



## DSC 法测定甜菊糖 RA40-甲醇溶液的常压比热

穆莹, 王学魁, 王彦飞, 沙作良

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 利用差示量热扫描仪(DSC), 在 288.15~328.15 K 温度范围内, 测定了不同浓度的甜菊糖 RA40-甲醇溶液的比热, 利用非线性最小二乘法建立比热与甲醇中 RA40 质量浓度和温度的经验方程. 将该方程的计算值与实验值进行比较, 相对误差平均小于 1.5%. 该方程可用于溶液结晶提纯 RA 及相关体系热量平衡的计算.

**关键词:** 差热分析; 比热; 二元体系; 甜菊糖 RA40-甲醇溶液

**中图分类号:** TS202.3      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2012)03-0025-04

### Specific Heat at Constant Pressure of Aqueous Mixtures of Steviosides RA40 with Methanol Measured with DSC

MU Ying, WANG Xuekui, WANG Yanfei, SHA Zuoliang

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resource and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The specific heat of the aqueous mixtures of steviosides RA40 with methanol was measured with a differential scanning calorimeter (DSC) at temperatures from 288.15 K to 328.15 K over different concentrations. The correlated equation which explained the connection between the specific heat and the concentration and temperature of RA40 in methanol was obtained with a nonlinearity least-squares regression method. The calculated values have been compared with experimental data. The percentage deviations are all lower than 1.5%. The proposed equation can be used for the crystallization in the solution to purify RA and the calculation of heat balance of relative system as well.

**Key words:** DSC; specific heat; binary mixture; aqueous mixtures of steviosides RA40 with methanol

甜菊糖是一种从甜叶菊叶子中提取的天然甜味剂, 包含 8 种糖苷组分<sup>[1]</sup>, 其中 RA 甜度最高, 但市场上出售的产品以总苷为主, 浓度在 90%以上. 目前, 总苷的提取主要是通过将 RA40 粗品溶于含水的甲醇中进行冷却结晶, 在生产过程中, 由于温度控制不合理, 溶质的溶解速度和晶体的析出速度难以控制, 对产品的晶习及纯度有明显影响, 为解决如上问题, 须对结晶过程进行温度的精确控制. 甜菊糖 RA40-甲醇混合物的比热是实现结晶过程必需的基础数据.

本文应用文献中的 DSC 测定方法<sup>[2]</sup>, 测定甜菊糖 RA40-甲醇二元体系在不同温度和组成下的比热, 并建立数学模型. 所得数据可用于 RA 结晶工艺及相关处理过程的热量平衡计算, 有重要的实用意义.

## 1 实验

### 1.1 样品与试剂

甜菊糖 RA40, 总苷纯度 88.6%, RA 纯度 39.5%; 无水甲醇, 分析纯, 天津市康科德科技有限公司.

### 1.2 仪器及设备

DSC-200F3 型差示扫描热量计, 德国 NETZSCH 公司; 冷却控制器、氮气瓶、主控制系统.

### 1.3 比热的测定原理<sup>[2-7]</sup>

用 DSC 测定比热时, 试样是处在线性程序升温控制下, 流入试样的热流速率是连续测定的, 它等于样品吸收的热量; 而比热和样品吸收的热量之间存在下列关系:

收稿日期: 2011-11-01; 修回日期: 2011-12-07

基金项目: 天津科技大学引进人才科研基金资助项目(20080416); 天津市海洋资源与化学重点实验室项目(200902)

作者简介: 穆莹(1986—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 王彦飞, 副教授, wangyanfei@tust.edu.cn.

$$c_p = \frac{dH}{dT} \times \frac{1}{m} \quad (1)$$

式中:  $m$  是样品的质量;  $c_p$  为样品的比热. 通过式(1)即可计算样品的比热.

在实际比热的测量过程中, 由于样品量及仪器本身的局限性, 很难准确测定  $dH/dT$  的绝对值, 因此常采用间接测量的方法. 首先把空坩埚放在样品支持器和参比物支持器上, 测出一条基线, 然后在相同条件下分别测定已知比热的标准样品的 DSC 曲线和待测样品的 DSC 曲线. 通过式(2)即可计算出样品在任意测定温度下的比热.

$$c_p = \frac{m_s}{m} \times \frac{DSC - DSC_{bl}}{DSC_s - DSC_{bl}} \times c_{p,s} \quad (2)$$

式中:  $c_{p,s}$  为标准样品在温度  $T$  时的比热,  $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ;  $m_s$  为标准样品的质量,  $\text{mg}$ ;  $DSC$  为样品曲线在温度  $T$  时 DSC 信号值,  $\mu\text{V}$ ;  $DSC_s$  为标准样品在温度  $T$  时 DSC 信号值,  $\mu\text{V}$ ;  $DSC_{bl}$  为基线在温度  $T$  时 DSC 信号值,  $\mu\text{V}$ .

