

牙科学 口腔修复用金属材料中主要成分的快速无损检测方法

手持式 X 射线荧光光谱法（半定量法）

编制说明

一、工作简况

任务来源：国家药监局综合司 药监综械注（2020）48 号文件《关于印发 2020 年医疗器械行业标准制修订项目计划的通知》，由北京大学口腔医学院口腔医疗器械检验中心（以下简称北大中心）为主要起草单位负责承担《牙科学 修复用金属材料中主要成分的快速无损检测方法 手持式X射线荧光光谱法（半定量法）》（项目编号：N2020086-T-BD）医药行业标准的制定。

本标准起草单位：北京大学口腔医学院口腔医疗器械检验中心。参与起草单位：有研医疗器械（北京）有限公司、北京大学口腔医学院。标准起草单位和标准验证单位分别为长期从事口腔修复材料质量评价、口腔金属材料生产和口腔材料在修复体制作的使用单位，在国内该领域具有一定代表性的单位。

该项工作的起因和必要性：

在检验工作中，会遇到个别患者质疑其所戴义齿中所用金属材料是否是贵金属、是否含有有可能导致其发生过敏的元素如镍，要求检验单位对其进行甄别检验。在日常监管工作中，也有一些执法部门对违规口腔义齿加工企业所用金属产品以及所制作的义齿或修复体的质量和其与产品说明书标示的成分的真实性/一致性进行鉴别检验的需要。目前所用方法是将义齿或金属产品进行化学检测方法进行破坏性检验，或者用小样本进行扫描电子探针等方法进行半定量分析。尚缺乏现场快速、无损检验的方法，对义齿加工企业产品质量监管有一定技术难度。因此、有必要开发一种金属无损、快速的检验方法标准。

本标准主要起草人自2014年开始探索口腔修复用金属材料的快速质量评价方法的研究调研工作，调研了相关的金属成分无损检测仪器设备情况。2017年始主要对手持式X射线荧光光谱在口腔修复用金属领域的应用进行了研究，结合调研该设备在金属领域检测的应用情况和测试数据，并用该设备研究测试了一系列目前口腔修复体常用的非贵金属样品和牙科贵金属试样如钴铬合金、镍铬合金、钛及钛合金，金合金、金钯合金、金铂合金，同时采用化学法或ICP测定各样品的金属成分值，并与产品说明书的标示值进行比较，结果表明，手持式X射线荧光光谱仪用于口腔修复用金属材料的无损测试能够做到定性、半定量分析，同时一些主要元素完全可以做到定量分析。起草人也收集了大量口腔技工室生产的含有上述金属的义齿、支架、冠、桥等可摘和固定义齿，并用该设备对金属成分进行检测分析，将分析结果与上述定量方法和产品说明书表示值再进行分析比较，结果表明该方法可以无损快速定

性、半定量或定量检测口腔修复用义齿中主要金属的成分。该快速检测方法的建立，对口腔技工室产品质量评价以及日常监管提供了重要的方法依据。

基于前期工作，主要起草人于2019年1月起草了《牙科学 修复用金属材料中主要成分的快速无损检测方法 手持式X射线荧光光谱法（半定量法）》草案，并与参与起草单位一起开展相关的实验验证工作。2020年7月撰写了标准征求意见稿。

二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据。

本文件按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准是自主起草的标准，目前有GB/T 36226-2018供参考。

（一）方法来源背景

在口腔修复材料中，金属材料是被应用得最早的，因其具有色泽美观、与生物体有良好的相容性、良好的耐腐蚀性和抗晦暗性、具有承受咀嚼力的物理、力学性能、工艺性能好、易加工成型，在口腔行使咀嚼功能时，具有良好的耐磨性、耐久性、热传导性等优越的性能，在口腔医学应用中不仅是不可缺少的，而且用量也是最大的、使用范围也很广。由于工艺技术以及材料的发展，用于口腔修复的金属材料种类很多，对其分类也有多种方法，有按用途分的——如用于单个牙修复的、用于冠桥修复、用于支架修复的等，也有按合金成分分类的，如按含金量多少进行分类的。按合金主成份可分为：金基合金、钯基合金、银基合金、镍基合金、钴基合金、钛及钛合金。不同成分的牙科金属材料，其强度和性能均不同，在牙科修复中的适用范围也不同。主要元素不同或含量不同都会导致合金在各种性能上的显著差异，影响产品质量。例如口腔修复中常用的已上市的镍基合金中主要主成元素为：Ni、Cr、Mo。

