

## 技术交流

## 差示扫描量热法在龙涎酮品控中的应用

林斌<sup>1</sup>, 杨斌<sup>2</sup>, 陈忠<sup>1</sup>, 林燕琴<sup>1</sup>, 危景波<sup>3</sup>, 王夏<sup>1</sup>

(1.福建省微生物研究所, 福建省新药(微生物)筛选重点实验室, 福建 福州 350007;

2.福建南平青松化工有限公司, 福建省松节油加工重点实验室, 福建 南平 353000;

3.福建南平龙晟香精香料有限公司, 福建 南平 353000)

**摘要:**目的:采用差示扫描量热法(DSC)研究龙涎酮的热行为特征及其热分析曲线规律,以探索DSC技术在龙涎酮中间产物质量控制中的应用。方法:初始温度100℃,以10℃/min的速率升温至320℃,测定含量为90%的对照龙涎酮及3批龙涎酮样品的热焓值。通过与对照龙涎酮的热焓比较,计算各批次样品中龙涎酮的含量。结果:对照龙涎酮5次平行测定的热焓平均值为-225.56 J/g,相对标准偏差(RSD)为1.0%。样品2383311、2310181、2312221的热焓平均值分别为-228.41 J/g、-231.57 J/g和-100.68 J/g,据此计算得到的含量分别为91.1%、92.4%和40.2%。与气相色谱检测结果(90.9%、91.5%、42.5%)相比,二者无显著差异。结论:差示扫描量热法操作简便、耗时短、重现性良好,可作为龙涎酮中间产品品质控制的一种新方法。

**关键词:**香精香料;龙涎酮;差示扫描量热法;中控品质

中图分类号:O657 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2026)02-0013-06

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.02.03

## Application of Differential Scanning Calorimetry in the Quality Control of Longxian Ketone

Lin Bin<sup>1</sup>, Yang Bin<sup>2</sup>, Chen Zhong<sup>1</sup>, Lin Yan-qin<sup>1</sup>, Wei Jing-bo<sup>3</sup>, Wang Xia<sup>1</sup>

(1.Fujian Institute of Microbiology, Fujian Key Laboratory of Screening for Novel Microbial Products, Fuzhou, Fujian 350007, China;

2.Fujian Nanping Qingsong Chemical Co., Fujian Province Turpentine Processing Key Laboratory, Nanping, Fujian 353000, China;

3.Fujian Nanping Longsheng Flavour &amp; Fragrance Co., Nanping, Fujian 353000, China)

**Abstract: Objective:** The thermal behaviour characteristics and thermal analysis curve patterns of Longxian Ketone were investigated using differential scanning calorimetry (DSC) to explore the application of DSC technology in the quality control of Longxian Ketone intermediates. **Methods:** Initial temperature 100℃, heated at a rate of 10℃/min to 320℃. The enthalpy values were measured for a reference Longxian Ketone containing 90% Longxian Ketone and three batches of Longxian Ketone samples. By comparing the enthalpy values with the reference Longxian Ketone, the Longxian Ketone content in each batch of samples was calculated. **Results:** The average enthalpy value for Longxian Ketone, determined in five parallel measurements, was -225.56 J/g, with a relative standard deviation (RSD) of 1.0%. The enthalpy averages for samples 2383311, 2310181 and 2312221 were -228.41 J/g, -231.57 J/g and -100.68 J/g respectively, yielding calculated contents of 91.1%, 92.4% and 40.2%. Compared with the gas chromatography detection results (90.9%, 91.5%, 42.5%), no significant differences were observed between the two methods. **Conclusions:** Differential scanning calorimetry offers

收稿日期:2025-05-08

基金项目:福建省属公益类科研院所基本科研专项(2023R10050010)、高r龙涎酮新工艺研究及产业化应用(2024H4024)。

第一作者简介:林斌(1969—),女,高级工程师,主要从事药物分析检测工作。Email:BINXUE-89@163.com

straightforward operation, short analysis times and excellent reproducibility, making it a viable new method for quality control of Longxian Ketone intermediate products.

