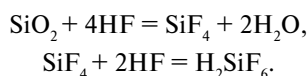


УДК 666.1.001.5

Вопросы хранения водных растворов аммиака в стеклянной таре

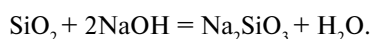
А.С. Дорошенко, Н.Н. Племянников, к.т.н., НТУУ «КПИ», г. Киев

Стекло — это твердый аморфный материал, полученный путем перерасплавления расплава, со скоростью остывания достаточной для предотвращения процесса кристаллизации. Для пищевой, парфюмерной и фармацевтической продукции стекло является хорошим упаковочным материалом не только за счет своей гигиеничности и непроницаемости (для газов и жидкости), но также благодаря высокой инертности по отношению к действию на него различных реагентов. Хорошо известна химическая стойкость стекол относительно реагентов I группы, к которым относятся нейтральные водные растворы, а также кислоты. Стекло не стойкое лишь в отношении плавиковой кислоты:



А также фосфорной кислоты, которая при температуре выше 80 °С вступает в реакцию с кремнеземом (SiO₂), оксидами и силикатами. Стоит отметить, что большинство видов пищевой продукции имеет слегка кислое или нейтральное pH (реагенты I группы), что дает возможность упаковывать их в изделия из стекла. Под действием нейтральных водных растворов или растворов кислот из стекла вымываются в микроколичестве щелочные компоненты, а поверхностный слой обогащается оксидом кремния, который индифферентен к дальнейшему выщелачиванию. Процесс химической коррозии замедляется и со временем прекращается. Компоненты, которые переходят наружу стекла, содержащие преимущественно ионы натрия, не являются токсичными, а

образующиеся соединения растворимы и визуально не наблюдаются. К реагентам II группы относятся щелочные растворы. При их действии разрушение поверхностного слоя стекла становится более радикальным. Вымывается основная составляющая стекла — оксид кремния. Упрощенную реакцию с типичной щелочью NaOH можно представить уравнением [1]:



Вместе с кремнеземом вымываются и переходят в раствор и другие компоненты, которые входят в состав стекла — соединения натрия, кальция, магния, алюминия. Механизм такой коррозии также известен и исследован. Стандартные испытания на так называемую щелочеустойчивость предусматривают исследование поведения стекла по отношению к однонормальным растворам гидроксида и карбоната натрия. Общее для растворов аммиака и названных растворов для стандартных испытаний лишь наличие щелочной реакции. Регламентированных стандартом испытаний на стойкость к коррозии в растворах аммиака не существует. Механизм разрушения поверхностного слоя стекла недостаточно изучен.

Хранение в стеклянной таре высокощелочных растворов не типично. Однако имеет место эксклюзивный случай использования фармацевтами стеклянных флаконов для хранения нашатырного спирта. В течение его относительно продолжительного хранения появляется осадок в виде определенной мути. Визуально осадок едва заметен и может беспокоить пользователей по причине неизвест-

ной природы происхождения и воздействия на живые организмы.

Фармацевтическая промышленность предъявляет определенные претензии к производителям стеклотары, которые являются в некоторой степени обоснованными, хотя бы потому, что едва заметный осадок портит товарный вид продукции. Подобная коллизия возникла в Марьяновском стекольном заводе.

Проведенные нами стандартные испытания продукции этого завода показали высокую химическую стойкость стекла по отношению к реагентам обеих групп. Она безупречна



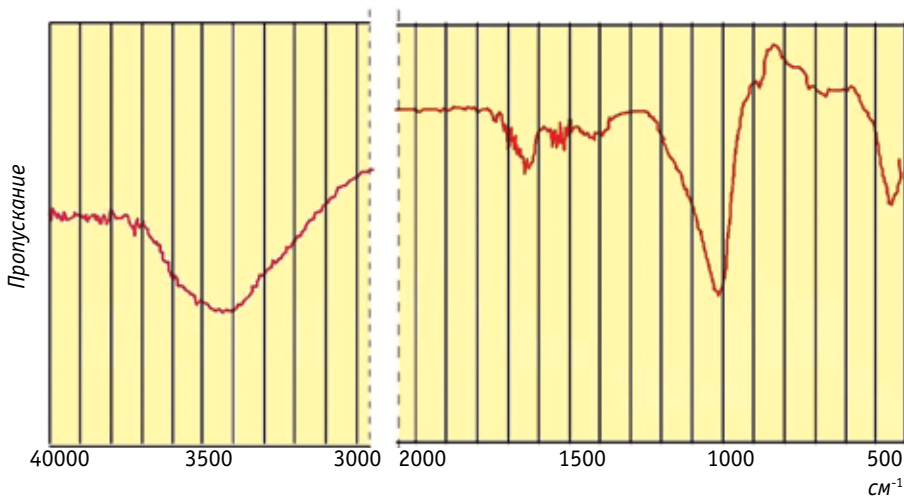


Рис. 1. ИК спектр осадка

для фармацевтической промышленности ввиду своей высокой химической стойкости.

