

文章编号:1671-6833(2007)02-0047-04

反式阿魏酸的热分析研究

周彩荣, 安娜, 石晓华, 王海峰

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 采用差示扫描量热法和热重分析法对反式阿魏酸的熔点、熔化热、分解温度等性质进行了实验研究, 确定了 DSC-60 差示扫描量热仪测定反式阿魏酸的条件, 即在升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 分析样品, 可测得的较准确的 DSC 曲线, 并在此条件下测得反式阿魏酸熔点为 $174.64\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔化热为 $150.00\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 分解温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. 在氮气气氛条件下, 采用 DTG-60 差热-热重分析仪测定了阿魏酸的 DTA-TGA 谱图, 在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有明显失重, 证实了阿魏酸在氮气气氛下 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解.

关键词: 反式阿魏酸; 差示扫描量热(DSC); 熔化热; 分解温度

中图分类号: TQ 013.1

文献标识码: A

0 引言

阿魏酸(Ferulic Acid)是植物界普遍存在的一种酚酸, 有顺式和反式两种结构, 顺式为黄色油状物, 反式为白色至微黄色结晶物, 一般指反式体, 化学名称为 4-羟基-3-甲氧基肉桂酸, 分子式为 $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCOOH}$.

阿魏酸有许多保健功能, 如清除自由基、抗血栓、抗菌消炎、抑制肿瘤、防治高血压、心脏病、增强精子活力等^[1-2]. 目前阿魏酸在医药、食品、化妆品等领域的用途越来越广泛^[3], 有关阿魏酸的用途、药理作用及分析方法等文献报道很多, 但对于其热力学性质的研究鲜有报道. 笔者对阿魏酸的熔点、熔化热、分解温度等有关性质进行了实验研究.

1 实验部分

1.1 仪器

DTG-60 差热-热重分析仪(日本 Shimadzu(岛津)公司); DSC-60 差示扫描量热仪(日本 Shimadzu(岛津)公司); SPN-500 型氮气发生器(北京中惠普分析技术研究所).

1.2 试剂

反式阿魏酸(中国医药集团上海化学试剂公司, 化学纯 CP).

2 结果与讨论

2.1 影响差示扫描量热(DSC)曲线的因素

DSC-60 差示扫描量热仪可以用来分析某种样品在加热过程中的焓热变化, 在温度程序控制下, 测量参比物和被测样品的功率差与温度的关系. 由于 DSC 曲线测定的焓热变化值与吸热或放热峰的面积成比例, 常用于定量测定, 因此对影响实验因素条件的考察显得十分重要.

2.1.1 升温速率

程序升温速率主要影响 DSC 曲线的峰温和峰形. 一般升温速率越大, 峰温越高, 峰形越大和越尖锐^[4]. 在相同气氛条件下, 分别以 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 不同升温速率下测得的阿魏酸 DSC 曲线如图 1 所示.

由图 1 可知, 升温速率从 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 变化至 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 熔点温度从 $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ 变化至 $176\text{ }^{\circ}\text{C}$, 峰温显著升高, 峰面积变大, 峰形也变尖锐. 升温速率过高, 会导致样品内部温度分布不均匀, 系统不能快速响应, 不能精确记录变化过程, 而且可能发生过热现象. 综合考虑选取升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 为宜.

2.1.2 氮气及其流量

在氮气气氛保护下, 将阿魏酸样品在相同的程序升温速率条件下, 分别以 10 、 20 、 30 、 40 、

收稿日期:2006-12-29; 修订日期:2007-03-11

基金项目:郑州大学引进人才基金资助项目

作者简介:周彩荣(1958-), 女, 江苏沭阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事精细有机合成和基础工程数据的研究.

50 mL·min⁻¹不同的氮气流速进行实验,测得的阿魏酸 DSC 曲线如图 2 所示. 由图 2 可知,在低氮气流速下,DSC 曲线无明显变化,说明影响不大;当氮气流速超过 30 mL·min⁻¹后,由于气体流量过大,造成基线不稳,影响实验结果. 综合考虑选取氮气流速为 20 mL·min⁻¹.

