ICS 81.040.30
Y 22

中华人民共和国国家标准

GB/T 4548—1995
eqv ISO 4802-1:1988

玻璃容器内表面耐水侵蚀性能测试方法及分级

Test method and classification for hydrolytic resistance of the interior surfaces of glass containers

1995-12-08发布　　1996-08-01实施

国家技术监督局　发布

需要全本请访问 www.ertongbook.com

前　言

本标准是根据国际标准 ISO 4802-1:1988《玻璃容器内表面耐水侵蚀性能测试方法　第一部分:滴定法测定和分级》而制定的,在技术内容上与该国际标准等效。

ISO 4802-1 所规定的玻璃瓶罐内表面耐水侵蚀性能测试方法是世界上许多国家经过多年工作而制定的,科学合理。我国原来是采用定性方法测定,已不适合玻璃瓶罐生产发展的要求,所测结果在国际上没有可比性。因此,采用 ISO 4802-1 重新制定了本标准,以便于与国际接轨。由于我国许多实验室设备没有采用国际标准,以至在相关项中无法等同采用 ISO 4802-1,本标准为等效采用。

从 1996 年 8 月 1 日起实施。

本标准从生效之日起,同时代替 GB 4548—84。

本标准由中华人民共和国轻工业部提出。

本标准由全国日用玻璃搪瓷标准化中心归口。

本标准由轻工业部玻璃搪瓷工业科学研究所负责起草。

本标准主要承办人:邱霭雪、张国秀。

ISO 前言

ISO 4802 的本部分标准是以国际玻璃委员会(ICG)第二技术委员会(化学稳定性的分析)所批准的玻璃容器内表面抗水解性的测试方法为基础的。

欧洲药典委员会现已采用滴定测试原理,制订了有关注射制剂用玻璃容器的分类,ISO 4802 本部分标准已将其包括在内。

根据许多国际实验室的测试结果,本标准规定了比欧洲药典更周密的试验条件,以便提高试验结果的重现性。

中华人民共和国国家标准

玻璃容器内表面耐水侵蚀性能测试方法及分级

GB/T 4548—1995
eqv ISO 4802-1:1988

代替 GB 4548—84

Test method and classification for hydrolytic resistance of the interior surfaces of glass containers

1 范围

本标准规定：

a）玻璃容器在经受121±1℃水侵蚀60±1 min内表面耐水性的测定方法。耐水性是通过用盐酸溶液滴定制备好的、一定量的淬取液求得的。此时，容器的耐水性与所消耗盐酸成反比。

b）玻璃容器的分类。此分类是根据本标准所规定的玻璃容器内表面耐水性的测定方法而定的。

注：滴定法规定的玻璃容器耐水性HC级与根据ISO 4802-2获得的HC级具有可比性，尽管两种方法的个别试验结果会不同。

本标准适用于一般玻璃瓶、小玻璃瓶、安瓿、烧瓶和烧杯等玻璃容器。这些玻璃容器是用经过表面处理或未经表面处理的钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃或中性玻璃制成的。

本标准不适用于双联安瓿。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6582—86 玻璃在98℃耐水性的颗粒试验方法和分级

GB 12416.2—90 玻璃颗粒在121℃耐水性的试验方法和分级

GB 12805—91 实验室玻璃仪器 滴定管

GB 12808—91 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

ZB N64 001—87 实验室玻璃仪器 烧杯

ZB N64 002—87 实验室玻璃仪器 细颈烧瓶

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 容器：任何由硼硅酸盐玻璃、中性玻璃或钠钙玻璃制成的产品，如一般玻璃瓶、小玻璃瓶和安瓿等，以及能够被灌装的实验室专用或制药用的玻璃制品。

