



中华人民共和国国家标准

GB/T 35512—2017

丁基橡胶瓶塞特征与鉴别

Characterization and identification for closures of butyl rubber

(ISO 8871-2:2003, Elastomeric parts of parenterals and for devices for pharmaceutical use—Part 2: Identification and characterization, MOD)

2017-12-29 发布

2018-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 8871-2:2003《非肠道的药用器械用弹性件 第2部分:鉴别与特征》及修改单 Amd.1:2005(E)。

本标准与 ISO 8871-2:2003 的技术性差异如下:

——关于范围,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况集中反映在第1章“范围”中,具体调整如下:

- 将 ISO 8871-2:2003 中的“本标准规定了丁基橡胶药用瓶塞的鉴定过程,以保证将本标准产品区别于现有其他产品。本标准规定的物理和化学试验测定的是瓶塞的基本特性,在产品供应过程中,可作为生产商与用户之间就产品一致性达成协议的基础。根据瓶塞的类型与用途,选择试验方法。本标准未规定丁基橡胶药用瓶塞的其他要求,这些要求可见相应的产品标准。”修改为“本标准规定了丁基橡胶瓶塞最基本的特征与鉴别。本标准未规定的丁基橡胶瓶塞的其他要求见相应的产品标准”;
- 增加了“本标准适用于以丁基橡胶为主体材料制成的药用瓶塞”;

——关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件。调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中,具体调整如下:

- 用修改采用国际标准的 GB/T 4498.1—2013 代替 ISO 247:1990;
- 用等同采用国际标准的 GB/T 533—2008 代替 ISO 2781:1988;
- 用修改采用国际标准的 GB/T 31063—2014 代替 ISO 8871-1:2003;
- 增加引用 GB/T 6682—2008;

——关于试验,因 ISO 8871-2:2003 的 3.1“总则”内容与标准关联不大,因此删除了 3.1“总则”,将 3.2~3.12 调整为 3.1~3.11(见第3章);

——关于试剂,为了明确规定纯化水要求,将 5.1 修改为“使用的试剂应均为分析纯,经过蒸馏或者其他适宜的方法制得的纯化水电导率应不超过 $3.0 \mu\text{S}/\text{cm}$,其他指标应符合 GB/T 6682—2008 中的一级和二级”(见 5.1)。

本标准做了以下编辑性修改:

——关于名称,将标准名称修改为“丁基橡胶瓶塞特征与鉴别”;

——关于附录,为方便标准的使用,将修改单中附录 H 调整为附录 B,ISO 8871-2:2003 中的附录 B~附录 G 调整为附录 C~附录 H。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位:国家橡胶及橡胶制品质量监督检验中心、深圳市医疗器械检测中心、上海市质量监督检验技术研究院、江阴出入境检验检疫局、国家乳胶制品质量监督检验中心、广东凯威检测技术股份有限公司、中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:庾国新、黄健、石相莉、王晓炜、刘洪伟、杨涵、刘峻、孙梦捷、孙多志、冯雷、崔留宇、高乃东、郑三阳、罗桂林、邓一志、王金英。

丁基橡胶瓶塞特征与鉴别

1 范围

本标准规定了丁基橡胶瓶塞最基本的特征与鉴别。本标准未规定的丁基橡胶瓶塞的其他要求见相应的产品标准。

本标准适用于以丁基橡胶为主体材料制成的药用瓶塞(以下简称“瓶塞”)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 533—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶 密度的测定(ISO 2781:2007,IDT)

GB/T 4498.1—2013 橡胶 灰分测定 第1部分:马沸炉法(ISO 247:2006,MOD)

GB/T 6031—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定(10~100 IRHD)(idt ISO 48:1994)

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 31063—2014 丁基橡胶药用瓶塞高压水溶出物(ISO 8871-1:2003,MOD)

3 试验

3.1 硬度

应按 GB/T 6031—1998 的规定测定硬度。

3.2 密度

应按 GB/T 533—2008 方法 A 的规定测定密度。

3.3 灰分

应按 GB/T 4498.1—2013 方法 A 的规定测定瓶塞燃烧后的无机残留物。

3.4 红外光谱

红外光谱(Py-IR)是瓶塞最简单的一种分析方法,包括热解红外光谱分析(Py-IR)和表面衰减全反射红外光谱分析(ATR-IR)。

附录 A 为热解红外光谱分析,附录 B 为表面衰减全反射红外光谱分析。测得的红外光谱宜与对照图谱对比分析。

实际操作过程中,热解红外光谱分析时,试样制备耗时长,另外需要谨慎处理有害气体和油类产品。

相反,衰减全反射红外光谱分析时,试样制备简单无需制备。

3.5 压缩永久变形

压缩永久变形是指在一定的温度和时间下,试样经过恒定压缩变形后的永久变形程度。

试验方法参考附录 C。

3.6 溶胀

瓶塞在有机溶剂中会有不同程度的溶胀作用,而体积和(或者)质量的增加程度主要取决于瓶塞的类型。在瓶塞接触乳液或者油类时,应特别关注其溶胀情况。

试验方法参考附录 D。

3.7 气相色谱

瓶塞用溶剂萃取,其虽不溶解但可能会溶胀。然后将萃取液注入气相色谱中,测得的图谱用于鉴定弹性体。可使用气相色谱联用技术,例如:气相色谱-质谱仪,获得更多关于萃取液组分的信息。