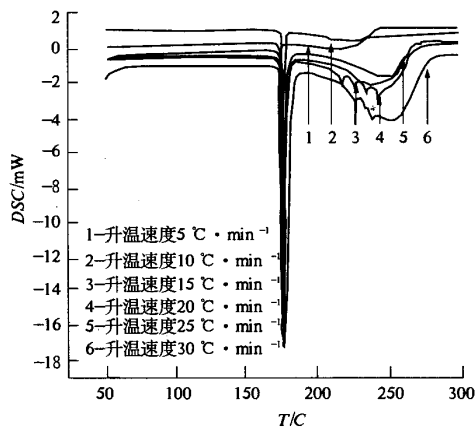


图 1 升温速率对阿魏酸 DSC 曲线的影响
Fig.1 Influence of heating rate on ferulic acid DSC curves

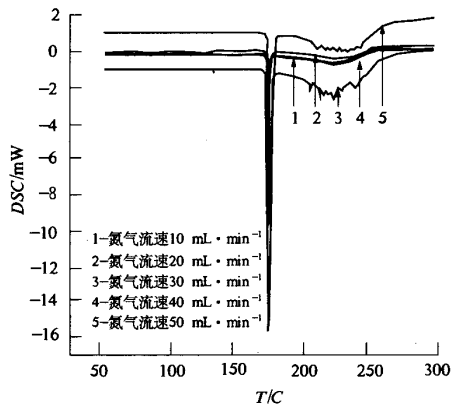


图 2 氮气流速对阿魏酸 DSC 曲线的影响
Fig.2 Influence of nitrogen rate on ferulic acid DSC curves

2.1.3 样品用量

测定 DSC 曲线时,样品用量一般很少. 分别称取阿魏酸样品 0.394 mg 和 1.245 mg 在相同的升温速率和氮气流速条件下进行实验,测得的阿魏酸 DSC 曲线如图 3 所示.

由图 3 可知,样品用量过多时会使样品内部传热变慢,温度梯度变大,从而导致峰形变大,分辨力下降. 因此在实际应用中,选取的样品量足够分析即可.

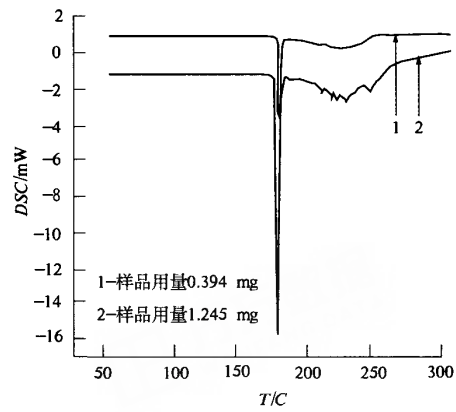


图 3 样品用量对阿魏酸 DSC 曲线的影响
Fig.3 Influence of sample quantity on ferulic acid DSC curves

2.2 熔点和熔化热的考察

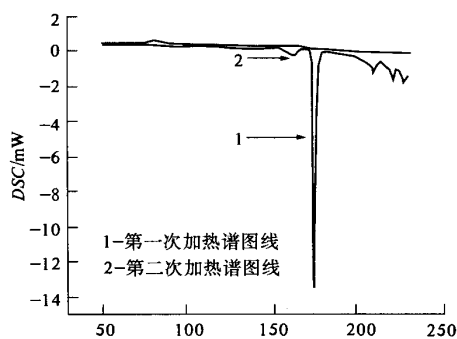
采用 DSC - 60 差示扫描量热仪在不同升温速率,氮气流速和样品用量的条件下,测定结果如表 1 所示. 由表 1 可得,在升温速率 10 °C·min⁻¹,氮气流速为 20 mL·min⁻¹的优化条件下,反式阿魏酸的熔点为 174.64 °C,熔化热为 150.00 J·g⁻¹.

表 1 不同实验条件下的测定结果					
Tab.1 Results of different experiment condition					
No	升温速 率/(°C· min ⁻¹)	氮气流 速/(mL· min ⁻¹)	样品 用量 /mg	熔点 /°C	熔化热 /(J·g ⁻¹)
1	5	30	0.478	173.92	-189.12
2	10	30	0.394	175.73	-143.93
3	15	30	1.037	175.23	-183.23
4	20	30	0.804	175.67	-170.14
5	25	30	0.489	176.05	-162.33
6	10	10	0.457	174.57	-179.45
7	10	20	0.508	174.64	-150.00
8	10	30	1.245	174.87	-176.17
9	10	30	1.091	174.70	-174.44
10	10	30	0.841	174.73	-167.68
11	10	30	0.466	174.41	-181.63
12	10	40	0.418	174.38	-177.85
均值				174.64	-150.00

