

差示扫描量热法测定谷氨酸纯度

Purity determination of glutamic acid by DSC

马英楠 李玉朴 刘蓓蕾 马育松 姚春毅 侯兰静

MA Ying-nan LI Yu-pu LIU Bei-lei MA Yu-song YAO Chun-yi HOU Lan-jing

(石家庄海关技术中心, 河北 石家庄 050051)

(Technical Center of Shijiazhuang Customs District, Shijiazhuang, Hebei 050051, China)

摘要:目的:研究差示扫描量热法(DSC)测定谷氨酸纯度的可行性。方法:以铟和锌校正仪器,考察样品粒径、试验气氛、升温速率和样品质量等因素对 DSC 测定结果的影响,并在最佳条件下测定谷氨酸纯度;比较 DSC 法和中国药典 2015 版滴定法的测定结果。结果:当称样量为 3 mg,升温速率为 40 °C/min 时,DSC 测得谷氨酸纯度为 99.74%,精密密度为 0.07%。滴定法测得谷氨酸纯度为 99.72%。结论:DSC 法准确度高、操作简便,可用于谷氨酸的纯度测定。

关键词:差示扫描量热法;谷氨酸;纯度

Abstract: Objective: The feasibility of the determination of glutamate purity was studied by differential scanning calorimetry. **Methods:** Indium and Zinc were used to correct the instrument parameters. Under the conditions of nitrogen atmosphere and flow rate of 50 mL/min, the effects of sample particle size, experimental atmosphere, heating rate and sample quality on the DSC measurement results were investigated, and the glutamic acid purity was determined under the optimal conditions. The determination results were compared between DSC and China Pharmacopoeia 2015 titration. **Results:** Under the condition of weighing 3 mg and heating rate at 40 °C/min, the purity of glutamic acid was 99.74% and the precision was 0.07%. The purity of glutamic acid measured by titration 99.72%. **Conclusion:** The DSC method has high accuracy and simple operation, and can be used for the determination of glutamate purity.

Keywords: differential scanning calorimetry; glutamic acid; purity

差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)是一种能够在程序控制温度下,测量样品温度变化

与参比物之间热差异性的热分析技术。DSC 能够应用于测量物质的特性研究,如熔点、熔融焓、结晶行为、热分解或聚合、固-固转变、多晶体、玻璃化转变温度、纯度等,涵盖材料^[1-2]、化工^[3-4]、医药^[5-6]、食品^[7-8]等领域。

谷氨酸又称麸氨酸,被广泛应用于食品添加剂、香料、营养补充剂和生化制剂等方面。目前谷氨酸纯度检测方法主要有比色法^[9]、滴定法^[10]、液相色谱法^[11]、液相色谱-质谱法^[12]等。滴定法准确度高、成本低,但需要配制滴定溶液,使用各种化学试剂,操作过程较复杂;液相色谱法灵敏度高,精密密度好,但操作相对繁琐,仪器设备操作成本较高。差示扫描量热法可用于有机化合物纯度的测定,且具有操作简单、样品用量小、成本低、准确度高、重复性良好等优势^[13]。目前,利用差示扫描量热法测定谷氨酸纯度的研究尚未见报道。研究拟根据文献^[13-15]并结合仪器操作的实践经验,考察样品粒径、试验气氛、升温速率和样品质量对 DSC 测定谷氨酸纯度的影响,并与滴定法^[10]进行比较,以验证 DSC 测定谷氨酸纯度的准确度,以期对测定谷氨酸纯度方面提供一种新的检测技术和分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

谷氨酸标准品:纯度 99.7%,坛墨质检—标准物质中心;

金属铟(熔点 156.6 °C)、金属锌(熔点 419.6 °C):瑞士梅特勒—托利多公司;

氢氧化钠标准滴定溶液:浓度 0.1 mol/L,上海安谱试验科技股份有限公司;

高纯氮气:纯度 99.999%,北京环宇京辉京城气体科技有限公司;