**Key words:** flavours and fragrances; Longxian ketone; thermogravimetric-differential scanning calorimetry; quality of the central control unit

## 引言

龙涎香是一种极其名贵的动物香料,是抹香鲸胃肠道内未完全消化食物(特别是乌贼)所形成的一种病理结石。由于龙涎香的天然来源有限,人们便开发出有龙涎香香气的合成香料以替代天然品,研发出了不同的品种,龙涎酮就是其中的一种。龙涎酮的化学名称为1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-2,3,8,8-四甲基-2-乙酰基萘,它一般为3种异构体的混合物,合成龙涎酮具有柔和的带木香的龙涎香香气,香气透发,留香持久<sup>[1]</sup>,可作为香料或定香剂,广泛应用于香精香料行业,龙涎酮作为高附加值合成香料在中控品质方面尤为重要。

目前,龙涎酮的含量检测主要参照中华人民共和国轻工业行业标准QB/T 4424-2012《龙涎酮》,此法是根据面积归一化法检测龙涎酮不同异构体含量。差示扫描热量法(DSC)主要应用于测量试样内部与热转变相关的温度、热流以及试样与参比物( $Al_2O_3$ )之间的温度差与温度的关系,其原理是物质在受热或冷却过程中,当达到某一温度时,往往发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合等物理或化学变化,并伴随有焓的改变,因而产生热效应<sup>[2-4]</sup>。关于龙涎酮的差示扫描量热法测定含量目前未见文献报道,本文通过DSC测量已知含量的物质和被测物质在温度变化过程中吸收或释放热量过程产生的热焓,根据已知含量物质的热焓与被测物质的热焓相比从而计算出被测物质的含量,DSC测量含量的方法相对于传统的气相检测具有操作简单、成本低、用量小、不需要稀释样品等优势<sup>[5-7]</sup>。本文通过DSC对龙涎酮的热行为进行研究,了解其热稳定性及热分解特性<sup>[8-10]</sup>,对于工业产品生产过程中质量控制和应用具有重要意义,为分析龙涎酮品控研究提供更多的参考数据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

差示扫描量热仪:DSC3型,梅特勒-托利多仪

器有限公司。

气相色谱仪:带氢火焰离子化检测器,7890B型,安捷伦科技中国有限公司。

色谱柱:DB-23型,60 m×0.25 mm×0.25 μm,安捷伦科技公司。

电子天平:XSE105 Du型,梅特勒-托利多仪器有限公司。

龙涎酮对照品:批号C15363457,纯度90%,上海麦克林生化科技有限公司。

龙涎酮样品3批:批号分别为2383311、2310181、2312221,福建南平龙晟香精香料有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 仪器校验

开启氧气阀门,调节副压力表小于0.1 MPa,调节气流量至50 mL/min,对DSC3进行炉体和传感器清洁,关闭氧气阀门,开启氮气阀门,调节副压力表小于0.1 MPa,调节干燥气流量至150 mL/min,设置氮气流量50 mL/min,对DSC3的标准样钢(In)、锌(Zn)进行校正,测试结果标准物质In、Zn均在误差限度内,仪器DSC3校准通过。

#### 1.2.2 考察不同升温速率下龙涎酮对照品热焓测定的影响

精密称取6份龙涎酮对照品5~10 mg(精确至0.01 mg),分别置于40 μL标准铝坩埚内,盖上盖子,用压片机压好,在盖子上戳一个小孔,放入仪器样品位置,同时制作一个空的40 μL标准铝坩埚,在铝盖上戳一个小孔,放入仪器的参比位置,氮气流量为50 mL/min。测试条件如下:

- (1)升温区间40°C~320°C,升温速率为5°C/min;
- (2)升温区间40°C~350°C,升温速率为10°C/min;
- (3)升温区间40°C~380°C,升温速率为15°C/min。