试验方法参考附录 E。

3.8 挥发组分

瓶塞可能会释放挥发性物质,其来源如下:

- 聚合物基体中的低聚物或加工助剂;
- 稳定剂或抗氧化剂;
- 软化剂。

试验方法参考附录 F。

3.9 残留湿气

在一般的制药工业处理过程中,瓶塞会吸收适量的湿气。而在药物的储存过程中,瓶塞会将吸收的湿气释放而被药物吸收,从而降低药物(尤其是冷冻干燥的药物)的疗效。橡胶的组成、处理(例如:蒸汽灭菌)以及干燥过程的效率都会影响湿气的吸收和解吸过程。

试验方法参考附录 G。

3.10 热重分析

根据热解性能,瓶塞各组分可分为:

- 聚合物基;
- 无机填料;
- 高温挥发组分;
- 炭黑。

试验方法参考附录 H。

3.11 高压水溶出物

瓶塞在水中可能会释放某些物质。通过测定氧化物和电导率等反映瓶塞高压水溶出物总体性质的参数,来评价瓶塞的化学清洁度。

试验方法见 GB/T 31063—2014。

4 试样制备

4.1 预处理

不同的试验可能需要不同的预处理,参见相应附录。

通常,假定提供的试样符合本技术领域的清洁度。为避免二次污染,样品应贮存在保护性的包装中。生产商对瓶塞进行的任何特殊处理或者包装,均应与用户协商一致。

4.2 试样数

由于本标准包含的试验数量多又复杂,且每次质量检验通常并没有包括所有试验。因此,生产商和试验室应就试样数协商一致。各附录都规定了必要的试样数。

5 试剂

5.1 使用的试剂应均为分析纯,经过蒸馏或者其他适宜的方法制得的纯化水电导率应不超过 $3.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$,其他指标应符合 GB/T 6682—2008 中的一级和二级。

5.2 所有玻璃仪器应由硼硅酸盐制得。

附 录 A
(资料性附录)
热解红外光谱测定

A.1 总则

将瓶塞干热处理且严格限制与氧气接触,瓶塞基体将热解成各种黏度的气体或者油类。
油类产品生成的红外光谱图用于鉴定瓶塞的原始材料。

A.2 试剂和材料

- A.2.1 经干燥和过滤处理的丙酮,用于清洗 KBr 薄片。
- A.2.2 试纸。
- A.2.3 铜线。
- A.2.4 丙酮。
- A.2.5 三氯甲烷。
- A.2.6 无水硫酸钠。

A.3 仪器

- A.3.1 红外光谱仪,能在透光率 0%~100%,波数 400 cm^{-1} ~ $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内生成光谱图。
- A.3.2 KBr 薄片,包括垫片和夹具。
- A.3.3 干燥器。
- A.3.4 本生灯。
- A.3.5 试管,用于热解。
- A.3.6 索氏提取器(可选)。

A.4 试样制备

将 3 g 左右的瓶塞切成约 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的碎片。
如需要,可选取索氏提取器,用丙酮回流浸提碎片 8 h。

A.5 热解

A.5.1 将 0.2 g~2 g 的瓶塞碎片置于试管中。用本生灯加热,将最初凝结在样品表面的水分蒸发掉。接着,将试管垂直放置并将碎片置于蓝色火焰区。热解产物在试管的冷端冷凝。将试纸润湿,用于测定热解气体的 pH 值。酸性反应则表明橡胶含有卤素[也可用贝尔斯坦(铜线)试验测定 pH 值,该方法等同于试纸测定法]。

A.5.2 用 A.5.1 处理的样品重现性好,能够获得很好的定性分析热解红外光谱图,热解过程不必在恒温 and 氮气条件下进行。

A.6 图谱测定

A.6.1 根据 A.5 制得的液态热解产物宜进行干燥处理,即热解产物仍置于试管中,放入加有 Na_2SO_4 的干燥器中进行干燥处理。干燥处理后将热解产物直接滴在两片干净抛光的 KBr 薄片之间,以形成液膜。通常,液膜厚度(不超过 0.03 mm)足以获得 0%~80%范围内的透射光谱。如有必要,可用适当的垫片形成更厚的液膜。液膜宜分布均匀且没有气泡。

A.6.2 记录 400 cm^{-1} ~ $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的透射光谱。

