

基于 SEM-EDS 和 ICP-MS 的正畸丝的化学成分及有害元素测定及方法比较

韦靖婧^{1,2}, 夏玉^{1,2}, 廖莉^{1,2}, 都笑非^{1,2}, 梁佳曼^{1,2}, 王颖^{1,2*}

(1. 资阳市食品药品检验检测中心, 资阳 641300; 2. 四川省药品监督管理局口腔装备材料质量评价重点实验室, 资阳 641300)

摘要: **目的** 探究正畸丝中的化学成分及有害元素测定方法, 为产品质量监管提供理论支撑。**方法** 运用扫描电子显微镜-能谱仪 (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS) 和电感耦合等离子体质谱仪 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 技术, 对 5 家公司镍钛合金正畸丝进行化学成分及有害元素分析与比较。**结果** SEM-EDS1000 倍视野下显示 5 家公司镍钛合金正畸丝表面均存在缺陷, 且各公司正畸丝中金属元素成分与产品说明书中的化学成分含量表均有差异, SEM-EDS 扫描 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 样品检出未声明的铝、钒、钼等元素, 2[#]、4[#] 未声明的锡元素, 5[#] 未声明的铁元素, 而未检出 2[#] 样品声明的铬、铜元素以及 5[#] 声明的铍、锆元素, 该结果在 ICP-MS 中均得到验证。**结论** SEM-EDS 技术能实现正畸丝化学成分的快速检测, 而 ICP-MS 则能准确进行定量分析, ICP-MS 可与 SEM-EDS 有益互补, 联合应用可提升分析效率与结果可靠性, 有助于对正畸丝产品质量监管。

关键词: 正畸丝; 化学成分; 有害元素; 电感耦合等离子体质谱仪; 扫描电子显微镜-能谱仪

0 引言

随着口腔健康意识的增强, 错颌畸形的正畸治疗日益普及。正畸丝作为固定矫治器的关键组件, 以其价格低廉、便于操作、高强度、高抗松弛性, 且正畸效果优异的特点成为正畸矫治的常用材料^[1]。作为口腔医学用生物金属材料的正畸丝需具备良好的生物适应性及安全性, 因此对其化学成分及有害元素的检测至关重要。常见的正畸丝材料有不锈钢、钴铬合金及镍钛合金等。其中镍钛合金正畸丝因其形状记忆效应、超弹性和生物相容性等优点, 广泛应用于正畸的临床治疗^[2]。本研究选取市面上五家公司生产的镍钛合金正畸丝, 旨在通过对其化学成分及有害元素的检测与分析, 为正畸丝的质量控制提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 仪器

Axia™ ChemiSEM™ 扫描电子显微镜(美国 ThermoFisher); NexIon 2000 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer); Multiwave 5000 高压微波消解仪(奥地利安东帕公司); XS205DU 电子天平(梅特勒-托利多公司)。

1.2 试剂

Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Pb、Sn、Zn 混合标准溶液: 100 µg/mL(国家有色金属及电子材料分析测试中心, 批号: 24D90269)。Be、Al、Ti、V、Ni、Zr、Mo 单标准溶液: 1000 µg/mL(国家有色金属及电子材料分析测试中心, 批号: 236033-3、24A048、24A011-1、249025-3、23A002-2、248024、24A036-1)。Sc、Ge、Rh、In、Re、Bi 多元素标准溶液(国家钢铁材料测试中心, 批号: 24032688)。供试品: 随机选取 A、B、C、D、E 5 家公司 5 批镍钛合金正畸丝, 编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]。

1.3 方法

1.3.1 SEM-EDS 实验部分

选取上述样品 1 cm, 用导电胶将样品粘贴至样品台上置于 SEM-EDS 的真空腔内, 实验条件为低真空、加速电压 20 kV、竖斑 4.5、工作距离 13.9 mm。利用高能电子束对其进行照射, 以绘制元素分布图, 对正畸丝化学成分进行定性测定, 并同步获取其表面形貌的扫描电镜图像。