在实验的温度范围内, 压力的影响可以忽略, 即近似看作等压, 因此所测比热可作为等压比热.

## 1.4 测定过程

### 1.4.1 参数设定

为获得准确的测试结果, 在测量溶液前进行温度校正和灵敏度校正. 吹扫气氮气的流量为  $20 \text{ mL}/\text{min}$ , 保护气氮气的流量为  $70 \text{ mL}/\text{min}$ , 液氮冷却. 样品盛放器为铝坩埚, 待测样品放入坩埚后用密封器封口, 这种操作方式可以使样品、坩埚和支持器之间充分接触, 以减少它们之间的温度梯度. 同时, 这种密封可承受  $0.3 \text{ MPa}$  的内压, 因此对于研究挥发性液体具有优越性. 坩埚采用不扎孔方式, 以防止样品的挥发, 样品的质量为  $5 \sim 10 \text{ mg}$ .

首先将仪器初始温度设定在  $293.15 \text{ K}$ , 然后冷却至  $273.15 \text{ K}$ , 恒温  $15 \text{ min}$ , 再以  $10 \text{ K}/\text{min}$  的速率加热升温, 加热终温设定为  $333.15 \text{ K}$ , 最后冷却降温至  $293.15 \text{ K}$  后准备下一次测试样品. 每个样品至少进行 3 次实验, 取其平均值作为最终结果.

### 1.4.2 可靠性验证

为了确定仪器的可靠性, 测定了蓝宝石的比热, 并与文献值进行比较.

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器可靠性验证

将  $280 \sim 330 \text{ K}$  下测得的蓝宝石比热值与文献比

热值<sup>[8]</sup>进行比较, 测定结果列于表 1 中.

表 1 用 DSC 法测定的蓝宝石的比热

Tab. 1 Specific heat of sapphire measured with DSC

$T/\text{K}$	$c_p/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		相对误差/%
	测量平均值	文献值	
280.00	0.733	0.734 0	0.136
290.00	0.757	0.757 1	0.013
298.15	0.775	0.774 9	0.013
300.00	0.779	0.778 9	0.013
310.00	0.800	0.799 5	0.063
320.00	0.820	0.819 0	0.122
330.00	0.839	0.837 5	0.179

测量值与文献值的比热相对误差在 2% 以内, 说明此方法可满足一般的分析要求.

### 2.2 实验方法可靠性验证

为进一步验证实验方法的可靠性, 测试水在  $293.15 \sim 328.15 \text{ K}$  的比热. 并将测试值与文献值<sup>[2,7-8]</sup>进行比较, 测定结果列于表 2 中.

表 2 用 DSC 法测定的水的比热

Tab. 2 Specific heat of water measured with DSC

$T/\text{K}$	$c_p/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		相对误差/%
	测量平均值	文献值	
293.15	4.173	4.179 9	0.165
298.15	4.173	4.176 0	0.065
303.15	4.176	4.175 1	0.022
308.15	4.178	4.175 0	0.072
313.15	4.176	4.175 9	0.002
318.15	4.177	4.177 0	0.000
323.15	4.187	4.178 6	0.201
328.15	4.190	4.180 4	0.230

测量值与文献值的比热相对误差在 3% 以内, 可见测定值与文献上提供的数据吻合很好.

### 2.3 甜菊糖 RA40 的比热测试

实验过程中测定了  $288.15 \sim 328.15 \text{ K}$  时甜菊糖 RA40 的比热, 结果见表 3.

表 3 用 DSC 法测定的甜菊糖 RA40 的比热

Tab. 3 Specific heat of steviosides RA40 measured with DSC

$T/\text{K}$	$c_p/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$T/\text{K}$	$c_p/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
288.15	1.422	313.15	1.600
293.15	1.457	318.15	1.634
298.15	1.492	323.15	1.672
303.15	1.526	328.15	1.706
308.15	1.564		

### 2.4 甜菊糖 RA40-甲醇溶液的比热测试

为避免溶液汽化热造成测量不准确, 本文选择在  $288.15 \sim 328.15 \text{ K}$  范围内, 测定甜菊糖 RA40-甲醇溶液在质量浓度为  $0 \sim 25 \text{ g}/\text{mL}$  组成下的比热(常温下,

甜菊糖 RA40 在 100 mL 甲醇中最多溶解 25 g), 测定结果列于表 4 中.