A.7 说明

A.7.1 原则

热解是一个非常复杂的过程,即使试样制备完全相同,测得的两幅图谱也不会完全一致。因此,选择瓶塞的特征峰用于物质鉴别。由于热解过程中无法完全排除氧气的影响,不考虑氧化物(醇、醚、醛和酸)的特征峰。

A.7.2 结果表示

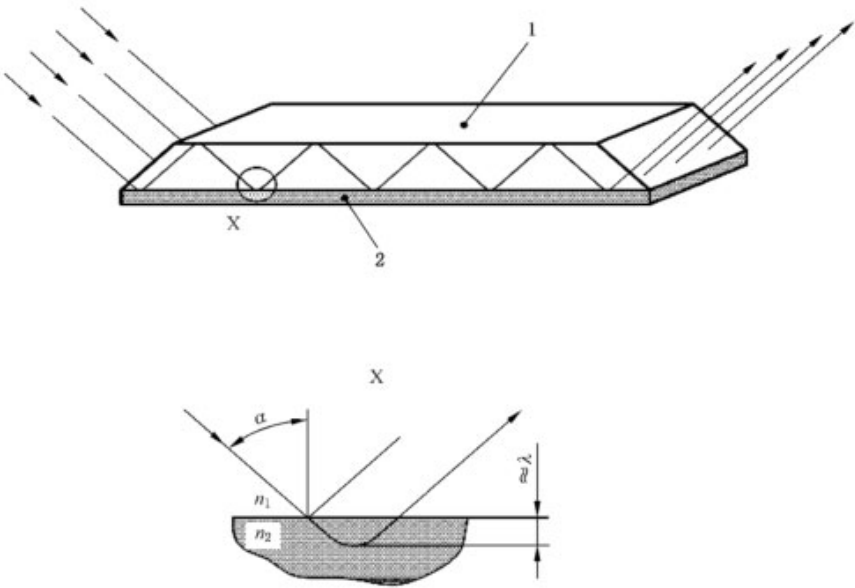
比较分析测定图谱与参考图谱的特征峰时,应考虑 A.7.1 所规定的内容。

以测定的图谱及分析结果为试验结果。

附 录 B
(资料性附录)
衰减全反射红外光谱测定

B.1 总则

衰减全反射红外光谱(ATR)的测定原理如图 B.1¹⁾所示。



说明:

- α —— 入射角;
- λ —— 入射光的波长;
- n_1 —— 晶体的折射率
- n_2 —— 试片的折射率;
- 1 —— ATR 晶体;
- 2 —— 瓶塞试片。

图 B.1 ATR 测定原理

B.2 仪器

B.2.1 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR 光谱仪)。

B.2.2 ATR-附件。

B.3 试样制备

B.3.1 试样制备,为试验提供平整的被测面。

1) 更多信息可参考有关文献和 ISO 中的表面红外测量。

B.3.2 沿适宜的轴线切割瓶塞,且使用切割面进行测试。

注:这样可以防止表面涂层对瓶塞光谱图的影响。同样,在瓶塞表面经常涂有硅油防止对瓶塞光谱图产生干扰。

B.4 试验步骤

B.4.1 总则

常规的衰减全反射红外光谱仅适用于被测面平滑的弹性体。

只有当测试面积小时,才有必要使用单反射 ATR。对于吸光性强的弹性体,测试面积小可获得更好的试验结果(例如:填料含量高,填料为炭黑)。

ATR-附件与红外显微镜配合使用,同样可以分析平滑的面积非常小的被测面。

晶体的折射率决定了红外光在试样表面的穿透深度,此外还包括例如:入射角,波长等其他因素。

晶体的选择取决于被分析物的吸光性。对于吸光性强的弹性体(例如,使用炭黑为填料的配方),穿透深度较低或者(和)被测面积小可以获得满意的光谱图。

B.4.2 测试

将瓶塞表面平滑的一面置于 ATR 晶体上,然后施加适当的压力使瓶塞与晶体接触紧密。

测量波数在 700 cm^{-1} ~ $3\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的光谱图。

B.5 结果表示

B.5.1 以波数在 700 cm^{-1} ~ $3\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的表面红外分析透射光谱图为试验结果。由于选用的晶体不同,谱图范围可能会稍微有所变动。比较分析测定图谱与参考图谱的特征峰。