1.3.2 ICP-MS 实验部分

(1) 样品预处理和溶液配制

将上述样品各称量约 0.1 g, 置于消解罐中, 加入 6 mL

基金项目: 四川药品监督管理局科技计划项目(2024005)

第一作者: 韦靖婧, 硕士, 工程师, 研究方向为医疗器械, 食品质量评价。

*** 通信作者:** 王颖, 高级工程师, 研究方向为食品、药品、化妆品、医疗器械质量评价。E-mail: 425622537@qq.com

HNO₃+2 mL HCL+1 mL HF，同法处理样品空白与空白加标，密封置于在高压微波消解仪中消解。空白加标量如下：Ni、Ti 元素 1000 μg；Be、Al、V、Zr、Mo 元素 40 μg；Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Pb、Sn、Zn 元素 40 μg。各种单元素标准溶液及 Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Pb、Sn、Zn 混合标准溶液共同配制成铍、铝、钛、钒、铬、铁、镍、钴、钼、铜、锡 11 种元素混标，其浓度范围为镍、钛：0~500 ng/mL，铍、铝、钒、铬、铁、钴、钼、铜、锡：0~32 ng/mL。由 Sc、Ge、Rh、In、Re、Bi 多元素标准溶液用 2% 硝酸稀释成 25 ng/mL 内标溶液。

(2) ICP-MS 工作条件

铝、铁、铜选择 KED 模式，镍、钛、铍、钒、钴、铬、钼、锡选择标准模式，优化后各项参数工作条件如下：射频功率 1300 W；等离子气(氩气)流量 15 L/min；雾化气(氩气)流量 0.92 L/min；蠕动泵转速 42.0 r/min；扫描次数 20 次。

(3) 试样的测定及方法学考察

按照 1.3.2(2)调节 ICP-MS 仪器参数后点炬调谐，依次将混合标准溶液从低至高浓度吸取，得各元素标准曲线，查看相关系数 r^2 。将 S5 标准工作液连续进样 6 次，计算 6 次测量结果的 RSD，评估方法精密度的。采用样品空白校正后，对样品空白溶液连续测定 11 次，计算 11 次测量结果的 RSD，据此确定方法检测限及定量限。依次分析样品，计算各元素含量。对 6 份 3# 样本进行连续测量，计算 6 次测量结果的 RSD，检测方法重复性。此外，通过加标实验进一步评估各元素的回收率。

2 结果与分析

2.1 SEM-EDS 检测结果

2.1.1 正畸丝的表面形貌

钨灯丝扫描电镜 1000 倍视野下，1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 正畸丝表面均存在缺陷。除 2[#] 号外，1[#]、3[#]、4[#]、5[#] 表面均明显散在分布有大小、长度不一的裂纹或凹陷(图 1)。钛合金正畸丝的主要成分镍可造成细胞毒性反应及 DNA 损伤^[3]，当表面有缺陷时，可造成镍元素泄漏，因此市售产品通常采用表面改性覆膜技术，旨在防止有害金属元素析出。鉴于正畸丝需长久置于口腔内，且可能与托槽产生持续摩擦，存在有害元素析出风险，因此要求制造商明确声明镍钛合金的具体成分，以便加强监管。

2.1.2 正畸丝的化学成分

各批次正畸丝中金属元素成分与产品说明书中的化学成分含量表均有差异(表 1)。具体而言，1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 样品均未声明铝、钒、钼等元素含量，2[#]、4[#] 未声明锡含量，5[#] 未声明铁含量。目前，镍钛合金中的主要元素钛常以余量表示^[4]，这可能导致某些元素未被声明而逃避监管。值得注意的是，镍钛合金成分的变化会影响其相变温度和矫治力等^[5]，进而可能引发产品性能

的改变。对于未声明的潜在有害元素，它们可能引发人体过敏反应或其他不良反应，构成对使用者的潜在风险，因此建立相关产品的质量评价体系至关重要。

同时，SEM-EDS 未检测到 2[#] 样品声明的铬、铜元素以及 5[#] 声明的铍、钴元素。这可能是由于 SEM-EDS 在检测微量元素时的局限性，或这些元素含量均以低于某一值表示(如 2[#] 铬元素含量 ≤ 0.01% 质量分数)，可能低于 EDS 检测下限。鉴于表 1 中五家公司声明的元素与 SEM-EDS 结果均存在差异，本研究决定采用 ICP-MS 进行更深入的分析与验证。

