

常用药用辅料的氮气表面积和水吸附

GAB (Guggenheim, Anderson, and de Boer)方程 [1, 2, 3]是广泛用于药物, 辅料和食品表征的参考模型[4, 5, 6, 7]。通过氮气在三个辅料—乳糖, 明胶, 滑石上的吸附和 BET 模型表征初始表面积, 之后进行水吸附, 再使用氮气和 BET 模型来考察水吸附对 BET 表面积的影响。与氮气吸附使用的 BET 方程不同, GAB 方程可用于水吸附等温线且适用范围较宽($0.05 < a_w < 0.90$) [8]。

水吸附中使用“活度”来取代相对压力概念, 即 $a_w = p/p^\circ$ 。

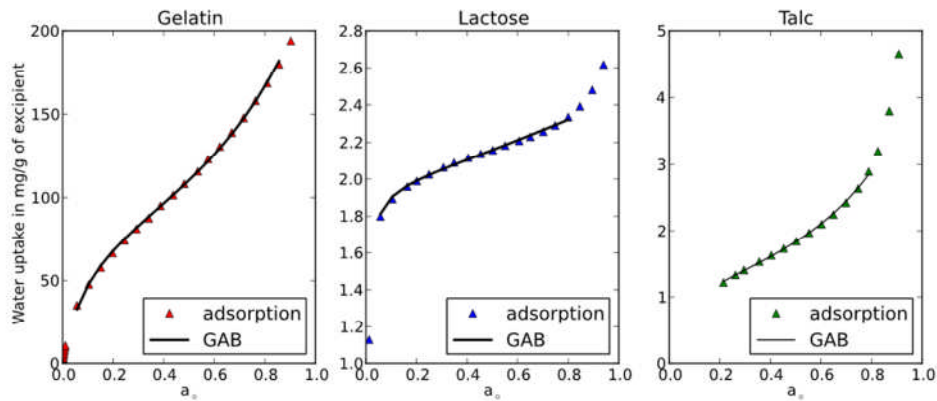


图 1: 室温下乳糖, 明胶, 滑石水吸附等温线。

实验部分

乳糖, 明胶, 滑石(Spectrum)室温下真空脱气过夜(18 小时), 样品未加热以避免形态变化。

脱气后, 在 Micromeritics 3Flex 进行氮气吸附。氮气吸附等温线用来测量每个辅料的表面积且测量在平行高速模式下进行。

氮气吸附完成后, 使用同样的方法对 3 个样品再脱气。制备结束后同样使用 Micromeritics 3Flex 进行水吸附实验。结果如图 1。

3 种辅料在水吸附完成后, 重新脱气, 再次进行氮气吸附实验。

Adsorptive	Krypton (1)	Water (2)					Krypton (3)	
Analysis	BET		GAB			BET		BET
	Surface Area	Pore volume	nm	C	k	nm	C	Surface Area
	m ² /g	ml/g	mg/g			mg/g		m ² /g
Gelatin	0.12	0.194	104.9	15.6	0.653	66.3	16.3	0.096
Lactose	0.53	0.003	2.0	907.5	0.199	1.8	148.3	0.51
Talc	7.58	0.005	1.1	82.7	0.794	1.0	66.1	7.58

数据分析

使用麦克公司的 MicroActive 软件分析氮气和水的吸附等温线。氮气吸附用来计算吸附水前后样品的 BET 表面积。计算 BET 表面积的相对压力范围为 0.05 - 0.15 (p/p°), 见上表。

GAB Equation

$$\frac{v}{v_m} = \frac{kCa_o}{(1-ka_o)(1-ka_o(1-C))}$$

BET Equation

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Ca_o}{(1-a_o)(1+a_o(C-1))}$$

对水吸附等温线，使用 BET 和 GAB 方程计算水单层吸附量。MicroActive 软件特点之一可使用 Python 程序语言得到报告。使用两个简单的 python 脚本程序辅助分析水吸附等温线。第一个脚本程序可将吸附量(mmoles/g of sample)转换为 mg/g of sample。该计算灵活性非常高，可以是使用者将体积法的等温吸附线与重量法得到的结果相比较。