B.5.2 报告试验条件,如:溶液、扫描次数以及工作台的清洗。

附 录 C
(资料性附录)
压缩永久变形的测定

C.1 总则

压缩永久变形的测定可以获得关于试样在室温或者高温下保持规定时间的恒定变形后的性能。

C.2 仪器

C.2.1 压缩变形仪,由两块或者多块平行光滑的镀铬钢或者不锈钢板组成,试片则置于钢板之间进行压缩。钢板的表面粗糙度 Ra 应不超过 $0.4\ \mu\text{m}$ 。钢板应有足够大的刚度以承受压缩过程中产生的应力而不弯曲,应有足够大的尺寸以确保所有待测试片压缩后仍处于钢板范围内。应使用螺栓将钢板连在一起。钢板限制器确保试样的压缩变形符合要求,形状宜为圆形,厚度 $4.7\ \text{mm}\sim 4.8\ \text{mm}$ 。限制器的宽度要适宜以避免限制器与压缩后的试样接触,用于一系列相关联试验的限制器,厚度变化应不超过 $0.01\ \text{mm}$ 。

C.2.2 烘箱,能均匀地加热空气,且能在 C.4 规定的温度条件下容纳压缩变形仪和试片。

C.3 试样准备

本试验不能直接使用瓶塞,应按照 GB/T 7759.1—2015 中 B 类试片[试片直径 $(13\pm 0.5)\ \text{mm}$ 、厚度 $(6.3\pm 0.3)\ \text{mm}$]的规定制备试样。

C.4 试验条件

试验条件如下:

- 压缩率约为 25%;
- 试验时间为 $240\ \text{h}\sim 2\ \text{h}$;
- 温度为 $(70\pm 1)^\circ\text{C}$ 。

C.5 试验步骤

C.5.1 压缩变形仪应在标准试验温度下操作且使用前应仔细清洗操作表面。如果使用润滑剂,操作表面应包括一层薄薄的润滑剂涂层且基本上不与橡胶发生作用。对于大多数橡胶,可使用硅酮或者氟硅氧烷作为润滑剂。

压缩变形仪操作表面的润滑仅供选择。虽然表面润滑可以提高试验结果的重现性,但或多或少地会改变压缩永久变形值。如果不使用润滑剂,试片表面应没有润滑剂或者爽身粉。

C.5.2 测定每个试片的厚度。

C.5.3 将限制器和试片置于钢板间。将螺丝拧紧使钢板在压缩过程中能匀速靠近直到与限制器接触。为了使试片压缩至原始厚度的 25%,厚度 $(6.3\pm 0.3)\ \text{mm}$ 的试片对应的限制器厚度 $4.7\ \text{mm}\sim 4.8\ \text{mm}$ 。

C.5.4 立即将装有试片的压缩变形仪置于烘箱内的中部,烘箱温度 $(70\pm 1)^\circ\text{C}$ 。24 h 后,取出压缩变形

仪且拧松螺丝,将试片迅速转移至木板上,在标准试验室温度下保留 30 min 后测定试片厚度。

C.5.5 沿直径切割试片。如果发现试片存在任何的内部缺陷,例如:气泡,该试片应作废。

C.6 结果表示

按式(C.1)计算压缩永久变形 C :

$$C = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

h_0 ——试片的原始厚度,单位为毫米(mm);

h_1 ——试片压缩后恢复的厚度,单位为毫米(mm);

h_s ——限制器的高度,单位为毫米(mm)。

报告压缩永久变形 C 的平均值与标准偏差。

三个试片的压缩永久变形 C 均应不超过平均值的 10%。

附录 D

(资料性附录)

溶胀测定

D.1 总则

将待测瓶塞在苯甲醇和花生油组成的混合物中于 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下浸泡 24 h, 然后测定质量和体积变化。

D.2 仪器和材料

D.2.1 具塞锥形瓶, 100 mL。

D.2.2 烘箱。

D.2.3 乙醇(96%)。

D.2.4 苯甲醇。

D.2.5 花生油。

D.3 试验步骤

将每个瓶塞(共五个)分别在空气和适当的液体(乙醇, 或者加有少量清洁剂的水)中称重。然后将瓶塞各自放入 100 mL 的具塞锥形瓶中, 向每个锥形瓶中加入 5 mL 苯甲醇和 45 mL 花生油组成的混合物, 盖上具塞后, 在温度为 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中保存 24 h。

最后, 将试片取出、用乙醇清洗并室温干燥后, 分别在空气和液体中重新称重。

D.4 质量增加的表示

按式(D.1)计算每个瓶塞质量增加的百分率 $\Delta m/m_0$ 。

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

m_0 ——瓶塞溶胀前的质量, 单位为克(g);

m ——瓶塞溶胀后的质量, 单位为克(g)。

D.5 体积增加的表示

按式(D.2)计算每个瓶塞体积增加的百分率 $\Delta V/V_0$ 。

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{(m - m_F) - (m_0 - m_{F0})}{m_0 - m_{F0}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

m_0 ——瓶塞溶胀前在空气中的质量, 单位为克(g);

m_{F0} ——瓶塞溶胀前在液体中的表观质量, 单位为克(g);

m ——瓶塞溶胀后在空气中的质量, 单位为克(g);

m_F ——瓶塞溶胀后在液体中的表观质量, 单位为克(g)。

附录 E

(资料性附录)

