

高频碳硫分析仪测定正畸托槽及颊面管中的碳元素含量

廖莉^{1,2}, 夏玉^{1,2}, 韦靖婧^{1,2}, 都笑非^{1,2}, 郭何云^{1,2}, 王颖^{1,2*}

(1. 资阳市食品药品检验检测中心, 资阳 641399; 2. 口腔装备材料质量评价重点实验室, 资阳 641399)

摘要: **目的** 建立高频红外碳硫仪测定正畸类医疗器械正畸托槽及颊面管中碳元素含量的方法。**方法** 分别考查了样品质量、助熔剂质量、空白值对测定结果的影响, 确定样品质量为 0.5 g, 助熔剂为 1.0~1.2 g, 陶瓷坩埚于 1000 °C 下烘烤 2~4 h, 可有效避免空白值带来的影响。**结果** 实验结果表明, 碳元素质量分数均与吸光度线性相关, r^2 为 0.9996, 方法检出限为 0.00039%。方法精密度为 0.94% ($n=6$), 空白加标回收率为 99.0%~100.8%, 测定结果的相对标准偏差为 0.66% ($n=9$)。**结论** 该方法可快速准确地测量正畸托槽及颊面管中碳元素的含量, 为完善正畸类产品质量安全评价体系提供了新的技术手段。

关键词: 正畸托槽; 颊面管; 碳元素; 高频红外碳硫分析仪; 含量测定

0 引言

正畸托槽及颊面管是固定矫治器的主要组成部分, 用黏接剂直接黏接于牙冠表面, 与弓丝配合对牙施以各种类型的矫治力^[1]。正畸托槽及颊面管的制造材料总体上分为金属、陶瓷和塑料三大类, 金属制造材料矫治强度明显强于陶瓷制造材料和塑料制造材料, 因此正畸治疗中正畸托槽及颊面管常用金属制造材料。其中金属制造材料中碳元素与正畸托槽及颊面管的力学性能密切相关^[2]。但查询相关文献表明, 正畸托槽及颊面管中碳元素无推荐性检测方法, 因此发展一种高精度、高灵敏度、低成本的碳检测方法势在必行^[3]。

本研究选用正畸治疗中常见的 3 种正畸托槽托槽基托和 5 种颊面管的基体, 均属于金属制造材料中的不锈钢, 钢牌号均为 05Cr17NiCu4Nb, 查询 GB/T 1220—2007 不锈钢棒^[4]可知其为沉淀硬化型不锈钢, 其中碳元素含量 $\leq 0.07\%$ 。此外, 正畸托槽的底板和颊面管带环钢牌号为 06Cr19Ni10, 其中碳元素含量 $\leq 0.08\%$ ^[4]。因其含量较低, 为提高检测的准确性, 本研究使用高频红外碳硫分析仪, 对样品质量、助熔剂质量及空白值等检测条件进行优化, 建立了快速测定正畸托槽及颊面管中碳元素含量的测

试方法, 这也有助于有效地控制产品质量和规避潜在的健康风险, 为完善正畸类产品质量安全评价体系提供了新的技术手段和思路。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

高频红外碳硫分析仪: CS744 型, 美国 LECO 公司。
电子天平: BSA124S 型, 感量为 0.1 mg, 赛多斯科学仪器(北京)有限公司。箱式电阻炉: SX-10-12, 北京中兴伟业仪器有限公司。氧气: 纯度(体积分数)均为 99.99%, 四川省资阳市盛源科技有限责任公司。氮气: 纯度(体积分数)均为 99.999%, 四川省资阳市盛源科技有限责任公司。陶瓷坩埚: TF2 管式炉专用, 美国 LECO 公司。

1.2 试剂

锡粒助熔剂: 粒径 0.42 mm(40 目), 碳质量分数小于 0.0005%, 硫质量分数小于 0.0005%, 美国 LECO 公司。

标准样品为钢铁成分分析标准物质(简称“钢铁标样”): ①标准物质编号 YSBC18181-2014, 重庆钢研标准样品有限公司。②标准物质编号 502-863LN1004, 美国 LECO 公司。③标准物质编号 YSBC41332a-2015, 上海材

基金项目: 四川药品监督管理局科技计划项目《正畸类医疗器械安全评价体系研究》(2024005); 四川药品监督管理局科技计划项目《口腔类医疗器械的安全性及质量评价体系研究》(2025015)。