各元素（质量分数）：Ni：60%-65%、Cr：(23±2)%、Mo：(10±1)%，此类具有医疗器械注册证的镍基合金的各种性能基本均能符合产品的质量要求。但一些已上市产品质量仍存在问题。2015年北大中心监督抽验任务中检测的一批镍基合金中，Ni：(71±2)%、Cr (5±1)%、

Cu：(16.4±1)%、Sn (3.3±1)% 耐腐蚀性能不符合离子析出量 $\leq 200\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 的要求，其离子析出量高达 $1000\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 。2016年央视“315”曝光的义齿加工企业所用金属材料的问题，引起全国民众包括监管部门的关注。一些义齿加工厂使用三无产品（无说明书、无标签、无医疗器械注册证），引起医务人员和患者的普遍不安。但目前金属成分的分析均是采用破坏性检验方法，对金属材料或已经制作的义齿进行化学溶解后进行成分分析，时间长、费用高，尤其是患者已经佩戴的义齿，破坏后就无法继续使用。因此金属化学成分的快速无损检测分析成了口腔修复用金属材料使用安全和质量评价所迫切需求的。

口腔金属成分常用的分析方法为化学检测法，包括ICP-MS法、ICP-AES法、AAS法、化学滴定分析法等。化学法提供的数据准确可靠，但要对样品进行破坏，如消解样品会造成试样的损耗，前处理及实验分析周期长，强酸消解存在一定的污染。例如口腔用金基合金、钯基合金、银基合金价格昂贵，目前按GB/T 15072(全部部分)化学分析法分析，每种元素的测定应用一种分析方法，耗样量大，操作程序繁杂、耗时耗力，如果操作程序控制不当，还会造成分析结果的误差。因耗样量大，给生产企业加重了经济负担。这类方法也无法满足已经制作成成品的义齿的检验，无法满足对义齿加工企业的日常监管需要。

手持式X射线荧光光谱仪具有体积小、重量轻、稳定性高、分析速度快、无损检测等优点，近年来受到了金属工业领域的广泛关注。目前已有文献报告手持式X射线荧光光谱仪的可靠性研究，并有文献报告其在合金分析中的应用研究，该仪器已成为企业质量管理体系中材料的确认、半成品材料的检验、成品材料复检的首选仪器。手持式X射线荧光光谱法对于成品或半成品、各种形状的试样能进行快速无损的定性和半定量分析，确定金属中所含的成分，能够快速鉴别金属牌号、快速鉴别并区分混合在一起的金属，尤其是大规模连续分析、批量抽查、产品筛查与普查、过程控制分析、产品质量检验、现场检测，对贵金属实物定性，确定真伪等是更好的选择。

手持式X射线荧光光谱法（半定量法）目前已形成GB/T 36226-2018《不锈钢 锰、镍、铬、钼、铜和钛含量的测定 手持式能量色散X射线荧光光谱法（半定量法）》，运用到不锈钢产品中测定锰、镍、铬、钼、铜和钛的含量。但在口腔修复用金属材料领域的应用尚未见报道。

（二）标准主要内容

1. 题目

口腔领域应用的金属材料众多，除了器械设备外，还采用大量口腔金属材料治疗患者口腔疾病。临床除了使用大量金属成品如牙种植体及配套附件、正畸产品（正畸丝、托槽、带环等）、口腔颌面外科用骨折固定板、螺钉等以及龋齿直接充填的银汞合金外，还有很大一部分是使用义齿加工企业采用口腔修复用金属材料制作的义齿，以恢复患者的咀嚼和美观功能的需要。因此对于义齿加工企业，选用合格的口腔金属材料制作义齿是保障其产品质量的关键。但由于一些企业信誉问题，目前仍有个别企业使用无证金属材料产品，造成监管难以发现、患者受到潜在危害的问题。由于各地义齿加工企业众多，因此，对于口腔修复用金属材料的监管任务繁重，也是迫切需要一种现场快速无损检测方法手段。因此本标准制定针对的对象是口腔修复用金属材料。