#### 1.2.3 考察同一升温速率下不同质量级别对龙涎酮对照品热焓测定的影响

准确称取(精确至0.01 mg)4份龙涎酮对照品,其中2份为10 mg左右,另2份为20 mg左右,升温区间40°C~320°C,升温速率为5°C/min,分别记录DSC热流值。

#### 1.2.4 考察同一升温速率下龙涎酮对照品热焓测定

准确称取5份龙涎酮对照品5~10 mg(精确至0.01 mg),升温区间100℃~320℃,升温速率为10℃/min,分别记录DSC热流值。

### 1.2.5 考察同一升温速率下样品热焓测定

准确称取5~10 mg(精确至0.01 mg)3批样品2383311、2310181、2312221,每批样品平行2份,升温区间100℃~320℃,升温速率为10℃/min,分别记录DSC热流值。

### 1.2.6 考察三批龙涎酮样品气相色谱检测

精密量取三批龙涎酮样品各1 mL,分别置于50 mL容量瓶中,以无水乙醇定容、摇匀,作为供试品溶液。参照QB/T 4424-2012,采用气相色谱法进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 升温速率对DSC测定结果的影响

在初始温度为40℃条件下于不同升温速率(5℃/min、10℃/min、15℃/min)及对应的终止温度下对龙涎酮对照品进行DSC分析。结果表明,随着升

温速率的提高,龙涎酮的热焓与峰值均呈现显著上升趋势(表1),且该趋势依次增强,表明其存在明显的热滞后现象。

由图1可见,各升温速率下两组平行试验的DSC曲线轮廓基本一致,均呈现一个明显的向下吸热峰。在150℃之前及320℃之后基线保持平稳,未见其他热效应峰出现,说明龙涎酮在40℃~150℃范围内具有较好的热稳定性,故将初始测试温度设定为100℃。从100℃开始,基线逐渐下降,至谷底温度分别位于约256℃、279℃和300℃附近,之后重新上升;该温度区间主要对应龙涎酮三种异构体的相变及相关化学反应,并伴随明显的热焓释放。320℃之后样品可能发生分解,因此将终止温度确定为320℃。

对于加热过程中易发生分解的样品,通常建议采用较高升温速率以降低分解热引起的测量误差;而对热稳定性较高的样品,较低升温速率则有助于提高检测准确性<sup>[11]</sup>。综合比较,升温速率为5℃/min的分析时间过长,而15℃/min则可能导致峰形滞后

表1 不同升温速率下龙涎酮对照品的DSC测试结果

批号	质量(mg)	升温速率(℃/min)	热焓(J/g)	热焓平均值(J/g)	峰(℃)	峰平均值(℃)
龙涎酮对照品-1	8.98	5	-230.03	-230.51	255.12	256.21
龙涎酮对照品-2	7.02		-230.99		257.31	
龙涎酮对照品-1	6.21	10	-258.64	-258.55	274.02	279.71
龙涎酮对照品-2	8.81		-258.45		285.40	
龙涎酮对照品-1	11.27	15	-296.79	-294.13	301.10	300.87
龙涎酮对照品-2	12.36		-291.47		300.64	

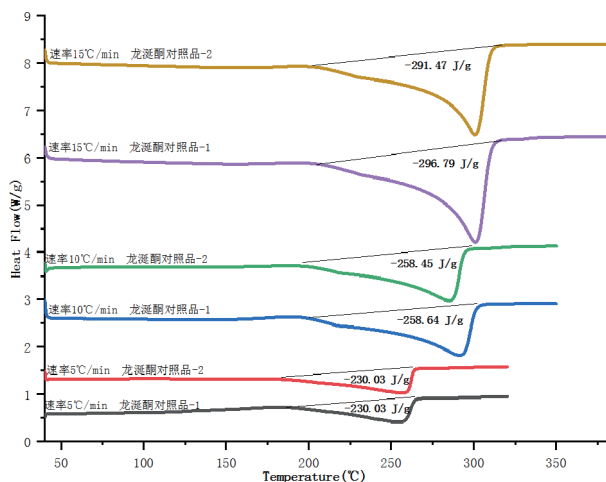


图1 不同升温速率下龙涎酮对照品的DSC曲线

加剧,影响测试结果准确性。因此,最终选择10℃/min作为研究龙涎酮热行为的适宜升温速率。综上,确定DSC最佳测试条件为升温区间100℃~320℃,升温速率10℃/min。

