

Рис 3. Релиз метронидазола в физиологический раствор

Кроме того, был изучен релиз метронидазола из фазы МКЦ в физиологический раствор. На основании проведенных измерений была построена кривая релиза (рис 3).

Процесс высвобождения состоит из двух стадий – быстро протекающей начальной стадии и медленно протекающей конечной стадии, причем первая стадия плавно переходит во вторую. В случае метронидазола переход от быстрой к медленной стадии продолжается приблизительно 2–

3 часа и завершается высвобождением более 70 % насыщающего количества. Вторая стадия протекает очень медленно.

Полученные данные открывают перспективу создания полимерной пленки, обладающей широким спектром антимикробной активности.

Литература

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства: В 2 т. Т. 2. М.: Медицина, 1998. 576 с.

ОБ УЧЕТЕ АНИЗОТРОПИИ ГАЗА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТАТА

Д. Г. Зайцев

Ранее уже отмечались систематические отклонения величин энтальпии испарения, получаемых из температурной зависимости давления насыщенного пара, измеренного интегральным эффузионным методом Кнудсена, и величин, полученных калориметрически [1].

Данное расхождение пытались разрешить следующими методами:

1. Использовали калориметрическую ячейку для определения энтальпии испарения с конструкцией, близкой к эффузионной ячейке Кнудсена, что не повлияло на результаты калориметрических измерений.

2. Совершенствовалась методика измерения давления насыщенного пара методом Кнудсена. Была изменена методика откачки и введе-

на поправка на потерю массы образца за время достижения температуры опыта. Эксперименты показали, что, хотя данный процесс протекает при условии внешнего давления гелия в 1 атм, потеря массы образца достигает величины до 1 % от общей потери массы в течение опыта. Однако эти усовершенствования не внесли коренных изменений в величины энтальпий испарения, определенных из температурной зависимости давления насыщенного пара.

3. Было проанализировано влияние анизотропии газа на величину давления насыщенного пара и энтальпию испарения [2].

Теория нарушения изотропии газа учитывает увеличение вероятности эффузии вещества при малых значениях числа Кнудсена. Молекулы, находящиеся вблизи эффузионного отверстия, сталкиваются в основном с молекулами, двигающимися по направлению эффузионного отверстия. Данный эффект проиллюстрирован на рис. 1., где S – столкновения, приводящие к движению молекул по направлению некоего элемента поверхности, а R – столкновения, приводящие к изменению направления движения молекул так, что они не попадают в выделенный элемент поверхности. При наличии эффузионного отверстия отсутствуют молекулы с траекториями типа S₂, что приводит к уменьшению числа столкновений типа R₂. Суммарно это приводит к увеличению вероятности эффузии.

В результате изменяется выражение для числа молекул, эффундирующих из ячейки. Конечное выражение принимает вид [2]

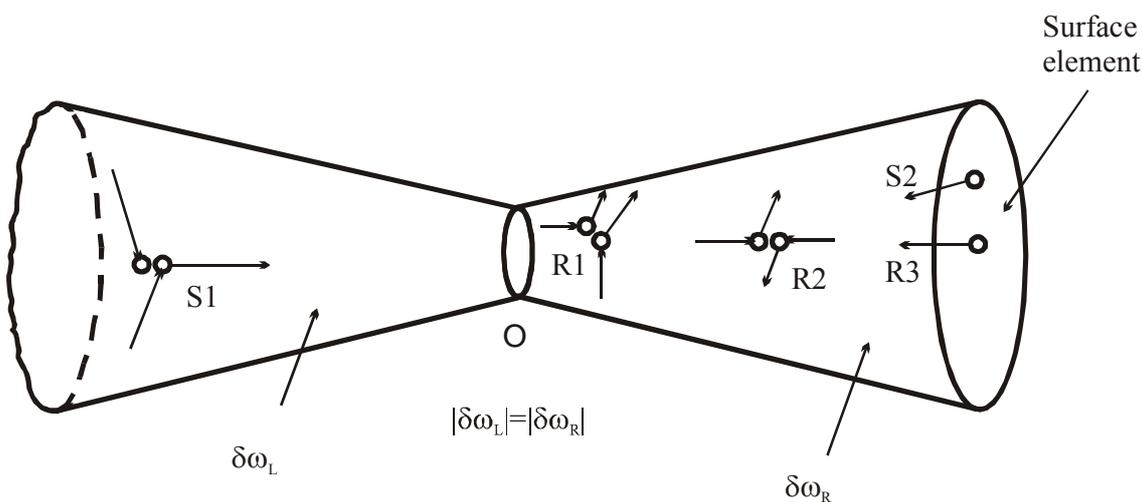


Рис. 1. Молекулярная модель теории анизотропии газа

$$N = \int_0^{\pi/2} (A + B) d\theta, \quad (1)$$

где

$$A = \left(dN_{\theta}^1 \right)_{Clau \sin g} \left(1 + \frac{\delta\varpi(0)}{2\pi} \cos\theta \right), \quad (2)$$

