



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127680.6

[43] 公开日 2004 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 1484970A

[22] 申请日 2003.8.13 [21] 申请号 03127680.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 牛春吉 牛盈隽 杨魁跃 唐豫顺

权利要求书 1 页 说明书 6 页

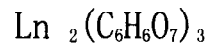
[54] 发明名称 稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂

[57] 摘要

本发明属于系列稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂。以乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法准确测定稀土碳酸盐中稀土的含量,按 1:3 摩尔比准确地称取稀土碳酸盐和柠檬酸。其化学反应如下:
$$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = \text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$$
式中 Ln = La, Ce, Pr, Nd 或 Sm; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ = 柠檬酸加水搅拌,将柠檬酸溶于水,制成水溶液。再将稀土碳酸盐悬浮液置于电磁加热搅拌器上加热,维持反应温度在 45 - 55℃。将柠檬酸水溶液加入到稀土碳酸盐悬浮液中。反应完成后,继续加热以蒸发除去过量的溶剂水,然后室温下陈化,过滤,制得的稀土柠檬酸配合物化学式为 $\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$,产物收率为 93.6 - 95.2%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

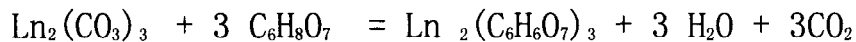
1. 一种稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂，其化学式为：



式中 Ln = La, Ce, Pr, Nd 或 Sm; $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ = 柠檬酸根

所用的原料为 $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ ，式中 Ln = La, Ce, Pr, Nd 或 Sm，其纯度皆为 99%，柠檬酸为工业级。

2. 一种稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂的制备方法，采用稀土碳酸盐与柠檬酸直接反应，其化学反应如下：



式中 Ln = La, Ce, Pr, Nd 或 Sm; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ = 柠檬酸

制备过程如下：以乙二胺四乙酸滴定法准确测定稀土碳酸盐中稀土的含量，按 1:3 摩尔比称取稀土碳酸盐和柠檬酸，加水搅拌，使稀土碳酸盐成悬浮液；将柠檬酸溶于水，制成水溶液，再将稀土碳酸盐悬浮液置于加热搅拌器上加热，维持反应温度在 45-55℃；在不断搅拌的情况下，将柠檬酸水溶液加入到稀土碳酸盐悬浮液中，反应即发生；反应同时伴有二氧化碳气泡逸出，当二氧化碳气泡停止逸出时，柠檬酸与稀土碳酸盐的反应基本完成，反应时间控制在 1.0-2.0 小时；陈化，过滤，干燥，制得目标产物稀土柠檬酸配合物；其化学式为 $\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$ ，产物收率为 93.6-95.2%。

稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂

技术领域

本发明属于系列稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂。

本发明还涉及上述系列稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂的制备工艺。

背景技术

随着我国人口的增加，对作为动物蛋白的重要来源的鱼类需求量将会迅速扩大。众所周知，天然鱼类资源正随着人们食用量的增加而日趋枯竭。显然，为适应我国人口的增加和食谱中动物蛋白所占比例的提高而对鱼类需求量增加的新形势，必须大力发展养鱼业。而高效鱼饵料添加剂对发达的现代化的养鱼业是至关重要的。

目前专利文献已经报道了一些关于鱼饵料添加剂。如有防病类的饵料添加剂（中国专利申请号 95110304），有鱼类生长需要的营养物质的饵料添加剂（中国专利申请号 93107555），也有必需微量元素化合物的鱼饵料添加剂（中国专利申请号 95110754）。有关必需微量元素鱼饵料添加剂的专利虽然不多，但这种饵料添加剂正日益受到人们的重视。有关以稀土化合物作为鱼饵料添加剂的研究国外尚未开展工作。在我们自己前期工作（中国专利申请号 02123909.6）的基础上，又研发了新型稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂。该新型鱼饵料添加剂充分利用稀土对鱼类的促生长作用，同时选择生物分子柠檬酸作为稀