电子天平:XPE205 型,瑞士梅特勒—托利多公司;

熔点仪:MP90 型,瑞士梅特勒—托利多公司;

差示扫描量热仪:DSC1 型,瑞士梅特勒—托利多公司。

1.2 试验原理

差示扫描量热法测定纯度的基本原理是根据共熔体

基金项目:石家庄海关自主立项项目(编号:HE2017K007)

作者简介:马英楠(1991—),女,石家庄海关技术中心助理工程师。E-mail:ma15690326751@126.com

收稿日期:2022-06-10 改回日期:2023-02-10

系的共熔杂质使熔点降低,依据 Van't Hoff 方程:

$$T_s = T_o - (RT_o^2 x) / (\Delta H F), \quad (1)$$

$$F = A_{\text{part}} / A_{\text{tot}}, \quad (2)$$

式中:

T_s ——样品熔融温度, K;

T_o ——纯品熔融温度, K;

R ——气体常数, 8.314 J/(mol · K);

x ——杂质纯度;

ΔH ——摩尔熔融焓, J/mol;

F ——熔融分数;

A_{part} ——熔融峰的部分面积;

A_{tot} ——熔融峰的总面积。

由 Van't Hoff 方程可知,理论上 T_s-1/F 图应为一条直线。利用外推法可以得出,当 $1/F=0$ 时,为纯样品熔点,从斜率 $(-RT_o^2 x / \Delta H)$ 可以推出 x 。但实际样品测定得到的 T_s-1/F 曲线并非直线,主要是由于样品自身受杂质的影响,多数有机物存在低共熔体系,杂质越多,熔点越低,峰形越宽;且有机物自身存在热阻,物质在熔融过程中存在温度梯度,导致分数 F 偏低^[16]。为消除偏离,需对 F 进行校正,对部分熔融峰面积和总面积进行加成,即 $F = (A_{\text{part}+c}) / (A_{\text{tot}+c})$,通过线性最小二乘法拟合,直到 T_s-1/F 为直线,从而求出熔融分数,计算出杂质含量及物质纯度,即物质熔点的下降与杂质存在的摩尔分数成正比,从而研究物质热效应。Van't Hoff 方程要求,杂质既不能与样品反应,也不能与样品形成固溶体,杂质摩尔分数 $< 3\%$,在液相中样品与杂质互为理想溶液^[16],说明此方法在纯品的热力学研究方面有更高的适用性。

1.3 试验方法

1.3.1 差示扫描量热法

(1) 仪器工作参数:吹扫气氛为高纯氮气,通入气氛氮气,流速 50 mL/min;称样量 3.00 mg;升温速率 40.0 °C/min;初始温度 30 °C。

(2) 测定方法:为确保试验结果的准确性,测定前于 500 °C 下进行空烧,用标准物质金属铜和锌校正仪器,包括温度校正和仪器校正。为稳定气流,以保证吹扫气体流动和防止过大的流速吹走样品,需设置好吹扫气氛(高纯氮气),流速为 50 mL/min。称取待检样品 3.00 mg 于 100 μ L 铝坩埚内,用冲压磨具将铝制坩埚压紧密封,放入样品池中,同时放入参比坩埚。设置起始温度为 30 °C,升温速率为 40.0 °C/min。

1.3.2 滴定法 根据文献^[10]。

1.4 数据处理

用差示扫描量热仪(DSC1)软件进行谱图分析;采用 Excel 2013 版录入、整理数据,对检测结果进行平均值和 RSD 值分析;采用 SPSS 22.0 软件对两种方法进行 F 检验和 t 检验。