$$B = \left(dN_{\theta, MF}^{11} \right) \left[1 + \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta d\omega \left(\frac{\delta\varpi''(0)}{2\pi} - R(\theta) \frac{\delta\varpi(0)}{2\pi} \right)}{\int_0^{\pi/2} \cos \theta d\omega [1 - R(\theta)]} \right]. \quad (3)$$

Для корректировки величины давления насыщенного пара вводилась поправка в величину коэффициента, характеризующего вероятность переноса вещества через мембрану. Величина данного коэффициента равна отношению количества вещества, проэффундировавшего через мембрану по теории анизотропии к количеству вещества, проэффундировавшему бы через идеальное отверстие той же площади без учета анизотропии.

Для расчета давления насыщенного пара была создана программа CORRECT, использующая итерационный метод для пересчета экспериментальных величин. В качестве начального приближения используется величина давления насыщенного пара без учета поправки на анизотропию газа.

Далее рассчитывается средняя длина свободного пробега молекул λ в эффузионной ячейке по формуле из молекулярно-кинетической теории газов:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 P}. \quad (4)$$

Величина λ необходима для расчета функции анизотропии газа ЦГА вблизи эффузионного отверстия. По уравнению (1) рассчитывается величина коэффициента вероятности переноса вещества через мембрану. Затем вновь проводится расчет величины давления насыщенного пара, но уже с учетом нового значения коэффициента вероятности переноса вещества через мембрану. Этот процесс повторяется до достижения постоянства величины давления насыщенного пара.

В качестве объекта исследования для рассмотрения влияния данной поправки на величину давления насыщенного пара и энтальпии испарения был выбран циклогексилацетат (ЦГА). Результаты измерений представлены на рис. 2. Как видно, корректировка давления насыщенного пара дает величину до 40 % ниже по сравнению с классической формулой Кнудсена.

Величины энтальпий испарения циклогексилацетата, полученные из температурной зависимости давления насыщенного пара вещества и калориметрических измерений приведены в таблице. Видно, что при учете поправки на анизотропию газа результаты определения энтальпии испарения двумя различными методами совпадают в пределах экспериментальной погрешности их измерения.

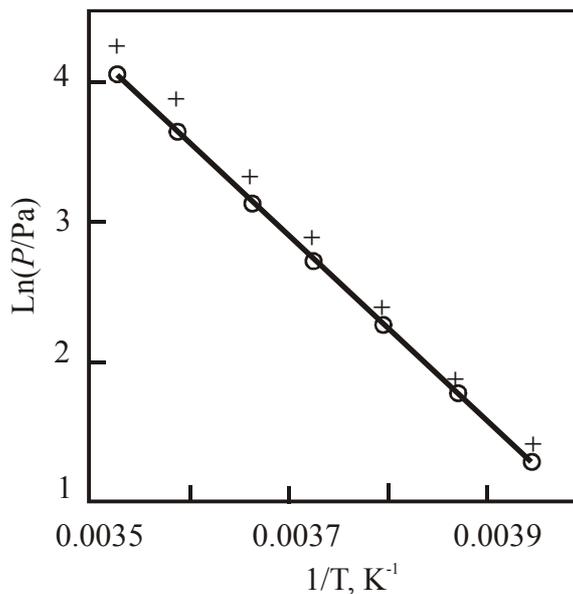


Рис. 2. Температурная зависимость давления насыщенного пара ЦГА. + – нескорректированные данные, o – с поправкой на анизотропию

Таблица

Величины энтальпии испарения ЦГА

	$\Delta_{\text{subl}}H(298.15\text{K}), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		
	Без учета анизотропии	С учетом анизотропии	Калориметрические измерения
ЦГА	58.79 ± 0.51	52.55 ± 0.54	52.32 ± 0.15

Литература

1. Кабо Г. Я., Мирошниченко Е. А., Френкель М. Л. и др. Термохимия алкилпроизводных карбамида // Известия АН СССР. Сер. химическая. 1990. № 4. С. 750–755.
2. Wahlbeck P. G. Comparison and Interrelations for Four Methods of Measurement of Equilibrium Vapor Pressures at High Temperatures // High Temperature Science. 1986. V. 21. P. 189–232.