NY: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2000.
- [7] Hyung Joon Cha, Hee Jeong Chae, Suk Soon Choi, et al. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000, 87: 81-93.
- [8] L M P de Moraes, S Astolfi-filho, S G Oliver. Development of yeast strains for the efficient utilisation of starch: evaluation of constructs that express α -amylase and glucoamylase separately or as bifunctional fusion proteins [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1995, 43: 1067-1076.
- [9] Tetsuya Itoh, Ichiro Yamashita, Sakuzo Fukui. Nucleotide sequence of the α -amylase gene (ALP1) in the yeast *Saccharomyces fibuligera* [J]. *FEBS Letters*, 1987, 219(2): 339-342.
- [10] De Mot R, H Verachtert. Purification and characterization of extracellular amylolytic enzymes from the yeast *Eilobasidium capsuligenum* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1985, 50: 1474-1482.
- [11] Kim H O, Park J N, Sohn H J, et al. Cloning and expression in *Saccharomyces cerevisiae* of a α -amylase gene from the oomycete *Saprolegnia ferax* [J]. *Biotechnol Lett*, 2000, 22: 1493-1498.

Key words: NaFeEDTA·3H₂O; kinetic parameters; TG-DSC

中图分类号 TS218

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2004)09-0082-06

铁营养的缺乏是全球较为严重的营养问题之一,而 NaFeEDTA 作为一种新的络合型铁营养强化剂具有生物利用率高、不易受食物中铁吸收抑制因子的影响、对食物载体色泽、口感等感官指标影响较小等优点,被认为是目前最具前景的铁营养补充剂。研究发现其在常温下以三水形式存在,但用通常的烘干法(105℃, 2~3h)不能准确测出其含水量,目前还没有关于 NaFeEDTA 失结晶水温度的研究报告。NaFeEDTA 作为食品添加剂在食品的加工过程中不免要受到食品加工条件的影响,它的热力学性质关系到它的科学加工、贮存和使用安全。通常添加 NaFeEDTA 的强化饼干和焙烤制品的加工温度为 120~180℃左右,而关于 NaFeEDTA 热分解温度的研究很少,NaFeEDTA 在多少温度范围内保持稳定以及开始热分解的温度目前尚不清楚,因此对于 NaFeEDTA 热分解的研究对其作为营养强化剂在食品中的广泛应用有重要意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

德国 NETZSCH STA 409 C 同步热分析仪,可同时 对样品进行热重和差示扫描量热测定。美国 Sigma 公司产 NaFeEDTA 试剂(65% 可通过 160 目筛),市售北京维他营养保健品公司生产的食品级 NaFeEDTA。hydroxynaphthol blue 指示剂由 Sigma 公司购买。NaOH、EDTA 为优级纯。三乙醇胺、硫代硫酸钠、乙酸钙、碘化钾等试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

北京维他营养保健品公司产 NaFeEDTA 经重结晶后水洗 2~3 次,在空气中静置 3d,过 80~160 目筛,得重结晶 NaFeEDTA 样品。

1.2.2 热分析实验

用 Sigma 产 NaFeEDTA 样品和重结晶样品在动态 Ar 气氛进行热分析试验,其流速为 50ml/min,气体纯度为 99.999%,压力为 1 大气压。所用坩埚为圆柱型钢玉坩埚,平铺底部装样,进样量为 6mg。起始温度为室温,中止温度为 460℃;升温速率为 10K/min。热电偶为铂铑合金丝,以空坩埚为参比物。

用 Sigma 样品在静态空气气氛进行升温试验,其它实验条件与在 Ar 气中的试验相同。

1.2.3 NaFeEDTA 样品的滴定试验

精确称量 0.5g 的样品三份,用 40ml 的水将其溶解

在碘瓶中,加 20ml 浓盐酸和 3g KI 混合、摇匀、反应 5min。用已标定的 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定,淀粉为指示剂,滴定至蓝色消失。作空白进行对照。计算出样品中三价铁离子的含量。