第一作者: 廖莉, 硕士, 工程师, 研究方向为无源医疗器械中的口腔类医疗器械的检验检测。

*** 通信作者:** 王颖, 硕士, 高级工程师, 研究方向为医疗器械、食品、药品质量检测评价及研究。E-mail: 425622537@qq.com

料研究所。④标准物质编号 YSB14234-03, 武汉钢铁(集团)公司技术中心。标准物质均为有证标准物质, 其认证值见表 1。

样品: 选用正畸治疗中常见的 3 种正畸托槽和 5 种颊面管, 见表 2。

表 1 标准物质及认证值

标准物质	$\omega_{\text{C}}/\%$	$\omega_{\text{S}}/\%$
YSBC18181-2014	0.0037±0.0003	0.0054±0.0003
YSBC41332a-2015	0.032±0.001	0.0178±0.0007
YSB14234-03	0.076±0.002	0.023±0.001
502-863LN1004	0.085±0.002	0.0135±0.0009

表 2 正畸托槽及颊面管

样品	名称	基体钢牌	底板和带环钢牌
A	牙科正畸带环、颊面管	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10
B	正畸颊面管	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10
C	正畸颊面管	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10
D	正畸颊面管	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10
E	正畸颊面管	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10
F	正畸金属托槽	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10
G	正畸托槽	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10
H	正畸金属自锁托槽	05Cr17NiCu4Nb	06Cr19Ni10

1.3 仪器工作条件

高频红外碳硫分析仪主要参数见表 3。

表 3 高频红外碳硫分析仪主要参数设置

参数	设定值
预吹氧时间 /s	15
延迟时间 /s	10
氧气流量 /(L·min ⁻¹)	3.0
氮气流量 /(L·min ⁻¹)	1.0
电流 /A	20
电压 /V	380

1.4 实验方法

1.4.1 实验预处理

将陶瓷坩埚包装开口后, 使用专用的坩埚钳将坩埚置于箱式电阻炉中, 待设备升温至 1000 °C 后恒温 2~4 h。取出坩埚置于干燥器中冷却备用; 高频红外碳硫分析仪进行彻底维护, 打开高纯氮、高纯氧瓶阀和主电源开关。打开计算机中的测试软件。预热仪器 2 h 并通过漏气检查后使用。

1.4.2 实验步骤

在仪器稳定, 满足正常分析的前提条件下, 选用合适的标样建立工作曲线, 针对可能影响正畸托槽及颊面管中碳元素含量的各种因素进行条件试验, 选择最佳分析条件, 将空白坩埚放于天平上, 稳定后清零。称取 0.5 g 样品置于坩埚中, 再加入所定加入量的助熔剂钨锡粒覆盖于样品表面。把坩埚移到炉子坩埚托上, 托盘上升关闭, 设置分析时间为 40 s, 进行分析实验。

2 结果与分析

2.1 称样量

本次正畸托槽及颊面管样品的材质均为不锈钢, 钢牌号见表 1 所示, 查询钢牌号可知其中碳元素含量 ≤ 0.07% 和 ≤ 0.08%。样品碳含量都比较少, 为了得到准确的测定结果, 称样量至关重要。若样品质量过大, 则试样燃烧不充分, 二氧化碳释放不完全, 测定值偏低; 若样品质量过小, 则试样不具有代表性, 并且会导致检测信号变弱, 测定结果精密度变差^[5-6]。

选用钢铁标样 YSBC41332a-2015 进行称样量的实验验证, 实验中, 分别称取 0.2 g、0.5 g 和 1.0 g 的标样, 按照 1.4.2 节实验步骤进行实验, 每种质量的标样都进行三次平行性测试, 得到每组样品的三次测定结果的平均值。并结合标样的标准值及其峰型进行比对, 最后确定了最合适的称样量, 结果见图 1。