2 结果与分析

2.1 样品粒径

苏小琴等^[17]、黄钰香等^[18]研究发现,DSC 数据中起始温度、峰温和外推终止温度随样品粒径的增加而增加。样品颗粒越大,表面积越小,温度传递梯度越大,达到热力学平衡速度越小,产生的热滞后越大,DSC 峰形变宽,温度增高。美国药典要求试样经研磨再测试,增大受热面积,保证热传导较大。但研磨时不宜用力过度而形成凝块,此时需要较高能量才能使其熔化,峰高变高,峰型更尖锐,导致测量结果偏高。试验中用到的谷氨酸为结晶状态,研磨时要注意尽量不产生静凝结块,盛装样品时与坩埚底部接触充分。将样品平铺在坩埚底部,轻轻压紧,将死体积减到最小。

2.2 试验气氛

DSC 在实际热分析过程中,一般会采用与样品和坩埚不反应的惰性气体作为气氛,以保护传感器、防止样品在加热过程中被氧化及避免样品受热分解后的产物腐蚀测量池的作用。由图 1 可知,有气氛的升温过程 DSC 曲线平滑,未采用气氛的升温过程 DSC 曲线出现波动。试验过程中气氛流量要保持稳定,不稳定的气流会造成基线波动,气氛气流量一般为 20~100 mL/min^[15],为保证测试过程中产生的小分子从炉腔中吹出又不影响试验过程,一般选取 50 mL/min 为试验气氛流量^[19]。因此,采用氮气作为气氛气体,气体流速为 50 mL/min。

2.3 升温速率

升温速率是影响检测结果准确性的主要因素^[20]。由于样品自身存在热阻,加热炉产生的热流不会立刻传到样品内部使样品温度和炉温保持一致,而是由外而内逐步传递的,造成样品在升温过程中存在温度梯度,因而样品的 DSC 熔融曲线不是直线,导致测定温度与实际温度存在差异。对于熔融效应比较明显的样品来说,较低的升温速率可以提高测定的准确度,但也会增加试验时间。对于在熔融过程中存在分解现象的样品,即不稳定的样

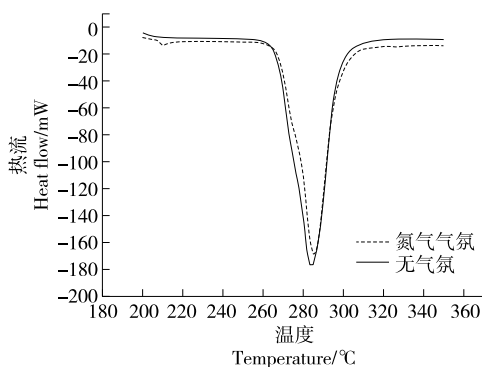


图 1 样品在不同气氛条件下的 DSC 曲线
Figure 1 DSC curves of samples under different atmosphere conditions

品,可能导致纯度和熔点值降低。

由表 1 和图 2 可知,随着升温速率的增加,DSC 测定的熔点升高,峰高增加,峰型变宽,分辨率降低。当升温速率由 1 °C/min 升高至 50 °C/min 时,熔点从 176.58 °C 升高至 225.83 °C,是由于较高的升温速率导致有机物内外温度梯度增大,从而引起吸收峰变宽。对于一些在熔融过程中可能出现分解的有机物,提高升温速率可以减少分解发生时间,得到较为准确结果的同时节省时间。当升温速率为 1~20 °C/min 时,谷氨酸纯度均<99%,当升温速率>40 °C/min 时,谷氨酸纯度达到 99.7% 以上,与标准物质标称值接近。由于升温速率越大,热滞后现象越明显,样品的熔融峰越宽,在保证数据可靠的前提下,选取的最佳升温速率为 40 °C/min。