由于口腔修复用金属材料基本是由十几种金属元素组成的合金，种类繁多，各生产企业各产品成分差异较大，尤其是非主要成分含量较小，经过起草人实验验证，手持式X射线荧光光谱法虽然能对一些成分进行定量分析，但该方法尚不能对全部口腔金属材料的所有成分进行准确的定量分析，但可以对主要成分进行定性、半定量或定量分析，因此标准名称为“牙科学 修复用金属材料中主要成分的快速无损检测方法 手持式X射线荧光光谱法（半定量法）”。

2. 范围

根据标准名称和实际研究内容，将标准范围限定在口腔修复用金属材料，针对了目前市场企业已研发上市的金基合金、钯基合金、银基合金、镍基合金、钴基合金、钛及钛合金。同时也适用于目前快速发展的3D打印用金属材料。本文件表1中所列的适用元素及规定的含量范围在此次起草过程中均已做过精密度试验，该检测方法是适用的。虽然超出该范围的金属元素及含量有些可能也适用，但因本次未进行过精密度实验，因此本文件规定这种情况下需要实验室/使用者进行确认，确认后才可使用。对于金属元素含量 $\leq 1\%$ 的元素，本方法检测结果差异较大，因此本文件规定不适用于金属元素含量 $\leq 1\%$ 的元素。

3. 规范性引用文件

本标准研究过程中，参照并引用了现行国家标准，以及本标准中涉及的其他标准，在规范性引用文件中列出。

4. 术语和定义

对一些关键的术语和定义进行了规定，有国家标准的术语，引用国家标准。

5. 方法

(1) 设备选择：参照仪器设备使用说明书及文献资料，根据目前仪器使用的市场占有率，本次标准方法指定选用 X 射线光管功率 $\leq 2\text{W}$ ，管电压最大 50 kV，分辨率 $\leq 180\text{eV}$ 的手持式 X 射线荧光光谱仪（市场占有率 90% 以上），对修复用金属材料产品本身和由金属材料制作的可摘或固定义齿中金属成分进行检测和分析。因本标准方法重点在现场快检，因此未考虑 X 射线光管功率大于 2W 的设备，因这类设备具有一定的放射性，对设备使用人员和使用环境需要进行射线保护，不便于现场快检应用。而 X 射线光管功率 $\leq 2\text{W}$ 的设备可以直接使用，不需要特别的射线防护。

(2) 有关标准物质：由于口腔修复用金属材料种类繁多，每类产品每家企业成分不同，绝大多数合金都没有组成元素及含量相近的有证标准物质。因此本文件对于没有标准物质的每种合金只能采用化学法或 ICP 定值的实物样品作为参考样品，进行样品的检测分析，比

较分析结果与化学法或 ICP 方法分析结果的吻合性，验证手持式 X 射线荧光光谱法在口腔修复用金属材料成分分析的可行性和可靠性，完成标准制定任务。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

（一）现有标准情况

虽然本标准所规定的方法在金属领域已经应用，2018 年被总结成标准方法在不锈钢检测领域推广，但尚未有在口腔领域的应用报道。且口腔修复用金属材料成分与不锈钢差距甚大，不宜直接采用上述标准。但在口腔领域尚无相似标准。

（二）代表性样品选择

本标准涉及的国内外医疗器械注册产品数量繁多，从国家药品监督管理局网站查询到的具有医疗器械注册证的产品共 163 个：国产产品 42 个，进口产品 121 个，并且随着近年来增材制造修复用激光选区熔化金属材料的快速研发和应用，注册产品数量会不断增加。因此，本标准对这类产品也进行了研究。本标准验证的产品所涉及的企业涵盖了国内外修复用金属材料产品，验证样品具有代表性。

本标准选择了目前义齿加工企业常用的口腔修复用金属材料，种类包括铸造合金和 3D 打印合金。按主要成分，包括了非贵金属合金[镍基（镍铬合金）、钴基（钴铬合金）、银基合金、钛及钛合金]和贵金属合金[含金量不同的金合金，金钯合金、金铂合金]。

