

盐酸石蒜碱的热降解机理及其分解动力学研究



TIAN Chun-lian

田春莲, 肖卓炳

(吉首大学 林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南 张家界 427000)

摘要: 利用热重-微分热重技术测得盐酸石蒜碱在氮气气氛中的热分解曲线, 协同使用 Achar 法和 Coats-Redfern 法两种方法同时进行动力学处理, 根据热分解的表观活化能(E_a)和指前因子(A)计算推断石蒜碱的贮存期。盐酸石蒜碱晶体在 154.9~233.9 °C 失去一分子 H_2O 和一分子 HCl 转为石蒜碱, 第二步分解 (233.9~309.2 °C) 和第三步分解前半部分 ($\alpha_{0.2-0.7}$, 309.2~407.9 °C) 的机理都是化学反应控制, 对应的函数名称是反应级数方程, 反应级数 $n=2$; 第三步分解后半部分 ($\alpha_{0.8-1.0}$, 407.9~467.5 °C) 时为随机成核和随后生长控制机制, 符合 Avrami-Erofeev 方程。经 Gaussian 模拟和热重数据结合分析, 晶体在第二步分解时, 失去 1 分子 CO_2 ; 第三步分解分两个阶段完成, 首先失去 1 分子 CO_2 和 1 分子 NH_3 , 然后再释放出一分子的 CH_4 ; 根据第二步热分解的表观活化能(E_a)和指前因子(A)推断, 在室温 25 °C 下, 石蒜碱的贮存期为 3 a。

关键词: 盐酸石蒜碱; 石蒜碱; 热分析动力学; Gaussian 模拟

中图分类号: TQ351; TQ460.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)05-0077-06

Thermal Decomposition Mechanism and Kinetics of Lycorine Hydrochloride

TIAN Chun-lian, XIAO Zhuo-bing

(Key Laboratory for Forest Products and Chemical Industry Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, China)

Abstract: Thermal decomposing curves of lycorine hydrochloride were obtained in the nitrogen atmosphere by thermogravimetry and differential thermogravimetry techniques. Two thermal analysis kinetic methods of Achar and Coats-Redfern were used to speculate the probable mechanism of thermal decomposing reaction and the kinetic parameters. The shelflife of lycorine at room temperature was calculated by the kinetic parameters of the thermal decomposition. Before 233.9 °C, one molecule of the crystalline powder had lost 1 molecule H_2O and 1 molecule HCl . The most probable kinetic mechanisms of the second-stage and third-stage ($\alpha_{0.2-0.7}$) thermal decomposition were all chemical reactions. The corresponding mechanisms follow Reaction Order while the third-stage ($\alpha_{0.8-1.0}$) thermal decomposition was Nucleation and growth, corresponding with Avrami-Erofeev Equation. In accordance with the data of TG and Gaussian simulation, one molecule of the crystalline powder lost 1 molecule CO_2 at the second-stage weightlessness and lost another 1 molecule CO_2 and 1 molecule NH_3 at $\alpha_{0.2-0.7}$ of the third stage while a molecule CH_4 was lost at $\alpha_{0.8-1.0}$ of the third stage. The storage time of lycorine at room temperature was about 3 years.

Key words: lycorine hydrochloride; lycorine; thermal analysis kinetics; Gaussian simulation

石蒜碱作为一种生物碱, 存在于石蒜科植物石蒜的鳞茎内, 为棱柱状晶体, 具有右旋光性, 其盐酸盐为长针状结晶, 易吸附水, 晶体分子常含有结晶水。石蒜属于石蒜科多年生草本植物, 又称龙爪花、红花石蒜、山乌毒, 须根丛生, 地下鳞茎肥厚, 外皮紫赤色薄膜, 内为肉白色, 形似蒜头^[1]。据不完全统计, 其在全世界约有 20 多种, 分布于我国的有 17 种 (含 1 变种) 主要分布在长江以南^[2], 石蒜中含有的石蒜碱及其盐酸盐是临床用于小儿麻痹后遗症治疗的传统药物^[3], 近年来的研究证明, 其还具有抗炎、止痛、保肝、抗病毒、抗疟疾、保护心血管等功效, 尤其能诱导肿瘤细胞的凋亡^[4-7]。国内外对其药理、提取、分离纯化、含量检测等均有大量研究, 但未见有对其热稳定性及其分解机理进行研究。作为新药研

