

Xác định điện dẫn suất của dung dịch thử

Sau khi hiệu chuẩn máy với một trong số các dung dịch chuẩn, rửa tế bào đo vài lần với *nước cất* và ít nhất hai lần với dung dịch mẫu thử ở $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, hoặc ở nhiệt độ quy định trong chuyên luận. Tiến hành tiếp theo các phép đo điện trở như quy định trong chuyên luận; từ điện trở đo được và hằng số tế bào xác định được ở trên, tính ra điện dẫn suất của dung dịch mẫu thử.

6.11 XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG RIÊNG CỦA CHẤT RẮN

Khối lượng riêng có liên quan đến sự phân bố không gian của chất trong một nguyên liệu.

Khối lượng riêng của chất rắn thường được biểu thị bằng g/cm^3 , khác với chất lỏng, khối lượng riêng thường được biểu thị bằng g/ml ở một nhiệt độ quy định.

Khối lượng riêng của một tiểu phân chất rắn có thể có các giá trị khác nhau phụ thuộc vào phương pháp đo thể tích tiểu phân đó. Cần phân biệt ba loại khối lượng riêng khác nhau:

Khối lượng riêng thực của một chất là khối lượng trung bình tính trên một đơn vị thể tích, không tính đến tất cả các khoảng trống không có vai trò cơ bản trong việc sắp xếp các phân tử. Đó là một đặc tính bên trong của chất, bởi vậy nó không phụ thuộc vào phương pháp xác định. Khối lượng riêng thực của một tinh thể hoàn chỉnh có thể được xác định từ kích thước và cấu trúc của đơn vị cấu tạo.

Khối lượng riêng đo bằng picnomet được đo bằng picnomet sử dụng khí. Đó là một phép đo khối lượng riêng thuận tiện đối với các bột được phẩm. Trong một picnomet khí, thể tích bị chiếm chỗ bởi một khối lượng bột đã biết được xác định bằng cách đo thể tích của khí được thay thế vào chỗ của bột. Tỷ số giữa khối lượng và thể tích là khối lượng riêng đo bằng picnomet.

Khối lượng riêng đo bằng picnomet bằng khối lượng riêng thực trừ khí nguyên liệu có chứa những khoảng trống mà chất khí không thể thâm nhập vào được hoặc các lỗ hổng bị bịt kín mà khí dùng trong phương pháp này không thể lọt vào được.

Khối lượng riêng hạt tính cả những lỗ hổng hờ nhỏ hơn một kích cỡ giới hạn vào thể tích của tiểu phân. Giới hạn kích cỡ phụ thuộc vào phương pháp đo. Một kỹ thuật đo chung là đo độ xốp bằng thủy ngân, tại đó kích cỡ lỗ giới hạn phụ thuộc vào áp suất khuếch tán tối đa. Vì thể tích lỗ hổng được tính thêm vào, nên khối lượng riêng hạt không bao giờ lớn hơn khối lượng riêng thực.

Một khái niệm có liên quan là *khối lượng riêng khí động lực*, đó là khối lượng riêng của tiểu phân với một thể tích được xác định bằng sự bao bọc tiểu phân bằng khí động lực trong một dòng chảy. Cả hai loại lỗ hổng kín và hở đều được tính đến nhưng các lỗ hở được làm đầy bằng chất lỏng tràn vào. Bởi vậy, khối lượng riêng khí động lực phụ thuộc vào khối lượng riêng của chất lỏng dùng trong phép thử nếu tiểu phân là xốp.

Tóm lại, khối lượng riêng đo bằng picnomet khí và khối lượng riêng thực đều chỉ khối lượng riêng, nếu cần có thể phân biệt dựa vào phương pháp đo.

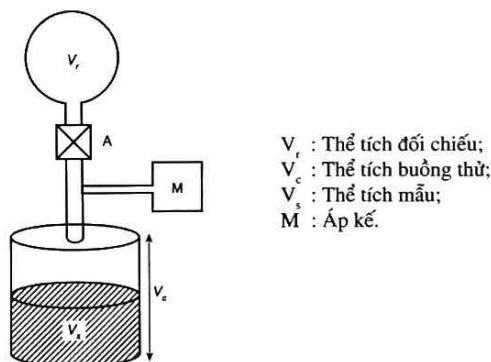
Khối lượng riêng của một nguyên liệu phụ thuộc vào trạng thái tập hợp phân tử. Đối với chất khí và chất lỏng, khối lượng riêng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Đối với chất rắn, khối lượng riêng sẽ rất khác nhau tùy thuộc vào cấu trúc kết tinh và độ kết tinh.