2.4 样品质量

由表 2 和图 3 可知,当样品量为 3.08 mg 时,DSC 测得谷氨酸纯度在 99.7% 以上,与标准物质标称值接近,因此,选取的最佳称样量为 3 mg。

2.5 精密度和准确度

分别称取 6 份谷氨酸标准品,每份 3.0 mg(精确至

表 1 不同升温速率下谷氨酸 DSC 参数

Table 1 DSC parameters of glutamic acid at different heating rates

试验	质量/ mg	升温速率/ (°C · min ⁻¹)	熔点/ °C	归一化值/ (J · g ⁻¹)	纯度/ %
1	2.04	1.0	176.58	-577.6	97.50
2	1.99	2.5	184.85	-598.9	97.51
3	2.09	5.0	191.04	-579.1	97.84
4	2.06	10.0	197.54	-582.6	98.58
5	1.94	20.0	203.78	-629.4	98.84
6	2.03	30.0	209.95	-608.1	99.46
7	2.15	40.0	219.69	-553.1	99.70
8	2.32	50.0	225.83	-582.7	99.76

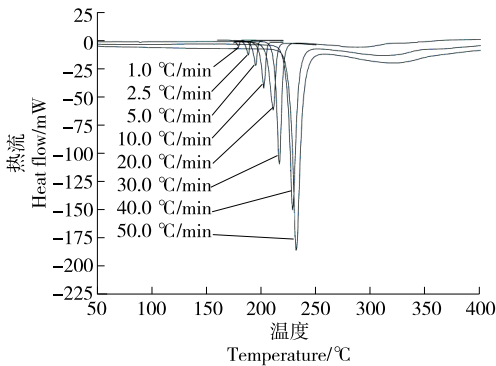


图 2 不同升温速率下谷氨酸 DSC 曲线

Figure 2 DSC curves of glutamic acid at different heating rates

表 2 不同质量条件下谷氨酸 DSC 测定结果

Table 2 DSC determination results of glutamic acid under different quality conditions

称样量/mg	熔点/°C	归一化值/(J · g ⁻¹)	纯度/%
2.09	206	-606.94	99.33
3.08	207	-608.13	99.76
4.01	209	-611.79	99.57

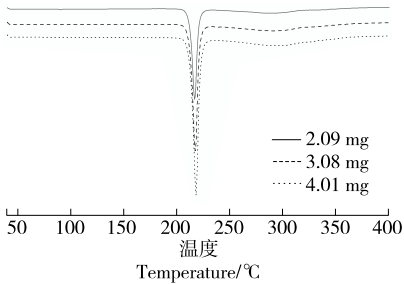


图 3 不同质量谷氨酸 DSC 曲线

Figure 3 DSC curves of glutamic acid with different quality

0.01 mg),气氛高纯氮气,流速为 50 mL/min,升温速率为 40 °C/min,利用 DSC 测定其纯度,图谱和软件计算参数示例见图 4。通过对 6 组数据的检测,谷氨酸平均纯度为 99.73%,RSD 值为 0.03%,测定结果在标准值范围内,表明 DSC 测定谷氨酸纯度具有较好的精密度和准确度。

2.6 滴定法比较

采用中国药典 2015 版第二部中滴定法测定 6 份谷氨酸标准物质纯度,检测结果分别为 99.64%,99.67%,99.60%,99.79%,99.72%,99.76%,平均值为 99.70%。DSC 检测结果平均值为 99.73%,对两种方法数据进行 F 检验和 t 检验, F = 1.404, Sig. = 0.263 > 0.05; t = 1.083, Sig. = 0.304 > 0.05,说明两种不同检测技术在谷氨酸纯度测定中无显著性差异,结果具有较好的一致性。

2.7 实际样品

按照 DSC 测定纯度要求,被测物纯度值应不低于

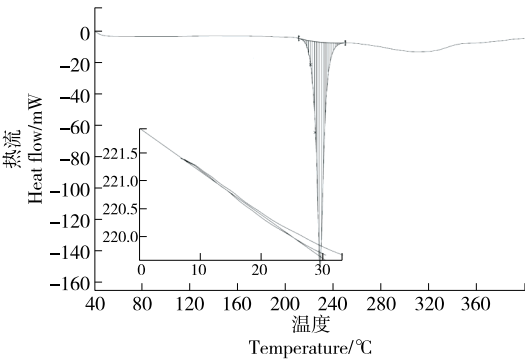


图 4 谷氨酸 DSC 曲线示例

Figure 4 Example of glutamate DSC curve

98.5%，在实际检测工作中谷氨酸样品纯度基本满足 DSC 对纯度的要求。按 1.3.1 条件对实际工作中的谷氨酸样品进行纯度测定。选取 10 个样品，每个样品重复测定两