收稿日期: 2012-06-01

基金项目: 湖南省高校科技创新团队支持计划项目 (湘教通(2010)212 号); 张家界市科技计划项目 (2011YB06)

作者简介: 田春莲 (1970-), 女, 湖南张家界人, 副教授, 硕士, 主要从事资源植物保护与利用研究工作。

发的重要环节,探讨盐酸石蒜碱的热稳定性规律、揭示其降解机理,能够为改进提取工艺、选择合适剂型、提高制剂质量、保证药用安全等提供重要科学。

1 实验

1.1 样品

盐酸石蒜碱标准品,由西安飞达生物技术有限公司提供,纯度在 98 % 以上。

1.2 热分析仪器及条件

热重分析实验在瑞士 Mettler-Toledo 公司的 TGA/SDTA851e 热重分析仪上进行。称取 8~10 mg 盐酸石蒜碱晶体粉末,采用 10 °C/min 的线性动态升温速率从室温升至 700 °C,同时以高纯度动态氮气作为保护气体,氮气的流量为 50 mL/min,以配套的 70 μL 氧化铝制陶瓷坩埚盛样。测试过程中热分析系统自动采集数据,同时得到样品的热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线。

1.3 热分析动力学方法

本研究采用普适积分 Coats-Redfern 法^[8-9]和微分 Achar 法^[10]同时对热重数据和微分热重数据进行动力学分析,两者所采用的方程如下所示:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中: $g(\alpha)$ —积分形式机理函数; $f(\alpha)$ —积分形式机理函数; T —热力学温度, K; E_a —表观活化能, kJ/mol; A —指前因子, min^{-1} ; R —气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; β —升温速率, K/min ; α —转化率。

分别以 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 和 $\ln[d\alpha/dt/f(\alpha)]$ 对 $1/T$ 作图,采用最小二乘法进行线性回归可得到一条直线,从截距和斜率可计算出活化能(E_a)和指前因子(A)。

1.4 分子键级模拟

采用 ChemBioOffice 2008 软件中的 ChemBioDraw 绘制出化合物分子的平面结构并在 ChemBio3D 中进行结构能量最小优化,然后运用 Gaussian03 (量子化学软件),采用密度泛函理论(Density Functional Theory),在 B3LYP/6-31G 水平下计算分子键级,计算精度和收敛阈值取程序内定值,全部计算工作均在计算机上完成^[11]。

2 结果与分析

2.1 盐酸石蒜碱的热分解机理推断

图 1 为石蒜碱分子的主要键级。图 2 为盐酸石蒜碱在 10 °C/min 下测定的热分析曲线。

由于每个盐酸石蒜碱晶体分子是由石蒜碱分子、一分子 HCl 和若干结合水组成,它们之间以配位键相结合,本研究以分子模拟技术仅模拟石蒜碱分子内各原子之间有机共价键的键级大小。

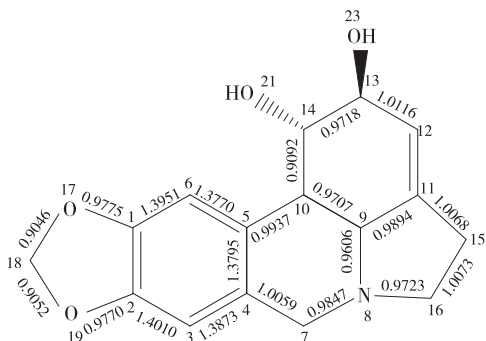


图 1 石蒜碱的分子键级

Fig. 1 Bond orders of the molecule of lycorine

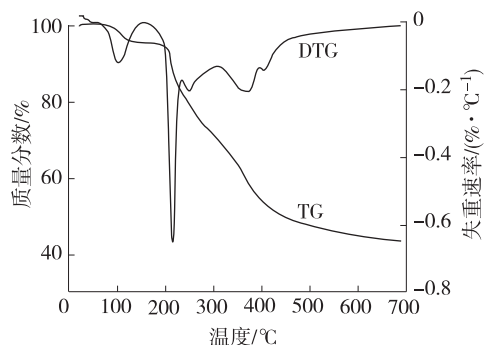


图 2 盐酸石蒜碱晶体在 10 °C/min 下测定的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of lycorine hydrochloride at 10 °C/min