Nếu chất rắn ở thể vô định hình, khối lượng riêng của nó có thể phụ thuộc vào quá trình tinh chế và xử lý. Bởi vậy, không giống như chất lỏng, khối lượng riêng của hai chất rắn tương đương về mặt hóa học có thể khác nhau và sự khác nhau này phản ánh sự không giống nhau về cấu trúc trạng thái rắn. Khối lượng riêng của các hạt thành phần là một đặc tính lý học quan trọng của bột dược phẩm.

Ngoài các định nghĩa trên về khối lượng riêng của tiểu phân, còn có *khối lượng riêng toàn khối* bao gồm cả thể tích trống giữa các hạt được tạo thành trong khối bột. Do đó, khối lượng riêng toàn khối phụ thuộc vào cả hai: Khối lượng riêng của các tiểu phân bột và sự sắp xếp của các tiểu phân bột.

Đo khối lượng riêng bằng picnomet khí

Đo bằng picnomet khí là một phương pháp thuận tiện và thích hợp để xác định khối lượng riêng của các tiểu phân bột. Một loại picnomet khí đơn giản được mô tả như trong Hình 6.11.



Hình 6.11 - Sơ đồ picnomet khí

Mẫu thử có khối lượng w và thể tích V_s được đặt trong một buồng thử kín có thể tích của buồng rỗng là V_c . Áp suất đối chiều của hệ thống là P_r được xác định bằng áp kế khi mở van nối thể tích đối chiều với buồng thử. Sau đó van được đóng để tách riêng thể tích đối chiều V_r khỏi buồng thử. Buồng thử được nén với một áp suất ban đầu P_i . Sau đó van lại được mở để nối thể tích đối chiều V_r với buồng thử và áp suất cuối cùng sẽ giảm xuống còn P_f . Thể tích của mẫu thử V_s được tính theo công thức:

$$V_S = V_C - \frac{V_r}{\left[\frac{P_i - P_r}{P_f - P_r} \right]^{-1}} \quad (1)$$

Khối lượng riêng ρ được tính theo phương trình:

$$\rho = \frac{w}{V_s} \quad (2)$$

Các chi tiết thiết kế thiết bị có thể khác nhau, nhưng tất cả các picnomet khí đều dựa trên việc đo sự thay đổi áp suất khi một thể tích đối chiếu được thêm vào hoặc giảm đi ở buồng thử.

Khối lượng riêng đo được là khối lượng riêng trung bình của các tiểu phân bột. Kết quả đo khối lượng riêng này sẽ mắc sai số nếu chất khí trong phép thử bị hấp phụ vào bột hoặc có các tạp chất bay hơi thoát ra ngoài trong quá trình đo. Sự hấp phụ chất khí có thể loại bỏ được bằng cách chọn loại khí thử thích hợp. Khí heli nói chung hay được chọn cho phép đo này. Các tạp chất bay hơi có trong bột có thể được loại ra khỏi bột bằng cách dùng khí heli áp suất không đổi trước khi đo. Đôi khi bột có thể được khử khí dưới chân không.

Hai lần đọc kết quả liên tiếp của thể tích mẫu thử phải nằm trong khoảng 0,2 % nếu các chất lạ bay hơi không có ảnh hưởng đến phép đo. Vì các chất bay hơi có thể thoát ra trong lúc đo, nên khối lượng của mẫu thường cân sau khi đo thể tích bằng picnomet.

Cách đo

Phải đảm bảo rằng thể tích đối chiếu và thể tích hiệu chuẩn dùng cho picnomet khí đã được xác định bằng một quy trình thích hợp. Khí dùng trong phép thử là heli trừ khi một loại khí khác được quy định trong chuyên luận riêng. Nhiệt độ picnomet khí nên duy trì trong khoảng 15 °C và 30 °C và không nên thay đổi quá 2 °C trong cả quá trình đo.

Cho mẫu thử đã được chuẩn bị như chỉ dẫn trong chuyên luận riêng vào buồng đo. Dùng một lượng bột như hướng dẫn đối với picnomet. Đậy kín buồng thử, đẩy qua hệ thống picnomet dòng khí thử như trong hướng dẫn của nhà sản xuất. Nếu mẫu phải khử khí dưới chân không, làm như quy định trong chuyên luận riêng và hướng dẫn sử dụng của picnomet.

