ОБЩАЯ ФАРМАКОПЕЙНАЯ СТАТЬЯ

ОФС.1.1.1.0006

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ АЗОТА

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористость – это термин, часто используемый для обозначения пористой структуры твердого материала и более точно определяется как отношение объёма доступных пор и пустот к общему объёму, занимаемому данной массой твердого вещества. Помимо доступных пор, твердый материал может содержать закрытые и недоступные поры, которые изолированы от внешней поверхности.

Поры (или пустоты) могут представлять собой отверстия, каналы или полости внутри твёрдого материала, а также пространство между частицами в сплошной массе (компакте) или агрегате. Поры присутствуют в различных твёрдых материалах, таких как порошки и таблетки, и их характеристика обычно включает определение общего объёма пор (общей пористости) и распределения пор по размерам.

Как правило, поры классифицируют по размеру на следующие группы:

- микропоры – менее 2 нм;
- мезопоры – от 2 нм до 50 нм;
- макропоры – более 50 нм.

Метод, описанный в данной общей фармакопейной статье, является взаимодополняющим по отношению к методу в *ОФС «Определение пористости и распределение пор по размерам в твердых веществах методом ртутной порозиметрии»*. Ртутная порозиметрия используется, как правило, для пор с диаметром от 3 нм до 400 мкм, однако наиболее применима в диапазоне от 100 нм до 200 мкм. Метод адсорбции-десорбции азота может использоваться для характеристики пор размером менее 300 нм,

ПРОЕКТ

но наиболее подходит для анализа мезопор и нижней части диапазона макропор – от 2 нм до 100 нм.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Определение пористости по методу адсорбции-десорбции азота, как и определение удельной площади поверхности порошков (*ОФС «Определение удельной площади поверхности порошков методом газовой адсорбции»*), основано на физической адсорбции инертного газа на поверхностях твёрдых веществ при низких температурах, в данном случае температуре кипения жидкого азота.

По мере адсорбции газа на поверхности он может конденсироваться в доступных порах. Общий объём пор и распределение пор по размерам могут быть рассчитаны на основе изотермы адсорбции газа, которая отражает зависимость количества адсорбированного газа от парциального давления адсорбата.

В зависимости от пористости испытуемого вещества и характера взаимодействия адсорбат-адсорбент различают шесть основных типов изотерм адсорбции-десорбции, представленных на *рисунке 1*.

ПРОЕКТ

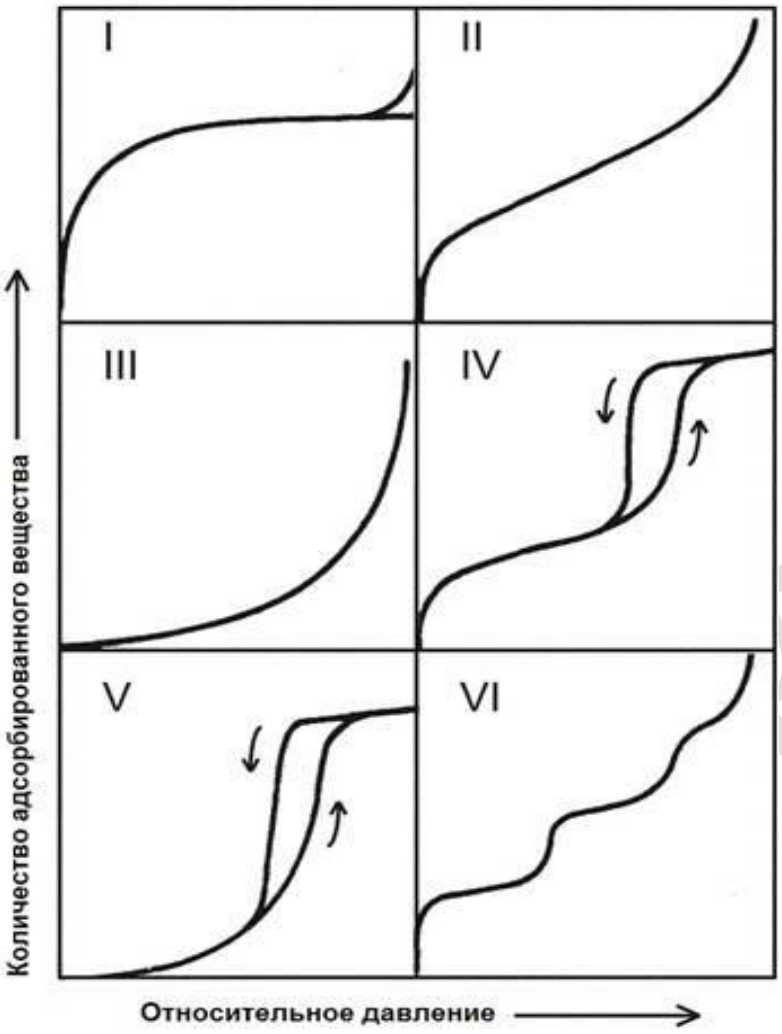

Рисунок 1 – Типы изотерм адсобции-десорбции

Микропоры (размер пор менее 2 нм), как правило, характеризуются изотермами типа I.

