

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ KDP НА ИХ ЛИНЕЙНУЮ СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ

Янусов В. А.¹, Борисевич М. Н.²

¹ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, Республика Беларусь, ita@vitebsk.by

²УО «Витебская государственная академия ветеринарной медицины», г. Витебск, Республика Беларусь

Введение

Скорость, являющаяся предметом изучения такой области науки, как кинетика растворения кристаллов, – главный количественный показатель этого процесса [1]. Кинетические исследования являются основой для решения многих теоретических и практических вопросов. Так, в последние десятилетия исследования кинетики растворения стали играть огромную роль при разработке и контроле качества лекарственных препаратов в фармацевтической индустрии. В частности, большой научный и практический интерес представляют исследования влияния размеров и формы кристаллов на скорость их растворения.

Экспериментальное исследование зависимости линейной скорости растворения кристаллов KDP от их размеров и формы. В работе [2] был экспериментально исследован характер изменения размеров и формы кристаллов дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (KDP) во время их индивидуального растворения в неперемешиваемых водных растворах объемом ~200 мл. Кристаллы KDP (рис. 1), используемые в экспериментах, были получены путем разращивания затравок, спонтанно образующихся в отдельном растворе в ходе массовой кристаллизации, и не содержали видимых дефектов. Растворению подвергали одиночные кристаллы KDP с различными исходными размерами $r_0 \approx 1\text{--}10$ мм. Раствор в ходе каждого эксперимента имел постоянную температуру, которая поддерживалась с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Учитывая, что размеры кристаллов были малы по сравнению с объемом раствора, можно считать, что концентрация раствора в процессе растворения почти не изменялась, т.е. растворение происходило при постоянных условиях. Исходные кристаллы имели приблизительно одинаковую форму, близкую к изометричной. В ходе экспериментов измеряли размеры кристаллов с точностью ± 10 мкм по двум взаимно перпендикулярным направлениям в горизонтальной плоскости, после чего вычисляли средний размер r_d . По результатам измерений строили кривые $r_d(t)$ изменения усредненного размера кристаллов r_d во времени t . Такие кривые для восьми растворяющихся кристаллов показаны на рис. 2. Все они состояли из начального линейного участка и последующего нелинейного, что свидетельствовало о существовании некоторого критического размера кристаллов r_{dk} , обозначающего переход от одного участка к другому. При $r_d > r_{dk}$ линейная скорость растворения кристаллов v_d не зависела от r_d . В дальнейшем эту постоянную начальную линейную скорость растворения кристаллов обозначали v_{d0} . При $r_d < r_{dk}$ линейная скорость растворения кристаллов v_d увеличивалась с уменьшением r_d .

В экспериментах по индивидуальному растворению кристаллов KDP было обнаружено, что r_{dk} изменялся в довольно широком интервале значений (от десятых долей до нескольких миллиметров), увеличиваясь с исходными размерами кристаллов r_0 . Наклон линейного участка кривых $r_d(t)$ на рис. 2, характеризующий начальную линейную скорость растворения v_{d0} , уменьшался с увеличением r_0 , что свидетельствовало о наличии зависимости $v_{d0}(r_0)$, которая показана на рис. 4 и построена по экспериментальным данным, представленным на рис. 2.

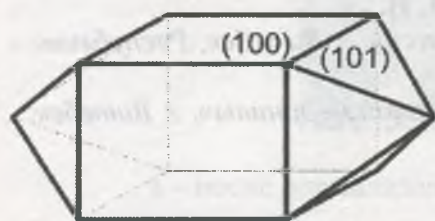
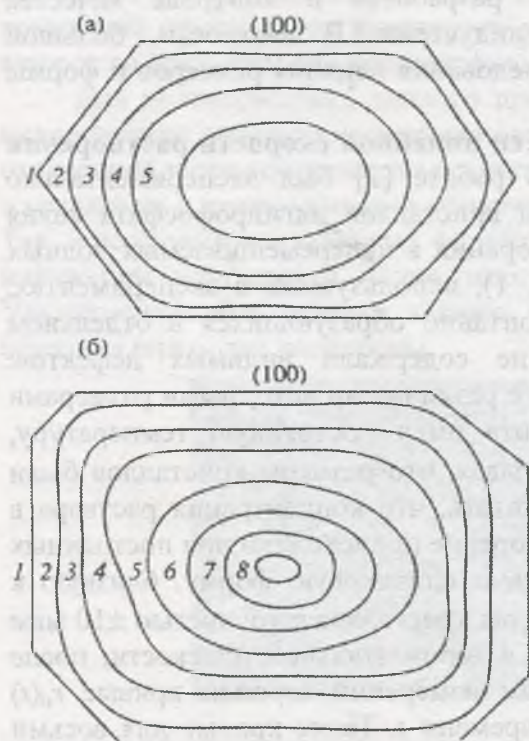