气相色谱测定

E.1 总则

瓶塞用正庚烷萃取后,采用气相色谱分析萃取液。测得的色谱图用于半定量分析。色谱图无法获得瓶塞各组分的信息。

E.2 仪器和材料

E.2.1 正庚烷。

E.2.2 气相色谱仪,可与毛细管色谱柱、分流/不分流进样器以及火焰离子检测器(FID)装配使用。

E.2.3 毛细管色谱柱,长 50 m,内径 0.32 mm,稳定相 OV1701 或者类似的物质,膜厚 0.2 μm 。

E.2.4 载气:氮气,纯度 99.999%。

E.2.5 旋转振荡器。

E.2.6 具塞锥形瓶,50 mL。

E.3 待测溶液制备

将总表面积为 30 cm^2 的瓶塞浸没在含有 20 mL 正庚烷的锥形瓶中。然后将锥形瓶置于振荡器上室温振荡 1 h(转速:180 r/min)。

用一次性的 0.2 μm 过滤器过滤制得的溶液。待测溶液的稳定性有限,因此,应在同一天内完成待测溶液的制备和色谱分析。

E.4 色谱分析

根据表 E.1 和表 E.2 的规定进行色谱分析。一般的试验条件如下:

- 色谱柱柱压:55.2 kPa(8.0 psi);
- 隔垫清洗流速:2.5 mL/min;
- 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ ~270 $^{\circ}\text{C}$;
- 进样体积:1 μL (采用自动进样器,进样体积宜为 5 μL);
- 检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 E.1 分离程序

时间/min	载气流速/(mL/min)
0	0
0.5	20

表 E.2 色谱柱温度

时间/min	加热速率/(℃/min)	温度/℃
0	—	120
3	—	120
—	6	—
23	—	240
—	15	—
24.3	—	260
44.3	—	260
降温至 120 ℃后,5 min 内达到重新平衡。		

如有必要稀释待测溶液,报告稀释度。

检测器为质谱仪时,可以获得更多关于橡胶萃取液的信息。此时,可能要更换载气以及适当地调整仪器参数。

E.5 结果表示

以测定的图谱及分析结果为试验结果。

附录 F
(资料性附录)
挥发组分测试

F.1 总则

瓶塞在玻璃容器中加热,容器采用内衬聚四氟乙烯(PTFE)膜的隔垫密封。然后用气密性进样器抽取一定量的顶空气体,采用气相色谱仪分析。

F.2 仪器和材料

F.2.1 气相色谱仪,可与毛细管色谱柱,分流/不分流进样器以及火焰离子检测器(FID)装配使用。

F.2.2 毛细管色谱柱,长 25 m,内径 0.32 mm,稳定相 SE 54(苯基/甲基聚硅氧烷)或者类似的物质,膜厚 1 μm 。

F.2.3 载气:氮气。

F.2.4 可调恒温加热器。

F.2.5 气密性进样器,容量 1 mL,或者自动顶空进样器。

F.3 试验步骤

F.3.1 将 5 g 左右的瓶塞切成尺寸约为 0.5 cm $\times$ 0.5 cm 的碎片。将碎片放入 20 mL 的玻璃容器中,然后用聚四氟乙烯隔膜垫片密封。

F.3.2 将玻璃容器置于恒温加热器中 115 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h 后,用一预先加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ 左右的气密性注射器抽取 1 mL 的顶空气体,立即注至气相色谱仪中。

F.3.3 根据表 F.1 的规定进行色谱分析。一般的试验条件如下:

- 色谱柱柱压:60 kPa(0.6 bar);
- 进样体积:1 mL;
- 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- 检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- 隔垫清洗流量:2 mL/min;
- 载气流速(0 min):15 mL/min $\sim$ 20 mL/min。

检测器为质谱仪时,可以获得更多关于萃取液的信息。此时,可能要更换载气以及适当地调整仪器参数。

表 F.1 色谱柱温度

时间/min	加热速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$
0	—	50
4	—	50
—	5	—

表 F.1 (续)

时间/min	加热速率/(℃/min)	温度/℃
14	—	100
—	20	—
21	—	240
31	—	240

F.4 结果表示

以测定的图谱及分析结果为试验结果。

附 录 G
(资料性附录)
残留湿气测定

G.1 总则

通常,瓶塞要经过高压蒸汽消毒和干燥处理。瓶塞消毒或者干燥后表面附近的含水量,可以用库伦(卡尔费休)法检测。本方法主要适用于冻干剂产品(见 ISO 8362-5 和 ISO 8536-6)或者其他干燥产品。