3.2 硼硅酸盐玻璃：氧化硼含量在5%～13%之间的硅酸盐玻璃，这种玻璃因其化学成分而具有较高的抗热震性和极高的耐水性。

用这种硼硅酸盐玻璃制成的各种容器符合本标准规定的HC 1级耐水性要求。

3.3 中性玻璃：含有一定量的氧化硼（通常为5%～13%）、氧化铝和/或碱土金属氧化物等的硅酸盐玻璃。这种玻璃因其化学成分而具有极高的耐水性。用这种玻璃制成的各种容器符合本标准规定的HC 1

国家技术监督局1995-12-08批准　　1996-08-01实施

需要全本请访问 www.ertongbook.com

级耐水性要求。

3.4 钠钙玻璃：碱土金属氧化物（主要是氧化钙）含量约为15%、碱金属氧化物（主要是氧化钠）含量约为15%的硅酸盐玻璃。

这种钠钙玻璃制成的各种容器因其玻璃的化学成分而具有中等的耐水性，并符合HC 3级耐水性或HCD级耐水性要求。经过表面处理（见3.5）以后，耐水性为HC 3级的钠钙玻璃容器将会因表面处理而具有很高的耐水性，符合HC 2级耐水性的要求。

3.5 表面处理：用试剂处理钠钙玻璃容器的表面，以便获得一种脱碱表面，明显减少碱金属离子和碱土金属离子的析出。

3.6 满口容量：当水灌入一个放置在水平面上的容器中，直到弯液面恰好接触触液板（见6.7）时，所需水的体积。

3.7 灌装容量：灌注入容器中的水的体积。对一般玻璃瓶、小玻璃瓶和有嘴玻璃容器而言，灌装容量规定为满口容量的90%。对安瓿而言，灌装容量规定为瓶内液面降到瓶肩高处的容量（见图2）。

3.8 一般玻璃瓶：由模具成形的平底玻璃容器。这种玻璃容器通常是厚壁的，其容量一般超过50 mL。一般玻璃瓶的横截面可以是圆形的或其他几何形状的。

注：一般玻璃瓶通常用非玻璃材料制的瓶塞进行密封而不采用火焰封口。

3.9 小玻璃瓶、管制瓶：由玻璃管或模具成形的小型平底玻璃容器。模制玻璃容器通常是厚壁的，其容量约在50 mL以内。

注：小玻璃瓶通常用非玻璃材料制的瓶塞进行密封而不采用火焰封口。

3.10 安瓿：通常用薄壁玻璃管制成并且有不同形状管颈的平底玻璃容器，灌装后用火焰熔封的称为安瓿，其容量一般小于25 mL。其种类分为敞口安瓿和封口安瓿（见图1）。

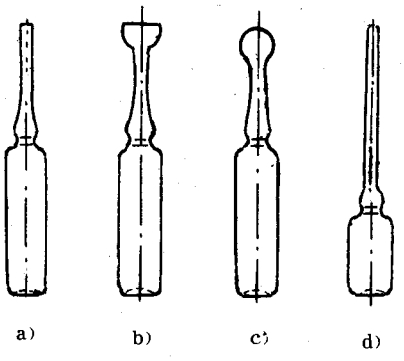


图1 典型的敞口安瓿a)、b)及封口安瓿c)、d)

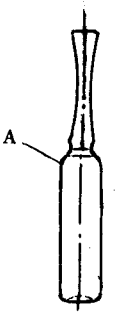


图2 安瓿的灌装容量（到A点）

4 原理

本方法是一种表面试验法，一般适用于交付使用的玻璃容器。

用规定的水注入待试验容器到一规定的容量，并且在规定条件下将未紧密封顶的容器加热。通过滴定淬取液来测量水对容器内表面侵蚀程度。

5 试剂

除非另有说明，试验过程中只能使用认可的分析纯试剂。

5.1 试验用水：

不许含有重金属(特别是铜)，必要时可用双硫腙试验法检验。其电导率在25±1℃时不超过0.1 mS/m。

水放在石英玻璃或硼硅质玻璃制的烧瓶中煮沸15 min以上制得。不含二氧化碳之类的溶解气体。烧瓶在首次使用之前，应根据8.2中的规定进行一次预处理。

试验用水应对甲基红呈现中性。即在试验进行前，在50 mL试验用水中加入四滴甲基红指示液时(见5.5)，应呈一种相当于pH5.5±0.1的橙红色(而不是紫红色或黄色)。