样品状态：金属块、金属粉以及由金属制成的义齿冠桥和支架。

（三）方法验证

1. 标准物质和参考样品

本标准起草过程中，除了使用校准仪器所用的标准物质外，还购置了 GSB 03-2020-2006、SL27-01 Ti、TC4KY、YSBS 41502-2012 镍基高温合金标准物质。但目前没有和所测样品组成成分和含量近似的标准物质，因此，本方法验证是将手持式 X 射线荧光光谱法测得的结果与化学定量方法（滴定法或 ICP 法）相比较，结果可靠。

同时，不仅测试了金属产品，还测试了由金属产品制作的义齿成品，使得该方法可以用于现场执法的快速无损检测，达到为监管服务提供技术支撑的目的（见验证报告和相关文章）。

2. 具体方法验证

本标准采用了如下几种方法进行了验证：

1) 手持式 X 射线荧光光谱法

参照仪器设备使用说明书及文献资料。对金属材料产品本身和由金属材料制作的可摘或固定义齿中金属成分进行检测和分析。

2) 化学滴定法分析

对金属材料产品某些成分进行化学滴定法分析。

3) ICP 法分析

对金属材料产品组成成分进行定量分析。

由于口腔修复用金属材料基本是合金，种类繁多包含金基合金、钯基合金、银基合金，没有组成元素及含量相近的有证标准物质。因此本研究只能采用化学法或 ICP 定值的实物样品作为参考样品，进行样品的检测分析。

4) 产品说明书表示值比较

将 1) 2) 3) 法测得的金属成分值与生产厂产品说明书表示值进行比较。

5) 分析比较上述检测结果的异同，总结手持式 X 射线荧光光谱法在口腔修复用金属材料成分分析的可行性和可靠性，完成标准制定任务。

3. 本标准方法的局限性

该方法对含量较高的金属主要元素能够达到定量检测，但对于铂元素，或者含量小于 1% 的元素，不能准确定量分析，但可以定性或半定量分析。具体试验分析见验证报告和验证报告汇总报告。

该方法也适用于义齿成品的无损快速检测。因此该方法更适用于无损快检等筛查工作。可提供给监管部分、检验部门或生产企业质量自查快检使用。

本标准方法对环境友好、环保、经济、快速便捷。

本标准的制定对口腔修复用金属材料 and 义齿加工企业的生产和过程控制分析、对产品质量检验起到积极的推动作用。本标准将会对规范市场（如义齿加工企业）有重要作用，同时为产品监管、市场监督抽检提供依据。

四、采用国际标准和国外先进标准的情况（包括采用对象的选取、采标一致性程度的确定、与采标对象的差异及原因，与国际、国外同类标准水平的对比情况）

《牙科学 口腔修复用金属材料中主要成分的快速无损检测方法 手持式 X 射线荧光光谱法（半定量法）》标准为初次制定的标准。没有相关国际标准。国内标准仅有非口腔领域的 GB/T 36226-2018《不锈钢 锰、镍、铬、钼、铜和钛含量的测定 手持式能量色散 X 射线荧光光谱法（半定量法）》。本标准起草也参考了该方法，与 GB/T 36226-2018 相比，都是检测试样中化学元素的含量，差异在于所检测的金属类型不同、成分和含量不同。本标准检测

的对象所能采用的有证标准物质有限。

本标准的制定，填补了国内外口腔金属材料无损快检方法标准的空白。

五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

与现行法律、法规未见冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和建议

无。

七、标准性质的推荐

本标准是方法标准，为首次制定的标准。目前此方法限于仪器本身及口腔金属材料的特殊性，主要用于产品的半定量分析，但仪器随着科技的进步与发展日新月异，更精准更便捷快速无损的检测仪器可能会出现。建议作为推荐性行业标准。

八、贯彻标准的要求和建议措施（组织措施、技术措施、过渡办法等）

在标准发布后到实施前，需对标准使用单位进行宣贯。以利于各方理解和使用。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予以说明的事项（如有关专利的说明）

无。