第二个脚本程序是为了计算每个辅料的 GAB 参数。

表 1 给出了水吸附的 GAB 和 BET 参数。氮气吸附的解表表明，经过水吸附处理，明胶的 BET 表面积降低了 20%，乳糖的降低了 4%而滑石的未发生变化。

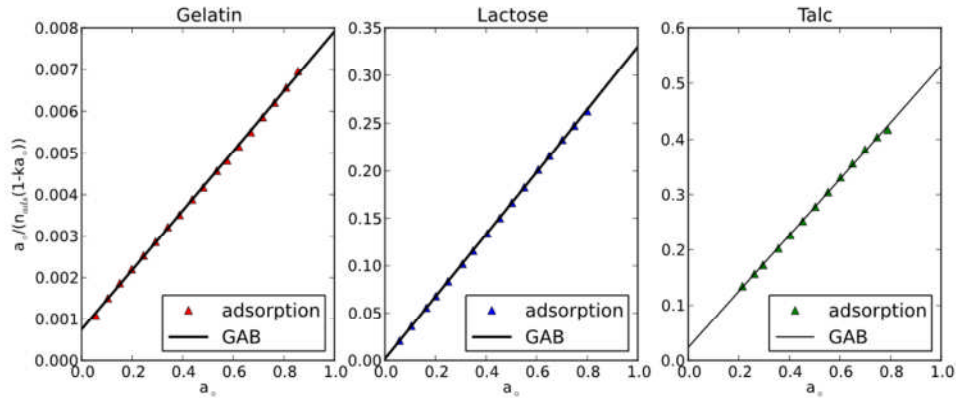


Figure 2: 乳糖，明胶，滑石水吸附等温线的 GAB 模型 (线)

比较 GAB 和 BET 方程，水吸附等温线计算的参数与以前文献报道的值一致。对于三种辅料，使用 GAB 方程计算的单层吸附量高于 BET 方程计算的结果。非常有趣的是，BET 模型使用的活度范围为 0.05—0.3 而 GAB 方程模型使用的活度范围更宽，从 0.05—0.8，图 2。

总结

Micromeritics 3Flex 吸附仪是一系列探针分析的吸附等温线测量的强大工具。该研究中，我们使用的氮气精确的测量药用辅料的表面积。随后使用 3Flex 进行了宽泛活度范围的水吸附的测量。紧随的氮气吸附演示了测量水吸附前后表面积这种复杂实验。该方法的重要特点是原位分析辅料。使用 3Flex 可以一次将样品装入样品管，不需要移除样品可以进行其他实验。3Flex 和平行分析避免了转移样品，保证样品不被污染。

Python 程序语言已嵌入到 3Flex 的 MicroActive 软件中，允许用户开发扩展的标准报告库。Python 的使用允许用户嵌入新模型（如 GAB 方程）或者使用质量来描述吸附数据。

Micromeritics 3Flex 为材料表征提供了一个灵活的，可扩展的平台。

参考文献

1. E. A. Guggenheim. Application of Statistical Mechanics. Clarendon Press, Oxford, 1966.
2. Robert B. Anderson. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation. Journal of the American Chemical Society, 68(4):686–691, 1946.
3. J. H. de Boer. The Dynamic Character of Adsorption, page 57. Clarendon Press, Oxford, 1953.
4. Ernesto O. Timmermann. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 220(1-3):235–260, June 2003.

5. Duncan Kilburn, Johanna Claude, Raffaele Mezzenga, Gunter Dlubek, Ashraf Alam, and Job Ubbink. Water in glassy carbohydrates: opening it up at the nanolevel. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(33):12436–12441, 2004.
6. M. Pyda and F. J. Lopez-Garzon. Theory of sorption of gases on heterogeneous solids- polymeric sorbents. *Langmuir*, 9(10):2676–2681, 1993.
7. Gang Li, Penny Xiao, and Paul Webley. Binary adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on activated alumina. *Langmuir*, 25(18):10666–10675, 2009. PMID: 19678623.
8. H. Bizot. Using the GAB model to construct sorption isotherms. In R. Jowitt, F. Escher, B. Hollstorm, H. F. Th. Meffet., W. E. L. Spiess, and G. Voss, editors, *Physical Properties of Foods*, page 43. Applied Science Publishers, London, 1983.