注：按上述要求变色的试验用水也可用作参比溶液(见8.3)。这种试验用水通常可在塞好的烧瓶中储存24 h而不会改变其pH值。

5.2 盐酸标准溶液，$c(HCl)=0.01$ mol/L。

5.3 盐酸溶液，$c(HCl)=2$ mol/L。

5.4 氢氟酸，$c(HF)\approx22$ mol/L(即≈400 gHF/L溶液)。

5.5 甲基红指示剂。

可将25 mg甲基红钠盐($C_{15}H_{14}N_3NaO_2$)溶解在100 mL试验用水中制得(见5.1)。

5.6 蒸馏水或纯度相当的水。

6 仪器

普通实验室仪器和下列仪器。

6.1 高压釜或蒸汽消毒器 能够承受至少2.5×10^5 N/m^2 [1]的压力和能按8.2中规定进行加热循环的仪器。最好能配备一个恒压调节器或能将温度保持在121±1℃的其他装置。容器的内径至少300 mm，并且应配备一个加热装置、一个温度计或一个经校准过的热电偶、一个压力计、一个释放压力安全装置、一个旋塞以及一个放置试样用的支架。

高压釜的辅助装置在使用前应彻底清洗。

6.2 滴定管 应有50 mL、25 mL、10 mL或2 mL等适当容量，符合GB 12805中A级滴定管的规定，并用符合GB 12416.2中的1级颗粒法耐水性玻璃制成[2]。

滴定管容量应根据预测的盐酸耗用量来选择(见5.2)。

6.3 锥形烧瓶 应有100 mL和250 mL容量，符合ZB N64 002的规定。

每个新的锥形烧瓶在使用前应按8.2规定在高压釜中预处理。

6.4 吸管 应具有适当的容量，符合GB 12808中A级的规定。

6.5 水浴锅 应能加热到约80℃。

6.6 烧杯 应具有适当的容量并符合ZB N64 001的规定。每个新的烧杯在使用前应按8.2规定在高压釜中预处理。

6.7 触液板(用于测量普通玻璃瓶和小玻璃瓶的满口容量) 采用刚性和惰性的透明材料制成，具有适当形状和一个约5 mm直径的中心孔。这种触液板大小应匹配，并完全覆盖需测满口容量瓶的瓶口封合面。

7 试样

7.1 试样数量

1) 2.5×10^5 N/m^2=0.25 MPa=2.5 bar

2) GB 6502 1级耐水性玻璃足以满足GB 12416.1中规定的1级玻璃的要求。

待试验的玻璃容器数量取决于玻璃容器的容量、一次滴定所需淬取液的体积和所需的滴定结果次数等。它应根据表1中给定的要求进行计算。

表1 滴定法测定耐水性的玻璃容器个数

容量(相当于灌装容量) mL	一次滴定的最少容器个数	一次滴定所需淬取液的体积,mL	滴定次数
≤3	10	25.0	1
>3,≤30	5	50.0	2
>30,≤100	3	100.0	2
>100	1	100.0	3

7.2 灌装容量的测定

7.2.1 容量小于30 mL的平底玻璃容器(安瓿例外)

从一批试样中任意选出6个玻璃容器并摇动这些玻璃容器,以清除所有污物及包装碎屑。将每个干燥的玻璃容器放置在平整的水平板上,并让它们达到22±2℃的温度,用触液板(见6.7)覆盖每个玻璃容器,使触液板的小孔近似地置于玻璃容器的中心。用滴定管(见6.2)将22±2℃的蒸馏水(见5.6)通过触液板的小孔注入每个玻璃容器,直到弯液面恰好与小孔的底面平为止。这时应确保蒸馏水和触液板的界面上没有空气泡。然后从滴定管读得蒸馏水的体积,读数应精确到二位小数,这个体积就是玻璃容器的满口容量。