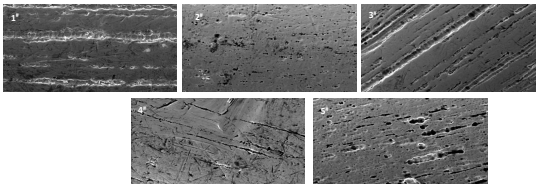


图 1 镍钛合金正畸丝样品 SEM-EDS 照片

表 1 镍钛合金正畸丝金属元素比对表

样本编号	SEM-EDS 结果	说明书声明
1 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo	Ti、Fe、Ni
2 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo、Sn	Ti、Fe、Ni、Cr、Cu
3 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo	Ti、Fe、Ni
4 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo、Sn	Ti、Fe、Ni
5 [#]	Al、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Sn、Mo	Al、Ti、V、Cr、Ni、Cu、Sn、Mo、Be、Zr

2.2 ICP-MS 检测结果

各元素线性方程、相关系数、检测限及定量限见表 2。元素铍、铝、钛、钒、铬、铁、镍、钴、钼、铜、锡的标准曲线线性相关系数(r^2)均在 0.997 以上，线性关系良好。

表 2 各元素线性方程

元素	标准曲线	相关系数 r^2	检测限(ng/mL)	定量限(ng/mL)
Be	$Y=0.011X+0.000$	0.9999	0.00227	0.00757
Al	$Y=0.010X+0.000$	0.9999	0.10729	0.35763
Ti	$Y=0.093X+0.000$	0.9999	0.06951	0.23169
V	$Y=0.106X+0.000$	0.9999	0.00239	0.00796
Cr	$Y=0.082X+0.000$	0.9999	0.01969	0.06562
Fe	$Y=0.018X+0.000$	0.9978	0.87763	2.92543
Ni	$Y=0.076X+0.000$	0.9999	0.00630	0.02099
Zr	$Y=0.076X+0.000$	0.9998	0.00878	0.02927
Mo	$Y=0.035X+0.000$	0.9999	0.00083	0.00276
Cu	$Y=1.513X+0.000$	0.9989	0.03154	0.10513
Sn	$Y=0.034X+0.000$	0.9999	0.00107	0.00358

从下表 3、4、5 可知，ICP-MS 不仅对主含量元素有较高的准确度和精密度，对微量元素的分析准确度及精密度均较高，方法可靠。

表 3 方法精密度

元素	Be	Al	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo	Cu	Sn
含量均值(ng/mL)	7.98	7.74	200.46	7.97	8.03	8.45	193.64	8.48	7.96	7.99	7.94
RSD(%)	0.84	0.90	0.32	0.68	0.68	4.03	0.38	0.44	0.94	0.97	0.91

表 4 方法重复性

元素	Be	Al	Ti	V	Fe	Ni	Mo
含量均值(wt.%)	未检出	1.23	44.22	0.04	0.31	52.07	0.01
RSD%	—	3.51	2.60	3.80	5.48	2.08	3.65

表 5 方法回收率

元素	Be	Al	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo	Cu	Sn
回收率均值(%)	111.2	101.0	103.0	107.3	106.6	112.5	98.1	100.3	97.9	97.8	105.8
RSD%	2.03	4.06	0.51	1.11	0.49	4.79	0.24	0.83	0.41	0.41	0.62

根据 YY/T 0625—2016 标准^[6]，镍和铍被视为正畸丝中的有害元素，制造商需对其含量进行声明，各产品说明书中均已声明镍的含量，而仅 5[#]对铍含量进行声明。ICP-MS 检测结果显示(表 6)，1[#]、2[#]、3[#]、4[#]镍元素含量均低于其声称的 54.5%~56.3% 范围。5[#]镍含量为 40.293%，低于其声称的 48%~52% 范围，所有公司均未检出有害元素铍。

