



中华人民共和国医药行业标准

YY/T 0814—2010

红外光谱法评价外科植入物用辐射后 超高分子量聚乙烯制品中反式亚乙烯基 含量的标准测试方法

**Standard test method for evaluating trans-vinylene yield in irradiated
ultra-high-molecular-weight polyethylene fabricated forms intended for surgical
implants by infrared spectroscopy**

2010-12-27 发布

2012-06-01 实施

国家食品药品监督管理局 发布

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参考 ASTM F 2381—2004《红外光谱法评价外科植入物用辐射后超高分子量聚乙烯制品中反式亚乙烯基含量的标准测试方法》编制。

本标准与 ASTM F 2381—2004 的技术性差异如下：

——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 YY/T 0772.4 代替了 ASTM F 2102。

——删除了第 12 章“关键词”；

——将附录 X1 改为附录 A，内容不变。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国外科植入物和矫形器械标准化技术委员会材料及骨科植入物分技术委员会(SAC/TC 110/SC 1)归口。

本标准起草单位：国家食品药品监督管理局天津医疗器械质量监督检验中心。

本标准主要起草人：姜熙、马春宝、齐宝芬。

红外光谱法评价外科植入物用辐射后 超高分子量聚乙烯制品中反式亚乙烯基 含量的标准测试方法

1 范围

本试验方法描述了医用植入物超高分子量聚乙烯(UHMWPE)中反式亚乙烯基团数量的测定方法,应使用红外光谱法对材料进行分析。

本试验方法依据 YY/T 0772.4 制定。

红外光谱法的适用性在其他文献报告中已有阐述。本方法利用以 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 为中心的 C-H 吸收峰(面积)归一化样品的厚度,通过按照 ASTM E 691 进行的试验室间研究(ILS)进行方法验证。

本标准并非试图对所涉及到的所有安全问题进行阐述,即便是那些与其使用有关的安全问题。确立适当的安全及健康规范,以及应用前明确管理限制的适用性,是本标准用户自身的责任。

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。

YY/T 0772.4 外科植入物 超高分子量聚乙烯 第4部分:氧化指数测试方法

ASTM E 691 指导试验室间试验方法精密度测定的标准规范(Practice for conducting an inter-laboratory study to determine precision of a test method)

ASTM E 1421 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪的性能描述和测量规范:0级和1级试验(Practice for describing and measuring performance of fourier transform infrared(FTIR) spectrometers: Level zero and level one tests)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

反式亚乙烯指数 trans-vinylene index

TVI

$950\text{ cm}^{-1}\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰面积与 $1\,330\text{ cm}^{-1}\sim 1\,396\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰面积的比值。

3.2

定位深度 depth locator

DL

测量从关节面或研究表面到采集光谱并计算对应 *TVI* 的采集点之间的平均距离。

3.3

反式亚乙烯指数曲线 trans-vinylene index profile

试样反式亚乙烯指数随着从关节面或研究表面的距离变化而变化的图形。该图形是 *TVI-DL* 曲

线图。图形可以反映试样全部厚度的 TVI 变化。

4 意义和用途

4.1 已出版的相关资料显示,辐射处理过程中辐射分解反应的发生会随辐射剂量的增加而提高。对这些辐射分解反应产物的测定可用来反映内部接受的辐射剂量。

4.2 在电离处理过程中,脱去一个氢分子或在较少情况下处于同一分子链上的相邻两个烷基自由基重组,会形成反式亚乙烯不饱和键。

4.3 前期工作已绘制出以吸收辐射剂量函数表示的反式亚乙烯吸收峰面积的校准曲线,分别得出了经 γ 射线和电子束辐射的聚乙烯中吸收辐射剂量与反式亚乙烯吸收峰的线性关系。

4.4 当特定材料和辐射条件的校准曲线(TVI-辐射剂量)已知时,此数据可用于测定不同位置对应接受的辐射剂量,还可用于辐射后聚乙烯中剂量均匀度的测定。

5 仪器

5.1 红外光谱仪

经校准的红外光谱仪,能在分辨率 4 cm^{-1} , $200\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ }\mu\text{m}$ 的矩形光阑或直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 圆形光阑的条件下,对厚度约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜在 $900\text{ cm}^{-1}\sim 2\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内进行透射吸收光谱的记录:

- a) 如果其他采集方式(如反射、衰减全反射(ATR)等)、光阑和增益尺寸能产生相同的试验结果,则可以用来采集样品的吸收光谱。如果光阑太大可能导致曲线失真。
- b) 当使用傅立叶变换红外光谱仪时,每个光谱应最少扫描 32 次。
- c) 红外光谱仪和样品仓应用除湿和除二氧化碳的惰性气体(如氮气、氦气或氩气)吹扫,减少这些因素对光谱的干扰。

5.2 试样架

能够在光阑下准确定位样品,分辨率不低于光阑刻度的设备,如 X-Y 轴可移动平台。

5.3 显微切片机

能够切制与关节面或研究表面垂直的厚度为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 或 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下薄膜的设备。