计算6个玻璃容器满口容量平均值的90%,计算精确到一位小数,所得数值就是此特定试样组的灌装容量。

7.2.2 容量等于和大于30 mL的平底玻璃容器

从一批试样中任意选择6个玻璃容器(容量小于或等于100 mL)或3个玻璃容器(容量大于100 mL),并摇动这些玻璃容器以清除所有污物及包装碎屑。让这些干燥的玻璃容器达到22±2℃的温度。用适当的触液板(见6.7)覆盖每个玻璃容器,并对每个盖有触液板的空容器进行称重,精确到0.1 g。除去触液板,并且用22±2℃的蒸馏水(见5.6)注入玻璃容器到接近顶部,然后再盖上触液板并使板的小孔近似地置于玻璃容器的中心。按7.2.1所述,用滴定管(见6.2)通过触液板中的小孔继续对玻璃容器注入22±2℃的蒸馏水。

将注满蒸馏水的玻璃容器及其触液板一起称重,精确到0.1 g,并以g为单位计算出玻璃容器内所含水的质量。

计算6个玻璃容器试验结果的平均值,计算结果可用mL水表示。这个计算值就是玻璃容器的平均满口容量。

计算这个平均满口容量的90%之值,精确到一位小数。这个体积就是此特定试样组的灌装容量。

7.2.3 圆底玻璃容器(安瓿除外)

从一批试样中随意选择6个玻璃容器(容量小于或等于100 mL)或3个玻璃容器(容量大于100 mL),并摇动这些玻璃容器以清除所有污物及包装碎屑。让这些干燥的玻璃容器达到22±2℃的温度。将每个玻璃容器垂直地固定在一适当的装置中并分别根据7.2.1或7.2.2的规定测定满口容量。

计算平均满口容量的90%之值,精确到一位小数。这个体积就是此特定试样组的灌装容量。

7.2.4 有嘴玻璃容器

将塑料胶带缠绕在玻璃容器的边缘上,以使玻璃容器嘴周围的塑料胶带与玻璃容器的满口齐平。对安装好触液板的玻璃容器(见6.7)称重。然后在不拆除触液板的情况下再称重。

7.2.5 安瓿

至少将6个温度为22±2℃的干燥安瓿放置在平的水平板上，并用滴定管(见6.2)注入同样温度的蒸馏水(见5.6)直至蒸馏水达到A点，即安瓿的瓶身向肩部处(见图2)。读取每个安瓿的容量至二位小数，计算平均值。

该体积值精确到一位小数，就是灌装容量，并应注入到同一批试样的所有其他安瓿中。

8 试验步骤

本试验过程应在一个工作日内完成。

8.1 试样的清洗

从第一次冲洗起整个清洗过程应在20～25 min内完成。所有开口试样在贮存和运输过程中出现的任何包装碎屑或污物都应清除。用室温的蒸馏水(见6.6)对每个试样至少彻底冲洗两次后注入蒸馏水放置。在试验即将进行前排空试样，再次用蒸馏水冲洗.然后用试验用水(见5.1)再冲洗一次。让试样完全排干。

封闭的安瓿在打开前应放在约50℃的水浴锅或烘箱中加热约2 min。它们在试验前不应进行冲洗。

8.2 灌装和加热

借助适当的容量测量装置，对根据7.1选出并按8.1清洗过的每个玻璃容器，灌注试验用水(见5.1)到规定的灌装容量。

包括安瓿在内的每个玻璃容器均应用一种惰性材料作不固定的封顶。例如，可用大小相似的倒置烧杯(见6.6)进行封顶，即烧杯的底部向下紧扣在试样的边缘上。对安瓿而言，可采用清洁的铝箔进行封顶。