### 2.2 样品质量对龙涎酮对照品热焓测定的影响

不同的样品质量级别测定结果显示:10 mg样品的热焓平均值为-230.51 J/g,峰值温度平均值为256.21℃;20 mg样品的热焓平均值为-285.73 J/g,峰值温度平均值为287.67℃。结合表2和图2可见,在同一升温速率下,随着样品质量由10 mg增加至20 mg,热焓值与峰值温度均显著升高。当进样量约为10 mg时,样品能在坩埚底部形成较均匀薄层,

有利于热量的迅速传导,从而使峰值温度较早出现(256.21℃)。而当进样量增至20 mg时,样品层较厚,热传导减缓,内部温度梯度增大,导致峰值温度延迟至287.67℃,表现出明显的滞后现象。由于龙涎酮为黏稠油状液体,进样量过少难以均匀覆盖坩

坩底部,易引入测量误差;进样量过大则会延缓传热过程,同样影响测量准确性。因此,以铺满坩坩底部且形成薄层为最佳进样条件<sup>[12]</sup>,实验表明,5~10 mg的进样范围可较好满足该要求。

表2 同一升温速率下不同质量级别龙涎酮对照品的DSC测试结果

批号	质量(mg)	升温速率(°C/min)	热焓(J/g)	热焓平均值(J/g)	峰(°C)	峰平均值(°C)
龙涎酮对照品-1	8.98	5	-230.03	-230.51	255.12	256.21
龙涎酮对照品-2	7.02		-230.99		257.31	
龙涎酮对照品-3	20.60		-280.45	286.81		
龙涎酮对照品-4	20.90		-291.01	288.53		

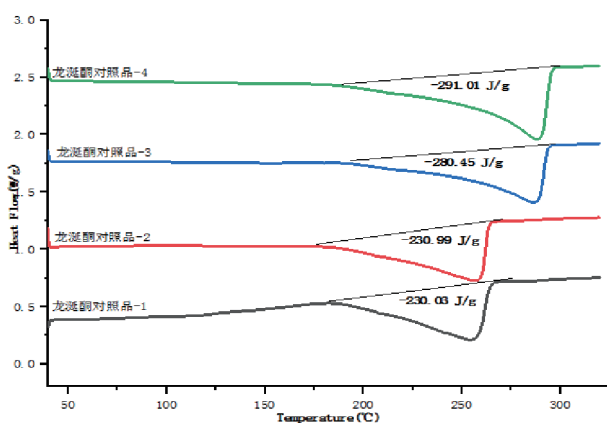


图2 同一升温速率下不同质量级别龙涎酮对照品DSC曲线

### 2.3 龙涎酮对照品在100℃~320℃、升温速率10℃/min条件下的热焓测定

龙涎酮对照品连续测定5次,其DSC曲线均呈现向下吸热的特征“指纹”峰(图3)。由表3可知,热焓平均值为-225.56 J/g, RSD为1.0%;峰值温度平均值为278.73℃, RSD为1.8%,表明该方法重现性良好。