表 4 用 DSC 法测定的甜菊糖 RA40-甲醇溶液的比热  
Tab. 4 Specific heat for the mixture of steviosides RA40 in methanol measured with DSC

T/K	$c_p / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$					
	0 g·mL <sup>-1</sup>	5 g·mL <sup>-1</sup>	10 g·mL <sup>-1</sup>	15 g·mL <sup>-1</sup>	20 g·mL <sup>-1</sup>	25 g·mL <sup>-1</sup>
288.15	2.494	2.389	2.311	2.242	2.150	2.090
293.15	2.536	2.425	2.360	2.284	2.208	2.120
298.15	2.592	2.483	2.407	2.351	2.271	2.166
303.15	2.639	2.540	2.448	2.389	2.303	2.224
308.15	2.696	2.592	2.504	2.444	2.340	2.280
313.15	2.747	2.660	2.575	2.483	2.404	2.331
318.15	2.811	2.707	2.620	2.522	2.446	2.385
323.15	2.880	2.774	2.691	2.580	2.510	2.444
328.15	2.950	2.847	2.760	2.653	2.580	2.494

甜菊糖 RA40-甲醇溶液的比热  $c_p$  与质量浓度  $\rho$  的关系如图 1 所示. 从图中可以看出比热随质量浓度的增加而减小. 不同温度下对应的  $c_p$  与  $\rho$  的关系用最小二乘法进行回归, 其回归结果  $c_p = A + B\rho$  列在表 5 中.

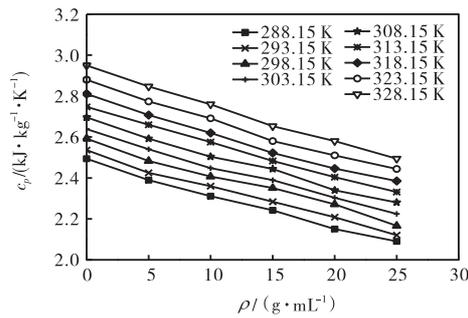


图 1 不同温度下甜菊糖 RA40-甲醇溶液的  $c_p$  随  $\rho$  的变化关系

Fig. 1 Dependence of specific heat  $c_p$  of steviosides RA40 with methanol on its concentration at different temperatures

表 5 不同温度下  $c_p$  与  $\rho$  线性关系中回归系数及相关系数  
Tab. 5 Coefficient of correlation and coefficient of regression results of  $c_p$  with  $\rho$  at different temperatures

T/K	A	B	$R^2$
288.15	2.479 8	-0.016 0	0.994 7
293.15	2.522 7	-0.016 0	0.995 3
298.15	2.579 9	-0.016 1	0.991 1
303.15	2.627 0	-0.016 3	0.995 7
308.15	2.682 9	-0.016 5	0.993 7
313.15	2.743 3	-0.016 8	0.998 8
318.15	2.796 9	-0.017 2	0.993 1
323.15	2.866 7	-0.017 6	0.992 4
328.15	2.941 7	-0.018 2	0.997 3

甜菊糖 RA40-甲醇溶液的比热  $c_p$  与温度  $T$  的关系如图 2 所示. 从图中可以看出比热随温度的增高

而增大. 按  $c_p = C + DT$  对不同浓度下对应的  $c_p$  与  $T$  的关系进行回归, 回归结果列在表 6 中.

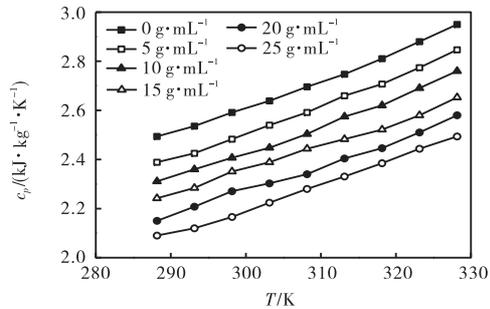


图 2 不同浓度下甜菊糖 RA40-甲醇溶液的  $c_p$  随  $T$  的变化关系

Fig. 2 Temperature dependence of the specific heat of steviosides RA40 in methanol at different concentrations

表 6 不同浓度下  $c_p$  与  $T$  线性关系中回归系数及相关系数  
Tab. 6 Coefficient of correlation and coefficient of regression results of  $c_p$  with temperature at different concentrations