Мезопоры и макропоры обычно дают изотермы типа IV. Однако для пор размером более 100 нм петля гистерезиса может быть плохо различима, что приводит к получению изотермы типа II.

Для микропористых материалов можно получить некоторую информацию (например, общую пористость). Однако, определение распределения пор по размерам в этом диапазоне не входит в область применения данной общей фармакопейной статьи.

Инертный газ азот является предпочтительным для использования, изотерма адсорбции-десорбции определяется при температуре кипения

ПРОЕКТ

жидкого азота – 195,8 °C (77,4 K). Для специальных целей могут быть использованы другие адсорбаты, но в данной общей фармакопейной статье они не рассматриваются.

3. ОБОРУДОВАНИЕ

Наиболее часто измерения проводят с использованием объёмного статистического метода, но также может быть применим метод динамического потока. Пользователям коммерчески доступного оборудования следует обращаться к технической документации и руководству производителя за описанием конкретного прибора. Например, оборудование для проведения объёмного статического метода должно обеспечивать: вакуумирование системы до давления менее 10 Па, подачу указанных объёмов высокочистого азота и гелия, точное измерение давления и температуры, а также иметь средство охлаждения образца до температуры жидкого азота.

4. МЕТОД

4.1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

Перед анализом образец необходимо подвергнуть дегазации для удаления газов и паров, которые могут быть физически адсорбированы на его поверхности. Условия дегазации должны обеспечивать воспроизводимость адсорбционно-десорбционных циклов, постоянную массу образца и отсутствие обнаруживаемых физических или химических изменений в образце. Дегазацию многих материалов часто обеспечивают путем создания вакуума, продувки образца потоком сухого инертного газа или с использованием циклических процедур адсорбции-десорбции. При необходимости для ускорения удаления загрязнений с поверхности можно применять повышенные температуры. Следует соблюдать осторожность при дегазации с нагревом, чтобы избежать изменения характера поверхности и целостности образца. Если используется нагрев, рекомендуемые температура

ПРОЕКТ

и время дегазации должны быть минимально необходимыми для достижения воспроизводимых измерений изотермы адсорбции-десорбции.

Определение массы образца проводят после дегазации или после измерения адсорбции-десорбции. Общая площадь поверхности образца должна быть больше 1 м^2, предпочтительно больше 5 м^2.

4.2. ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ

Детали процесса измерения зависят от используемой методики. Необходимо следовать инструкциям производителя для используемого конкретного прибора. Следующее описание является общим:

- необходимо определить давление насыщенного пара адсорбата (p_o). Предпочтительно определять p_o экспериментально во время измерения, но также можно использовать расчетное значение;

- необходимо определить изотерму адсорбции азота и измерить адсорбированный объем (V_a) при минимальном требуемом относительном давлении (p/p_o — отношение измеренного давления адсорбата к его давлению насыщенного пара);

- необходимо повторять измерения (V_a) при последовательно возрастающих значениях относительного давления вплоть до максимального требуемого уровня (как правило, 0,99). Затем, последовательно снижая относительное давление, определяют количества сорбента на изотермы десорбции. Необходимо измерить как минимум 20 точек на каждом из участков — адсорбции и десорбции, охватывая диапазон относительного давления (p/p_o) приблизительно от 0,05 до 0,99. Значения p/p_o могут быть распределены таким образом, чтобы обеспечить наилучшее разрешение при определении распределения пор по размерам. Если для расчета распределения пор по размерам используется только участок десорбции, количество точек на участке адсорбции может быть уменьшено.

5. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

ПРОЕКТ

5.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМЫ

Изотерму представляют в виде графика зависимости количества адсорбированного азота (в виде объёма, V_a, или количества вещества, n_a) от величины относительного давления p/p_o. Данные изотермы также могут быть представлены в виде таблицы. По графику определяют тип изотермы и тип петли гистерезиса, сравнивая с примерами на рис. 1 и 2.