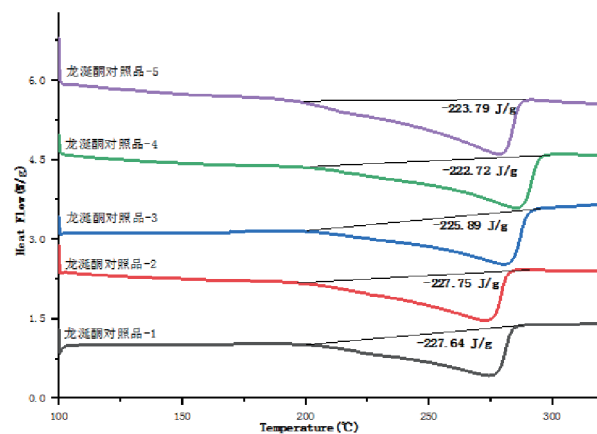


图3 同一升温速率下龙涎酮对照品DSC曲线

### 2.4 龙涎酮样品在100℃~320℃、升温速率10℃/min条件下的热焓测定

样品2383311和2310181的DSC峰形与对照品相似(图4),而样品2312221则表现出明显差异:约160℃处出现一个较大的向上放热峰,在280℃附近可见一个宽缓的向下吸热峰。通过将样品实测热焓与含量为90%的对照品热焓进行比较,可计算各样品中龙涎酮的含量。结果如表4所示:批号2383311和2310181的龙涎酮含量分别为91.1%和

表3 同一升温速率下龙涎酮对照品DSC测试结果

批号	质量(mg)	峰(°C)	峰平均值(°C)	RSD(%)	热焓(J/g)	热焓平均值(J/g)	含量(%)	RSD(%)
龙涎酮对照-1	6.24	274.95			-227.64			
龙涎酮对照-2	6.45	273.10			-227.75			
龙涎酮对照-3	7.47	281.24	278.73	1.8	-225.89	-225.56	90	1.0
龙涎酮对照-4	9.24	285.73			-222.72			
龙涎酮对照-5	8.20	278.64			-223.79			

表4 样品DSC测定结果

批号	质量(mg)	峰(°C)	峰平均值(°C)	热焓(J/g)	热焓平均值(J/g)	含量(%)	结果(≥90%)
2383311-1	9.06	283.65	283.34	-228.93	-228.41	91.1	≥90%
2383311-2	8.62	283.04		-227.89			
2310181-1	7.57	279.53	281.52	-232.19	-231.57	92.4	≥90%
2310181-2	8.53	288.71		-230.95			
2312221-1	6.62	280.89	282.57	-105.14	-100.68	40.2	<90%
2312221-2	7.41	283.59		-96.21			

92.4%,均高于90%;而批号2312221的含量仅为40.2%,低于90%。

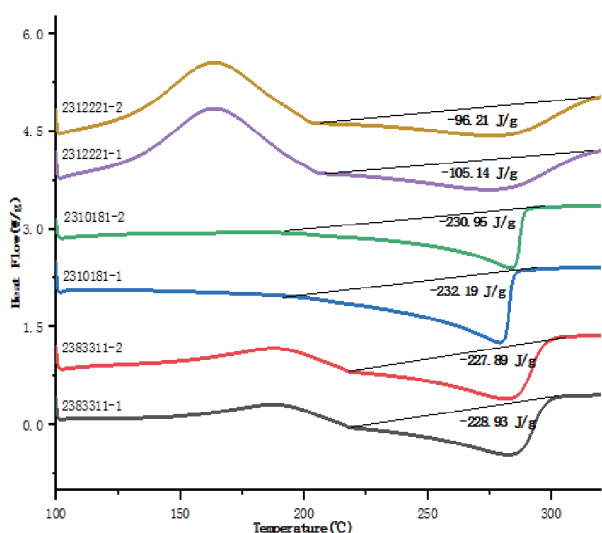


图4 同一升温速率下样品的DSC曲线

## 2.5 气相色谱对比试验

样品2383311与2310181在气相色谱图上约5分钟位置未出现杂质峰,样品2312221则出现大小不一的杂质峰,龙涎酮6个主峰在15~25分钟出现,因此龙涎酮的同分异构体含量是以这6个峰的峰面积之和来计算,其中峰1为 $\alpha$ 1-异构体、峰2为 $\beta$ -异构体、峰3为DA、峰4为 $\alpha$ 2-异构体、峰5为 $\delta$ -异构体、峰6为 $\gamma$ -异构体,按面积归一化法计算龙涎酮含量,并与DSC法的测定结果进行比较。由表5和图5可知,气相色谱法测得批号2383311和2310181的龙涎酮含量分别为90.9%和91.5%,批号