准确称量 0.8~1.0g 样品三份至 250ml 的锥形瓶中,加 75ml 的蒸馏水溶解。滴入三乙醇胺溶液 2ml 将溶液的 pH 值调至 9.0。再用 50% NaOH 溶液将样品溶液的 pH 值调至 12.5~13.0(溶液变清澈,无色)。加入 30mg Hydroxynaphthol blue 指示剂用已标定过的 0.25mol/L 的乙酸钙溶液滴定至红色终点。计算出样品中 EDTA 的含量。

2 结果与讨论

2.1 NaFeEDTA·3H₂O 的失结晶水过程分析

2.1.1 NaFeEDTA·3H₂O 的分子结构

NaFeEDTA·3H₂O 在加热时的失结晶水及热分解过程与其晶体结构和分子结构有很大关系。光谱分析^[1~4]及 X-射线分析^[5,6]表明室温下 NaFeEDTA 以晶体形式存在,常温下每摩尔 NaFeEDTA 含有 3 摩尔水分子。在其阴离子[Fe(EDTA)(H₂O)]⁻中,Fe 离子与 EDTA 中的 2 个氮原子和 4 个氧原子以及一个水分子中的氧相互成键构成一个五边形双锥体螯合物,其配位数为 6,而每一个阳离子(Na⁺)都与周围的 6 个氧原子(其中包括一个水分子中的氧原子)相连。因此在 NaFeEDTA·3H₂O 晶体中,有一个水分子中的氧与铁离子结合(O-Fe 键长 2.122~2.128Å)且相对稳定;而其余的两个水分子的氧与 Na 离子键合(O-Na 键长 2.324Å)^[6],对晶体结构影响较小因此加热时很容易失去。Masuo 研究发现 NaFeEDTA·1H₂O 仍具有晶体结构,且继续加热还可以失水成为无水 NaFeEDTA。他通过 Mossbauer 光谱研究发现无水 NaFeEDTA 晶体中,在原来与 Fe³⁺ 相连的水分子的位置上并没有其它的分子或原子代替,其晶体结构基本不变,Fe³⁺ 与 EDTA 残基继续形成一个八面体阴离子且其配位数为 6^[1]。

2.1.2 NaFeEDTA·3H₂O 的失结晶水过程

由图 1~3 我们可以看出在本试验中,76~185℃范围内有两个明显的失重阶段分别为 76~130℃和 145~185℃,相应 DTG 峰温分别为 108℃和 168℃。第一和第二阶段平均失重值为 8.29% 和 4.27%,这与每个 NaFeEDTA·3H₂O 分子在第一阶段失去两个水分子,在第二阶段失去一个水分子的失重理论值(8.55%和 4.27%)非常接近(详细数据见表 1),且 DSC 曲线显示这两个阶段均为吸热过程,这与通常的盐类失结晶水过程比较一致。不同温

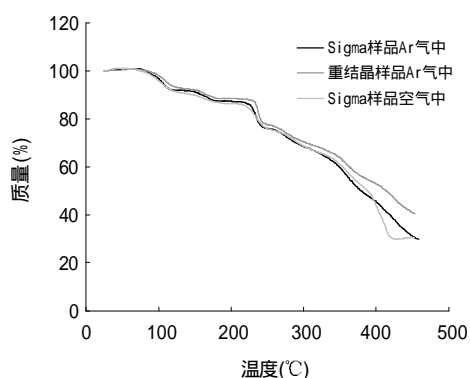


图1 10K/min升温速率下NaFeEDTA · 3H₂O样品在Ar气和空气下的热重(TG)曲线

Fig.1 TG curves of NaFeEDTA · 3H₂O at Ar and air measured with the heating rate of 10K/min