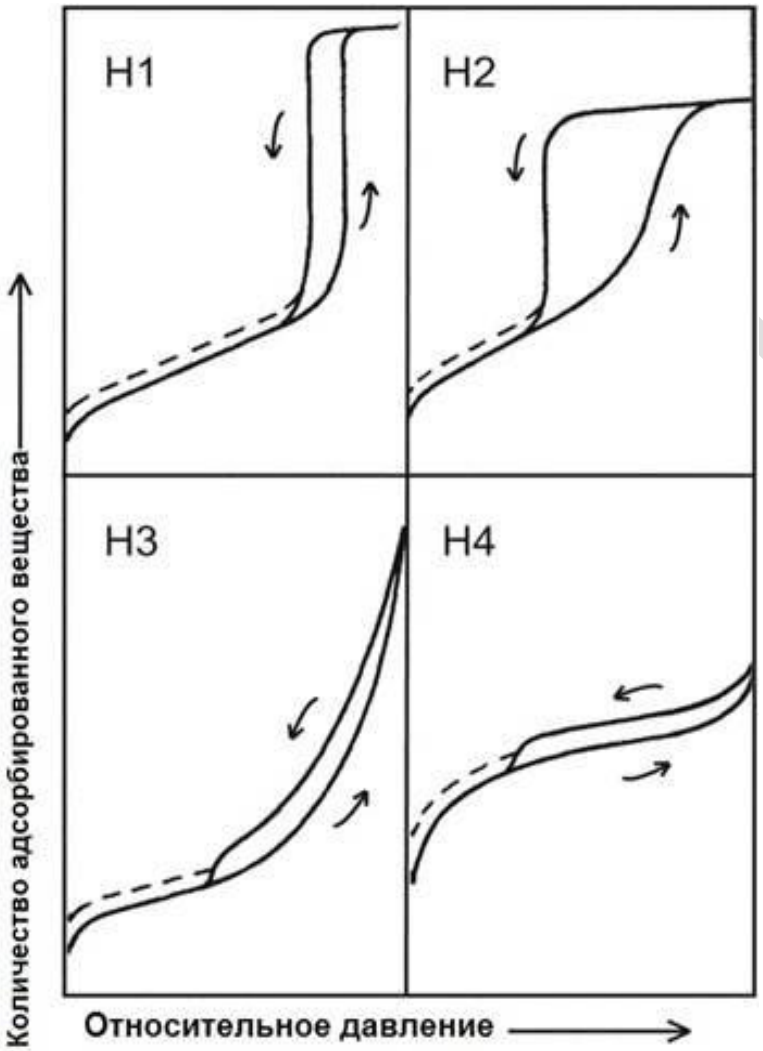

Рисунок 2 – Типы петель гистерезиса

На рис. 2 приведена классификация типов петель капиллярно-конденсационного гистерезиса. Каждый тип петли связан с определенным типом пористой структуры вещества. Петли типа H1 характерны для агломератов или таблеток из сферических частиц-глобул, однородно упакованных и близких по размеру. Для некоторых глобулярных систем, например, силикагелей, характерен тип H2, однако, в этом случае

распределение и форма пор неоднозначны. Петли типов H3 и H4 получены для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или, как в случае H3, состоящих из плоскопараллельных частиц.

Изотерма типа I характерна для микропористых материалов. Изотерма IV типа обычно наблюдается для материалов, содержащих мезопоры или небольшие макропоры.

Построение *t*-графика или α_S-графика для сравнения изотермы исследуемого образца со стандартной изотермой также помогает выявить наличие микро- и мезопористости. Стандартная изотерма может быть рассчитана с использованием математического выражения, однако рекомендуется использовать экспериментально полученную стандартную изотерму, если адсорбент обладает химическими свойствами, сходными со свойствами исследуемого образца.

Метод *t*-графика основан на *t*-графике, которая представляет собой график зависимости количества азота, адсорбированного на непористом твердом теле, от статистической толщины адсорбированного слоя (*t*). Значение *t* рассчитывается:

$$t = \frac{n_a \cdot \delta_a}{n_m}, \quad (1)$$

где n_a – молярный объём;

δ_a – толщина слоя в одну молекулу, для азота принимается равной 0,354 нм;

n_m – емкость монослоя.

В методе α_s-графика количество азота, адсорбированного стандартным непористым твердым веществом, нормируют, используя количество, адсорбированное при некотором фиксированном относительном давлении ($n'_{a,x}$), часто принимаемом за 0,4. Затем строят график нормированной адсорбции α_s (равную $n_a/n'_{a,x}$) в зависимости от величины относительного давления p/p_o для получения α_s-графика.

