



中华人民共和国国家标准

GB/T 30917—2014/ISO 29941:2010

天然胶乳橡胶避孕套中 可迁移亚硝胺的测定

Determination of nitrosamines migrating from natural rubber latex condoms

(ISO 29941:2010, Condoms—Determination of nitrosamines migrating
from natural rubber latex condoms, IDT)

2014-07-08 发布

2014-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

天然胶乳橡胶避孕套中
可迁移亚硝胺的测定

GB/T 30917—2014/ISO 29941:2010

*

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.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2014年12月第一版 2014年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50423 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用国际标准 ISO 29941:2010《避孕套 天然胶乳橡胶避孕套中可迁移亚硝胺的测定》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

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

GB 7544—2009 天然胶乳橡胶避孕套 技术要求与试验方法(ISO 4074:2002,IDT)

GB/T 27025—2008 检测和校准实验室能力的通用要求(ISO/IEC 17025:2005,IDT)

本标准做了下列编辑性修改：

——将第 5 章中的警示语“警告：N-亚硝胺可能对人体健康有害，实验时应严格遵守有关职业健康与安全标准”放在标准的最前面；

——将 6.13 示例中的英制单位英寸“”换算为国际单位制毫米“mm”。

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胶乳制品分技术委员会(SAC/TC 35/SC 4)归口。

本标准主要起草单位：深圳市医疗器械检测中心、国家人口计生委药具质量监督中心、国家乳胶制品质量监督检验中心、中国化工橡胶株洲研究设计院、国家橡胶及橡胶制品质量监督检验中心、上海市质量监督检验技术研究院、武汉杰士邦卫生用品有限公司、安思尔健康用品有限公司、上海名邦橡胶制品有限公司、上海时刻依实业有限公司、广州大明联合橡胶制品有限公司。

本标准主要起草人：刘洪伟、宁丽峰、王晓炜、周劼、张素英、郭颖志、周越、盛腊云、李枚辉、邓一志、匡永红、庾国新、费国平、杜英英、顾冬梅、任娟、萧兰芬、王佳、蔡启杰、钟海燕、彭俊。

天然胶乳橡胶避孕套中 可迁移亚硝胺的测定

警告：*N*-亚硝胺可能对人体健康有害，实验时应严格遵守有关职业健康与安全标准。

1 范围

本标准规定了天然胶乳橡胶避孕套中可迁移 *N*-亚硝胺的测试方法。

尽管在本标准发布前没有对其他制品如宫颈帽、节育环、女用避孕套及合成材料制成的避孕套进行过验证试验，但本方法同样适用于这些制品。

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。

ISO 3696 分析实验室用水 规格和试验方法 (Water for analytical laboratory use—Specification and test methods)

ISO 4074 天然胶乳橡胶避孕套 技术要求与试验方法 (Natural latex rubber condoms—Requirements and test methods)

ISO/IEC 17025 检测和校准实验室能力的通用要求 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

避孕套 condom

消费者在性交时戴在阴茎上用于避孕和防止性传播疾病的医疗器械。

注：如果消费者根据形状、包装等将某些器械看作避孕套的话，则根据本标准的目的，将其视为避孕套。

4 原理

用水抽提样品中的 *N*-亚硝胺，浓缩抽提液，利用化学发光检测器通过气相色谱法 (GC) 测定浓缩液中的 *N*-亚硝胺含量。实验在无可挥发性 *N*-亚硝胺的环境下进行。

样品中抽提出来的 *N*-亚硝胺含量用纳克每克 (ng/g) 来表示。

5 试剂和材料

警告：*N*-亚硝胺类物质易被紫外线光分解，在标准溶液制备过程中应避免这些物质暴露于日光或荧光灯光下。应用铝箔保护标准溶液、转移溶液，与水并贮存于 5℃ 以下的暗处。

除另有规定外,仅使用分析纯试剂与符合 ISO 3696 规定的 3 级水。

5.1 二氯甲烷

经检查应无 *N*-亚硝酸胺。

5.2 硅藻土

由液-液抽提,比表面积为 $1\text{ m}^2/\text{g}$,孔径为 $3\,000\text{ nm}\sim 8\,500\text{ nm}$,微粒尺寸为 $150\text{ }\mu\text{m}\sim 650\text{ }\mu\text{m}$ 。

