

岛津能量色散 X 射线荧光和红外光谱仪 测试人工晶体上的异物

FTIREDX-003

摘要：对医疗材料表面的异物使用岛津能量色散 X 射线荧光和红外光谱仪进行测试，解析得到的异物成分与与文献报道一致。

关键词：人工晶体 能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX) 红外光谱仪

人工晶状体植入术是目前矫正无晶状体眼屈光的最有效的方法，它在解剖上和光学上取代了眼睛原来的晶状体，构成了一个近似正常的系统，尤其是固定在正常晶状体生理位置上的后房型人工晶状体。其术后可迅速恢复视力，易建立双眼单视和立体视觉。

在上海某专科医院，一名患者在眼部植入人工晶体五年后，手术效果出现非正常下降。为了排查原因，将人工晶体取出进行剖析，发现晶体一侧表面已非本来的

光滑状态，出现了混浊。该表面的混浊是植入效果变差的原因，但晶体表面变浑的原因不明。研究其混浊部分的来源，对延长人工晶体植入术的疗效有积极意义。

该人工晶体材质为聚甲基丙烯酸甲酯，简称 PMMA。植入人体后，表面沉积的物质可能为有机质，也可能为无机的生物钙化物质。为了更全面的剖析其成分，我们结合岛津 EDX 和 FTIR 对其表面混浊部位进行了分析。