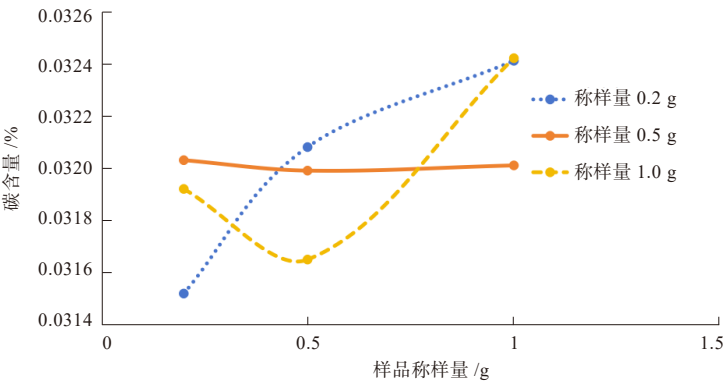


图 1 不同称样量对应的标样中碳含量测定结果

由图1可知,较优的样品质量为0.5 g,碳含量测定值与标准值0.032%误差较小,且测试结果更稳定,因此样品质量选择0.5 g。

2.2 助熔剂质量

本研究旨在评估助熔剂质量对样品燃烧充分性的影响^[7-8]。选用钢铁标样 YSBC41332a-2015 进行助熔剂质量

的实验验证,实验中称取0.5 g标样,再分别称取0.5 g、1.0 g和1.2 g的钨锡助熔剂,按照1.4.2节实验步骤进行实验,每种质量的钨锡助熔剂都进行三次平行性测试,得到每组样品的三次测定结果的平均值。并结合标样的标准值及其峰型进行比对,最后确定了最合适的助熔剂质量,结果见图2。

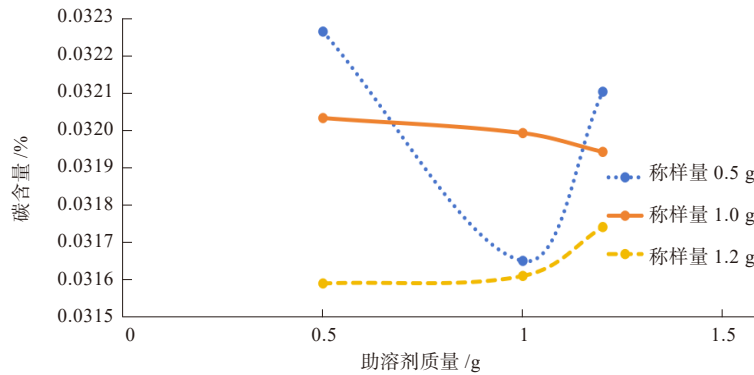


图2 不同助熔剂质量对应的标样中碳含量测定结果

由图2可知,样品质量为0.5 g时,助熔剂质量为0.5 g时,测量结果不稳定,这表明较少的钨锡粒无法有效促进样品的完全燃烧,从而影响了测量的稳定性。助熔剂质量为1.0~1.2 g时,碳含量测定值与标准值0.032%误差较小,且测试结果更稳定,因此助熔剂质量选择1.0~1.2 g。

2.3 空白值影响

陶瓷坩埚表面极易吸附水分、二氧化碳等气体,首先要把坩埚进行预处理,把陶瓷坩埚的影响降到最低^[9]。此外,由于使用的氧气、氮气及助熔剂,人员操作及设定程序等因素对实验结果均有影响,因此需要进行空白测试。实验中称取1.0 g的钨锡助熔剂置于坩埚,按照1.4.2节实验步骤进行实验,进行五次平行性测试,得到每组五次测定结果,得到空白值,结果见表4。

表4 碳元素样品空白值

空白值 / %	平均值 / %	标准偏差 / %
0.0004605、0.000486、0.0004355、 0.0004581、0.0004746	0.0004629	0.0019

由表4可知,碳元素的空白平均值为0.0004629%,标准偏差为0.0019%,满足GB/T 20123—2006^[10]中助熔剂的空白值要求,测定结果在误差范围内,由此可见,在空白值较小且稳定的情况下,一般不会对分析精度有很大的影响。

2.4 方法学实验

2.4.1 标准曲线的建立

本方法使用钢铁标样 YSBC18181—2014、YSBC41332a—2015、YSB14234—03 和 502—863LN1004,

每个标品至少测定三次,按1.4.2节的实验方法进行测定,建立标准曲线 $y=0.92737582x+0.00001784$, $r^2=0.9996$,测定范围为0.0037%~0.085%。

2.4.2 检测限

取空坩埚11个,分别加入1.0 g钨锡助熔剂,按1.4.2节的实验方法测定碳元素空白含量,以3倍标准偏差计算,所得方法检出限为0.00039%。

2.4.3 精密度试验

按1.4.2节的实验方法对钢铁标样 YSBC41332a-2015 进行6次平行测定,结果见表5。

由表5可知,测定结果的相对标准偏差为0.94%,说明该方法具有较高精密度。

表5 精密度试验结果

碳质量分数 / %		RSD / %
测定值	平均值	
0.03182、0.03218、0.03194、0.03203、0.0325、 0.03256	0.0322	0.94

2.4.4 重复性试验

按1.4.2节的实验方法对样品G进行6次平行测定,结果见表6。

表6 重复性试验结果

碳质量分数 / %		RSD / %
测定值	平均值	
0.04092、0.04127、0.04057、0.03991、 0.03932、0.04045	0.0404	1.74