Стандартные испытания на щелочестойкость предусматривают использование в качестве реагентов однонормальных растворов карбоната натрия и едкого натра. Но в нашем случае они могут дать только ориентировочные сведения относительно щелочестойкости. Водные растворы аммиака (нашатырный спирт) могут иметь иной механизм воздействия на поверхность стекла. Стандартных методов испытания для такого случая нет.

Для исследований использовали осадок из аптечных флаконов с просроченной продукцией. Поскольку он наблюдается в ничтожно малых количествах, и возникают трудности в его выделении для последующего изучения, был предложен собственный способ форсированного получения осадка.

Стекланные флаконы дробили, бой растирали в фарфоровой ступке. Полученные частички просеивали. Отбирали и взвешивали фракцию 0,25–0,40 мм. Отобранную фракцию помещали в коническую колбу. Колбу заполняли раствором аммиака (25 %) и выдерживали на водяной бане при температуре 50 °С в течение одних суток.

Посредством подобной обработки в водном растворе содержимого

колбы прослеживалось появление суспензии коллоидных частичек (мути). Далее содержимое колбы пропускали через сито с размером ячейки 0,20 мм. При этом частицы исходного стекла задерживались на сите, а раствор с коллоидными частицами проходил сквозь сито. Полученный осадок в растворе тщательно промывали дистиллированной водой для полного удаления коллоидных частиц.

Задержанные на сите 0,20 мм частицы стекла количественно переносили в фарфоровую чашку, высушивали и взвешивали. Зная первоначальную массу фракции — 0,25–0,40 мм, и задержавшихся частиц на сите — 0,20 мм, определяли потерю массы навески.

Для расчета удельной поверхности исходных гранул стекла (фракция 0,25–0,40 мм) использовали метод оптической микроскопии. Была оценена среднестатистическая геометрия и размеры частичек стекла. Исходя из этих данных, вычисляли средние значения объема гранул и площадь их поверхности.

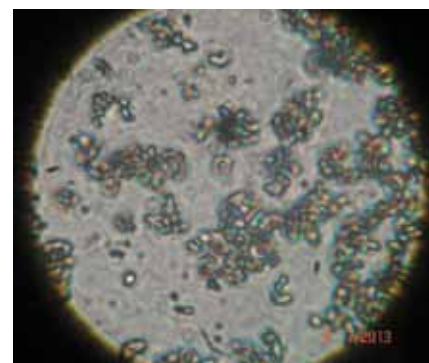
Полученное среднестатистическое значение было использовано для расчета удельной поверхности такого порошка, которая составила 75,7 см²/г. Удельная потеря массы стекла в процессе обработки составила 35,9 мг/дм². Толщина поверхностного слоя стекла, утраченного (удаленного, вымытого) в результате такой химической обработки в среднем 1,4 мкм.

Для идентификации осадка были применены физико-химические методы. Инфракрасная (ИК) спектроскопия (рис. 1) показала, что в осадке присутствуют связи Si–O–Si. Доказательством этого является наличие характеристических полос поглощения при низких частотах. В частности, можно выделить основную характеристическую полосу в диапазоне ~ 1000–1100 см⁻¹, соответствующую антисимметричным валентным колебаниям атомов кислорода относительно атомов кремния [2].

Также в диапазонах ~ 3400–3500 см⁻¹ и ~ 1600–1700 см⁻¹ четко прослеживаются полосы, которые могут быть идентифицированы как полосы поглощения гидроксильных групп на поверхности кремнезема [2].



а)



б)

Рис. 2. Одиночные (а) и объединенные в конгломераты (б) глобулы (по нашим оценкам, размер глобул ~ 1–2 мкм)



Результаты оптической микроскопии (фотографии) представлены на рис. 2. Можно наблюдать глобулы — сферические микроскопические образования, которые присущи именно аморфному кремнезему (SiO_2) [3, 4]. Одиночные глобулы объединяются в конгломераты, образующая осадок.

Для подтверждения наличия именно аморфного кремнезема, а не кристаллического, на порошках, полученных из осадка, который образовывался в фармацевтических флаконах, был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) (рис. 3). Для опыта была взята фракция, прошедшая через сито с 5 000 отв./см². Отсутствие пиков и наличие гало свидетельствуют о присутствии аморфной фазы в осадке.

На основе литературных данных [5–7] показано, что осадок безопасен для живых организмов, в частности для человека. Содержание кремнезема и его соединений в человеческом организме достигает ~ 0,001 %. Многие авторы даже относят кремний к микроэлементам, необходимым для правильного функционирования организма. Более того, аптечный нашатырный спирт используется как медицинский препарат только для ингаляционного употребления (в микроколичествах) или внешне (примочки). Поэтому осадок не должен вызывать опасений. Реальная возможность торможения процесса образования осадка — выдерживание необходимого температурного режима при хранении продукта, а также соблюдение срока годности. В инструкциях для потребителей необходимо дать пояснение, что осадок безвреден для живых организмов.