通过测量消毒和干燥过程中不同阶段的含水量,可以获得关于瓶塞与湿气相互作用的详细信息。

G.2 样品预处理

G.2.1 不做处理

从包装(例如:纸箱)中取出瓶塞且不经任何处理直接进行试验。

G.2.2 高压蒸汽处理

至少准备 10 个瓶塞,放入培养皿中于高压蒸汽中 $(121 \pm 2)^\circ\text{C}$ 处理 30 min。试验之前,瓶塞表面的水分用软质材料擦掉。

G.2.3 高压蒸汽和干燥处理

准备足够数量的橡胶塞,按照 G.2.2 进行蒸汽处理后,将瓶塞放在倒置的培养皿上,最后放入烘箱中于 $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 进行干燥。

每隔 3 h、5 h、7 h 和 15 h,从烘箱中至少取出 10 个瓶塞,冷却后进行试验。

G.3 残留水分的测定

G.3.1 仪器

G.3.1.1 卡尔-费休库仑测量仪。

G.3.1.2 干燥枪,有加热系统,可在 $110^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 间调节温度。

G.3.1.3 氮气源,带分子筛。

注:选择低含水量的氮气。

G.3.1.4 不锈钢称盘。

G.3.1.5 分析天平,精确至 0.1 mg。

G.3.2 试剂

G.3.2.1 酒石酸钠,或等同物,已知含水量(标准)。

G.3.2.2 对照液,有机溶剂中含水 1%(质量)。

G.3.3 步骤

G.3.3.1 仪器准备

按说明书设定仪器,调节干燥腔至 $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$,并用适当流速的氮气吹洗干燥枪。

对仪器进行以下检查：

- 低的空白漂移；
- 校准对照液的含水量；
- 在不少于 80 min 期间，对空白扫描时，水对时间递增的斜率恒定；
- 校准酒石酸钠中的水分。

建议每天校准一次。

G.3.3.2 样品制备

G.3.3.2.1 通则

拿取瓶塞要用镊子或戴一次性手套。

未处理瓶塞要在原包装中保存，处理过的瓶塞要在预留容尽可能小的气密容器中保存。

在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $(50 \pm 10)\%$ 下处理瓶塞。

G.3.3.2.2 测定用瓶塞制备

取至少 10 只瓶塞，从每只瓶塞上至少切一块，切法是沿顶面的垂直方向切取冠部部分，使切块的长度约 4 mm~7 mm(见图 G.1)。

取取自所有瓶塞的所有切块放入称盘中，称重。精确至 0.1 mg，瓶塞的数量取决于含水量和所用的测量单位(见 G.3.4)。

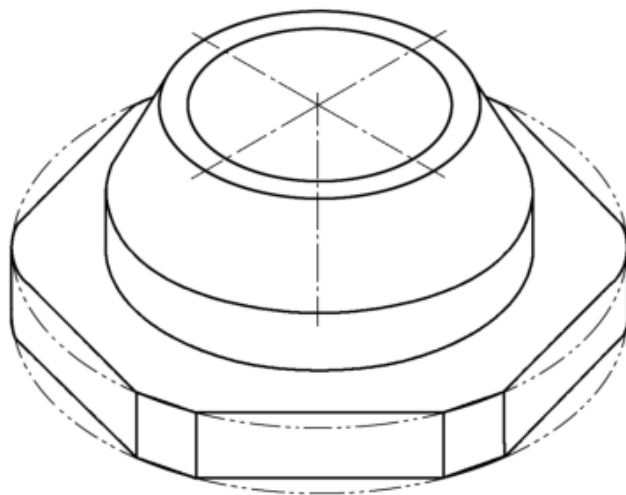


图 G.1 从瓶塞上切块

G.3.3.3 测定

切块称重后立即放入干燥枪并开始测定。

记录水分随时间递增曲线斜率为常数，推荐重复试验。

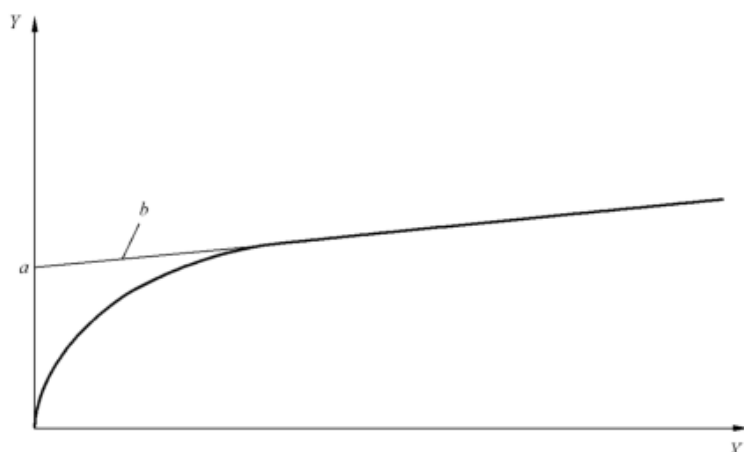
G.3.3.4 结果计算与表示

G.3.3.4.1 外推线

图 G.2 示出了测定过程中记录的递增曲线。

为画出外推线，取 90 min、85 min、80 min、75 min、70 min 时的数据。

按图 G.2 所示,用外推线读出水的结果。



说明:

