

文章编号:1009-038X(2003)02-0102-04

## 用差示扫描量热法研究维生素C的热稳定性及热动力学

檀亦兵

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214036)

**摘要:** 用差示扫描量热法(DSC)测定了VC的熔点、热分解点,研究了热分解动力学.结果表明:VC熔点为193.457℃,融化热焓为258.73 J/g;VC分解的起始温度为221.620℃,分解热焓为-58.768 J/g;计算得到其热分解动力学参数  $E_a = 1710.067 \pm 239.309$  kJ/mol,并据此推算出在等温条件下反映热稳定性的分解率、时间、温度之间的关系.

**关键词:** 维生素C;熔点;热分解;动力学;差示扫描量热法

**中图分类号:** R 927.23

**文献标识码:** A

### Study on Thermal Stability and Kinetics of VC by Using DSC

TAN Yi-bing

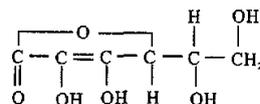
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** The melting point and thermal destruction point of VC were measured and thermal destruction kinetics was studied. It was showed that the melting point of VC is 193.457℃ the melting energy is 258.73 J/g, thermal destruction point of VC is 221.620℃, and the enthalpy of thermal destruction is -58.768 J/g. The thermo-destruction dynamic parameter was calculated as  $E_a = 1710.067 \pm 239.309$  kJ/mol, and the relationship of destruction rate, time and temperature, which reflect the thermal stability under isothermal condition is predicted.

**Key words:** VC; melting point; thermal destruction; kinetics; DSC

VC是人类不可缺少的维生素,主要来源于植物提取和人工合成.近年的医学研究发现,补充足够的VC能提高人体的免疫力、预防感冒及防止一些皮肤病的发生,且对一些肿瘤及心血管疾病也有辅助的治疗作用.

VC是一种已醌醛基酸<sup>[1]</sup>,结构式是:



由于羰基和烯二醇基相邻,构成了VC特有的酸性和还原性,因而其化学性质比较活泼,外界因素对VC的影响见表1.

由于热处理是食品和药品最常用的加工方式,因此对其热稳定性研究及其热动力学研究具有重

收稿日期:2002-11-07; 修回日期:2002-11-28.

作者简介:檀亦兵(1955-),男,安徽望江人,工程师.

要意义。VC在有氧条件下加热降解成脱氢抗坏血酸,在无氧条件下能分解成二酮古洛糖酸<sup>[2]</sup>,因而VC的具体受热特性就变得尤为突出。热分析法是较为常用的一种分析方法<sup>[3]</sup>,热分析法是在程序控制温度的条件下,检测物质的物化性质与温度关系的一种分析方法,分为化学法和仪器法。与化学分析法相比,仪器法具有简便、快速、样品用量少、数据重现性好及准确度高的优点<sup>[4,6]</sup>。作者用差示扫描量热法(DSC)分析VC等热稳定性,测定了VC的熔点、热分解点,研究了其热分解动力学,并由此推算出在等温条件下表示热稳定性的分解率、时间、温度之间的关系。

表1 外界因素对VC稳定性的影响

Tab.1 Effect of outside conditions on the stability of VC

因素	固态 VC	液态 VC
pH>7	+	++
光	+	++
热	+	++
空气(或氧气)	+	++
重金属	-	++
VC氧化酶	-	++

注: +表示不稳定; -表示稳定。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与样品

Pyris-1型差示扫描量热仪(DSC),美国PE公司产品;R200D型电子微量分析天平,德国Sartorius公司产品;分析纯VC;上海试剂公司产品。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备 准确称取1.75 mg VC平铺于铝制坩埚内,使之与底面紧密接触,为避免VC氧化影响,操作速度应尽可能的快。

1.2.2 测定参数的设定及校正 首先用铟和锌对仪器进行准确校正。因为不同的扫描速率影响样品灵敏度及分辨率,所以采用5, 8, 10, 20 °C/min等4种扫描速率进行样品测试,发现8 °C/min最能表征样品的特性。用冰浴作为降温介质,氮气为清扫气体,氮气流量为20 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC的测定原理与动力学理论

DSC就是对样品与参比两个炉子实行零点平衡,当样品受热发生相变时进行功率补偿,它能准确的进行样品能量变化的测定。Ozawa证明差热分

析可用于测定速度常数及活化能,这种方法假定在差热分析中峰值温度 $T_p$ 就为最大反应温度。

固相反应动力学方程一般表述为

$$da/dt = Z e^{-E_a/RT} \cdot f(a) \quad (1)$$

式中: $Z$ 为频率因子( $S^{-1}$ ); $R$ 为气体常数; $T$ 为绝对温度(K); $E_a$ 为表观活化能(J/mol); $a$ 为反应度。在线性升温条件下,

$$\beta = dT/dt \quad (2)$$

$\beta$ 为升温速率( $^{\circ}C/min$ ),因此

$$\beta da/dT = E_a e^{-E_a/RT} \cdot f(a) \quad (3)$$

文献[3]中 $f(a) = (1-a)^n$

以此把 $f(a)$ 的形式推断归算为反应级数的 $n$ ,即

$$\beta da/dT = Z e^{-E_a/RT} \cdot (1-a)^n \quad (5)$$

可导出 Kissinger 方程<sup>[4]</sup>:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -E_a/T \quad (6)$$