由表6可知,测定结果的相对标准偏差为1.74%,说

明该方法重复性良好。

2.4.5 空白加标回收率试验

称取钢铁标样 YSBC41332a-2015 共 9 份, 按照 1.4.2 节实验方法进行测定, 结果见表 7。

由表 7 可知, 样品加标回收率为 99.0%~100.8%, 回收率结果满足国家标准要求。

表 7 空白加标回收率试验结果

加标值 /%	碳质量分数 /%		RSD/%
	测定值	回收率 /%	
0.032	0.03178、0.03171、0.03187、 0.03184、0.03176、0.03167、 0.03213、0.03227、0.03210	99.0~100.8	0.66

2.4.6 样品的测定

分别称取 3 种正畸托槽和 5 种颊面管样品各 0.5 g, 每个样品平行制备 3 份, 按 1.4.2 节的实验方法进行测定各样品中碳元素含量, 结果如表 8 所示。

表 8 样品中碳元素含量

样品	测定值 /%	平均值 /%
A	0.05012、0.05437、0.06217	0.0556
B	0.04656、0.04632、0.04903	0.0473
C	0.02955、0.03842、0.02326	0.0304
D	0.03174、0.03267、0.0384	0.0343
E	0.05797、0.04488、0.04204	0.0483
F	0.06855、0.05899、0.04995	0.0592
G	0.04092、0.04127、0.04057	0.0409
H	0.03170、0.03174、0.03010	0.0312

由表 8 可知, 本方法测定 3 种正畸托槽和 5 种颊面管样品中的碳元素含量, 发现均小于规定值。

3 讨论与结论

本研究建立了一种高频红外碳硫仪快速测定正畸类医疗器械正畸托槽及颊面管中碳元素含量的分析方法, 测定了 3 种正畸托槽和 5 种颊面管样品中的碳元素含量。其中 3 种正畸托槽和 5 种颊面管样品均检出碳元素, 且结果稳定性较好, 均在钢牌号对应碳元素含量范围内。但含量也存在不均匀的情况, 推测是由于托槽基托和底板、颊面管与带环不属于同一种不锈钢, 检测各每份样品时, 因单个样品质量不一致, 导致每份样品中样品个数不一致, 从而出现此类情况。

本研究优化了样品称样量、助熔剂质量、空白值等实验条件, 以确定最佳操作参数。优化后的方法具有方法操作简便、结果准确、重现性好、精密度高等优点。但未对碳元素含量线性范围的进行合理划分, 未解决在不同含量范围的测试准确性问题。未来可通过对碳线性范围的合理划分, 适应多种材质正畸托槽及颊面管中不同碳元素含量的实际情况, 扩大适用范围。

本方法不仅是一种快检方法, 也在一定程度上弥补了正畸托槽及颊面管中非金属元素检测的空白。其中碳元素含量是影响材料强度的最主要因素^[11], 也直接影响正畸托槽及颊面管的力学性能。本方法确定检测参数, 建立检测方法, 为国行标的建立提供理论基础, 提高口腔患者的使用安全性。也为长期在口腔内使用的器械、材料安全评价体系的建立奠定基础。

参考文献

- [1] 束嫫. 纳米陶瓷涂层正畸托槽的开发研制及其力学、生物特性研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2005.
- [2] 郑程, 陆连萍. 碳元素含量对钢锻件疲劳性能的影响[J]. 理化检验-物理分册, 2024, 60(11): 17-21.
- [3] 全国口腔材料和器械设备标准化技术委员会. 牙科学 正畸用托槽和颊面管: YY/T 0915—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 不锈钢棒: GB/T 1220—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 贺红侠. 高频红外碳硫仪分析结果稳定性的影响因素探讨[J]. 计量与测试技术, 2020, 47(4): 226.
- [6] 白震, 李红梅. 碳硫分析仪在钢铁碳硫含量测定过程中相关问题探讨[J]. 中国标准化, 2022, (2): 201-205.
- [7] 方雅琴, 贾正勋, 于晓琪, 等. 助熔剂对高频红外碳硫仪分析结果的影响分析[J]. 山东化工, 2021, 50(14): 118-120+123.
- [8] 高雅洁. 高频红外碳硫分析仪在催化剂碳含量分析中的应用[J]. 化工管理, 2018, (4): 56-57.
- [9] 张庸, 李瑶, 郑立春, 等. 高频燃烧红外吸收法测定金属材料中碳和硫的研究进展[J]. 冶金分析, 2022, 42(6): 18.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 钢铁总碳硫含量的测定高频感应炉燃烧后红外吸收法: GB/T 20123—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [11] 陶美娟. 材料质量检测与分析技术[M]. 北京: 中国质检出版社, 2018.