X —— 时间,单位为分(min);

Y —— 含水量,单位为微克(μg);

a —— 由外推线得到的含水量,单位为微克(μg);

b —— 外推线延伸线。

图 G.2 水/时间的递增曲线

G.3.3.4.2 结果表示

含水量 W 应以相对于干燥腔中瓶塞切块的湿度的比值表示。

$$W = m_1 / (m_2 \times 10)$$

式中:

m_1 —— 用曲线外推线测出的水的质量,单位为微克(μg);

m_2 —— 干燥腔中橡胶切块的质量,单位为毫克(mg)。

G.3.4 建议和限定

G.3.4.1 可导致曲线端部斜率持续降低的原因有:

- 仪器漂移,包括载气中的残余水分;
- 试验材料中的挥发成分或分解物的副反应;
- 试验瓶塞块内部的水分向外扩散缓慢。

后推法能补偿漂移和其他干扰的影响。

为了不产生慢扩散,供试材料的厚度越小越好。

G.3.4.2 预期含水量与样本量之间的关系:

当预期的含水量在 0.1% 和 1.5% 之间时,适宜的样本重量为 200 mg~400 mg,对应含水 500 μg ~3 000 μg 。

附录 H

(资料性附录)

热重曲线测定

H.1 总则

在规定的气氛(例如:惰性气体或者空气)条件下加热橡胶件。记录质量变化,而质量变化是温度和气氛的函数。

在氧化气氛中,根据瓶塞使用的填料,质量可能会有所增加。测得的热重(TG)曲线可以定性和定量地测定材料的组成。

本方法不适用于含有碳酸盐或者水合氧化铝等无机填料的瓶塞,因为这些填料在 650 °C 或者 850 °C 附近会发生分解反应。如果热重分析在 650 °C 及以上时,应根据先前关于材料在高温下的行为,对试验结果进行适当的修正。

H.2 仪器

符合 GB/T 14837.1—2014 第 5 章的规定,热重分析仪至少精确至 0.1 μg 。

H.3 试剂

H.3.1 干燥的氮气,氧气含量少于 10 mg/kg(ppm)。

H.3.2 干燥的空气或氧气。

H.4 试样制备

将 10 mg 左右的试样切成 3~5 片小碎片(增加表面积),然后将小碎片均匀地置于坩埚中。

注:为了不影响试样加热过程中的质量变化速率,保证其拥有足够大的表面积极其重要。

H.5 试验步骤

将试样置于热天平上,确保试样仍均匀地分布在坩埚底部。设置炉温和气氛程序以便能清楚地区分橡胶件各组分。

如下程序²⁾适用于大多数橡胶。

测定坩埚的重量后,按如下步骤试验:

第 1 步:30 °C 保持 0.1 min,不通气体(自动测量试样质量)。

第 2 步:从 30 °C 加热至 650 °C,升温速率 30 °C/min,氮气的通入速率 100 mL/min。

第 3 步:从 650 °C 加热至 1 000 °C,升温速率 30 °C/min,空气的通入速率 100 mL/min。

H.6 定量分析

热重(TG)曲线表示试样质量变化与温度或者时间的函数关系。

使用浮力校正曲线。

2) 本程序在测量的准确度和试验时间之间折衷妥协。

制作热重微分曲线。

分析热重曲线和微分曲线,见图 H.1 和图 H.2。根据各步骤的高度可获知试样的定量组成,根据各步骤的温度可获知试样属于哪种橡胶类型。

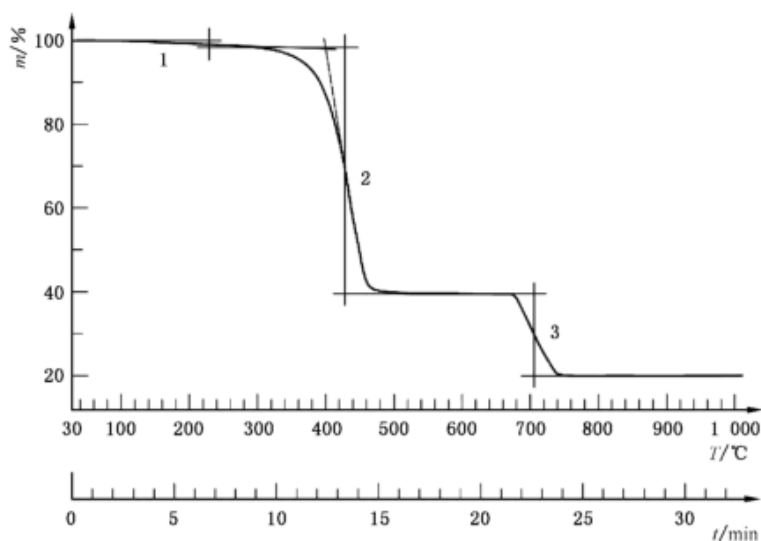
H.7 结果表示

以测得的热重(TG)曲线及分析结果为试验结果。一般使用软件进行必要的计算。

H.8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 参考标准;
- 样品所有完全必要的细节;
- 仪器型号;
- 最终温度;
- 试验结果;
- 记录试验过程中任何不正常因素;
- 本试验不包括的任何损伤,或者参考的可能对结果有影响的标准;
- 分析日期。