式中: $T_p$ 为DSC曲线中的峰温(K),以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $(T_p)^{-1}$ 作图为一 直线,斜率为 $-E/T$ <sup>[5]</sup>。 $a$ 可由DSC曲线直接计算得出,式中仍有3个未知量: $Z$ 、 $E_a$ 、 $n$ ,需应用多线性回归,对式(3)两边求自然对数,得

$$\ln[\beta(da/dt)] = \ln(Z) - E_a/RT + n \cdot \ln(1-a) \quad (7)$$

$\ln[\beta(da/dt)]$ 、 $-(RT)^{-1}$ 及 $\ln(1-a)$ 的值可以从DSC数据中得出,以这3个值作为变量做多线性回归,可求得 $Z$ 、 $E_a$ 、 $n$ 。

### 2.2 DSC图谱与计算结果

由图1可以看出,VC的熔融在194.140 °C,  $T_p = 193.457$  °C,热焓258.73 J/g。

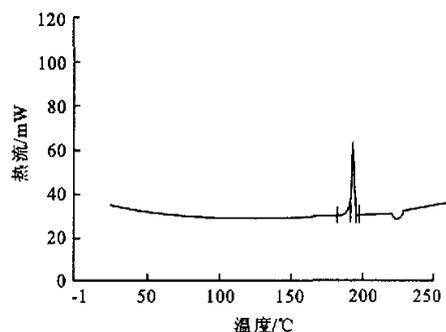


图1 VC热熔融DSC图

Fig.1 DSC graph of VC melting

由图2可看出,VC在221.620 °C开始分解,  $\Delta H = -58.768$  J/g。

对图2用DSC热力学软件进行分析可知,在222.436 °C分解仅完成5.72%,而在227.435 °C分解已完成了90.79%,同时得出热分解活化能为

1710.067 ± 239.309 kJ/mol, 反应级数为 0.401 ± 0.066, 频率因子为 e<sup>95.323</sup>S<sup>-1</sup>.

2.3 等温条件下 VC 分解率与时间、温度的关系

图3为反应速率常数随温度的变化关系. 由DSC可检测出在100℃之前VC的热分解反应与时间之间的关系很小, 由VC热分解动力学参数的计算, 可推出在等温条件下VC的热分解与时间、温度之间的关系.

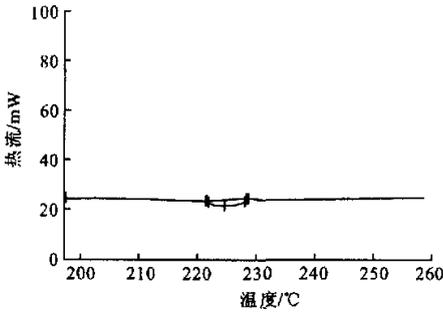


图2 VC热分解DSC图  
Fig.2 DSC graph of VC destruction

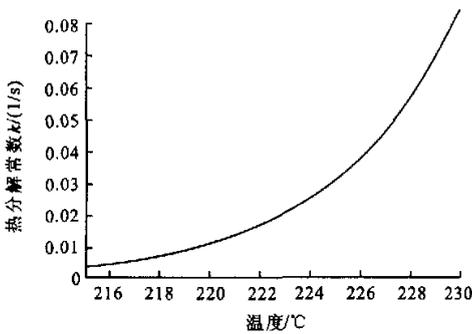


图3 VC热分解速率常数随温度的变化关系  
Fig.3 Relationship between VC destruction rate and temperature

在120℃温度条件下, 1.0 × 10<sup>7</sup> min之后VC的热分解率仅有 8.101 × 10<sup>-8</sup>, 如果考虑温度对VC的影响, 在120℃之前可以认为VC具有较好的稳定性.

图4为VC储存1.0 × 10<sup>7</sup> min后的热分解率随温度的变化关系. 由图可看出, VC在0~150℃范围内, 对热相对稳定, 从157℃之后, VC开始发生明显的热相变反应, 随着温度的升高, 反应程度加剧.

图5显示的使VC热分解率达到50%所需时间与温度的对应关系. 从图中可以看出, 从215~226℃范围内, 当VC热分解率达到50%所需要的时间急剧缩短. 226℃后, 所需时间的变化趋缓.