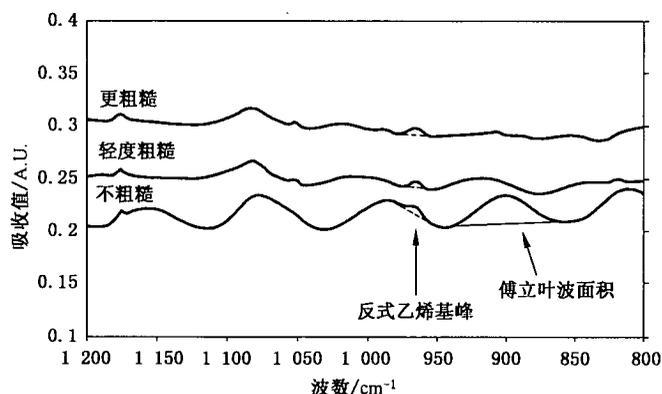
6 取样、测试样品和测试单元

6.1 使用显微切片机或其他适当装置制备约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚的样品膜。如果红外光谱仪针对这一厚度样品检测到的信号太弱,可以使用较厚的样品。

6.2 样品切片一般在关节面中心或研究表面取材。

6.3 切片的取向一般垂直于关节面或研究表面。

6.4 低波数区的傅立叶波纹引起的红外光谱的波动可能会对反式亚乙烯基在 965 cm^{-1} 波数区的吸收造成干扰。该波纹由红外光束的内反射引起,可使用 400 # 砂纸轻轻摩擦样品膜,直至试样膜变为半透明状来消除。摩擦动作应缓慢,以免使样品膜发热,且直至傅立叶波纹引起的单个峰面积小于反式亚乙烯光谱峰面积的 10% 为止。



注：随着样品膜粗糙程度的增大，傅立叶波纹随之消失。原始吸收峰不受表面粗糙程度的影响。

图 1 UHMWPE 薄膜红外光谱图，显示摩擦表层对消除傅立叶波纹的作用

7 仪器的准备

依据生产商的建议、ASTM E 1421 及 5.1 中规定的各项条件，准备一台红外光谱仪，用于采集 UHMWPE 样品膜的透射吸收光谱。

8 步骤

8.1 首先将样品膜(切片)放置到光谱仪的适当位置(经过适当背景光谱校正后)，使光阑对准样品膜上从关节面开始的第一个 $200\ \mu\text{m}$ 处。

8.2 随后在膜宽方向上以光阑尺寸(约 $200\ \mu\text{m}$)的采点间隔连续采集从关节面到相反表面之间光谱。

8.3 可以使用较大的采点间隔，然而间隔太大可能降低曲线精度。

9 结果的计算

9.1 反式亚乙烯峰面积

9.1.1 计算每一个吸收光谱在 $950\ \text{cm}^{-1}\sim 980\ \text{cm}^{-1}$ 波数区之间所有吸收峰的面积(见图 2)。

9.1.2 此面积是在相同起点和终点之间的基线以上，试样吸收曲线以下的面积。起点和终点分别是 $950\ \text{cm}^{-1}$ 和 $980\ \text{cm}^{-1}$ 。

9.2 归一化峰面积

9.2.1 计算每一个吸收光谱在 $1\ 330\ \text{cm}^{-1}\sim 1\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰总面积(见图 2)。

9.2.2 此面积是在相同起点和终点之间的基线以上，试样吸收曲线以下的面积。起点和终点分别是 $1\ 330\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 。

9.3 反式亚乙烯指数(TVI)

对于每一个吸收光谱，通过将反式亚乙烯峰面积(9.1)除以归一化峰面积(9.2)来计算其 TVI。

9.4 定位深度(DL)

利用以下公式计算从关节面或研究表面到采集光谱并得出对应 TVI 的表面间的距离(DL):

$$DL = 0.5A + nS \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A ——在步进方向上的光阑尺寸,单位为微米(μm);

n ——指光阑从关节面起始位置开始移动的增益次数;

S ——指增益尺寸,单位为微米(μm)。

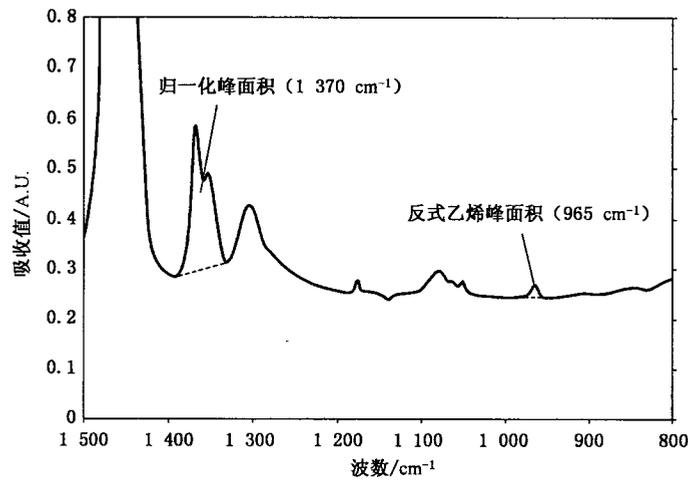


图 2 辐射交联 UHMWPE 典型红外光谱图,图中定义了以 $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 作为归一化峰的反式亚乙烯指数

