

外科植入物用镍钛形状记忆合金中 铁、钴、铬、铌、铜元素含量的测定

张 旺 景 明 程建宇

天津市医疗器械质量监督检验中心 天津 300384

摘要: 研究了外科植入用镍钛形状记忆合金中铁、钴、铬、铌、铜元素含量的检测方法。采用硝酸和氢氟酸溶解样品,再使用电感耦合等离子光谱仪(ICP-AES)测定溶液中铁、钴、铬、铌、铜元素。各元素回收率可达到93%~104%,相对标准偏差均小于2.2%。本方法精密度高,检出限低,操作简便,可用于镍钛形状记忆合金中铁、钴、铬、铌、铜元素含量的测定。

关键词: ICP-AES; 镍钛形状记忆合金

Determination of iron, cobalt, Chromium, niobium and copper in ni-Ti shape memory alloys for surgical implants

Wang Zhang, Ming Jing, Jianyu Cheng

Tianjin Medical Device Quality Supervision and inspection center Tianjin 300384

Abstract: The determination of iron, cobalt, chromium, niobium and copper in nickel-titanium shape memory alloy for surgical implantation was studied. The samples were dissolved with nitric acid and hydrofluoric acid, and then the iron, cobalt, chromium, niobium and copper elements in the solution were determined by inductively coupled plasma spectrometer (ICP-AES). The recoveries of each element were 93%~104%, and the relative standard deviations were less than 2.2%. The method has high precision, low detection limit and simple operation, and can be used for the determination of Fe, Co, Cr, niobium and Cu in nickel-titanium shape memory alloy.

Keywords: ICP-AES, nitinol shape memory alloy

镍钛形状记忆合金(以下简称镍钛合金)因为具有形状记忆性和超弹性,并有很好耐腐蚀性,已经广泛应用于外科植入物中,尤其是心脏支架。随着我国支架手术逐年增多,而且支架的种类不断增加,对镍钛合金的需求也不断增加。医用镍钛合金作为植入物,长期植入身体,其产品质量更为重要。GB 24627-2009《医疗器械和外科植入用镍钛形状记忆合金加工材》中规定了铁,钴,铬,铌,铜等微量元素含量。

由于这几种元素含量很低,使用原子吸收光谱对多个元素进行检测,试验操作比较繁琐。而使用电感耦合等离子质谱仪,虽然有更低的检出限,但是仪器设备较贵,维护成本也较大。故本方法采用电感耦合等离子发射光谱仪进行镍钛合金中铁、钴、铬、铌、铜元素含量的测定。采用硝酸和氢氟酸的溶解样品,用一定量的钛

粉和镍粉打底消除基体干扰,选择最佳的仪器参数和波长。本方法具有精密度高,检出限低,操作简便快速等优点。

1 实验

1.1 仪器与试剂

美国Pekin Elmer公司的Optima 8000的电感耦合等离子发射光谱仪;氩气(纯度 $\geq 99.99\%$);钛粉(纯度 $\geq 99.99\%$);镍粉(纯度 $\geq 99.99\%$);硝酸A.R;氢氟酸A.R;钴、铜、铬、铁、铌标液(浓度:100 $\mu\text{g/mL}$);去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

精确称取试样0.5g(精确至0.0001g)置于400mL四氟乙烯烧杯中,加入10mL硝酸,2mL氢氟酸,置于电热

板上低温加热溶解,待样品完全溶解后,取下冷却,转移至100mL塑料容量瓶中,加水定容,摇匀。

1.2.2 仪器工作条件

功率: 1300W; 等离子体气流: 15L/min; 辅助气流: 0.4 L/min; 雾化器气流: 0.55 L/min; 泵速: 1.5mL/min; 观测方向: 轴向观测

1.2.3 工作曲线的绘制

称取0.22g钛粉和0.28g镍粉6份(精确至0.0001g),加入10mL硝酸,2mL氢氟酸,均采用与样品相同的溶解方法,冷却后,分别转移至100mL塑料容量瓶中。其中一份溶液作为空白溶液。另外5份溶液分别移取铁、钴、铬、铌、铜元素0.2mL, 0.5mL, 1mL, 2mL, 3mL的100 μg/mL的标液。加水定容至100mL。配制相对应元素含量为0.005%, 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.06%的标准曲线,以此标准系列在仪器上测定,以净强度为Y轴,分析元素的质量分数为X轴作线性回归,计算相关系数均大于0.9999。