注：应确保这种铝箔不会释放出可测得的离子进入试验用水中。

将试样放置在盛有室温蒸馏水(见5.6)的高压釜的支架上(见6.1)；并且应确保这些试样高于容器中水的液面。关紧高压锅的盖或门，打开排气旋。以恒定速率加热，在20～30 min之后使蒸汽大量从排气口逸出，并且继续使蒸汽大量地逸出达10 min。关闭排气旋塞，以1℃/min的速率将温度升至121℃。从达到该温度时起，在121±1℃维持60±1 min。然后，以0.5℃/min的速率将温度冷却到100℃，排气以免真空。

注：经验证明加热至121℃的速率，保持121±1℃的温度和冷却至100℃的速率都是关键性的。偏离规定的条件，可能产生不同的结果，甚至达到使这些结果无效的程度。

从高压釜中取出热的试样，并将它们放进约80℃的水浴锅中(见6.5)，然后使冷却水流经水浴锅。冷却水流经水浴锅的速率应使试样尽可能快地冷却到室温，但为避免热冲击所致的破损，还应考虑试样的容量、壁厚以及制造试样用的玻璃种类等因素。冷却时间应不超过30 min。试样冷却后应立即开始测定。

警告：应注意冷却水不能接触不固定的铝箔盖，这是很危险的。尤其对小玻璃瓶来说，更应注意。

8.3 淬取液的分析

混合若干玻璃容器中的淬取液(见表1中的第3栏)。为避免在排空小颈安瓿时淬碳(CO_2)被中和的危险，可将安瓿倒置并且用低温火焰缓慢地加热安瓿的底部。如混合淬取液取自小于或等于3 mL玻璃容器，应用吸管将25 mL淬取液(见表1中的第3栏)吸移进100 mL的锥形瓶(见6.3)中。如混合淬取液取自3～30 mL或30～100 mL(见表1中的第1栏)玻璃容器，应用吸管分别将50 mL和100 mL淬取液(见表1中的第3栏)吸移进两个独立的250 mL锥形烧瓶(见6.3)中。

在试样的容量大于100 mL(见表1中的第1栏)的情况下，应用吸管将取自每个试样的100 mL淬取液吸移进单独的250 mL锥形烧瓶(见6.3)中。

可用以下方法制备参比溶液，即用吸管将试验用水(相当于从淬取液中取的量)(见5.1)吸移进与装被测淬取液相同的锥形烧瓶(见6.3)中。每25 mL试验用水中加入2滴甲基红指示液(见5.5)。

对每个烧瓶而言，每25 mL淬取液应加入2滴甲基红指示液(见5.5)，并用盐酸(见5.2)进行滴定

需要全本请访问 www.ertongbook.com

直到所出现的颜色完全与参比溶液的颜色相一致。

小于 1.0 mL 的滴定值应表示到二位小数，大于或等于 1.0 mL 的滴定值应表示到一位小数。

8.4 确定玻璃容器是否已作表面处理的试验

8.4.1 小玻璃瓶和普通玻璃瓶

注：钠钙玻璃制的小玻璃瓶和普通玻璃瓶在制造过程中，如对内表面进行处理，则内表面的耐水性可得到显著提高。

如果必须确定一个玻璃容器是否已作过处理，则应使用已试验过的试样进行比对。

将 1 份氢氟酸(见 5.4)和 9 份盐酸(见 5.3)组成的混合物注入试样中到满口容量点。将已注满的试样在室温中放置 10 min，然后极小心地排空试样中的溶液。用蒸馏水(见 5.6)冲洗试样 3 次，再用试验用水(见 5.1)至少冲洗试样 2 次，然后按 8.2 和 8.3 的规定对试样进行试验。