Рисунок 1 – Внешняя форма монокристалла

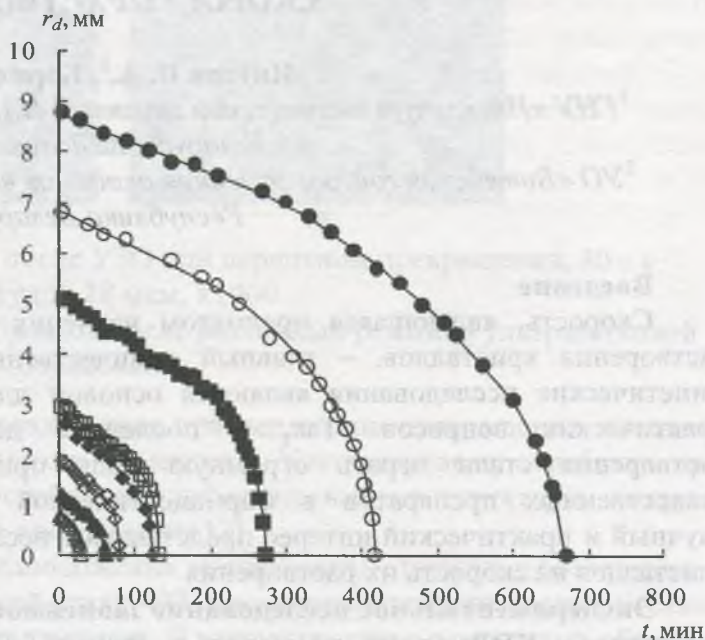


$T_0 = 33.8^\circ\text{C}$; $T_d = 41.3^\circ\text{C}$; $-\frac{\Delta c}{c} = 11\%$;

а – $r_0 \approx 1.4$ мм; время растворения: 10 (1), 25 (2); 35 (3); 40 (4); 55 мин (5); $r_{dk} \approx 0.8$ мм соответствует контуру (4);

б – $r_0 \approx 3$ мм; время растворения: 5 (1); 35 (2); 65 (3); 95 (4); 115 (5); 125 (6); 130 (7); 131 мин (8); $r_{dk} \approx 1.6$ мм соответствует контуру (5)

Рис. 3 – Изменение формы кристаллов KDP при растворении [2]



температура насыщения $T_0 = 33.8^\circ\text{C}$,
температура растворения $T_d = 41.3^\circ\text{C}$;

относительное недосыщение – $\frac{\Delta c}{c} = 11\%$

Рис. 2 – Изменение во времени размеров кристаллов KDP при их растворении [2]

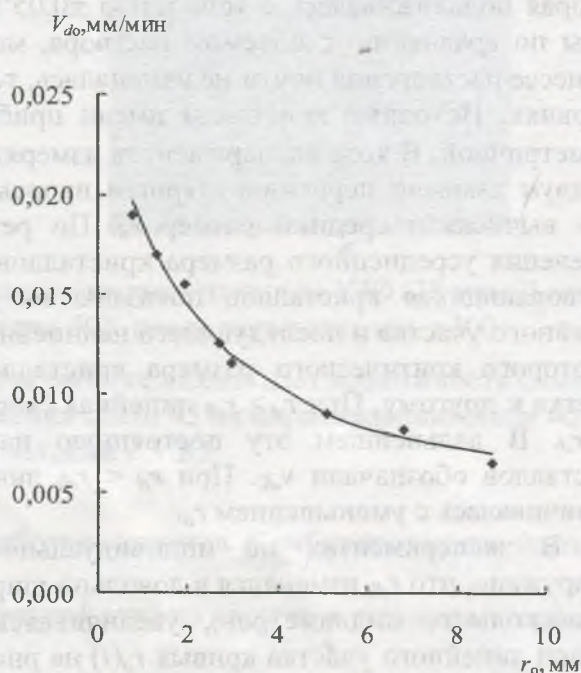


Рис. 4 – Зависимость начальной скорости растворения кристаллов KDP от их размеров, построенная на основании экспериментальных зависимостей $r_d(t)$, представленных на рис. 2 (согласно [2])