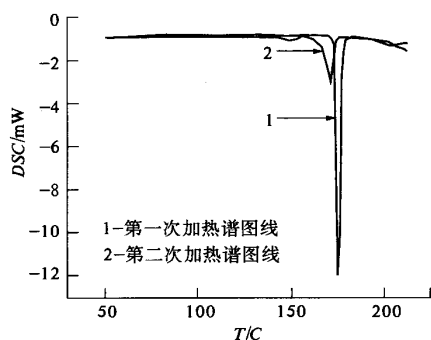
2.3 分解温度的考察

化合物的分解温度与测试条件有密切关系. 已有文献报道阿魏酸在常温常压空气气氛条件下 60 °C 时会发生部分分解^[5],而本实验在氮气气氛条件下,在第一个吸收峰之后,大约 190 °C 开始出现第二个吸收峰,这可能是样品的汽化吸热峰或分解峰. 具体考察的方法是在密闭系统中,以相同的升温速率和氮气流速条件,将样品第一次加热

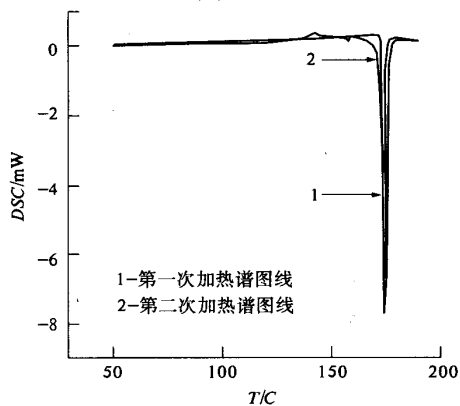
至某一温度,然后冷却下来,再进行第二次加热并达到前一温度,观察前后 DSC 曲线有无变化,如发生明显变化,说明样品已分解变质。图 4 是分析终态温度为 230 °C、210 °C、190 °C 条件下样品两次加热的 DSC 曲线图,其中 1 为第一次加热谱图线,2 为第二次加热谱图线。由图 4 可知,在分析



(a) 230 °C



(b) 210 °C



(c) 190 °C

图 4 不同终态温度下的 DSC 谱图

Fig. 4 DSC curve at different terminal temperature

终态温度为 230 °C 时,两次加热的 DSC 曲线图相差很大,第二次加热后在 174 °C 附近已没有熔融峰,说明样品已分解;在 210 °C 时,两次加热的 DSC 曲线图也有明显差别,在 140 °C 附近有较为

明显的杂质峰,说明样品处于分解状态;在 190 °C 时,两次加热的 DSC 曲线图变化不大,第二次加热后在 174 °C 附近仍有熔融峰存在,但已经出现熔点前移的现象,并且在 140 °C 附近已有小的杂质峰出现,说明阿魏酸在氮气气氛下 190 °C 时已经开始分解。

2.4 阿魏酸的差热-热重(DTG-TGA)分析图

DTG-60 差热-热重分析仪可以同时用来分析某种样品在加热过程中的热量变化和质量变化。实验条件为:参比物质为光谱纯 Al_2O_3 (粉末),阿魏酸样品质量 1.150 mg,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气气氛,流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,氧化铝坩埚,温度范围从室温升温至 300 °C 进行分析,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,在 174 °C 附近出现明显的吸热峰而没有失重变化,说明此过程为相变化,又由阿魏酸固体样品为吸热状态,说明此过程为阿魏酸的熔化过程,174 °C 即为阿魏酸的熔点,这与文献报道一致^[6];而在氮气气氛下从 190 °C 开始,样品出现明显失重,到 260 °C 时失重已达 85.2%,并且伴有吸热变化,结合 DSC 分析,可确认此过程为阿魏酸的分解过程^[7-8]。