Таким образом, можно заключить: осадок, выпадающий во флаконах с нашатырным спиртом, будет являться преимущественно аморфным кремнеземом. А учитывая наличие гидроксильных групп на поверхности — обводненным аморфным кремнеземом — $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Анализ информации из литературных источников свидетельствует о полной безвредности осадка для биосферы и живых существ.

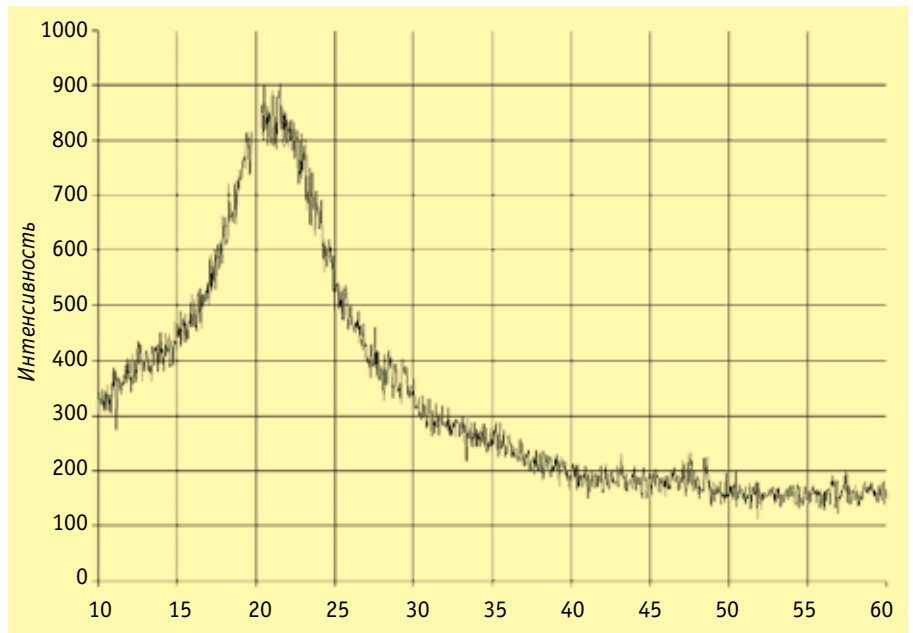


Рис. 3. РФА осадка

Литература

1. Swamy R.N. The alkali-silica reaction in concrete / R.N. Swamy. — New York: Blackie and Son Ltd., 1992. — 336 p.
2. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Чукин Г.Д. — М.: Паладин, 2008. — 172 с.
3. Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навч. посіб. / Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М.; під ред. чл.-корр. НАН України Б.Ю. Корніловича. — К.: Освіта України, 2013. — 178 с.
4. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 кн. / Р. Айлер. — М.: Мир, 1982. — 1128 с.
5. Воронков М.Г. Кремний в живой природе / Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. — Новосибирск: Наука, 1984. — 155 с.
6. Семенова Н.А. Кремний — элемент жизни. Экология и медицина / Н.А. Семенова, А.П. Холопов, В.А. Шашель [и др.]. — СПб.: ДИЛЯ, 2008. — 448 с.
7. Mancinella A. Silicon, a trace element essential for living organism. Recent knowledge on its preventive role in atherosclerotic process, aging and neoplasms / A. Mancinella // Clin. Ter. — 1991. — № 137 (5). — P. 343–350. *Ж*

Питання зберігання водних розчинів аміаку у скляній тарі

А.С. Дорошенко, М.М. Племянніков, к.т.н.

Вивчена природа осаду, що випадає у фармацевтичних скляних флаконах під час довгострокового зберігання нашатырного спирту. За допомогою методів рентгенофазового аналізу, ІЧ спектроскопії та оптичної мікроскопії доведено, що цей осад являє собою гель кремнієвої кислоти з глобулярною будовою. Зроблено висновок про необхідність дотримання температурного режиму та терміну зберігання для запобігання випадання осаду, про його нешкідливість для живих організмів.

Ключові слова: скляний контейнер; нашатырний спирт; температурний режим; осад.

Questions storage of aqueous ammonia solutions in glass containers

A.S. Doroshenko, N.N. Plemyanikov, Ph.D.

The nature of the precipitation in pharmaceutical glass bottles during a prolonged storage of ammonia has been investigated. By means of X-ray analysis, infrared spectroscopy and optical microscopy this precipitation has been proved to be a silica gel with globular structure. It has been drawn the conclusion about the necessity to observe the temperature condition and the time mode of product storage to prevent precipitation, and about its harmlessness for living organisms.

Key words: glass container; ammonia; temperature; the precipitate.