土的高效载体，制备了促生长作用强、鱼体吸收率高、成本低的优秀的鱼饵料添加剂。本发明不仅将有助于推动我国饲料业步入高新技术水平，而且该新型稀土鱼饵料添加剂的研发也拓宽了稀土应用领域，这对我国稀土工业的发展具有十分重要的意义。

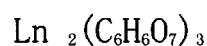
发明内容

本发明的目的之一是提供系列稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂。该鱼饵料添加剂具有明显的促鱼类生长的作用，易被鱼体吸收而且成本低。

本发明的目的之二是提供制备上述稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂的工艺。该工艺简单、易于工业化、耗能少、产品纯度高和收率高。

本发明首先利用稀土元素对动、植物生长的促进作用。稀土的生物化学研究和稀土微肥应用的实践均表明稀土具有显著的促生长作用。例如，稀土微肥可使许多农作物增产 10% 左右。又如稀土化合物可促进细胞的生长。其次本发明利用稀土配合物作为鱼饵料添加剂。而稀土无机盐在空气中容易潮解，运输、保管和使用等皆不方便。更重要的是，稀土无机盐进入鱼体后，呈离子形式存在，它的副作用明显高。稀土与柠檬酸形成配合物后，则不仅保管、运输和使用皆方便，而且更重要的是其副作用明显减小，这对于稀土配合物作为鱼饵料添加剂的应用尤为重要。最后本发明利用生物分子柠檬酸为载体，这使本发明的鱼饵料添加剂容易被鱼体吸收和利用，同时节约了鱼的体能，这对鱼的生长、发育尤其重要。

本发明的鱼饵料添加剂是稀土与柠檬酸的配合物，其化学式为：

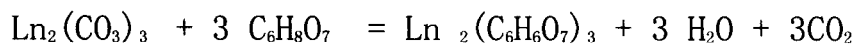


式中 Ln = La, Ce, Pr, Nd 或 Sm; C₆H₆O₇ = 柠檬酸根

所用的原料为 Ln₂(CO₃)₃, 式中 Ln = La, Ce, Pr, Nd 或 Sm, 其纯度皆为 99%; 柠檬酸为工业级。

本发明的稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂属于高效促进鱼类生长的鱼饵料添加剂。其主要的特点有以下几点: 1) 鱼体增重快, 可使鱼增产近 10%。2) 该添加剂的生物可利用性高, 便于鱼类吸收和利用, 并节约了鱼的体能。3) 便于保存、运输并且使用方便。4) 生产成本低, 故经济效益高。

本发明的稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂采用稀土碳酸盐与柠檬酸直接反应制备。其化学反应如下:



式中 Ln = La, Ce, Pr, Nd 或 Sm; C₆H₈O₇ = 柠檬酸

具体的制备过程如下: 以乙二胺四乙酸 (EDTA) 滴定法准确测定稀土碳酸盐中稀土的含量, 按 1: 3 摩尔比准确地称取稀土碳酸盐和柠檬酸。加水搅拌, 使稀土碳酸盐成悬浮液。将柠檬酸溶于水, 制成水溶液。再将稀土碳酸盐悬浮液置于电磁加热搅拌器上加热, 维持反应温度在 45-55℃。在不断搅拌的情况下, 将柠檬酸水溶液加入到稀土碳酸盐悬浮液中。柠檬酸与稀土碳酸盐发生反应, 稀土碳酸盐不断溶解, 同时伴有二氧化碳气泡逸出。当二氧化碳气泡停止逸出时, 柠檬酸与稀土碳酸盐的反应基本完成, 反应时间控制在 1.0-2.0 小时。反应完成后, 继续加热以蒸发除去过量的溶剂水, 然后室温下陈化, 以使产物尽量析出。过滤, 所得稀土柠檬酸配合物可在室温下自然干燥, 或者置于红外灯下干燥以便缩短干燥时间。制得的稀土柠檬酸配合物化学式为 Ln₂(C₆H₅O₇)₃, 产物收率为 93.6-95.2%。