Lặp lại phép đo trên cùng mẫu bột cho đến khi các kết quả đo liên tiếp của thể tích mẫu V_s khớp trong khoảng 0,2 %. Cân lượng bột có trong cốc. Tính khối lượng riêng ρ của mẫu theo phương trình (2) ở trên.

6.12 PHÂN TÍCH NHIỆT

Phân tích nhiệt là một nhóm các kỹ thuật xác định những thay đổi tính chất vật lý của một chất theo sự thay đổi nhiệt độ. Các kỹ thuật thông dụng nhất đều áp dụng phương pháp đo sự biến thiên khối lượng hoặc biến thiên năng lượng của mẫu thử.

Phép đo nhiệt trọng lượng (nhiệt khối)

Phép đo nhiệt trọng lượng (TGA) là kỹ thuật đo khối lượng của một chất khi thay đổi nhiệt độ theo một chương trình nhiệt độ được kiểm soát.

Thiết bị

Bộ phận chính của một cân nhiệt gồm một thiết bị làm nóng hoặc làm lạnh theo chương trình nhiệt độ đặt trước, một giá giữ mẫu trong môi trường không khí được kiểm soát, một cân điện tử và một máy ghi. Trong một số trường hợp, máy còn có thể gắn với một thiết bị cho phép phân tích các sản phẩm bay hơi.

Kiểm tra nhiệt độ

Kiểm tra thang nhiệt độ bằng một chất thích hợp theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Hiệu chuẩn cân điện

Đặt một lượng thích hợp chất đối chiếu phù hợp có chứng chỉ vào giá giữ mẫu và xác định khối lượng. Đặt tốc độ tăng nhiệt theo hướng dẫn của nhà sản xuất và bắt đầu tăng nhiệt độ. Ghi lại biểu đồ nhiệt trọng lượng với nhiệt độ hoặc thời gian trên trục hoành, tăng từ trái qua phải và khối lượng trên trục tung, tăng từ dưới lên trên. Dùng tăng nhiệt độ ở khoảng 230 °C. Đo trên đồ thị sự chênh lệch giữa các đường ổn định khối lượng - nhiệt độ hoặc đường ổn định khối lượng - thời gian ở giai đoạn đầu và giai đoạn cuối, tương ứng với sự mất khối lượng. Giá trị khối lượng mất đi của chất đối chiếu được ghi trên nhãn.

Tiến hành

Tiến hành quá trình trên đối với chất khảo sát, áp dụng các điều kiện được ghi trong chuyên luận. Tính khối lượng mất đi từ sự chênh lệch đo được trên đồ thị, biểu thị ra phần trăm theo khối lượng.

Nếu sử dụng máy đều đặn, phải định kỳ kiểm tra nhiệt độ và hiệu chuẩn. Nếu không dùng máy thường xuyên, kiểm tra nhiệt độ và hiệu chuẩn trước mỗi lần đo.

Vì yếu tố không khí môi trường ảnh hưởng nhiều đến kết quả đo nên các thông số như áp suất hoặc tốc độ, thành phần khí cần được ghi lại mỗi khi đo.

Phép đo nhiệt lượng quét vi sai

Đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) là một kỹ thuật cho phép nhận biết những hiện tượng năng lượng xảy ra trong quá trình làm nóng hoặc làm lạnh của một chất (hoặc hỗn hợp nhiều chất) và xác định biến thiên enthalpy, nhiệt dung riêng và nhiệt độ ở đó xuất hiện các hiện tượng này.

Kỹ thuật được dùng để xác định chênh lệch tốc độ nhiệt giải phóng hoặc hấp thu bởi chất khảo sát so sánh với mẫu đối chiếu theo sự thay đổi của nhiệt độ. Có hai kiểu thiết bị DSC. Kiểu thứ nhất áp dụng kỹ thuật bù năng lượng để giữ chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu thử và mẫu đối chiếu bằng không. Kiểu thứ hai giữ tốc độ tăng nhiệt đều đặn và phát hiện sự chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu thử và mẫu đối chiếu.

Thiết bị

Thiết bị bù năng lượng DSC gồm một lò nhiệt có giá giữ mẫu hai ngăn: Ngăn để mẫu thử và ngăn để mẫu đối chiếu. Thiết bị đo dòng nhiệt DSC gồm một lò nhiệt có một ngăn để đặt chén đựng mẫu thử và chén đựng mẫu đối chiếu.