实验部分

1.1 仪器

EDX-8000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



岛津 IRTracer-100 傅里叶变换红外光谱仪



1.2 测试条件

EDX 测试条件

电压：50 kV

氛围：真空

滤光片：2#、4#

积分时间：100 s

红外测试条件

波长范围：4000~700 cm^{-1}

分辨率：8 cm^{-1}

扫描次数：50

切趾函数：Happ-Genzel

1.3 样品

植入后取出的人工晶体表面混浊物，晶体材料 PMMA



图1 样品状态图

1.4 样品前处理

该样品曾在其它机构已使用扫描电子显微镜 (SEM) 进行了测试，未得到有意义的结果。但由于 SEM 对非导电样品需要表面处理镀膜，所以样品表面已带有导电膜。

EDX：将样品装至带有聚丙烯膜的样杯中，样杯的杯口也用塑料膜封住，并用针尖在封住杯口的塑料膜上扎数个小孔后放入仪器样品仓中，在真空下进行测试。

FTIR：分别在表面和截面刮下少量异物，使用红外显微镜进行测试分析。

■ 测试部分

2.1 红外测试部分

2.1.1 显微镜图像

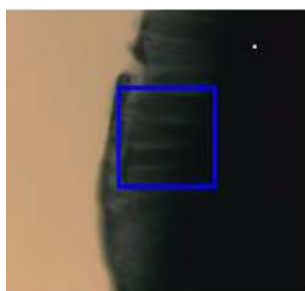


图2 样品表面红外显微镜下照片

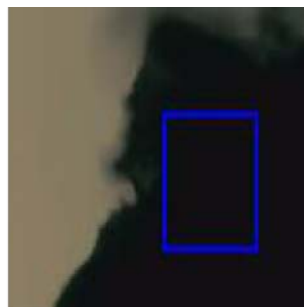


图3 样品截面红外显微镜下照片

2.1.2 红外测试

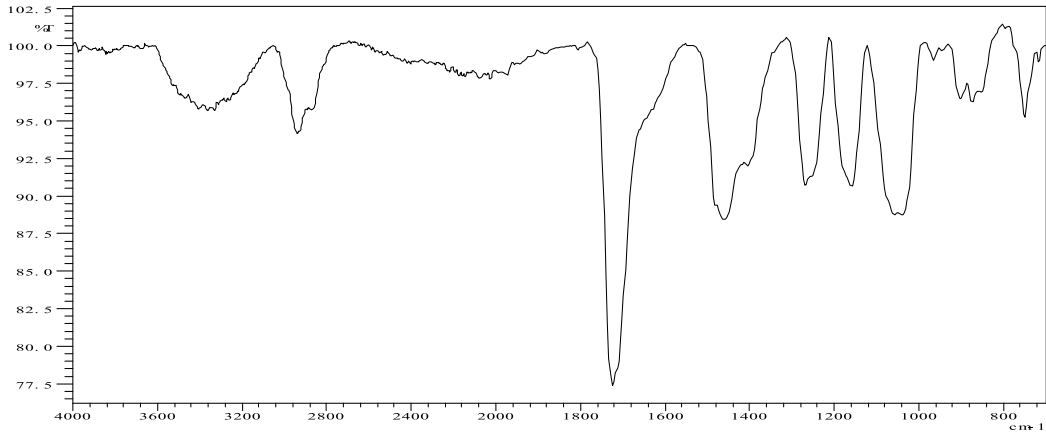


图4 样品表面红外光谱图

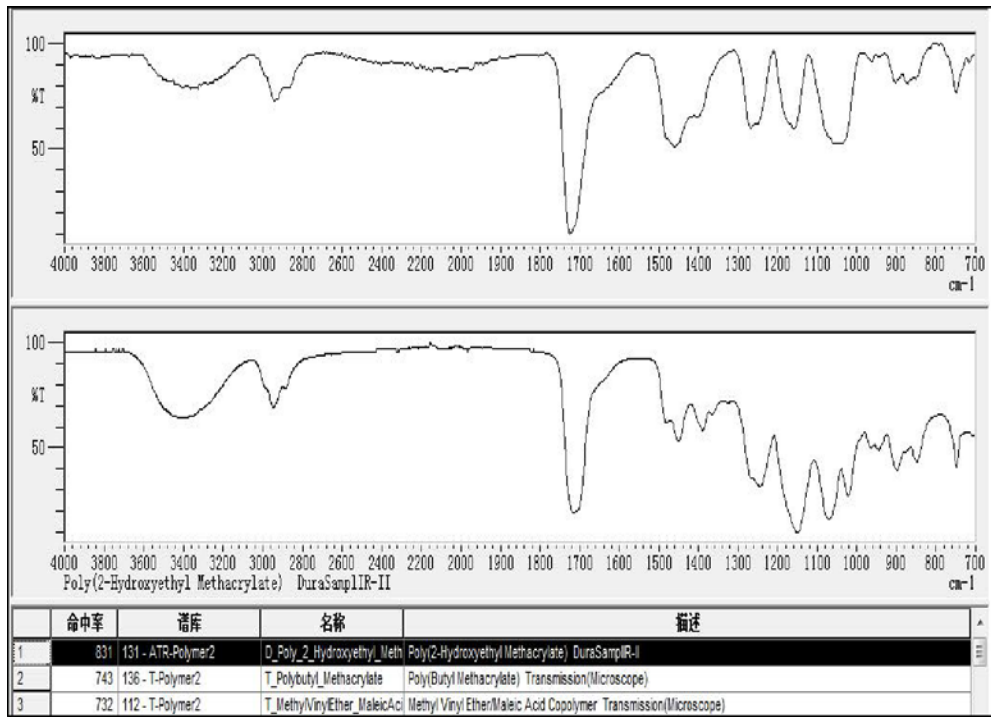


图5 表面成分可能是聚(2-羟乙基-甲基丙烯酸盐)