10 报告

报告应至少包含以下试验细节和结果:

- a) 材料信息:
 - 1) 树脂类型和批号;
 - 2) 固化方式、生产商、生产商批号;
 - 3) 任何特殊的固化后处理,如热等静压、退火、灭菌、交联、稳定、加速老化及贮存条件。
- b) 样品信息:
 - 1) 说明该样品是外科植入物还是实验室测试样品;
 - 2) 关节面或非关节面;
 - 3) 试验样品的初始尺寸;
 - 4) 对原始试验样品进行的任何特殊后处理,如退火、灭菌、交联、稳定、加速老化及贮存条件;
 - 5) 试验样品膜的厚度和总宽度;
 - 6) 试验样品膜进行的任何特殊后处理,如退火、灭菌、交联、稳定、加速老化及贮存条件。
- c) 光谱仪信息:
 - 1) 制造商及产品型号;
 - 2) 模拟光谱仪或傅立叶变换光谱仪;
 - 3) 光阑尺寸、增益尺寸、光谱分辨率和每个光谱图的扫描次数。

- d) 数据分析信息：
人工或应用光谱仪软件计算。

11 精度和偏差

精度和偏差数据将通过一系列试验得出。

附录 A
(资料性附录)
基本原理

- A.1 实验证明,外科植入物用部件使用的 UHMWPE 材料的交联程度会影响其机械性能和磨损性能,因此采用标准试验方法对材料的交联程度进行评价很重要。
- A.2 本标准所述试验方法经对相关参考文献和其他 ASTM 标准改进而成。
- A.3 以 965 cm^{-1} 波数区为中心的反式亚乙烯吸收峰(—C=C—)面积与该材料接受电离辐射时的交联量有关。TVI 与实际接受辐射剂量的相关性取决于辐射条件,如辐射源(γ 射线或电子束)、温度、辐射剂量、氧气浓度。要利用 TVI 确定辐射剂量,必须绘制特定辐射条件下的校准曲线,并使用有效的辐射量计(如光反应变色染料)显示辐射量。
- A.4 本试验方法可用于评价辐射后部件或原料的交联均匀度。
- A.5 本试验方法并未规定材料最佳性能对应的 TVI 水平。

参 考 文 献

- [1] Muratoglu, O. K. , O'Connor, D. O. , Bragdon, C. R. , Delaney, J. , Jasty, M. , Harris, W. H. , Merrill, E. , and Venugopalan, P. , "Gradient Crosslinking of UHMWPE Using Irradiation in Molten State for Total Joint Arthroplasty," *Biomaterials*, 23, 2002, pp. 717-724
- [2] Muratoglu, O. K. , Harris, W. H. , "Identification and Quantification of Irradiation in UHMWPE Through Trans-vinylene Yield," *J. Biomed. Mat. Res.* , 56, 2001, PP. 584-592
- [3] Lyons, B. J. , Johnson, W. C. , "Radiolytic Formation and Decay of Trans-vinylene Unsaturation in Polyethylene," *Irradiation of Polymeric Materials: Processes, Mechanisms, and Applications* , Reichmanis et al. , ed. , American Chemical Society, Washington, D. C. , Vol 527, 1993, pp. 62-73
- [4] Johnson, W. C. , Lyons, B. J. , "Radiolytic Formation and Decay of Trans-vinylene Unsaturation in Polyethylene: Fournier Transform Infra-Red Measurements," *Rad. Phys. Chem.* , 46, 1995, pp. 829-832
- [5] Lyons, B. J. , "Role of Intramolecular Crosslinking in the Radiolysis of Bulk Crystallized High Density Polyethylene," *Rad. Phys. Chem.* , 28, 1986, pp. 149-155
- [6] McLaughlin, W. L. , Silverman, J. , Al-Sheikhly, M. , Chappas, W. J. , Zhan-Jun, L. , Miller, A. , and Batsberg-Pedersen, W. , "High Density Polyethylene Dosimetry by Trans-vinylene FTIR Analysis," *Rad. Phys. Chem.* , 56, 1999, pp. 503-508
-

中华人民共和国医药
行业标准
红外光谱法评价外科植入物用辐射后
超高分子量聚乙烯制品中反式亚乙烯基
含量的标准测试方法
YY/T 0814—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(100013)
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

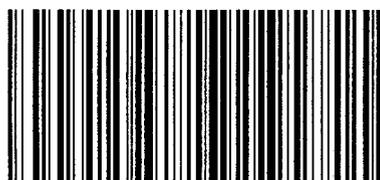
*

开本 880×1230 1/16 印张·0.75 字数 15 千字
2011年12月第一版 2011年12月第一次印刷

*

书号: 155066·2-22761 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



YY/T 0814-2010