质量浓度/(g·mL <sup>-1</sup> )	C	D	$R^2$
0	-0.789 4	0.011 3	0.994 6
5	-0.938 8	0.011 5	0.996 1
10	-0.913 2	0.011 1	0.993 6
15	-0.610 0	0.009 9	0.994 7
20	-0.803 7	0.010 3	0.993 0
25	-0.936 6	0.010 4	0.996 8

从表 5 可以看出, 随着温度的升高各条等温线的斜率随之增加, 把 B 与  $T$  之间的关系按多项式进行回归, 即可得出式 (3).

$$B = -1 \times 10^{-6} T^2 + 0.000 56 T - 0.094 2 \quad (3)$$

把式 (3) 代入  $c_p = A + B\rho$ , 即得

$$c_p = A + (-1 \times 10^{-6} T^2 + 0.000 56 T - 0.094 2)\rho \quad (4)$$

式(4)中既包含温度又包含组成,因此利用式(4)即可计算甜菊糖 RA40-甲醇溶液在测量温度和组成范围下的比热,测得数据列于表 7.

把比热的计算值与实验值进行比较.在 54 个数据点的相对百分误差平均低于 1.5%,其精度完全能满足工程计算的要求.

表 7 甜菊糖 RA40-甲醇溶液的比热计算值  
Tab. 7 Specific heat for mixture of steviosides RA40 in methanol measured with calculate

T/K	$c_p/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$					
	0 g·mL <sup>-1</sup>	5 g·mL <sup>-1</sup>	10 g·mL <sup>-1</sup>	15 g·mL <sup>-1</sup>	20 g·mL <sup>-1</sup>	25 g·mL <sup>-1</sup>
288.15	2.479 8	2.399 8	2.319 8	2.239 8	2.159 8	2.079 8
293.15	2.522 7	2.442 7	2.362 7	2.282 7	2.202 7	2.122 7
298.15	2.579 9	2.499 4	2.418 9	2.338 4	2.257 9	2.177 4
303.15	2.627 0	2.545 5	2.464 0	2.382 5	2.301 0	2.219 5
308.15	2.682 9	2.600 4	2.517 9	2.435 4	2.352 9	2.270 4
313.15	2.743 3	2.659 3	2.575 3	2.491 3	2.407 3	2.323 3
318.15	2.796 9	2.710 9	2.624 9	2.538 9	2.452 9	2.366 9
323.15	2.866 7	2.778 7	2.690 7	2.602 7	2.514 7	2.426 7
328.15	2.941 7	2.850 7	2.759 7	2.668 7	2.577 7	2.486 7

### 3 结 论

采用 DSC 法测定了甜菊糖 RA40 与甲醇组成的溶液在 288.15 ~ 328.15 K 温度范围内不同浓度下的比热.发现比热随着温度的升高而增大,随着质量浓度的增大而降低.通过实验数据,利用最小二乘法确定了方程中的参数,在有效浓度及温度范围内得到了比热关于温度和组成两参数的方程: $c_p = A + (-1 \times 10^{-6} T^2 + 0.000 56 T - 0.094 2) \rho$ ,将该公式得到的计算值与实验值进行比较,在 54 个数据点的相对百分误差低于 1.5%,满足工程要求.从而为总苷的提取及相关体系热量平衡的计算提供了可靠依据.

#### 参考文献:

- [1] 朱海霞,郑建仙.甜菊糖的酶法改性[J].中国食品添加剂,2004(1):54-60.  
[2] 杨长生,马沛生,夏淑倩.DSC 法测定醋酸-水溶液的比热[J].高校化学工程学报,2002,16(5):479-483.

- [3] Tanaka R J, Toyama S. Excess molar volumes and excess molar heat capacities for binary mixtures of(ethanol + benzene, or toluene, or xylene, or chlorobenzene) at a temperature of 298.15 K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1997, 42(5): 871-874.  
[4] Messerly J F, Finke H L, Good W D. Condensed-phase heat capacities and derived thermodynamic properties for 1, 4-dimethylbenzene, 1, 2-diphenylene, and 2, 3-dimethyl-naphthalene [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 1998, 20(4): 485-501.  
[5] 徐良. DSC 比热测试使用手册[M].上海:耐驰公司上海应用实验室,2010.  
[6] Hirasawa Y, Urakami W. Study on specific heat of water adsorbed in Zeolite using DSC [J]. International Journal of Thermophysics, 2010, 31(10): 2004-2009.  
[7] 冯榕荫,莫彬,林木良.液态物质比热容的测定: DSC 法[J].广东化工,1990(1):45-47.  
[8] 张向宇.实用化学手册[M].北京:国防工业出版社,1986.

责任编辑:周建军