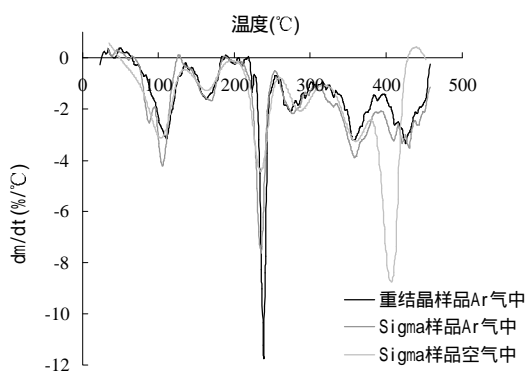


图2 10K/min升温速率下NaFeEDTA · 3H₂O样品在Ar气和空气下的DTG曲线

Fig.2 DTG curves of NaFeEDTA · 3H₂O at Ar and air measured with the heating rate of 10K/min

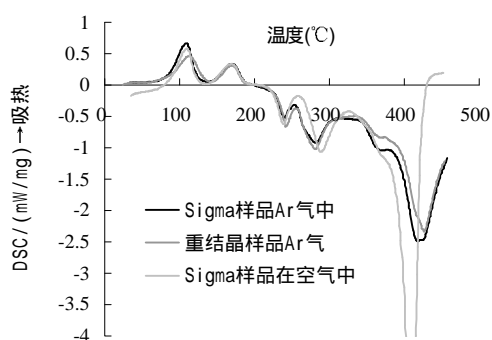


图3 10K/min升温速率下NaFeEDTA · 3H₂O在Ar气和空气下的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of NaFeEDTA · 3H₂O at Ar and air measured with the heating rate of 10K/min

度失去结晶水应该与NaFeEDTA · 3H₂O中的水分子存在的不同键合形式有关,与铁离子键合的水分子与络合物结合比较紧密,因此分解温度较其他水分子高。DTG

曲线中,市售重结晶样品失重值较少,这可能是空气在室温中静置丧失了少量结晶水引起的。用滴定法分别测定样品的三价铁离子和EDTA含量并进行计算得出样品中无水NaFeEDTA的含量, Sigma样品为87.01%(见表2),与NaFeEDTA · 3H₂O的理论含量87.18%基本一致。因此我们可以断定热分析曲线中前两个失重过程为失去水分子的反应。其反应方程式可推测如下

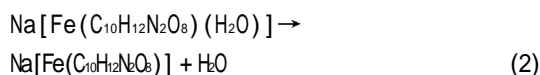
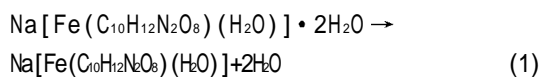


表1 失结晶水阶段失重数据

Table 1 The thermal analysis of data of dehydration

阶段	温度范围(°C)	理论值	实验失重值		
			Sigma样品空气中	Sigma样品	重结晶样品
第一阶段	76~130	8.55	9.17	8.36	7.45
第二阶段	145~185	4.27	4.16	4.57	4.09

表2 滴定法得出的NaFeEDTA样品成分含量

Table 2 The content of NaFeEDTA measured by titration

	Sigma样品	维他公司市售产品*	NaFeEDTA · 3H ₂ O理论值
Fe(%)	13.24	13.90	13.26
EDTA(%)	69.29	72.78	69.40
NaFeEDTA(%)	87.03	91.36	87.18

注: * 维他公司市售产品为食品级NaFeEDTA, 经过干燥脱水, 所以纯度较高。

由以上分析可知Sigma和重结晶样品中每摩尔NaFeEDTA均含有3个水分子。而Sigma产NaFeEDTA中关于水分的标示为“loss 9% water on dry”这显然并不十分准确。常温下NaFeEDTA · 3H₂O晶体为褐色颗粒,经粉碎后其粉末为黄褐色,含铁量为13.26%;而经烘干为NaFeEDTA · 1H₂O后可成为颜色较浅的黄色粉末,且在常温下稳定,因此将其作为食品添加剂加入固体食品中时(如面粉和奶粉)对食品色泽影响较小,而因为含铁量相应提高(14.5%)还可以减少其使用量。因此以NaFeEDTA · 1H₂O形式作为食品添加剂在固体食品中使用显然更为有利。通常使用传统的食品中水分的测定方法(常温干燥法105℃ 2~3h)对NaFeEDTA产品进行水分测定,但由上述分析可知,这种方法并不能检测出其中所有的结晶水,因此如要准确的反映出样品中的结晶水和水分含量需要在更高温度下进行测定。