由图 2 显示,盐酸石蒜碱晶体首先在 45.6~154.9 °C 发生了失重,失重率为 4.88 %,这是吸附水脱出所致,此失重率说明盐酸石蒜碱较易吸水。154.9 °C 之后的升温过程中盐酸石蒜碱发生了分解,由伴随的失重台阶和 DTG 峰可知盐酸石蒜碱晶体的热分解分三步完成:第一步 154.9~233.9 °C,盐酸石蒜碱晶体分子在此步失去 1 分子 H₂O 和 1 分子 HCl,理论失重率为 13.62 %,与实验失重率(13.04 %)相吻合,即盐酸石蒜碱晶体中所含有的结晶水个数为 1;第二步 233.9~309.2 °C,在此步剩余的石蒜碱分子开始发生分解,结合石蒜碱的键级强弱和失重率 11.62 % 推断,石蒜碱分子中 O₂₁—C₁₄, O₂₃—C₁₃, C₁₈—O₁₉, C₁₈—O₁₇ 等 4 个化学键发生断裂并释放出 1 分子 CO₂,理论失重率 11.10 % 与之相吻合。上述两步失重区间与相关文献中报道^[12]的盐酸石蒜碱分解点 212 °C 和石蒜碱分解点 280 °C 完全一致;第三步 309.2~467.5 °C,并且在图 2 中发现此阶段 DTG 曲线在 407.9 °C 之后包含了另外 1 个微峰,所以此步分解包含了 2 个反应,结合石蒜碱的键级强弱和失重率 21.06 % 推断,在 309.2~407.9 °C 之间石蒜碱剩余分子中的 C₁—O₁₇、C₂—O₁₉、C₉—N₈、C₁₆—N₈、C₇—N₈、C₁₄—C₁₃、C₁₄—C₁₀ 等 7 个化学键发生了断裂,并释放出 1 分子 CO₂ 和 1 分子 NH₃,接着在 407.9~467.5 °C 剩余分子中 C₅—C₁₀ 和 C₁₀—C₉ 等 2 个化学键发生了断裂释放出 1 分子的 CH₄,理论失重率 19.42 % 与之相吻合。在 467.5 °C 之后,失重曲线无明显台阶,DTG 曲线亦无峰出现,此步分解较复杂,本研究仅对前三步失重进行机理和动力学分析,上述机理由图 3 所示。