Кроме того, в ходе экспериментов фиксировали форму кристаллов KDP, которые при этом неподвижно лежали на дне сосуда одной из граней призмы. На рис. 3 показаны картины изменения формы этих кристаллов разного исходного размера r_0 при растворении. Из сравнения данных, представленных на рис. 2 и рис. 3, следует, что существует определенная связь между характером изменения размеров и формы кристаллов. На этапе растворения с постоянной скоростью v_{d0} , когда $r_d > r_{dk}$, наряду с округлением вершин и ребер происходило параллельное смещение граней. При этом кристалл сохранял преимущественно полиэдрическую форму. В области значений $r_d \approx r_{dk}$ кристалл постепенно приобретал округлую форму. Далее на этапе ускоренного растворения, когда $r_d < r_{dk}$, округлая форма сохранялась вплоть до исчезновения кристалла.

Существование зависимостей $v_{d0}(r_0)$ и $v_d(r_d)$ подтвердилось приведенными в работе [3] результатами экспериментального исследования растворения единичных сферических частиц бензокаина в воде. Авторы [3] объяснили полученные результаты с помощью ранее разработанной ими же общей модели для управляемого диффузией растворения сферической частицы при погружных условиях, которая была описана в работе [4] и предсказывала, что скорость растворения зависит от поверхностной кривизны частицы. Эта модель была получена, исходя из представления о том, что концентрационный профиль (т. е. распределение концентраций) в диффузионном слое нелинеен. Степень его нелинейности зависит от отношения размера частицы к толщине диффузионного слоя. Чем меньше это отношение, тем более нелинейным становится концентрационный профиль. С помощью этой общей модели растворения частицы было получено простое уравнение, описывающее, как размер частицы изменяется со временем (или, другими словами, выражающее линейную скорость растворения частицы) [4]:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{DC_s}{\rho} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{h} \right),$$

где a – радиус частицы, t – время, D – коэффициент диффузии, C_s – растворимость, ρ – плотность частицы, h – толщина диффузионного слоя. Из этого уравнения следует, что чем меньше радиус частицы, тем выше абсолютная величина ее линейной скорости растворения. Тот факт, что существование зависимостей $v_{d0}(r_0)$ и $v_d(r_d)$ подтверждается результатами работы [3], позволяет предположить, что одной из наиболее вероятных причин этих зависимостей является предсказанная общей моделью растворения сферической частицы зависимость скорости растворения от поверхностной кривизны частиц.

Заключение. Описано экспериментальное исследование зависимости линейной скорости растворения кристаллов KDP от их размеров и формы. Рассмотрена общая модель для управляемого диффузией растворения сферической частицы при погружных условиях. Высказано предположение, что одной из наиболее вероятных причин зависимости линейной скорости растворения кристаллов KDP от их размеров и формы является предсказанная этой моделью зависимость скорости растворения от поверхностной кривизны частиц.

Список литературы

1. Трейвус, Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов / Е.Б. Трейвус. – Л.: ЛГУ, 1979. – 248 с.
2. Некоторые особенности кинетики роста и растворения кристаллов квасцов и KDP / Н.К. Толочко, В.А. Янусов, А.З. Мьяльдун, И.А. Ядройцев // Кристаллография. – 1999. – Т. 44, № 6. – С. 1132–1138.
3. General solution for diffusion-controlled dissolution of spherical particles. 2. Evaluation of experimental data / J. Wang, D.R. Flanagan // J. Pharm. Sci. – 2002. – 91. – P. 534–542.
4. General solution for diffusion-controlled dissolution of spherical particles. 1. Theory / J. Wang, D.R. Flanagan // J. Pharm. Sci. – 1999. – 88. – P. 731–738.