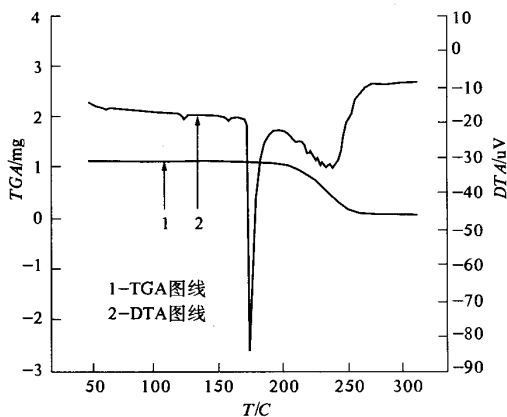


图 5 阿魏酸 DTA-TGA 谱图

Fig. 5 DTA-TGA curve of ferulic acid

3 结论

(1) 确定了 DSC-60 差示扫描量热仪测定反式阿魏酸的条件,即在升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,称取若干样品,可测得的较准确的 DSC 曲线,并测得反式阿魏酸熔点为 $174.64\text{ }^\circ\text{C}$,熔化热为 $150.00\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2) 测得 DTA-TGA 谱图,结合 DSC 谱图分析证实了在氮气气氛条件下当温度超过 190 °C 时

反式阿魏酸开始分解。

参考文献:

- [1] 欧仕益. 阿魏酸的功能和应用[J]. 广州食品工业科技, 2002, 18(4): 50-53.
- [2] CASTELLUCCIO C, PAGANGA G. Antioxidant potential of intermediates in phenylpropanoid metabolism in higher plants [J]. FEBS Letters, 1995, (368): 188-192.
- [3] SAIJIA A, TOMAINO A. In vitro and in vivo evaluation of caffeic and ferulic acids as topical photo protective agents [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2000, (199): 39-47.
- [4] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- [5] 宋浩亮, 罗华菲. 阿魏酸及其制剂的稳定性研究[J]. 安徽医药, 2003, 7(4): 252-253.
- [6] 许仁溥, 许大申. 阿魏酸应用开发[J]. 粮食与油脂, 2000, (6): 7-9.
- [7] 周彩荣, 李 静, 石晓华, 等. 肌醇的热分析研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2006, 27(4): 29-31.
- [8] 朱伯仲, 尚雪亚, 林 钰, 等. 利用热重差热技术研究钼酸铵的热分解[J]. 郑州大学学报(自然科学版), 1997, 29(3): 71-73.

Study on Thermal Analysis of Trans-ferulic Acid

ZHOU Cai - rong, AN Na, SHI Xiao - hua, WANG Hai - feng

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The thermal properties of trans-ferulic acid such as melting point, melting heat, decomposition temperature, and so on, were studied by DSC and DTA-TGA. The analysis condition of trans ferulic acid by DSC-60 was determined, in which heating rate is $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, nitrogen rate is $20\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, weigh certain sample, and then the DSC curve is exact. The melting point of trans ferulic acid is $174.64\text{ }^{\circ}\text{C}$, the melting heat is $150.00\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, the decomposition temperature is $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ in nitrogen condition. The DTA-TGA curve is evidently weightless among $190\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, it can prove that trans ferulic acid begins to decompose at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ in nitrogen condition.

Key words: trans ferulic acid; differential scanning calorimetry (DSC); melting heat; decomposition temperature

(上接第 29 页)

Study on the Mix Design and Fundamental Properties of Concrete Perforated Bricks Using Industrial Residue

XIE Li - li¹, YANG Wei - wei², LIU Li - xin², HU Xin-an²

(1. Zhengzhou University Multi-Functional Design and Research Academy, Zhengzhou 450002, China; 2. School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This is a test of mixture ratio of the concrete perforated brick using the industrial residues as the coarse and tenuous aggregates. Based on the chosen mixture ratio after the orthogonal test, three kinds of KP1 recycled concrete perforated brick A, B and C are made with a method of extrusion molding. According to the specifications of Chinese Code Test Method of Bricks Used in Masonry GB/T 2542-2003, the fundamental properties such as the compressive strength, the shrinkage ratio and the freezing-thawing characteristics of concrete perforated brick using the industrial residues are tested and discussed in detail. The test results are assessed following the Chinese Code《Perforated Brick of Concreteng》(JC 943-2004), and the result is the grade of the concrete perforated brick of type A can reach MU15, and the grade of type B and type C can also reach MU10. The shrinkage is little and the freezing-thawing characteristics is satisfied, and the price is relatively low. These concrete perforated bricks using the industrial residues as recycled aggregates may be used in the building of masonry structure instead of the clay brick.

Key words: industrial residue; concrete perforated brick; recycled aggregates; mixture ratio; masonry structure