次，取其平均值，测定结果见表 3。由表 3 可知，Sig 值均大于显著性水平 0.05，无显著性差异，表明实际样品采用 DSC 法测定纯度结果具有可行性。

表 3 实际样品测定结果[†]
Table 3 Actual sample measurement results %

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准差
DSC 法	99.25	99.29	99.67	99.74	99.58	99.54	99.77	99.52	99.43	99.61	99.54	0.18
滴定法	99.12	99.09	99.52	99.71	99.66	99.46	99.64	99.34	99.55	99.48	99.46	0.23

[†] $F=0.419$, $Sig.=0.527$; $t=0.852$, $Sig.=0.407$ 。

3 结论

考察了样品粒径、试验气氛、升温速率和样品质量等因素对差示扫描量热法熔融曲线的影响。结果表明，差示扫描量热法测定谷氨酸纯度可行，在检测谷氨酸纯度方面具有样品用量少、样品前处理简单，操作快速、不使用溶剂、环保，检测方法准确度高，精密度高等优点。该方法建立了一种新的谷氨酸纯度检测技术和分析方法，为后续继续研究其他氨基酸类纯品能否用此方法进行纯度测定奠定了基石，根据每种氨基酸性质不同工作参数的设定还有待研究和讨论。

参考文献

[1] 王万卷, 余巧玲, 潘永红, 等. 基于差示扫描量热法测定硬聚氯乙烯管材微晶熔融焓的研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(7): 95-98.
WANG W J, YU Q L, PAN Y H, et al. Study on the enthalpy of fusion of crystallites of rigid PVC pipes by differential scanning calorimetry method[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(7): 95-98.

[2] 王雪蓉, 姚凯, 刘运传, 等. 基于差示扫描量热法的 PBT 非等温结晶行为研究[J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(6): 66-70.
WANG X R, YAO K, LIU Y C, et al. Non-isothermal crystallization behavior of PBT by DSC[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(6): 66-70.

[3] 尹洪超, 向凤仙, 段林林, 等. 差示扫描量热法测定渤海原油蜡含量[J]. 化学工程与装备, 2019(10): 283-285.
YIN H C, XIANG F X, DUAN L L, et al. Determination of wax content in Bohai crude oil by differential scanning calorimetry[J]. Fujian Chemical Industry, 2019(10): 283-285.

[4] 赵欣欣, 杜洪振, 李龙祥, 等. 差示扫描量热技术研究甘油二酯的热力学性质[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(6): 204-208.
ZHAO X X, DU H Z, LI L X, et al. Thermal property investigation of diacylglycerol by differential scanning calorimetry technique[J]. Food Research and Development, 2018, 39(6): 204-208.

[5] 常伟伟, 彭辉. 差示扫描量热法测定对乙酰氨基酚原料药纯度[J]. 化学分析计量, 2020, 29(2): 36-39.
CHANG W W, PENG H. Determination of the purity of 4-acetamidophenol by differential scanning calorimetry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(2): 36-39.

[6] 翟铁伟. 差示扫描量热法在对照品纯度分析中的应用: 以大环内

酯类抗生素为例[J]. 实用药物与临床, 2019, 22(11): 1 178-1 181.

ZHAI T W. Application of differential scanning calorimetry in the purity analysis of reference substance-taking macrolide antibiotics as an example[J]. Practical Pharmacy and Clinical Remedies, 2019, 22(11): 1 178-1 181.