2.2 NaFeEDTA · 3H₂O的热分解过程

2.2.1 热分解过程分析

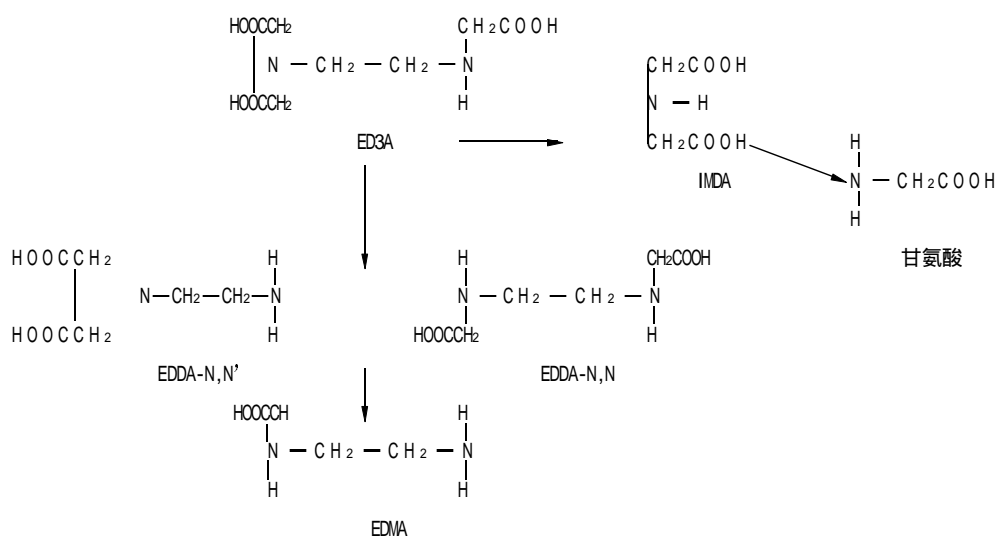


图4 EDTA的分解过程

Fig.4 The decomposition of EDTA

在食品加工过程中NaFeEDTA作为食品添加剂常要经受高温处理,在面点焙烤过程中的温度有时甚至要接近200℃,但报道高温对NaFeEDTA产生影响的文献较少。Pro J.用热重和差热试验^[7]对结构相似的HFeEDTA·4H₂O的热分解进行了研究发现,HFeEDTA·4H₂O的高温分解是一个分阶段的过程,在220℃以上有分解现象发生。

从本试验的热分析曲线中可以看出,样品在200℃以下没有分解现象。在210~460℃范围内NaFeEDTA的热分解分为4个阶段,样品失重值见表3。在NaFeEDTA分子中C-C、C=O、C-O、C-H、O-H和C-N的键能分别为347.3、724、331、410、456和276kJ/mol,在进行热分解反应时键能较低的键往往容易先发生断裂,而羧基通常又是有机反应中的较强的离去基团,所以羧基可能在热分解反应中率先解离。Jason^[8,9]等在EDTA的分解研究中证实,EDTA分解反应由多个阶段组成,首先解离出羟基并生成ED3A。ED3A可进一步分解为EDDA-N,N'或EDDA-N,N,而后继续分解为EDMA。同

时可能有ED3A直接分解出IMDA,并进一步分解为甘氨酸的副反应发生。

因此,我们认为样品在第三阶段(即热分解的第一阶段)中,可能生成ED3A,而分解出的羧基挥发引起失重。第四阶段,引起失重的原因可能与第三阶段类似,ED3A进一步降解为EDDA,同时伴随着羧基的释放。前两阶段实验值比理论值偏小的原因可能是由于有部分反应物参与副反应,未产生气体造成的。结合DSC曲线我们可以看出,第三阶段,在失重比第一阶段小的情况下,反应放能反而要高,这可能是副反应增多,引起放热增加的结果。第五阶段可能有类似于甘氨酸的物质大量生成并挥发成为气体。第六阶段,样品在空气中的DSC曲线与第五阶段未完全分开,样品在空气中大量释放能量且失重时间提前,这表明在此阶段有大量的氧化现象发生,样品受到剧烈氧化。

