

2.2.5. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ

Относительная плотность $d_{t_2}^{t_1}$ представляет собой отношение массы определенного объема вещества при температуре t_1 к массе равного ему объема воды при температуре t_2 .

Если нет других указаний в частной фармакопейной статье, используют относительную плотность d_{20}^{20} . Относительная плотность также часто выражается как d_4^{20} . Может использоваться плотность ρ_{20} , определяемая как масса единицы объема при температуре 20 °С и выражаемая в килограммах на кубический метр или в граммах на кубический сантиметр ($1 \text{ кг/м}^3 = 0,001 \text{ г/см}^3$). Эти величины связаны между собой следующими уравнениями, в которых плотность выражена в граммах на кубический сантиметр:

$$\begin{aligned}\rho_{20} &= 0,998203 \cdot d_{20}^{20} \text{ или } d_{20}^{20} = 1,00180 \cdot \rho_{20}, \\ \rho_{20} &= 0,999972 \cdot d_4^{20} \text{ или } d_4^{20} = 1,00003 \cdot \rho_{20}, \\ d_4^{20} &= 0,998230 \cdot d_{20}^{20}.\end{aligned}$$

Относительную плотность или плотность определяют с точностью до десятичных знаков, указанных в частной фармакопейной статье, с использованием пикнометра (для твердых веществ и жидкостей), гидростатических весов (для твердых веществ), ареометра (для жидкостей) или цифрового денсиметра (плотномера) с осциллирующим датчиком (для жидкостей и газов). Атмосферное давление в определениях с использованием взвешивания не учитывают, так как связанная с ним ошибка не превышает единицы в третьем десятичном знаке. Давление воздуха не оказывает влияние на определения с использованием денсиметра.

Денсиметр с осциллирующим датчиком. Прибор состоит из следующих основных составляющих:

- U-образная трубка, обычно из боросиликатного стекла, в которую помещают испытуемую жидкость;
- генератор магнитоэлектрического или пьезоэлектрического возбуждения, заставляющий колебаться U-образную трубку с характеристической частотой, зависящей от плотности испытуемой жидкости;
- измерительный аппарат, определяющий период колебаний (T), который может быть преобразован прибором непосредственно в плотность, либо использован для расчета плотности с использованием постоянных A и B как указано ниже.

Резонансная частота (f) является функцией константы упругости (c) и массы (m) системы:

$$f^2 = \frac{1}{T^2} = \frac{c}{m} \cdot \frac{1}{4\pi^2}.$$

Отсюда:

$$T^2 = \left(\frac{M}{c} + \frac{\rho \cdot V}{c} \right) \cdot 4\pi^2,$$

где: M — масса трубки;
 V — внутренний объем трубки.

Введение двух постоянных $A = c / (4\pi^2 \cdot V)$ и $B = M / V$ приводит уравнение к классическому виду для осциллирующего датчика:

$$\rho = A \cdot T^2 - B.$$

Постоянные A и B определяют для конкретного прибора, заполняя U-образную трубку двумя различными образцами с известными плотностями, например дегазированной водой P и воздухом. Проверку получаемых данных проводят ежедневно с использованием дегазированной воды P . Результаты, полученные при проверке с использованием дегазированной воды P , не должны отличаться от стандартных значений ($\rho_{20} = 0,998203 \text{ г/см}^3$, $d_{20}^{20} = 1,000000$) более чем на специфицированную ошибку. Например, прибор, специфицированный до $\pm 0,0001 \text{ г/см}^3$, считается пригодным для дальнейших измерений, если выдает значение $0,9982 \pm 0,0001 \text{ г/см}^3$. В противном случае необходима повторная настройка. Регулярно должна проводиться калибровка с использованием сертифицированных стандартных образцов. Измерения должны проводиться при тех же условиях, что и калибровка. Перед помещением в трубку испытываемую жидкость при необходимости термостатируют при 20°C для предотвращения образования пузырьков газа и для уменьшения времени, необходимого для измерения.

Факторы, влияющие на точность измерения:

- неоднородность температуры во всем объеме трубки;
- отсутствие линейности в диапазоне измеряемого значения плотности;
- мешающие резонансные эффекты;
- вязкость, вследствие чего растворы с вязкостью большей, чем у раствора, по которому проводилась калибровка, показывают плотность заметно более высокую, чем истинная.