在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热 1 h ,冷却后用二氯甲烷(5.1)洗涤。

也可以使用功效与硅藻土相当的另外一种分离剂。

5.3 正己烷

5.4 氢氧化钠溶液

$c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$ 。

5.5 氮气

体积分数至少 99.996% 。

5.6 碎沸石

5.7 烧结玻璃料

圆柱状(6.3,6.4)。

5.8 丙酮

5.9 *N*-亚硝酸胺标准溶液

用已知数量的 *N*-亚硝酸胺溶于正己烷(5.3)中来制备标准溶液,浓度范围为 $100\text{ ng/mL}\sim 300\text{ ng/mL}$ 。

就弹性体或橡胶避孕套而言,下列 *N*-亚硝酸胺十分重要,但是,不限于以下几种:

——*N*-亚硝基二甲基胺(NDMA);

——*N*-亚硝基二乙基胺(NDEA);

——*N*-亚硝基二丁基胺(NDBA)。

如果有迹象显示,存在其他有毒的 *N*-亚硝酸胺,或如果证明所使用的硫化促进剂存在其他有毒的 *N*-亚硝酸胺类物质的话,则这些其他 *N*-亚硝酸胺类物质也应检测,例如:

——*N*-亚硝基二苄胺(NDBzA);

——*N*-亚硝基二异壬胺(NDiNA),即 *N*-亚硝基-3,3,5 三甲基己胺。

5.10 内标溶液为含有 200 ng/mL *N*-亚硝基二异丙胺(NDiPA)的丙酮溶液(5.8)

内标溶液应无其他 *N*-亚硝酸胺。

5.11 无水硫酸钠

颗粒状,或华特曼装置用的一种适宜的相分离过滤剂。用 25 mL 的二氯甲烷(5.1)预洗 30 g 无水硫酸钠。

5.12 氨水溶液

$c(\text{NH}_3)=0.1\text{ mol/L}$ 。

5.13 海砂

用酸洗且烘干。

6 设备

常用的实验室设备与下列特殊设备。

6.1 玻璃瓶

用酸性清洗剂清洗,再用氨水(5.12)处理,在使用前用水清洗并干燥。

6.2 干燥箱

温度可调整为 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

6.3 玻璃管

开口配有由聚四氟乙烯(PTFE)制造的塞子,长度为: $(300 \pm 10)\text{mm}$,内径为: $(26 \pm 1)\text{mm}$ 。

6.4 玻璃管

开口配有由聚四氟乙烯(PTFE)制造的塞子,长度为: $(300 \pm 10)\text{mm}$,内径为: $(15 \pm 1)\text{mm}$ 。

6.5 K-D 浓缩器

带有刻度的收集瓶和空气冷却器。

也可以使用功能与 K-D 浓缩器相当的另一种装置。

6.6 水浴

温度为 $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。

6.7 小玻璃瓶

可用小玻璃瓶嘴环和涂上一层隔膜的聚四氟乙烯(PTFE)(确保隔膜没有 N-亚硝胺)封闭。

6.8 钳子

封闭小玻璃瓶(6.7)用。

6.9 玻璃纤维塞子

用二氯甲烷(5.1)清洗。

6.10 200 mL 分液漏斗

6.11 100 mL 分液漏斗

6.12 化学发光检测器

灵敏度高的热能分析仪(TEA)¹⁾。也可以使用功能与 TEA 分析仪相当的另外一种装置。

1) TEA 是一个可以从市场上买到适用于检测的示例。为便于本标准使用,提供了这方面的信息,但并非是 ISO 指定的产品。

6.13 气相色谱系统(GC)

气相色谱系统的选择可由试验人员决定。但应优化实验室条件以便得到足够的分离特征峰,注意以下几点:

——选用的系统应能分离本标准所述的 *N*-亚硝胺(5.9),以便比较 *N*-亚硝胺(5.9)与内标溶液(5.10)的峰面积。

——选用的系统应能将 *N*-亚硝基二甲基胺和 *N*-亚硝基二乙基胺与本标准所述的 *N*-亚硝胺分离。

如果将作为试验的一部分,为使 NDBzA 有足够的敏感性,使用两个分离柱来分离所有的 *N*-亚硝胺是十分重要的。

在使用气相色谱法时,已发现下列色谱适合于测定可挥发性的 *N*-亚硝胺:

示例 1:填充柱

气化室温度:200 ℃。

色谱柱温度:200 ℃。

2.5 m~3.0 m 的玻璃管,外径为 3.175 mm(1/8"),内装有:

15%炭蜡 20 M,TPA 干载体 WHP 100/120 目²⁾;或

10%炭蜡 20 M,2%的 KOH 干载体 WHP 100/120 目;

或

4.0 m~5.0 m 玻璃管,外径为 3.175 mm(1/8"),内装有:

15%SP 1 220,1%的 H₃PO₄ 干载体 WAW 100/120 目。

热解室温度为:480 ℃。

载气:流速为(20±1)mL/min 的氢气、氮气或氦气。

耦合:直接在气相色谱柱和热解室之间耦合或加热到 250 ℃的耦合。下列情况适合于烷基苯基-*N*-亚硝胺的测定:

气化室温度:150 ℃。

色谱柱温度:在 120 ℃~130 ℃之间。

管:2 m 长的玻璃管,外径为 6.35 mm(1/4"),内径为 2.0 mm,内装有:

10%的 OV-101 干载体 WHP 80/100 目;

或

3%的 OV-225 干载体 WHP 80/100 目。

热解室温度为:480 ℃。

耦合温度为:250 ℃。

示例 2:毛细管柱

气化室温度为:200 ℃。

色谱柱温度:60 ℃,230 ℃(10 ℃/min)。

管:25.0 m 石英毛细管,0.53 mm FFAP,膜厚为 1.0 μm(25.0 m×0.53 mm×1.0 μm)。

热解室温度为:480 ℃。

耦合温度为:250 ℃。

或

气化室温度:50 ℃,1 min 200 ℃(75 ℃/min)。

色谱柱温度 40 ℃,7 min 60 ℃(1 ℃/min),230 ℃(14 ℃/min)。

管:30.0 m 石英毛细管,0.53 mm SE-54,膜厚为 2.0 μm(30.0 m×0.53 mm×2.0 μm)。

热解室温度为:480 ℃。

耦合温度:250 ℃。

2) 聚乙二醇和色谱柱产品是可以在市场上买到适用于检测的示例。为便于本标准使用,提供了这方面的信息,但并非是 ISO 指定的产品。

7 步骤

7.1 避孕套中 *N*-亚硝胺的抽提

7.1.1 本试验仅使用依照 ISO 4074 检验并符合其标准要求的避孕套,避孕套长度和宽度的测试结果取平均值用于后续步骤的计算(见第 8 章)。

测定 3 个避孕套的质量。

本试验用 3 个避孕套的平均值表示避孕套整体的质量。

将避孕套剪开分成两半。

称取 (5 ± 1) g 的避孕套,精确至 0.05 g,并转移到 50 mL 的锥形瓶中。用移液管加 40.0 mL 水,用玻璃塞盖好锥形瓶,缓慢摇动锥形瓶,使水浸没避孕套,将锥形瓶放置在 (40 ± 2) ℃的干燥箱中(6.2)停放 10 min (± 30) s,加入内标溶液(5.10)1.0 mL。

如果避孕套材料的质量超过 5 g,则相应使用容量适宜的锥形瓶,调整试剂的用量,但加入内标溶液(5.10)的量不变。

7.1.2 缓慢将锥形瓶中的溶液倒入刻度为 50 mL 且带玻璃盖的量筒,用 4.0 mL 水清洗避孕套,将清洗液倒入量筒中,加水至刻度,混合时间至少 1 min。

7.2 溶液中 *N*-亚硝胺的分离

7.2.1 概述

用移液管量取 1.0 mL 的内标溶液(5.10)和 1.0 mL 的氢氧化钠溶液(5.4)加入量筒(7.1.2)中的溶液里。

按步骤 A 或步骤 B 准备测试溶液。

7.2.2 步骤 A

7.2.2.1 取内径为 26 mm 的玻璃管,在其底部用玻璃纤维塞子(6.9)封闭,在玻璃管内填充 (25.0 ± 0.1) g 硅藻土(5.2)或另一种合适的分离剂,玻璃管顶部用烧结玻璃料(5.7)或海砂(5.13)覆盖,覆盖厚度为 1 cm。