[7] 张晓燕, 吴子健, 陆健康, 等. 羊肝蛋白稳定性及 NaCl 质量分数对其功能特性的影响[J]. 食品与机械, 2021, 37(3): 1-6.
ZHANG X Y, WU Z J, LU J K, et al. Stability of sheep liver protein and effects of NaCl concentration on its functional characteristics[J]. Food & Machinery, 2021, 37(3): 1-6.

[8] 张丹丹, 刘晓康, 马丽苹, 等. 红薯/玉米淀粉共混物糊、流变及热力学性质研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(4): 31-36.
ZHANG D D, LIU X K, MA L P, et al. Study on the pasting, rheological and gelatinization properties of sweet potato/corn starch blend[J]. Food & Machinery, 2019, 35(4): 31-36.

[9] 王进, 王刚, 罗丽娟, 等. 茛三酮比色法测定聚谷氨酸含量的研究[J]. 食品与发酵科技, 2019, 55(2): 98-101.
WANG J, WANG G, LUO L J, et al. Research of determination of polyglutamic acid by ninhydrin colorimetry[J]. Sichuan Food and Fermentation, 2019, 55(2): 98-101.

[10] 国家药典委员会. 中国药典: 2015 版: 二部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 509-510.
State Pharmacopoeia Commission. Chinese Pharmacopoeia: 2015 Edition: Volume II[M]. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2015: 509-510.

[11] 祝洪艳, 张荻, 张力娜, 等. 柱前衍生化 HPLC 法检测紫苏子和紫苏叶中氨基酸的含量[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(10): 1 858-1 864.
ZHU H Y, ZHANG D, ZHANG L N, et al. Determination of the amino acids in perillae fructus and perillae folium by HPLC with pre-column derivatization[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2017, 37(10): 1 858-1 864.

[12] 黄元礼, 柯林楠, 李常坤, 等. 液相质谱联用法同时检测体外生殖培养液中的 18 种氨基酸[J]. 中国组织工程研究, 2018, 22(18): 2 915-2 920.
HUANG Y L, KE L N, LI C K, et al. Simultaneous determination of 18 different amino acids in in vitro fertilization medium by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass-spectrometry[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2018, 22(18): 2 915-2 920.

(下转第 102 页)