2.2.2 热反应过程的动力学参数分析

对于固体热分解过程,在有限的时间间隔内,可将非等温反应过程视为等温过程,其反应速率可通过

表3 热分解过程失重

Table 3 The data of NaFeETDA thermal decomposition

	第三阶段	第四阶段	第五阶段	第六阶段
TG 曲线温度范围(℃)	210~253	256~316	318~393	393~453
DSC 起始温度及峰温(℃)	230/240	259/282	344/368	390/427
Sigma样品失重(%)	11.53	9.51	19.28	17.07
重结晶样品失重(%)	11.27	8.645	14.80	13.54
Sigma样品静态空气中(%)	11.34	8.83	14.52(318~382℃)	21.785(382~424℃)
失重原因推测	分解出羧基	分解出羧基	分解出甘氨酸基团	大量气体生成在空气中有剧烈氧化现象
失重理论值(%)	13.78	13.78	18.05	

Arrhenius 方程表示, 即:

$$da/dt = Ae^{(-E/RT)}f(a)$$

其中 a 为试样在时间 t 时已反应的份数, 表示反应进行的程度; $f(a)$ 为与反应过程机制有关的机理函数; E 为表观活化能, A 为指前因子。本文采用 Freeman Carroll 法、Achar 微分法和 Coasts-Redfem 积分法等热力学参数计算法对反应动力学参数 E 、 A 和 $f(a)$ 进行求解。

2.2.2.1 Freeman Carroll 法热分解动力学模型

Freeman Carroll 法^[10]对实验数据进行动力学处理的公式为:

$$\Delta \lg(da/dT) / \Delta \lg(1-\alpha) = n - (E/4.575) * \Delta (1/T) / \Delta \lg(1-\alpha) \quad (3)$$

用 Freeman Carroll 方法, $\Delta \lg(da/dT) / \lg(1-\alpha)$ 与

$\Delta (1/T) / \Delta \lg(1-\alpha)$ 成线性关系, 根据热分析曲线的实验数据作 $\Delta \lg(da/dT) / \lg(1-\alpha) \sim \Delta (1/T) / \Delta \lg(1-\alpha)$ 图, 通过斜率可求得表观活化能 E , 这样只需一条热分析曲线得到温度 T 、反应转化率 α 和 da/dT 等数值就可以直接算出动力学参数。

2.2.2.2 Achar 微分法热分解动力学模型

$$\text{Achar 微分法}^{[11]} \text{公式为: } \ln[(\beta da/dT)f(\alpha)] = \ln A - E/RT \quad (4)$$

对 $\ln[(\beta da/dT)/f(\alpha)] \sim T^{-1}$ 作图, 由一条热分析曲线可得到原始数据 T 和 α 等原始数据, 利用这些数据和线性最小二乘法原理对方程进行处理, 其中 $f(\alpha)$ 为反应机理函数, 在此取文献 11 中所列出 30 种常用机理函数。根据标准偏差和相关系数判断, 得出最适机理函数, 并

表4 Sigma样品在动态Ar气中的热分解动力学参数
Table 4 the decomposing kinetic parameters of Sigma NaFeEDTA · 3H₂O in Ar