在填充玻璃管时,轻微地敲击玻璃管外壁确保填充均匀。

7.2.2.2 盖好装有溶液(7.2.1)的量筒,摇匀,缓慢地将溶液转移到已填充硅藻土或相当材料的玻璃管里(7.2.2.1)。

静置 10 min~15 min,让其充分吸附,在玻璃管较低的部分保留 50 mm~70 mm 长度的干燥区域。

7.2.2.3 将 60 mL~80 mL 的二氯甲烷倒在玻璃管上,在 15 min~25 min 时间内在 K-D 浓缩器或等效装置(6.5)中收集 40 mL 洗出液,液滴速度由 PTFE 塞子控制。

注:在用二氯甲烷洗提时,干燥区域将减小到 15 mm~30 mm。由于测试溶液浸润硅藻土区域与二氯甲烷(或相当材料)浸润硅藻土区域颜色的不同,这一过程可能需仔细观察,不用光干燥区域是很重要的;否则,测试溶液可能包含水。

7.2.3 步骤 B

7.2.3.1 盖好装有溶液(7.2.1)的量筒,摇动它至均匀,缓慢地将溶液倒入分液漏斗(6.10)。

7.2.3.2 在滤液中加入至少 20 mL 的二氯甲烷,摇动至少 1 min 使其均匀。离心消除出现的乳状液,使其水和油分离,将下层液体转移至 K-D 浓缩器或一套等效装置的收集瓶中(6.5),K-D 浓缩器中预先放置 30 g 以上的无水硫酸钠(5.11)。

7.2.3.3 重复 7.2.3.2 描述的步骤两次。

7.2.3.4 用 25 mL 的二氯甲烷(5.1)清洗硫酸钠(或者适当的相分离过滤剂)(5.11),并同样将清洗溶液转移到 K-D 浓缩器或一套等效装置中(6.5)。

7.3 溶液中 *N*-亚硝胺的浓缩

7.3.1 将 2 mL 正己烷(5.3)和 2~3 个碎沸石(5.6)加入 K-D 浓缩器或等效装置(6.5)里的抽提液中,抽提液按照步骤 A 或步骤 B 制备。

安装空气冷却器,在水浴(6.6)中浓缩溶液至 4 mL~6 mL。为了避免被测试物质的损失,以约为 2 °C/min 的速率慢慢地将水浴从(40±2)°C 加热到(60±2)°C。在溶液冷却后,用(2±0.1)mL 的二氯甲烷(5.1)冲洗蒸馏器器壁和浓缩系统。

由于正己烷的可燃性,此步骤应在通风柜内完成。

7.3.2 将空气冷却器从 K-D 浓缩器或等效装置上移开,并谨慎地用氮气(5.5)通过溶液并浓缩溶液至(1±0.1)mL。让溶液冷却至室温并将它转移到一个用隔膜与小玻璃瓶嘴塞封闭的小玻璃瓶中(6.7)。

氮气的流动速率应调整到在浓缩洗出液表面产生 4 mm~5 mm 的凹陷为宜,否则液体可溢出或抽提液会冷却过快而温度过低。

由于 *N*-亚硝胺的挥发性,其体积应不低于 7.3.1 和 7.3.2 所述的体积。如果浓缩溶液和测定 *N*-亚硝胺的间隔时间超过 1 h,则应将溶液贮存在 5 °C 以下的黑暗环境中。

7.4 空白试验

除不用避孕套材料外,按上述 7.1、7.2、7.3 中所有步骤进行空白试验。

7.5 气相色谱测试

在最佳条件下(6.13)将 1 μL~10 μL 的每一种抽提液注入气相色谱/化学发光测试系统。测试相同体积的标准溶液(5.9)和内标溶液(5.10)。

为得到可靠结果,样品前处理和测试应在同一天进行,如果不能在同一天进行,则在 5 °C 以下黑暗环境中贮存萃取液和标准溶液。

8 溶液中 *N*-亚硝胺结果的计算和评估

8.1 按式(1)和式(2)计算测定每种 *N*-亚硝胺的质量。

$$w = \frac{F \times A_{NA}}{A_{NDiPA}^R} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w ——从样品中迁移到水中一种 *N*-亚硝胺的质量分数,以内标 NDiPA 的回收率来校准,单位为纳克每克(ng/g);