表5 龙涎酮样品DSC与气相测定结果比较

批号	DSC检测含量(%)	气相检测含量(%)
2383311	91.1	90.9
2310181	92.4	91.5
2312221	40.2	42.5

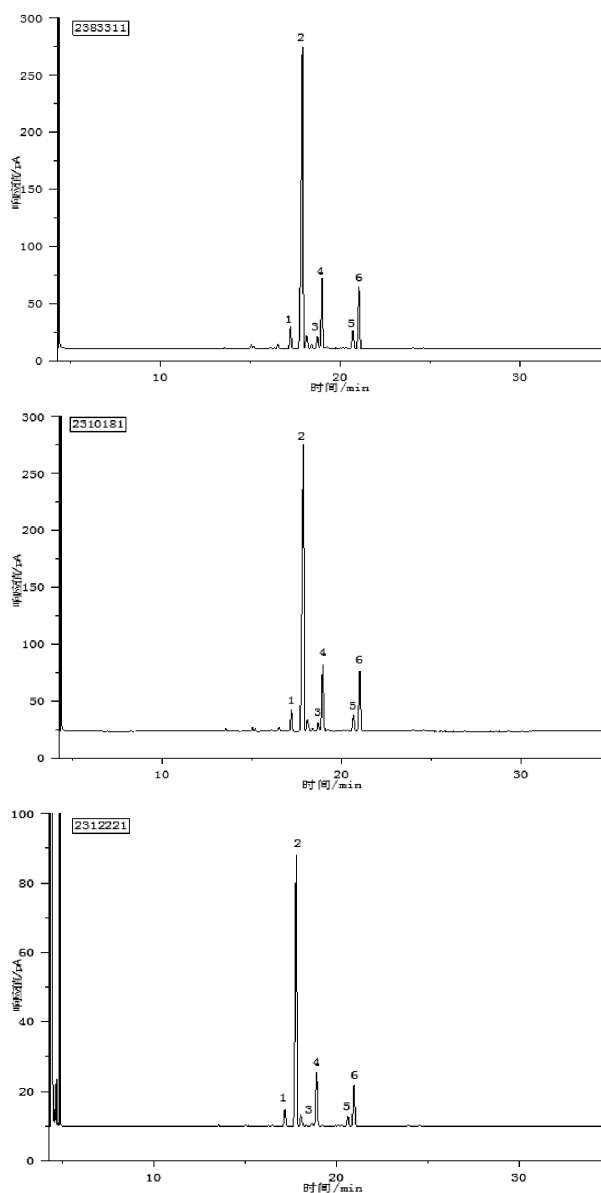


图5 2383311、2310181、2312221 三批龙涎酮样品GC色谱图

2312221为42.5%,与DSC法结果高度一致,表明两种方法在龙涎酮含量测定方面具有良好的一致性。

(下转第30页)

3618-3624.

- [8] 戴嘉垚,陶怀,肖作为,等.电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定化妆品中8种重金属含量[J].日用化学工业(中英文),2025,55(09):1215-1220.
- [9] 彭韦楠,李丽敏,曹帅,等.ICP-MS/ICP-AES测定矿物药龙骨中55种元素的含量及龙骨来源的鉴别[J].理化检验-化学分册,2025,61(07):761-768.
- [10] 刘畅,张春华,黄芳,等.基于电感耦合等离子体质谱法的化橘红产地鉴别方法研究[J].分析测试学报,2025,44(09):1964-1970.