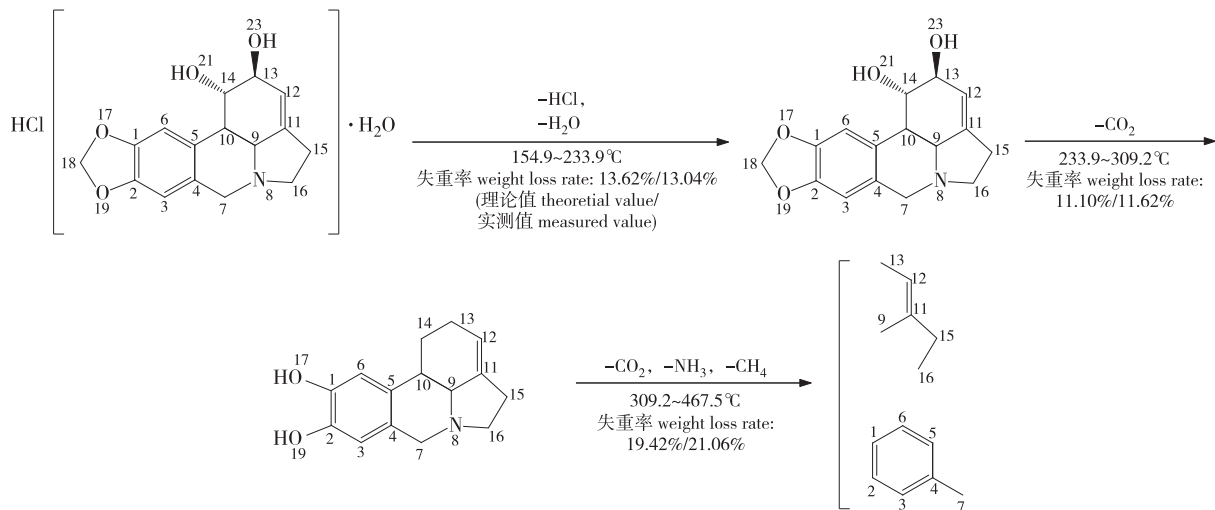


图 3 盐酸石蒜碱的热分解机理

Fig. 3 Thermal decomposition mechanism of lycorine hydrochloride

2.2 石蒜碱在氮气中的热分解动力学

2.2.1 热分解机制函数的推断

由于盐酸石蒜碱晶体在 154.9~233.9 °C 之间,晶体分子中以配位键相结合的 H₂O 和 HCl 释放出去,在第二步失重即 233.9 °C 之后的区间中,石蒜碱分子发生了分解,因此本研究对第二步(233.9~309.2 °C)和第三步(309.2~467.5 °C)分解(即石蒜碱的两步分解过程)进行动力学分析。由图 2 中的热分析曲线可知第二步失重台阶单一且对应的 DTG 峰平滑无杂峰,说明此分解历程单一,而第三步失重(309.2~467.5 °C)的 DTG 峰在 407.9 °C 之后包含了另外一个微峰,说明此步分解历程包含了两个反应,需要对两个区间即 309.2~407.9 °C ($\alpha_{0.2\sim0.7}$)和 407.9~467.5 °C ($\alpha_{0.8\sim1.0}$)分别进行动力学处理。

采用 Coats-Redfern 法和 Achar 法对 10 °C/min 的 TG-DTG 曲线进行动力学处理,积分法和微分法两者的计算可以同时进行,相互印证,所需数据如表 1 所示。

将表 1 中数据 T 、 α 、 $d\alpha/dt$ 代入 40 种常用机制函数^[13-14],求得对应的 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 的值,再代入积分法 Coats-Redfern 方程和微分法 Achar 方程,经最小二乘法线性拟合,计算出 E_a 、 $\ln A$ 和 r ,数据见表 2。当线性相关性较好(接近 1),两种方法所得 E_a 和 $\ln A$ 最为接近时,所对应编号的机制函数即为该反应最可能的反应机制函数,相应的 E_a 和 A 即为该反应的活化能和指前因子。

表 1 采用 Achar、Coats–Redfern 法计算所需的失重数据 ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Table 1 Weightlessness data by Achar and Coats-Redfern methods

序号 No.	第二步 second stage			第三步 second stage					
	T/K temp.	转化率(α) conversion percentage	转化速率 ($d\alpha/dt$)/ min^{-1} rate of conversion	$\alpha_{0.2-0.7}$			$\alpha_{0.8-1.0}$		
				T/K temp.	转化率(α) conversion percentage	转化速率 ($d\alpha/dt$)/ min^{-1} rate of conversion	T/K temp.	转化率(α) conversion percentage	转化速率 ($d\alpha/dt$)/ min^{-1} rate of conversion
1	520.27	0.2074	0.1616	611.85	0.2032	0.0818	683.54	0.8034	0.0637
2	523.20	0.2543	0.1624	617.87	0.2541	0.0880	686.53	0.8218	0.0575
3	529.09	0.3537	0.1552	623.38	0.3041	0.0923	690.06	0.8402	0.0523
4	532.52	0.4059	0.1456	628.40	0.3509	0.0946	694.58	0.8622	0.0468
5	539.42	0.5029	0.1336	633.91	0.4038	0.0961	698.09	0.8784	0.0432
6	543.39	0.5552	0.1280	638.93	0.4517	0.0965	701.10	0.8905	0.0402
7	547.37	0.6051	0.1248	643.94	0.5002	0.0975	706.12	0.9093	0.0356
8	551.34	0.6546	0.1216	649.45	0.5541	0.0965	709.12	0.9195	0.0333
9	559.83	0.7559	0.1160	654.47	0.6030	0.0880	711.63	0.9275	0.0314
10	563.83	0.8019	0.1136	660.51	0.6501	0.0737	714.14	0.9351	0.0299

表 2 采用 Coats–Redfern、Achar 法求得的具有较好线性相关的动力学参数 ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Table 2 Linearly dependent kinetic parameters by Achar and Coats-Redfern methods($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