- rheological properties of konjac glucomannan/zein blend film-forming solution during drying[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250: 116840.
- [32] 刘文龙, 晏宸然, 危梦, 等. 不同聚乳酸膜的抗菌性比较[J]. 现代食品科技, 2020, 36(3): 175-179, 28.
- LIU W L, YAN C R, WEI M, et al. Comparison of antibacterial properties of different polylactic acid composite film[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 175-179, 28.
- [33] LUCIANO C G, TESSARO L, LOURENÇO R V, et al. Bi-layer gelatin active films with "Pitanga" leaf hydroethanolic extract and/or natamycin in the second layer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(42): 51246.
- [34] LIU Q, WU X, QIAN F, et al. Influence of natamycin loading on the performance of transglutaminase-induced crosslinked gelatin composite films [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54(7): 2 425-2 436.
- [35] HOSSEINI S N, PIRSA S, FARZI J. Biodegradable nano composite film based on modified starch-albumin/MgO; antibacterial, antioxidant and structural properties [J]. Polymer Testing, 2021, 97: 107182.
- [36] RESA C P O, JAGUS R J, GERSCHENSON L N. Effect of natamycin, nisin and glycerol on the physicochemical properties, roughness and hydrophobicity of tapioca starch edible films[J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 40: 281-287.
- [37] DA ROCHA M, ALEMÁN A, ROMANI V P, et al. Effects of agar films incorporated with fish protein hydrolysate or clove essential oil on flounder (*Paralichthys orbignyanus*) fillets shelf-life[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81: 351-363.
- [38] BERTI S, RESA C P O, BASANTTA F, et al. Edible coatings on Gouda cheese as a barrier against external contamination during ripening[J]. Food Bioscience, 2019, 31: 100447.
- [39] 曹丽娟, 张晓杰, 周文博, 等. 壳聚糖复合抑菌保鲜膜的研制及其性能研究[J]. 中国酿造, 2019, 38(1): 145-148.
- CAO L J, ZHANG X J, ZHOU W B, et al. Preparation and property of chitosan compound antibacterial fresh-keeping film[J]. China Brewing, 2019, 38(1): 145-148.
- [40] WU X, WANG K, LIU Y, et al. Microstructure of transglutaminase-induced gelatin-natamycin fungistatic composite films[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(12): 3 191-3 203.
- [41] ZHU X, WU D, WANG W, et al. Highly effective antibacterial activity and synergistic effect of Ag-MgO nanocomposite against *Escherichia coli*[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684: 282-290.
- [42] NI Y, LIU Y, ZHANG W, et al. Advanced konjac glucomannan-based films in food packaging: Classification, preparation, formation mechanism and function [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 152: 112338.
- [43] WU Y, DENG Y, LI Y. Changes in enzyme activities in abscission zone and berry drop of 'Kyoho' grapes under high O₂ or CO₂ atmospheric storage[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(1): 175-179.
-
- (上接第 54 页)
- [13] 陈青, 魏伯荣, 包德君. 差示扫描量热法单峰测定物质的纯度[J]. 分析仪器, 2005(3): 42-46.
- CHEN Q, WEI B R, BAO D J. Determination of purity of samples by monopeak method of differential scanning calorimetry [J]. Analytical Instrumentation, 2005(3): 42-46.
- [14] 池海涛, 刘伟丽, 高峡, 等. 差示扫描量热法及其发展趋势[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4 374-4 377.
- CHI H T, LIU W L, GAO X, et al. Differential scanning calorimetry and its development trend[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(11): 4 374-4 377.
- [15] 李承花, 张奕, 左琴华, 等. 差示扫描量热仪的原理与应用[J]. 分析仪器, 2015(4): 88-94.
- LI C H, ZHANG Y, ZUO Q H, et al. Principle and application of differential scanning calorimeter[J]. Analysis Instrument, 2015(4): 88-94.
- [16] 范利静. 影响差示扫描量热仪测试的因素[J]. 上海塑料, 2016(3): 27-31.
- FAN L J. Factors affecting differential scanning calorimeter testing [J]. Shanghai Plastics, 2016(3): 27-31.
- [17] 苏小琴, 龙伟, 刘秀兰, 等. 差示扫描量热仪的影响因素及测试技术[J]. 分析仪器, 2019(4): 74-79.
- SU X Q, LONG W, LIU X L, et al. Influencing factors and testing technology of differential scanning calorimeter [J]. Analysis Instrument, 2019(4): 74-79.
- [18] 黄钰香, 庞承焕, 林木良. DSC 检测过程影响因素的探讨研究[J]. 广州化工, 2008, 36(5): 1-6.
- HUANG Y X, PANG C H, LIN M L. Study on influencing factors of DSC detection process[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2008, 36(5): 1-6.
- [19] 王彦飞, 王婧莹, 李亚楠, 等. DSC 法测定 2,3,6-三甲基苯酚的纯度及其热力学性质[J]. 天津科技大学学报, 2018, 33(6): 41-44.
- WANG Y F, WANG J Y, LI Y N, et al. Measurement of purity and thermodynamic properties of 2,3,6-trimethylphenol with DSC[J]. Journal of Tianjing University of Science & Technology, 2018, 33(6): 41-44.
- [20] 沈紧治, 王政, 苏玉纯. 差示扫描量热法对 5 种硫酸盐类矿物药的分析鉴别研究[J]. 中国医院用药评价与分析, 2019, 19(6): 717-720.
- SHEN J Z, WANG Z, SU Y C. Analysis and identification of five sulfate mineral drugs by differential scanning calorimetry [J]. Evaluation and Analysis of Drug Use in Chinese Hospitals, 2019, 19(6): 717-720.