		由 TG 曲线计算			由 DSC 曲线计算		
		E(kJ/mol)	lnA	反应机理	E(kJ/mol)	lnA	反应机理
第一阶段 (脱结晶水)	Free 法	82.771			76.150		
	Achar 法	69.502	15.382	二维成核	63.216	14.125	二维成核
	Coasts 法	60.333	15.481	二维成核	77.444	16.369	二维成核
第二阶段 (脱结晶水)	Free 法	92.656			117.975		
	Achar 法	93.524	18.996	二维成核	115.634	24.091	二维成核
	Coasts 法	96.546	20.214604	二维成核	114.743	20.446	二维成核
第三阶段	Free 法	120.150			123.998		
	Achar 法	119.958	24.027	二维成核	127.461	26.246	二维成核
	Coasts 法	141.062	24.405	二维成核	143.271	26.794	二维成核
第四阶段	Free 法	157.447			188.797		
	Achar 法	168.815	26.83	相界面	164.965	28.384	相界面
	Coasts 法	187.041	29.323	相界面	185.7278	35.013	相界面

表5 Sigma样品在静态空气中的热分解动力学参数
Table 5 The decomposing kinetic parameters of Sigma NaFeEDTA · 3H₂O in air

		由 TG 曲线计算			由 DSC 曲线计算		
		E(kJ/mol)	lnA	机理函数	E(kJ/mol)	lnA	机理函数
第一阶段 (脱结晶水)	Free 法	69.154			80.090		
	Achar 法	74.79	13.88	二维成核	58.255	14.801	二维成核
	Coasts 法	57.215	17.905	二维成核	82.9374	14.586	二维成核
第二阶段 (脱结晶水)	Free 法	89.144			98.75		
	Achar 法	80.343	16.521	二维成核	83.451	16.871	二维成核
	Coasts 法	81.956	17.504	二维成核	92.958	18.511	二维成核
第三阶段	Free 法	122.814			110.408		
	Achar 法	106.001	24.544	二维成核	105.295	24.533	二维成核
	Coasts 法	126.963	28.169	二维成核	117.020	30.471	二维成核
第四阶段	Free 法	180.605			155.500		
	Achar 法	157.647	26.038	相界面	149.712	28.384	相界面
	Coasts 法	183.661	33.139	相界面	181.156	30.487	相界面

可以根据斜率和截距求得反应活化能 E 和指前因子 A ，从而获得反应的动力学数据。

2.2.2.3 Coasts-Redfem 积分法热分解动力学模型。

Coasts-Redfem 积分法^[11]的公式为：

$$\ln(g(\alpha)/T^2) = \ln(AR/E\beta) - E/RT \quad (5)$$

对 $\ln(g(\alpha)/T^2) \sim T^{-1}$ 作图，其中 $g(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式，取 30 种常用机理函数代入方程(5)，根据标准偏差和相关系数判断得出最可机理函数，并可以根据斜率和截距求得反应活化能 E 和指前因子 A ，从而获得反应的动力学数据。

2.2.2.4 NaFeEDTA · 3H₂O 热分解前四阶段的反应动力学参数计算结果

由表 4 和表 5 可知，NaFeEDTA · 3H₂O 在流动惰性气体中和静态空气中的热分解动力学参数基本一致。第一阶段的脱结晶水过程，表观活化能在 57~82kJ/mol 范围内，指前因子 $\ln A$ 在 13.9~17.9 范围内。第二阶段的脱结晶水过程，表观活化能在 80~117.9kJ/mol 范围内，指前因子 $\ln A$ 在 16.5~24.1 范围内。第三阶段的热分解过程，表观活化能在 105~143kJ/mol 范围内，指前因子 $\ln A$ 在 24.0~30.5 范围内。前三阶段的反应机理均为二维成核，反应机理函数为 $(-\ln(1-\alpha))^{0.5}$ 。第四阶段的热分解过程，表观活化能在 157~188kJ/mol 范围内，指前因子 $\ln A$ 在 26.0~35.0 范围内，反应机理为相界面反应，反应机理函数为 $3(1-\alpha)^{2/3}$ 。

2.2.2.5 NaFeEDTA 的热稳定性

根据 Toop 的热稳定性方程和 Doyle 的近似式，在 $20 < E/RT_c < 60$ 时有下列等式成立^[10]：

$$\ln t_f = (E/R - T_f (-\ln E/\beta R + 5.3305 + 1.052E/RT_c)) / T_f \quad (6)$$