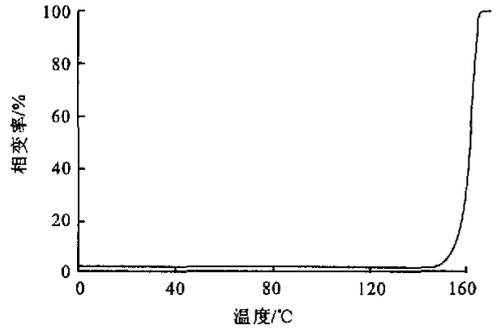


图4 热相变随温度的变化关系DSC图  
Fig.4 Relationship between VC phase transition and temperature

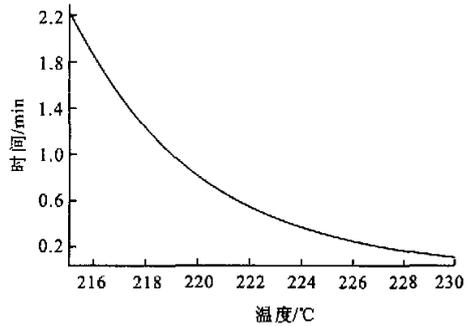


图5 VC热分解达到50%所需时间与温度关系的DSC图  
Fig.5 DSC graph of time vs temperature when VC is 50% destroyed

图6是在230℃时VC热分解程序与时间的关系. 由图可看出, 只要达到分解温度, 反应可在瞬间发生.

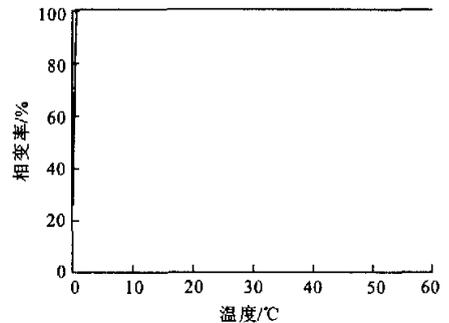


图6 230℃时反应程度和时间关系的DSC分析图  
Fig.6 DSC graph of the relationship between reaction degree and reaction time at 230℃

图7为VC热分解的时间、温度和分解度的三维图.

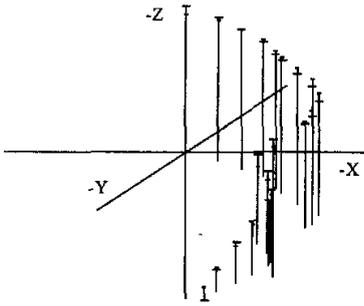


图7 VC热分解的时间、温度和分解度的三维图

Fig.7 3-dimensional figure of time, temperature and destroyed degree

### 3 结 论

作者用差示扫描量热法探讨了VC的热熔融温度、热焓、热分解温度及焓变,用热分解动力学计算了VC的热分解动力学参数,得到了在等温条件下反映热稳定性的降解率、时间、温度之间的关系,并由此得出三者间的几何三维图形.研究表明:VC在一般加热过程中是稳定的,而在生产过程中产生的热不稳定现象是由氧化和其他因素造成的.

### 参考文献:

- [1] 黄晓东. L-抗坏血酸的性质及其在食品加工的应用[J]. 山西食品工业, 1996, (2): 28-31.
- [2] O. R. 菲尼马著. 食品化学(第二版)[M]. 王璋译. 北京: 中国轻工业出版社, 1991.
- [3] 倪丹, 李屹, 杨争. 用差热扫描分析法测定葡萄糖酸锌的热稳定性[J]. 中国医药工业杂志, 1990, 21: 160-162.
- [4] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [5] 范进填. 淀粉糊化动力学[J]. 淀粉与淀粉糖, 1994, (2): 8-11.
- [6] 神户博太郎. 热分析[M]. 刘振海译. 北京: 化学工业出版社, 1985.

(责任编辑: 朱明)

### 《冷饮与速冻食品工业》杂志征集广告启事

《冷饮与速冻食品工业》杂志 是经国家新闻出版总署批准出版, 国家教育部主管的面向国内外公开发行的(邮发代号 28-190)的国家级专业性技术指导类刊物, 是冷饮与速冻食品行业广大基层决策者、科研人员、生产者、经营者研究开发新品、寻求商业机会、开拓产品市场的良师益友。

《冷饮与速冻食品工业》杂志 通过国家邮政在全国各地发行, 影响广泛, 及时报道国内外冷饮与速冻食品领域的科研成果、生产技术及市场动态, 竭诚为我国冷饮与速冻食品行业的广大企业提供广告服务, 内容涉及冷饮与速冻食品行业的新产品、机械设备、食品添加剂等。广告费用低廉, 连续刊登优惠 10% - 20%, 敬请来电洽。

联系电话: 0510-5512561, 5517448; 图文传真: 0510-5512561; E-mail: csbf@sytu.edu.cn