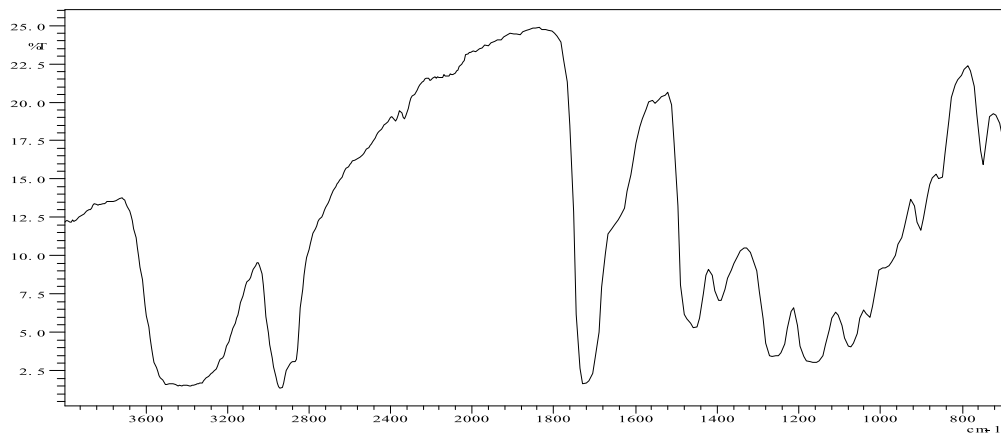


图6 样品截面红外光谱图

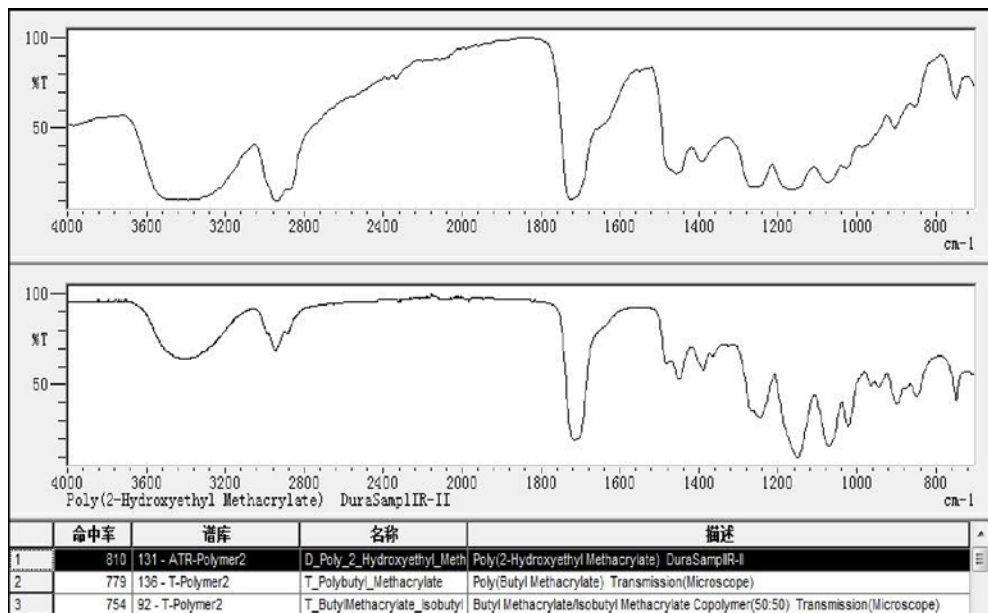
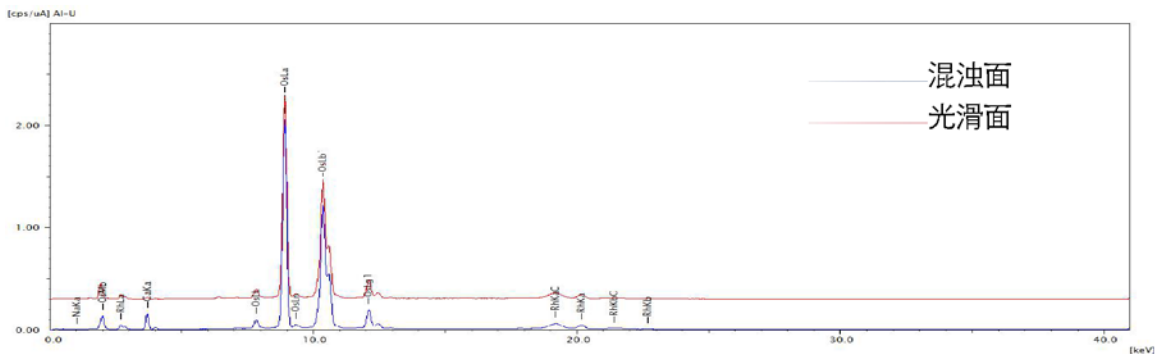