- [11] 陈亮,张聪,严璐佳,等.电感耦合等离子体质谱法测定巴戟天中22种元素的含量及溶出特性[J].理化检验-化学分册,2025,61(06):650-658.
- [12] 顾强,乙小娟,夏拥军,等.多内标校正-电感耦合等离子体质谱法测定大豆中25种元素的含量[J].食品安全质量检测学报,2021,12(06):2080-2086.
- [13] 丁芳芳,何燕华,顾霄,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定酒石酸托特罗定片中1类和2A类元素杂质的含量[J].理化检验-化学分册,2025,61(05):603-606.

(上接第17页)

### 3 结论

通过升温区间 $100^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下对龙涎酮对照品进行动态DSC扫描发现,该条件可在保证分析效率的前提下,准确捕捉龙涎酮的热行为特征。样品质量对DSC测量的准确性与灵敏度具有重要影响。通过5针龙涎酮对照品测试验证(进样量 $6.24\sim 8.20\text{ mg}$ ,升温范围 $100^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ ,速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),其峰值温度与热焓的RSD均低于2.0%,说明在该进样范围内DSC测量结果准确可靠。因此,最终确定 $5\sim 10\text{ mg}$ 为适宜进样范围。

差示扫描量热法与气相色谱法的分析结果可见,两种方法对三批龙涎酮样品的含量测定结果一致,吻合良好,未见显著差异。在分析时长方面,气相色谱法需约50分钟,而DSC法仅需约25分钟。DSC法具有操作简便、分析快速、样品用量少、无需复杂前处理等优点,从DSC曲线上可清晰区分三批龙涎酮样品的差异,直观反映样品的热行为特征,为快速识别异常样品提供了可视化依据,适用于龙涎酮生产过程中的实时质量控制。

综上所述,差示扫描量热法有快速、高效、操作简便及重现性良好等优点,可作为龙涎酮及其相关香料中间体品质控制的一种可靠、高效的分析手段,具有较好的推广应用价值。未来可进一步探讨该方法在其他合成香料品质评价中的应用潜力。

### 参考文献

- [1] 危景波.合成龙涎酮生产中环化反应技术改造及其应用

效果[J].化学工程与装备,2020,第4期:27-28.

- [2] 刘圣金,杨欢,徐春祥,等.TG-DSC分析法在矿物药禹余粮质量控制中的应用[J].中药材,2016,39(1):121-123.
- [3] 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):4374-4377.
- [4] 李红华,曹睿,孙明明,等.DSC分析在聚酯生产中的应用[J].聚酯工业,2020,33(3):1-4.
- [5] 刘毅,吴建敏,鲁涓,等.差示扫描量热法在化学药品对照品纯度分析中的应用[J].中国新药杂志,2017,26(10):1115-1118.
- [6] 芮胜波,王克立,张钊.差示扫描量热法(DSC)在高分子材料分析中的应用[J].上海塑料,2017,第1期(总第177期):37-39.
- [7] 张春华,惠菊,王翔宇,等.差示扫描量热法和热重法评估植物油氧化稳定性的研究进展[J].粮食与油脂,2021,34(10):8-11.
- [8] 宋跃文,贺雨欣,任鹏飞,等.基于DSC分析的Al-7Si-1.5Cu-0.5Mg合金热处理工艺研究[J].热加工工艺,2022,51(8):139-145.
- [9] 薄雅萍,邹明轩,包海鹰.应用热分析方法和红外分光光度法分析鉴别人参不同炮制品[J].人参研究,2022(04):2-7.
- [10] 张改红,石栋栋,庞登红,等.愈创木酚-B-D-葡萄糖苷的合成及其加香应用[J].精细化工,2022,39(10):2099-2103.
- [11] 王芷若,王海仙,闫朋,等.基于热分析法快速鉴别纺织品纤维的含量[J].中国口岸科学技术,2022,4(6):35-42.
- [12] 贺雨欣,任鹏飞,刘祎晗,等.基于数学模型研究差示扫描量热法测量甘氨酸纯度[J].分析测试,2025,(4):101-107.