F ——根据式(2)的计算因子;

A_{NA} ——测定的从样品中迁移到水中的 *N*-亚硝胺峰面积;

A_{NDiPA}^R ——在溶液中内含标准 NDiPA 峰面积。

$$F = \frac{V \times \rho}{m} \times \frac{A_{NDiPA}^I}{A_{NASTD}} \times \frac{V_{NASTD}}{V_{NDiPA}^I} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——内标溶液 NDiPA 的体积,单位为毫升(mL);

ρ ——标准溶液中 *N*-亚硝胺的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

- m ——避孕套材料样品质量,单位为克(g);
 A_{NDiPA}^1 ——直接注射内标溶液 NDiPA 的峰面积;
 A_{NASTD} ——标准溶液中 *N*-亚硝胺峰面积;
 V_{NASTD} ——注射标准 *N*-亚硝胺的体积;
 V_{NDiPA}^1 ——NDiPA 标准溶液(5.10)的注射体积,单位为微升(μL)。

8.2 根据式(3)计算每种已知的 *N*-亚硝胺单位面积的质量。

$$\rho_A = w \times \frac{m_{\text{avg}}}{2bl} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- ρ_A ——单位面积质量,单位为纳克每平方分米(ng/dm^2);
 w ——从样品中迁移到水中一种 *N*-亚硝胺的质量分数,以内标物 NDiPA 的回收率来校准,单位为纳克每克(ng/g);
 m_{avg} ——一个避孕套的平均质量,单位为克(g);
 b ——避孕套宽度,单位为分米(dm);
 l ——避孕套长度,单位为分米(dm)。

8.3 将每种 *N*-亚硝胺的含量相加来计算 *N*-亚硝胺的总含量。对于某种特定的 *N*-亚硝胺,如果没有可测量的探测信号,即:峰值高度未达到噪声电平的 3 倍,则应将这类 *N*-亚硝胺视为未发现,记录为“ND”,其值为“零”。

9 检测的 *N*-亚硝胺的确定

9.1 通过下列步骤之一确定已检测的 *N*-亚硝胺及其含量:

- 取一个干净的、可透紫外光的玻璃容器,装入部分剩余试验溶液,用波长为 366 nm 的紫外光照射试样 3 h;取另一相似的玻璃容器,按同样方法处理标准溶液(5.9)。由于 *N*-亚硝胺受紫外光照射会分解,气相色谱分析可能不显示峰或者只显示已明显衰减的峰。如果样品经照射后,信号衰减不明显,则表明原始信号被错误确认。在这种情况下,没必要进行下一步测定。
- 至少应用一种不同极性固定相的色谱柱进行验证确定。
- 质谱法测试。

9.2 如果通过 9.1a)、9.1b)、9.1c)之一不能将某些峰归为 *N*-亚硝胺峰,则需要排除这些峰而只用 *N*-亚硝胺的信号重新计算 *N*-亚硝胺的总量。

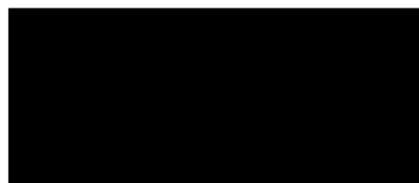
10 试验报告

10.1 在试验报告中应描述试验过程,按 ISO/IEC 17025 要求应仔细、清楚地记录试验结果和其他相关信息。

10.2 试验报告至少应包含下列内容:

- 如果试验是在不同地方的实验室完成的,则应分别注明测试地址和实验室名称;
- 测试报告和报告中的每一页以及报告总页数都应有一个单独标记(例如:连续的数字)的识别特征;
- 样品的描述和识别特征;
- 取样方法的描述;
- 实验室样品接收日期和测试日期,包括溶液配制时间与日期(7.2.1)、试验开始与试验完成的时间和日期(7.5);

- f) 使用步骤 A 或步骤 B 的说明,试验技术条件的说明,包括使用的所有替代物清单;
 - g) 每种 *N*-亚硝胺的测定结果和总的 *N*-亚硝胺的结果,单位为纳克每克(ng/g);
 - h) 测试人、审核人和批准人签字;
 - i) 本标准号及出版年号。
-



GB/T 30917-2014

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-50423

定价: 16.00 元