本发明的稀土柠檬酸配合物鱼饵料添加剂的制备工艺具有以下显著特点：1) 制备反应简单，并且经一步反应直接得到产物。2) 无副反应发生，同时反应的产物中除欲制得的稀土柠檬酸配合物外，仅有水和二氧化碳，而二氧化碳逸出后，即得纯的稀土柠檬酸配合物，故反应后不需要任何分离而直接得到了纯产物。3) 操作简单，易掌握和控制。4) 设备简单、投资少且成本低。

具体实施方式

以下的实施例对本发明作进一步阐述。

实施例 1

准确地称取碳酸镧（碳酸镧的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因其含结晶水）为 0.1 摩尔，柠檬酸 0.3 摩尔。加入水并搅拌使碳酸镧成悬浮液。以水溶解柠檬酸配成水溶液。置碳酸镧悬浮液于加热搅拌器上，使温度保持在 45℃。在不断搅拌溶液下，将柠檬酸水溶液缓慢加入碳酸镧悬浮液中。反应发生后，碳酸镧不断溶解，二氧化碳气泡不断逸出。当二氧化碳气泡停止逸出时，反应基本完成，反应时间为 1.0 小时。用文火蒸发后，使其在室温下陈化，过滤，室温下自然干燥。所得产物的化学式为 $\text{La}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$ ，其收率为 94.1%。

实施例 2

准确地称取碳酸镧（碳酸镧的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因其含结晶水）为 0.1 摩尔，柠檬酸为 0.3 摩尔。加入水并搅拌使碳酸镧成悬浮液。以水溶解柠檬酸配成水溶液。置碳酸镧于加热搅拌器上，

使温度保持在 50℃。在不断搅拌溶液时，将柠檬酸缓慢加入到碳酸镧悬浮液中。反应发生后，碳酸镧不断溶解，二氧化碳气泡不断逸出。当二氧化碳气泡停止逸出时，反应基本完成，反应时间为 1.0 小时。用文火蒸发后，使其在室温下陈化，过滤，红外灯下干燥。所得产物的化学式为 $\text{La}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$ ，其收率为 95.1%。

实施例 3

反应温度保持在 55℃。其余操作同实施例 1。所得产物的化学式为 $\text{La}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$ ，其收率为 93.6%。

实施例 4

准确地分别称取 0.3 摩尔碳酸镧（碳酸镧的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因其含结晶水）和柠檬酸 0.9 摩尔。反应时间为 1.5 小时。其余操作同实施例 1。所得产物的化学式为 $\text{La}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$ ，其收率为 94.3%。

实施例 5

准确地分别称取 0.6 摩尔碳酸镧（碳酸镧的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因其含结晶水）和 1.8 摩尔柠檬酸。反应时间为 2.0 小时。其余操作同实施例 1。所得产物的化学式为 $\text{La}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$ ，其收率为 93.9%。

实施例 6

准确地分别称取 0.1 摩尔碳酸铈（碳酸铈的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因其含结晶水）和柠檬酸 0.3 摩尔。其余操作同实施例 1。所得产物的化学式为 $Ce_2(C_6H_6O_7)_3$ ，其收率为 94.4%。

实施例 7

准确地分别称取 0.1 摩尔碳酸镨（碳酸镨的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因含结晶水）和柠檬酸 0.3 摩尔。其余操作同实施例 1。所得产物的化学式为 $Pr_2(C_6H_6O_7)_3$ ，其收率为 94.7%。

实施例 8

准确地分别称取 0.1 摩尔碳酸钕（碳酸钕的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因其含结晶水）和柠檬酸 0.3 摩尔。其余操作同实施例 1。所得产物的化学式为 $Nd_2(C_6H_6O_7)_3$ ，其收率为 95.2%。

实施例 9

准确地分别称取 0.1 摩尔碳酸钐（碳酸钐的含量以 EDTA 滴定法准确测定，因其含结晶水）和柠檬酸 0.3 摩尔。其余操作同实施例 1。所得产物的化学式为 $Sm_2(C_6H_6O_7)_3$ ，其收率为 94.8%。