步骤 stage	序号 No.	Coats–Redfern 法 Coats-Redfern method			Achar 法 Achar method			
		活化能(E_a)/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) apparent activation energy	$\ln A$	相关性系数 r linear correlation coefficient	活化能(E_a)/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) apparent activation energy	$\ln A$	相关性系数 r linear correlation coefficient	
第二步 second stage	4	165.59	33.90	0.9818	102.89	20.01	0.9939	
	6	176.56	35.72	0.9851	120.84	23.39	0.9962	
	7	161.62	32.14	0.9804	95.89	17.57	0.9922	
	9	226.47	47.60	0.9942	195.70	40.85	0.9974	
	16	95.65	19.95	0.9894	53.02	10.59	0.9635	
	17	147.98	31.84	0.9901	105.35	22.45	0.9947	
	18	200.31	43.58	0.9904	157.68	34.18	0.9976	
	19	304.97	66.89	0.9907	262.32	57.47	0.9971	
	20	409.61	90.08	0.9909	366.98	80.65	0.9960	
	36	138.44	30.28	0.9979	127.88	28.05	0.9790	
$\alpha_{0.2-0.7}$	4	172.98	29.11	0.9940	118.29	18.79	0.9803	
	9	219.68	37.86	0.9983	189.15	32.12	0.9969	
	17	147.38	26.10	0.9969	107.67	18.64	0.9904	
	18	200.03	36.05	0.9970	160.32	28.57	0.9934	
	19	305.33	55.75	0.9971	265.62	48.26	0.9953	
	20	410.63	75.33	0.9972	370.92	67.83	0.9960	
	36	126.13	22.56	0.9997	112.04	19.97	0.9977	
	40	103.46	19.57	0.9883	83.53	14.28	0.9942	
	第三步 third stage	6	82.25	11.20	0.9990	45.37	5.00	0.9870
		12	179.57	30.17	0.9998	191.36	32.29	0.9964
17		90.91	15.28	0.9999	81.28	13.77	0.9898	
18		125.09	21.86	0.9999	115.46	20.32	0.9951	
19		193.45	34.82	0.9999	183.81	33.25	0.9983	
20		261.81	47.64	0.9999	252.17	46.05	0.9991	
27		28.05	1.89	0.9881	-79.06	-16.20	0.9996	
36		154.21	27.60	0.9990	193.09	34.39	0.9942	
40		280.36	52.20	0.9979	120.10	20.75	0.9908	

由表 2 所示, 经过 40 组函数模型的线性回归分析, 发现第二步分解只有 10 组模型的相关性比较好 (接近于 1), 第三步 $\alpha_{0.2-0.7}$ 时有 8 组, $\alpha_{0.8-1.0}$ 时有 9 组。因此石蒜碱每步热分解最可能的机制函数将

分别在这几组函数模型中产生。

2.2.2 动力学参数确定 将表2中 Coats-Redfern 法和 Achar 法计算所得两组数据对比可知,当第二步失重机制函数为 36 号,第三步 $\alpha_{0.2-0.7}$ 为 36 号, $\alpha_{0.8-1.0}$ 为 19 号时,不但线性相关性较好(r 接近于 1),而且两种方法所得 E_a 和 $\ln A$ 最为接近。

表 3 比较了不同方法所得动力学参数,可以确定第二步热分解为化学反应控制机制,符合反应级数方程, E_a 为 133.16 kJ/mol, $\ln A$ 为 29.17, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$, $g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$;第三步 $\alpha_{0.2-0.7}$ 时,热分解为化学反应控制机制,符合反应级数方程, E_a 119.09 kJ/mol, $\ln A$ 21.27, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$, $g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$;第三步 $\alpha_{0.8-1.0}$ 时热分解为随机成核和随后生长控制机制,符合 Avrami-Erofeev 方程,反应级数 $n = 3$, E_a 188.63 kJ/mol, $\ln A$ 34.04, $f(\alpha) = 1/3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$, $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^3$ 。尽管第三步失重只有一个台阶,但是 DTG 峰出现另一个微峰,说明前后两个阶段的机理并不一致,此时求得的函数机制模型和动力学参数的差别也验证了这一推断。