Проблемы, связанные с эффектами отсутствия линейности и вязкости, могут быть решены при использовании для калибровки веществ со значениями плотности и вязкости близкими к таковым для испытываемой жидкости ($\pm 5\%$ для плотности и $\pm 50\%$ для вязкости). Денсиметр может иметь функцию для автоматической коррекции вязкости и для коррекции ошибок, связанных с отсутствием линейности и с изменениями температуры.

Прецизионность является функцией воспроизводимости и стабильности частоты осциллирующего датчика, которая зависит от стабильности объема, массы и константы упругости ячейки.

Денсиметры способны проводить измерения с точностью от $1 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ до $1 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$ и повторяемостью от $1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ до $1 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$.

Определение плотности при помощи пикнометра проводят, как указано в методах 1 и 2, при помощи ареометра — как указано в методе 3, при отсутствии других указаний в частной фармакопейной статье.

Метод 1. Применяют в случае определения плотности жидкостей с точностью до 0,001.

Чистый сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г, заполняют при помощи сухой воронки водой P чуть выше метки, закрывают пробкой и термостатируют в течение 20 мин при температуре $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. При этой

температуре уровень воды в пикнометре доводят до метки, быстро отбирая избыток воды при помощи пипетки или завернутой в трубку полоски фильтровальной бумаги. Пикнометр снова закрывают пробкой и термостатируют еще 10 мин, проверяя положение мениска по отношению к метке. Затем пикнометр вынимают из термостата, фильтровальной бумагой вытирают внутреннюю поверхность шейки пикнометра, а также весь пикнометр снаружи, выдерживают под стеклом весов в течение 10 мин и взвешивают с точностью, указанной выше.

Пикнометр освобождают от воды, высушивают, ополаскивая последовательно 96 % спиртом *P* и эфиром *P* (сушить пикнометр путем нагревания не допускается), удаляют остаток эфира продуванием воздуха, заполняют пикнометр испытуемой жидкостью и затем проводят те же операции, что и с водой *P*.

Плотность ρ_{20} (г/см³) рассчитывают по формуле:

$$\frac{(m_2 - m) \cdot 0,99703}{m_1 - m} + 0,0012,$$

где: m — масса пустого пикнометра, г;
 m_1 — масса пикнометра с водой *P*, г;
 m_2 — масса пикнометра с испытуемой жидкостью, г;
0,99703 — значение плотности воды при 20 °С, г/см³ (с учетом плотности воздуха);
0,0012 — значение плотности воздуха при 20 °С, г/см³ и барометрическом давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.).

Метод 2. Применяют для определения плотности твердых жиров и воска.

Взвешивают пустой пикнометр, затем взвешивают тот же пикнометр, заполненный водой *P*. После этого воду удаляют и пикнометр высушивают. Все операции проводят, соблюдая условия, указанные в методе 1.

В пикнометр вливают при помощи пипетки или небольшой воронки с тонкооттянутым концом расплавленный жир или воск в таком количестве, чтобы он занимал от 1/3 до 1/2 объема пикнометра. Пикнометр выдерживают в течение 1 ч без пробки в горячей воде, затем охлаждают до температуры 20 °С, взвешивают, доводят до метки водой *P* при температуре 20 °С, вытирают насухо и снова взвешивают. В обеих фазах и на поверхности их раздела не должно быть пузырьков воздуха.

Плотность ρ_{20} (г/см³) рассчитывают по формуле:

$$\frac{(m_2 - m) \cdot 0,99703}{(m_1 + m_2) - (m + m_3)} + 0,0012,$$

где: m — масса пустого пикнометра, г;
 m_1 — масса пикнометра с водой *P*, г;
 m_2 — масса пикнометра с испытуемым образцом, г;
 m_3 — масса пикнометра с испытуемым образцом и водой *P*, г.

Метод 3. Применяют в случае определения плотности жидкостей с точностью до 0,01.

Испытуемую жидкость помещают в цилиндр и при температуре жидкости 20 °С осторожно опускают в нее чистый сухой ареометр, шкала которого позволяет определить ожидаемую величину плотности. Ареометр не выпускают из рук, пока не станет очевидным, что он плавает; при этом необходимо следить,

чтобы ареометр не касался стенок и дна цилиндра. Отсчет плотности проводят через (3—4) мин после погружения ареометра по делению на шкале, соответствующему нижнему мениску жидкости (в случае определения темноокрашенных жидкостей отсчет производят по верхнему мениску). При отсчете глаз должен быть на уровне мениска. Определение плотности сильнолетучих веществ ареометром не допускается.