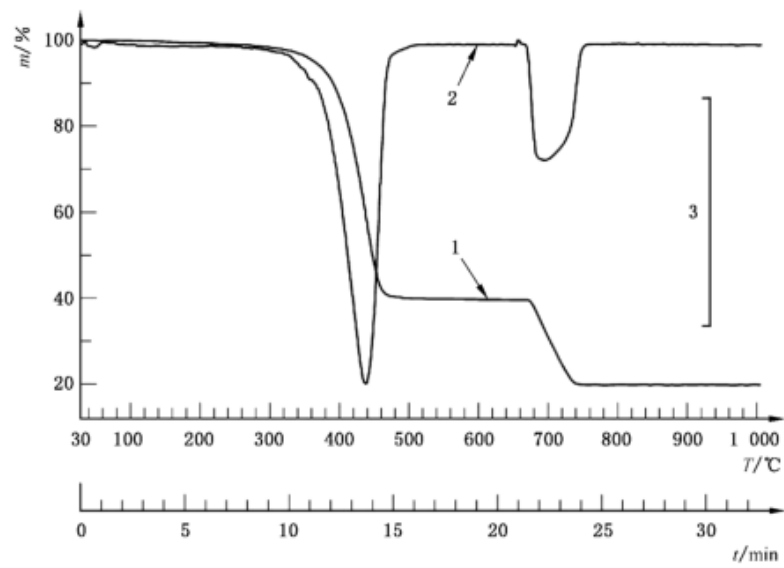
说明:

- | | |
|-----------|------------------------------|
| 1——去除挥发组分 | —1.765 1% (—0.202 4 mg); |
| 2——橡胶热分解 | —58.881 8% (—6.752 6 mg); |
| 拐点 | 435.19 °C; |
| 外推起始温度 | 396.92 °C; |
| 斜率 | —0.50 %/s; |
| 3——炭黑燃烧 | —19.342 2% (—2.218 2 mg); |
| 残留物 | 20.012 6% (2.295 0 mg) (白屑); |
| 拐点 | 704.40 °C。 |

升温程序:

- 30 °C 保持 0.1 min;
- 30 °C 升温至 650 °C, 升温速率 30 °C/min (氮气的通入速率 100 mL/min);
- 650 °C 升温至 1 000 °C, 升温速率 30 °C/min (空气的通入速率 100 mL/min)。

图 H.1 填料为炭黑的溴化丁基橡胶的热重曲线



说明：

- 1——热重曲线；
- 2——热重微分曲线；
- 3——热重微分曲线纵坐标，%/min。

图 H.2 填料为炭黑的溴化丁基橡胶的热重曲线与热重微分曲线

参 考 文 献

- [1] GB/T 7759.1—2015 硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形测定 第1部分:在常温及高温条件下
- [2] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- [3] ISO 8362-2:1988 Injection containers for injectables and accessories—Part 2: Closures for injection vials
- [4] ISO 8362-5:1995 Injection containers for injectables and accessories—Part 5: Freeze drying closures for injection vials
- [5] ISO 8536-2:2001 Infusion equipment for medical use—Part 2: Closures for infusion bottles
- [6] ISO 8536-6:1995 Infusion equipment for medical use—Part 6: Freeze drying closures for infusion bottles
- [7] ISO 9924-1:2000 Rubber and rubber products—Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry—Part 1: Butadiene, ethylene-propylene copolymer and terpolymer, isobutene-isoprene, isoprene and styrene-butadiene
- [8] ISO 11040-2:1994 Prefilled syringes—Part 2: Plungers and discs for dental local anaesthetic cartridges
- [9] ISO 11040-5:2001 Prefilled syringes—Part 5: Plungers for injectables
-

中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

丁基橡胶瓶塞特征与鉴别

GB/T 35512—2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

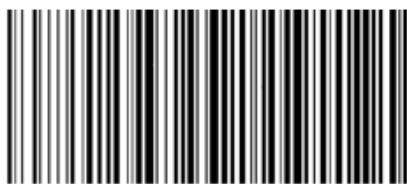
服务热线: 400-168-0010

2018年1月第一版

*

书号: 155066 · 1-58329

版权专有 侵权必究



GB/T 35512-2017