表 3 石蒜碱的热分解动力学参数

Table 3 Kinetic data for the thermal decomposition of lycorine

方法 method	第二步 second stage			第三步 second stage					
	活化能(E_a)/ (kJ·mol ⁻¹) apparent activation energy	$\ln A$	相关性 系数 r linear correlation coefficient	$\alpha_{0.2-0.7}$			$\alpha_{0.8-1.0}$		
				活化能(E_a)/ (kJ·mol ⁻¹) apparent activation energy	$\ln A$	相关性 系数 r linear correlation coefficient	活化能(E_a)/ (kJ·mol ⁻¹) apparent activation energy	$\ln A$	相关性 系数 r linear correlation coefficient
Coats-Redfern	138.44	30.28	0.9979	126.13	22.56	0.9997	193.45	34.82	0.9999
Achar	127.88	28.05	0.9790	112.04	19.97	0.9977	183.81	33.25	0.9983
平均值 average	133.16	29.17	—	119.09	21.27	—	188.63	34.04	—

2.3 石蒜碱贮存期的推断

根据求算得到的第二步分解(即石蒜碱分解)时的表观活化能 E_a 和指前因子 A ,则在一定反应温度 T_c 下的反应速率常数 $k = Ae^{-E_a/RT_c}$,进一步求算得到分解反应速率常数(k)的负对数值(pk)。在贮存温度(室温 25℃)下,根据药品 pk 值和药品商品规定贮存期的相关性,即 $pk < 7.5$ 的区间内,贮存有效期为 1.5~2a;在 $7.5 < pk < 11$ 的区间内,贮存有效期为 3a^[15]。

经计算在室温下(25℃)贮存,石蒜碱降解反应速率常数的负对数 pk 为 10.66,处于 $7.5 < pk < 11$ 的区间内,进而推断石蒜碱的贮存期为 3a。

3 结论

3.1 通过热分析曲线,可知盐酸石蒜碱晶体的热分解分三步,第一步从 154.9℃ 到 233.9℃,盐酸石蒜碱晶体分子在此步失去一分子 H_2O 和一分子 HCl ,转为石蒜碱;第二步从 233.9℃ 到 309.2℃,石蒜碱分子 4 个化学键发生断裂并释放出一分子 CO_2 ;第三步从 309.2℃ 至 467.5℃,此步分解包含了两个反应,在 309.2~407.9℃ 之间 7 个化学键发生了断裂,并释放出一分子 CO_2 和一分子 NH_3 ,在 407.9~467.5℃ 剩余分子中的两个化学键发生了断裂释放出一分子的 CH_4 ,分解机理经计算机模拟和热重数据对比能够相互验证,吻合。

3.2 通过对石蒜碱分解过程的热分析数据进行动力学分析,发现微分 Achar 法与积分 Coats-Redfern 法的结果相互验证,基本一致。可以确定第二步热分解为化学反应控制机制,符合反应级数方程,反应级数 $n = 2$, $E_a = 133.16$ kJ/mol, $\ln A = 29.17$, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$, $g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$;第三步 $\alpha_{0.2-0.7}$ 时,热分解为化学反应控制机制,符合反应级数方程, $E_a = 119.09$ kJ/mol, $\ln A = 21.27$, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$, $g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1$;第三步 $\alpha_{0.8-1.0}$ 时热分解为随机成核和随后生长控制机制,符合 Avrami-Erofeev 方程,反

应级数 $n=3$, $E_a=188.63 \text{ kJ/mol}$, $\ln A=34.04$, $f(\alpha)=1/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$, $g(\alpha)=[- \ln(1-\alpha)]^3$ 。

3.3 根据石蒜碱的热分解动力学参数推断在室温(25 ℃)下,石蒜碱的贮存期为 3a。此结果可以为目前大量含石蒜碱药品的质量监控和评价提供依据。

参考文献:

- [1] 中国植物志编纂委员会. 中国植物志(第 16 卷·第一分册)[M]. 北京:科学出版社,1985:16-18.
- [2] 黄宝祥,符树根,朱培林,等. 石蒜属植物石蒜碱的研究[J]. 江西林业科技,2012,40(1):22-24.
- [3] IEVERN M, VLIETINCK A J, VANDEN D A, et al. Plant antiviral agents. III. Isolation of alkaloids from *Clivia miniata* Regel (Amaryllidaceae)[J]. *Journal of Natural Products*, 1982, 45(5):564-573.
- [4] ÇİTOĞLU G S, ACIKARA Ö B, YILMAZ B S, et al. Evaluation of analgesic, anti-inflammatory and hepatoprotective effects of lycorine from *Sternbergia fisheriana* (Herbert) Rupr[J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(1):81-87.
- [5] LIU Jiang-ning, YANG Ya-jun, XU Yan-feng, et al. Lycorine reduces mortality of human enterovirus 71-infected mice by inhibiting virus replication[J]. *Virology Journal*, 2011, 8:483.
- [6] SENER B, ORHAN I, SATAYAVIVAD J. Antimalarial activity screening of some alkaloids and the plant extracts from Amaryllidaceae[J]. *Phytotherapy Research*, 2003, 17(10):1220-1223.
- [7] LAMORAL-THEYS D, DECAESTECKER C, MATHIEU V, et al. Lycorine and its derivatives for anticancer drug design[J]. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 2010, 10(1):41-50.
- [8] 郑志锋, 黄元波, 蒋剑春, 等. 核桃壳热解行为及动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(2):6-10.
- [9] 黄元波, 郑志锋, 蒋剑春, 等. 核桃壳与煤共热解的热重分析及动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(2):30-36.
- [10] SBIRRAZZUOLI N, GIRAULT Y, ELÉGANT L. Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part I. Application to single-peak methods: Freeman-Carroll, Ellerstein, Achar-Brindley-Sharp and multiple linear regression methods[J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 260:147-164.
- [11] 王学杰, 游金宗. 拉米夫定降解机理的量化研究[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(2):192-196.
- [12] 洪山海, 马广恩, 朱明. 石蒜科生物碱的研究 VII. 关于 *suisenine* [J]. 药学学报, 1966, 13(7):499-502.
- [13] 任宁, 张建军, 张存英, 等. 钐-邻硝基苯甲酸与 1,10-邻菲咯啉配合物的热分解动力学[J]. 无机化学学报, 2007, 23(6):1078-1084.
- [14] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社, 2001:127-131.
- [15] 陈栋华, 唐万军, 李丽清, 等. 药物贮存期的热分析动力学[J]. 中南民族大学学报:自然科学版, 2002, 21(4):1-4, 9.

欢迎订阅 2013 年《造纸化学品》

《造纸化学品》杂志是中国造纸化学品工业协会会刊,由中国造纸化学品工业协会、全国造纸化学品信息站、杭州市化工研究所联合主办的国内外公开发行的全面报道造纸用化学品唯一的全国性科技期刊。

主要报道造纸用化学品(尤其是精细化学品)的研制、开发、应用及国内外发展动向等。该刊以造纸界、化工界、科研机构、事业单位从事科研、生产的广大科技人员、技术工人、管理干部及大专院校相关专业的师生为服务对象。

该刊为双月刊(国内刊号 CN33-1202/TQ, 国际刊号 ISSN1007-2225, 双月中旬出版, 全年 6 期加 1 期增刊, 共 7 期), 订价为 70 元(含邮费)。欢迎单位和个人订阅及进行广告宣传。欲订者请从邮局直接汇款到该部, 并注明订阅《造纸化学品》、数量及收件人详细地址、邮编。尚有 2009、2010 年精装合订本, 每年每本 100 元(含挂号邮寄费)。此外, 为方便读者电脑阅读与保存, 该部特别制作了 1988(创刊)-2010 年合订本的光盘版, 每年一张光盘, 价格 50 元; 全套 1100 元(另加 20 元 EMS 快递费)。

编辑出版的《中国制浆造纸化学品供应大全》(2011 版), 是国内唯一关于制浆造纸化学品行业信息、技术类的最全面的工具书, 是制浆、造纸厂商, 造纸化学品行业内的生产、研究开发、贸易、教育、咨询等企业和个人首选和必备的信息量齐全, 查阅方便、实用性的大型市场专业手册和工具书。全书 230 页, 全部用高档印刷纸精心印刷装订订购价: 100 元(含挂号邮寄费)。地址: 杭州市上塘路石灰坝 7 号《造纸化学品》编辑部; 邮编: 310014; 电话: 0571-8835561; 传真: 0571-88315561; E-mail: paperchemj@163.com 或 paperchemhz@yahoo.com.cn。