ПРОЕКТ

t-график или α_s-график строят, откладывая количество азота, адсорбированного исследуемым образцом, в зависимости от величины *t* или α_s для стандартного вещества, а не от величины относительного давления p/p_o. Преобразование p/p_o в *t* или α_s проводят с использованием *t*-графика или α_s-графика. Форма графика зависит от характера пористости исследуемого образца и интерпретируется следующим образом:

- если *t*- или α_s-график является линейным и проходит через начало координат, то испытуемый образец является непористым или макропористым;

- если испытуемый образец содержит мезопоры, то график показывает отклонение вверх при относительном давлении, соответствующем началу капиллярной конденсации в самых мелких мезопорах.

- если образец содержит микропоры, то график показывает отклонение вниз, так как многомолекулярные слои не могут полностью сформироваться в ограниченном пространстве внутри микропор.

Некоторые твёрдые вещества содержат сочетание разных видов пор, что может приводить к сложным графикам, которые трудно интерпретировать. В таких случаях следует быть внимательным при анализе изотермы.

5.2. РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ

Данный анализ применим только для расчета распределения по размерам мезопор.

Расчет распределения пор по размерам основан на уравнении Кельвина:

$$r_K = \frac{2 \cdot \sigma_I \cdot V_I \cdot \cos(\theta) \cdot 10^3}{R \cdot T \cdot \ln(p/p_0)}, \quad (2)$$

где r_K – критический радиус поры (или радиус Кельвина), нм;

σ_I – поверхностное натяжение жидкого адсорбата (азота), Н/м;

ПРОЕКТ

V_l – молярный объем конденсированного адсорбата (азота), см^3/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,3144, Дж· К$^{-1}$·моль$^{-1}$;

T – температура, К;

θ – угол смачивания адсорбата (допускается равным 0 для увлажнённой поверхности).

Для азота уравнение (2) сводится к следующему:

$$r_K = \frac{-0{,}953}{\ln(p/p_0)} \qquad (3)$$

Фактический радиус пор (r_p) рассчитывают путём поправки радиуса Кельвина на толщину (t) адсорбата на стенках пор. Для цилиндрических пор $r_p = r_K$+t, а диаметр пор (d_p) рассчитывают по формуле $d_p = 2(r_K + t)$.

Из-за различной геометрии плоскопараллельных щелевидных пор, ширину щели рассчитывают по формуле: r_K+ 2t.

Распределение пор по объёму можно рассчитать с помощью метода Барретта-Джойнера-Халенды. Данная модель основана на следующих допущениях: поры являются жёсткими и имеют правильную геометрическую форму (например, цилиндрическую или щелевидную); микропоры отсутствуют; распределение пор не распространяется непрерывно выше предела, измеренного данной процедурой, что подразумевает полное заполнение всех доступных для оценки пор конденсатом при максимальном относительном давлении пара.

Расчёты пористости и распределения пор по размерам, в которых используется уравнение Кельвина, необходимо выполнять с использованием изотермы десорбции. Это связано с тем, что уравнение Кельвина было получено для макроскопических систем и не является строго корректным на молекулярном уровне. Для систем, обсуждаемых в данной общей фармакопейной статье, это достижимо только для изотермы десорбции. Вместе с тем, применение уравнения Кельвина для десорбции при меньших размерах пор ограничено поверхностным натяжением адсорбата. Предел

ПРОЕКТ

иллюстрируется точкой замыкания петли гистерезиса в изотерме. Для азота эта точка возникает при относительном давлении около 0,45, что соответствует предельному радиусу цилиндрических пор около 2 нм. Таким образом, уравнение Кельвина не применимо для микропор.

5.3. РАСЧЕТ ОБЪЁМА МИКРОПОР

Если *t*- или a_S-график указывает на наличие микропор, объём микропор может быть получен экстраполяцией экстраполированной линейной части графика.

6. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения пористости методом адсорбции-десорбции азота включают такие показатели, как общий объём пор или пористость, объём микропор, медианный или средний диаметр пор, распределение пор по размерам, площадь поверхности пор.

7. КАЛИБРОВКА И ВЕРИФИКАЦИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ

Выполняют калибровку отдельных компонентов (системы) в соответствии с рекомендациями производителя. Калибровка датчиков давления и температурных датчиков проводится путём их сверки с эталонными измерительными приборами, которые имеют метрологически прослеживаемую калибровку к национальным стандартам. Калибровка объема измерительной ячейки (манифолда) осуществляется через соответствующие измерения давления и температуры с использованием калибровочных сосудов постоянного объема или твердых тел с известным, прослеживаемым объемом.

Для регулярного контроля калибровки и поверки оборудования следует периодически тестировать сертифицированный стандартный образец или

ПРОЕКТ

внутренний контрольный образец, характеристики которого прослеживаются относительно сертифицированного стандартного образца.

ПРОЕКТ