其中 T_f 为稳定试验温度(K)， t_f 为在 T_f 温度下稳定时间(h)， E 活化能(J/mol)， R 为气体常数 (8.134J/mol·K)， β 为升温速率 (K/min)， T_c 为在 β 升温速率下反应 5% 时的热力曲线温度。

将前述热分解反应第三阶段的活化能、升温速率 (10K/min)、TG 曲线第三阶段反应 5% 时的温度等数据代入 6) 式进行计算得到 NaFeEDTA 在高温下的热稳定时间表。

从表 6 我们可以看出 NaFeEDTA 在通常的食品热加

工温度下稳定性良好，稳定时间长，可以经受食品加工过程的高温处理，能够满足食品热加工工艺的要求。

3 结 论

本研究用 TG-DSC 热分析曲线研究了 NaFeEDTA · 3H₂O 的热分解过程，结果表明，其在 76~130℃ 和 145~185℃ 范围有两个失结晶水阶段，在 200℃ 以下没有分解现象，在 210~460℃ 其分解过程分 4 个阶段进行。在空气中 382℃ 以上(第四阶段)有氧化现象发生。通过对热分解的反应动力学参数和 NaFeEDTA 的热稳定时间的分析发现，其在通常的食品热加工温度下稳定性良好，可以满足食品热加工工艺的要求。

参考文献：

- [1] Masuo Takeda. Mossbauer Spectroscopic study of six-coordinate and seven-coordinate iron(III)-EDTA complexes[J]. Hyperfine Interactions, 1986, 28: 737-740.
- [2] G E STEIN, et al. A Mossbauer Spectroscopic study of some ferric polyaminocarboxylates[J]. J Inorg Nucl Chem, 1975, 37: 2421-2428.
- [3] Jon J Spikerman, et al. Coordination studies by mossbauer spectroscopy of some metal (I) salts of the complex acid hydrogenaquethylenediaminetetraacetato ferrate(III)[J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, (10): 90-98.
- [4] Kan Kanamori, et al. The raman spectral study on the solution structure of iron (III)-EDTA complexes[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1990, 63: 1447-1454.
- [5] By J, et al. A redetermination of sodium aqua (ethylenediaminetetraacetato(4-)) ferrate(III) Didhydrate, Na(Fe(C₁₀H₁₂N₂O₈)(H₂O))₂H₂O[J]. Acta Cryst, 1984, (40): 939-941.
- [6] By X Solans, et al. Crystal structures of ethylenediaminetetraacetato metal complexes V structures containing the (Fe(C₁₀H₁₂N₂O₈)(H₂O))⁻ Anion[J]. Acta Cryst, 1984, (40): 635-638.
- [7] Por J, Garcia-Orcañay A. Fuster study of the thermal decomposition of iron(III) hydrogenethylenediaminetetraacetate [J]. AFINIDAD. 1982, (13): 541-542.
- [8] Jason W Payne, Harvey Bolton Jr, James A Campbell, et al. Purification and characterization of EDTA monooxygenase from the EDTA-degrading bacterium BNC1[J]. Journal of Bacteriology, 1998, 180(15): 3823-3827.
- [9] B Nortemann. Total degradation of EDTA by mixed cultures and a bacterial isolate[J]. Appl Environ Microbiol, 1992, 58 (2): 671-676.
- [10] 刘振海, 等. 分析化学手册第八分册—热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 42-43.
- [11] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 51-73.

表 6 NaFeEDTA 在高温下的稳定时间

Table 6 Estimated lifetime of NaFeEDTA in high temperature

温度 (℃)	Sigma 样品在 Ar 气中 的稳定时间(h)	Sigma 样品在空气中 的稳定时间(h)
200	3.70~3.91	3.61~3.86
190	7.16~8.59	6.42~7.57
180	14.23~19.52	11.71~15.30
170	29.19~46.03	21.97~31.93