如果试验结果显著高于原始表面的试验结果(约高 5～10 倍)，则这些试样应认为已经过表面处理。

8.4.2 安瓿

注：用玻璃管制造的安瓿通常不需要经过内表面处理，因为它们有良好的耐水性能，这是由玻璃化学成分(见第 3 章)决定的。

如果必须确定安瓿是否经过表面处理，则应使用已试验过的试样进行比对。

按 8.4.1 规定的要求，采用表面浸蚀处理，并且按 8.2 和 8.3 规定的要求，对试样进行试验。

如果安瓿未经处理过，则获得的试验值应稍低于先获得的试验值。

9 试验结果的表示

9.1 计算滴定结果的平均值，以每 100 mL 淬取液耗用盐酸溶液(见 5.2)的毫升数表示。试验结果也可以表示为每 100 mL 淬取液中含氧化钠(Na_2O)的微克数。

1 mL 浓度为 0.01 mol/L 的盐酸溶液相当于 310 μg 氧化钠。

9.2 分类

玻璃容器按 8.3 规定试验和按 9.1 规定计算时，这些玻璃容器应根据盐酸溶液(见 5.2)的消耗量进行分类。如表 2 所示。

9.3 玻璃容器耐水性 HC 1 级和 HC 2 级之间的区别

根据 8.4 的规定进行浸蚀和重复试验后，耐水性 HC 1 级的玻璃容器应满足表 2 中所给耐水性玻璃容器 HC 1 级和 HC 2 级的要求。

根据 8.4 的规定进行浸蚀和重复试验后，耐水性 HC 2 级的玻璃容器给出的试验值将显著的大于表 2 中第 2 栏给出的数值，这些试验值将非常接近表 2 中玻璃容器耐水性为 HC 3 级所列的数值。

9.4 表示方法

根据本标准测得的玻璃容器内表面的耐水性应表示如下：

例如：

9 mL 容量的玻璃容器，每 100 mL 淬取液消耗 1.6 mL 盐酸溶液[c(HCl)=0.01 mol/L]应表示为：

玻璃容器耐水性 GB 4548-HCB 级

表 2 玻璃容器内表面耐水性试验(滴定法)的最大值

玻璃容器的容量(相当于灌注容量),mL	每 100 mL 淬取液消耗盐酸溶液〔c(HCl)=0.01 mol/L〕的最大值,mL/100 mL			
	HC 1 级和 HC 2	HC 3 级	HCB 级	HCD 级
≤1	2.0	20.0	4.0	32.0
>1,≤2	1.8	17.6	3.6	28.0
>2,≤5	1.3	13.2	2.6	21.0
>5,≤10	1.0	10.2	2.0	17.0
>10,≤20	0.80	8.1	1.6	13.5
>20,≤50	0.60	6.1	1.2	9.8
>50,≤100	0.50	4.8	1.0	7.8
>100,≤200	0.40	3.8	0.80	6.2
>200,≤500	0.30	2.9	0.60	4.6
>500	0.20	2.2	0.40	3.6

10 试验报告

试验报告应包括以下内容:

a) 依据 GB 4548 标准;

b) 试样的标志;

c) 试样的平均满口容量(安瓿例外);

d) 试样的灌装容量;

e) 一次用的试样数;

f) 若干次滴定的平均值;

g) 玻璃容器耐水性 HC 级(见 9.4);

h) 对于耐水性玻璃容器 HC 2 级而言,应说明是否已经表面浸蚀(见 8.4)重复试验及获得的试验结果;

i) 说明封闭式安瓿是否经过试验;

j) 在测定过程中记录下的任何异常现象。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
玻璃容器内表面耐水侵蚀性能测试方法及分级
GB/T 4548—1995
*
中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电　　话:8522112
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售
版权专有　不得翻印
*
开本 880×1230 1/16　印张 3/4　字数 15 千字
1996年8月第一版　1996年8月第一次印刷
印数 1—1 500
*
书号:155066·1-12423　定价10.00元
*
标 目 288—16

GB/T 4548-1995