进一步分析显示，ICP-MS 检出 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]产品说明书未声明的铝、钒、钼元素，2[#]、4[#]的锡元素，即 ICP-MS 检测结果也与产品说明书不一致，表明产品的实际成分与企业向消费者提供的信息存在差异，可能会影响到消费者对产品的选择、使用及潜在的健康或安全考虑。

2.3 SEM-EDS 与 ICP-MS 数据比较分析

比对结果显示，SEM-EDS 能谱扫描出的所有元素均在 ICP-MS 检测中得到确认，建议在正畸丝化学成分及有害元素监测时，

先采用 SEM-EDS 进行金属成分的定性分析，得到样品中元素种类，再有针对性地通过 ICP-MS 进行元素含量定量分析(表 7)。

表 6 ICP-MS 化学成分分析结果 (wt.%)

元素	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Be	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
Al	0.727	0.318	1.233	3.740	2.695
Ti	43.451	42.451	44.219	42.409	39.717
V	0.005	0.009	0.038	0.010	0.016
Cr	—	未检出	—	—	2.290
Fe	0.957	< 0.731	< 0.731	< 0.731	6.716
Ni	52.925	53.915	52.070	50.272	40.293
Zr	—	—	—	—	未检出
Mo	0.012	0.011	0.012	0.015	0.042
Cu	—	未检出	—	—	4.937
Sn	—	0.003	—	0.004	0.002

注：“—”表示未检测该元素，< 0.731 表示 Fe 元素检出浓度低于定量浓度。

表 7 SEM-EDS 与 ICP-MS 检出元素比对及一致性分析

样本编号	SEM-EDS	ICP-MS	一致性
1 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo	√
2 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo、Sn	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo、Sn	√
3 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo	√
4 [#]	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo、Sn	Al、Ti、V、Fe、Ni、Mo、Sn	√
5 [#]	Al、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Sn、Mo	Al、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Sn、Mo	√

3 讨论与结论

本研究利用 SEM-EDS 快速扫描并识别各公司正畸丝中金属元素种类，再根据 SEM-EDS 扫描结果针对性地对产品中化学成分及有害元素进行 ICP-MS 分析。两者结合，一方面可以提高分析效率与准确性，快速确定正畸丝中的元素种类，为后续 ICP-MS 的定量分析提供针对性的目标元素。另一方面，可优化检测流程与降低成本，SEM-EDS 与 ICP-MS 结合可以避免不必要的检测步骤和试剂消耗，从而降低成本，同时也会优化检测流程，使分析更为高效有序。SEM-EDS 具有显微成像、检测速率快、样品无损失等独特优势，可迅速对正畸丝进行定性分析。ICP-MS 具有灵敏度高、选择性好等优势，结合 SEM-EDS 定性分析数据，可对正畸丝中多元素进行定量分析。本研究创新性地结合了 SEM-EDS 技术与 ICP-MS 技术，显著提升了正畸丝化学成分及有害元素检测的准确性和可靠性，适用于

正畸丝产品的质量监督。

参考文献

[1] 王野平,孙晓晔,张隆祺.口腔正畸丝断裂的力学分析[J].生物医学工程学杂志,2003,(01):35-37.

[2] 刘雯雯,崔占琴,刘英奇.正畸用镍钛弓丝研究进展的系统性综述[J].中国组织工程研究,2023,27(16):2556-2562.

[3] 张昊,王林,马俊青.口腔正畸弓丝表面改性技术的研究进展[J].口腔生物医学,2013,4(04):209-213.

[4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.医疗器械和外科植入物用镍-钛形状记忆合金加工材:GB 24627—2009[S].北京:中国标准出版社,2010:1-10.

[5] 刘雯雯,崔占琴,刘英奇.正畸用镍钛弓丝研究进展的系统性综述[J].中国组织工程研究,2023,27(16):2556-2562.

[6] 国家食品药品监督管理总局.牙科学正畸丝:YY/T 0625—2016[S].北京:中国标准出版社,2017:1-16.