2 结果和讨论

2.1 分析谱线的选择

分析线要考虑到基体元素的干扰、被测元素之间的干扰,以及被测元素的含量、被测元素谱线强度等因素。实验中,先初选几条被测元素的分析谱线。然后分别测定空白溶液,基体溶液,被测元素的溶液的强度。通过对强度的比较,从中选出无光谱干扰或干扰较小,信背比较高的分项谱线,最终确定各元素的分析谱线见表1

表1 分析元素的谱线波长

分析元素	Fe	Co	Cr	Nb	Cu
波长 (nm)	238.204	238.892	283.563	30.418	324.752

2.2 基体干扰

在配置标准溶液时,称取0.22g钛粉和0.28g镍粉用于匹配基体,用于消除由于盐分不同而带来的基体的干扰。

2.3 元素间的干扰

配制1份铁、钴、铬、铌、铜元素含量均为0.5 μg/mL的混合溶液,5份铁、钴、铬、铌、铜元素含量各为0.5 μg/mL的单个元素溶液,进行元素间的干扰实验,测定各溶液的强度见表2,通过对比可见元素间基本不存在相互干扰。

表2 元素间谱线干扰试验

	Fe	Co	Cr	Nb	Cu
0.01%混标强度	13839	10348	19649	9180	20830
0.01%单标强度	13238	10351	19844	9215	20740

2.4 检出限量实验

按照实验方法,应用所建立的标准曲线,对空白溶液进行10次测定。计算10次测定结果的标准偏差,检出限为3倍标准偏差,定量限为10倍标准偏差,详见表3。

表3 检出限和定量限

元素	Fe (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Nb (mg/L)	Cu (mg/L)
检测限	0.38	0.46	0.49	0.63	0.25
定量限	1.3	1.5	1.6	2.1	0.85

2.5 回收率实验

在样品中加入不同含量标准溶液,按照实验方法,应用所建立的标准曲线,进行回收率试验,测定结果如表4。各元素回收率均达到90%以上,说明本方法的准确度较高。

表4 回收率试验 (n=3)

元素	标准值 (%)	加入量 (%)	测定结果平均值 (%)	回收率平均值 (%)
Fe	0.0106	0.004	0.01473	103.2
		0.005	0.01544	96.8
		0.006	0.01659	99.8
Co	0.0057	0.004	0.00967	99.2
		0.005	0.01044	94.8
		0.006	0.01144	95.7
Cr	0.0047	0.004	0.00845	93.5
		0.005	0.00943	94.6
		0.006	0.01041	95.2
Nb	0.0075	0.004	0.01154	99.0
		0.005	0.01242	98.4
		0.006	0.01366	102.7
Cu	0.0066	0.004	0.01067	97.5
		0.005	0.01152	98.4
		0.006	0.01275	102.5

2.6 精密度实验

按照实验方法,应用所建立的标准曲线,对样品进行连续8次的测定。各元素的测定结果和精密度(RSD)见表5。各元素RSD值0.68%~2.13%,表面该方法有良好的精密度。

表5 精密度试验 (n=8)

元素	测试结果 (%)					RSD%
Fe	0.0108	0.0107	0.0108	0.0108	0.0107	0.96
	0.0106	0.0109	0.0109			
Co	0.0064	0.0063	0.0064	0.0063	0.0062	1.20
	0.0063	0.0063	0.0062			

元素	测试结果 (%)					RSD%
Cr	0.0052	0.0052	0.0052	0.0052	0.0052	0.68
Nb	0.0078	0.0078	0.0079	0.0079	0.0079	0.95
Cu	0.0069	0.0068	0.0068	0.0070	0.0071	2.13

3 结论

本研究采用了电感耦合等离子发射光谱仪方法测定镍钛合金中铁、钴、铬、铌、铜元素的含量。本方法各元素回收率均达到90%以上, RSD值0.68%~2.13%。故本方法精密度高, 检出限低, 操作简便, 干扰较少, 数

据可靠。可用于镍钛合金中铁、钴、铬、铌、铜元素的测定。

参考文献:

[1]GB 24627-2009 医疗器械和外科植入用镍-钛形状记忆合金加工材

[2]聂红林.NiTi形状记忆合金在血管支架应用中的初步研究[D].上海: 上海交通大学, 2008

[3]谭润美.医疗器械的使用管理与维修保养[J].医疗装备, 2020, 33(7): 64-65.

[4]赵峰.浅谈医院医疗器械维修现代化管理途径[J].中国设备工程, 2019(15): 55-56.