图7 截面成分可能是聚(2-羟乙基-甲基丙烯酸盐)

由以上测试结果表明，该人工晶体样品红外显微镜测试截面和表面成分一致，说明样品表面异物不是有机物质，可能是无机物质，进行了 EDX 测试。

2.2 EDX 测试

在相同条件下，使用 EDX 对晶体的混浊面和光滑面进行了定性分析，图 8 为两者的 EDX 谱图比对。图中，在第一段 Al-U 通道没有明显差异，谱图中均包含 Os 的 L 系谱峰。样品厚度仅 1 mm，主要材质为 PMMA，OsL 系谱峰可以穿透该样品，因此在 Al-U 通道均检测到 Os 峰不能得到明确结论。在 C-Sc 和 S-K 图中，通过比对发现混浊面的谱图中较光滑面多了 Na 元素的谱峰，Ca 元素的谱峰也较光滑面明显高出。此外，在 C-Sc 通道的 2keV 处两段谱图中都有很强的谱峰，但峰位有差异。其中红色谱线峰尖在 $OsM\alpha$ 处，而蓝色谱线峰尖在 $PK\alpha$ 处，但在 $OsM\alpha$ 处也有凸出的轮廓，且该处强度较红色谱弱。说明在混浊面（蓝色谱）中有较强的 $PK\alpha$ 谱峰，即该部位含有 P，同时也含有 Os，但浓度较光滑面（红色谱）低。对于两段谱图中均含有的 $AlK\alpha$ 峰，注意到其在两段谱中的强度变化与 $OsM\alpha$ 完全一致，说明样品两面均含有 Al，且与 Os 来源相同，处于表层的同一纵深。联系样品之前经过了 SEM 的镀膜前处理，Os 和 Al 可能为镀膜处理所引入。而镀膜处理中没有控制仅单面镀膜，导致样品双面都附着了 Os 和 Al 元素。



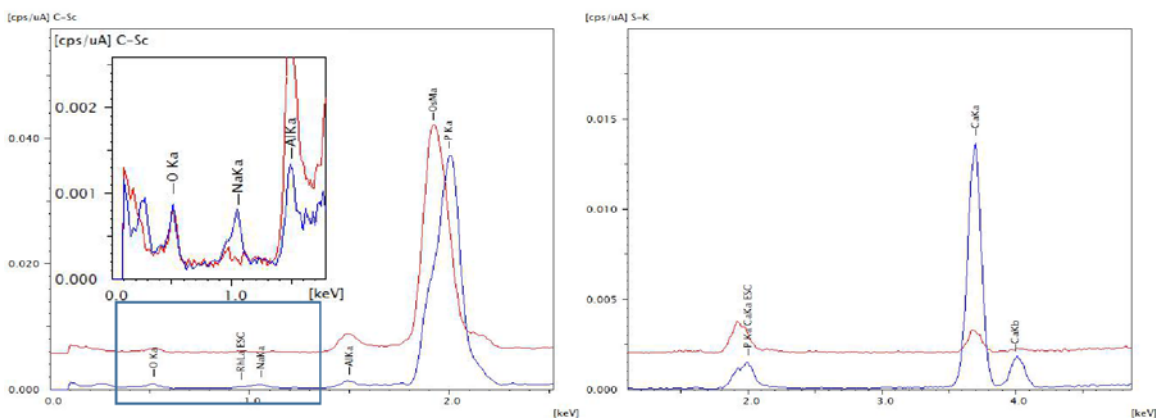


图8 样品混浊面和光滑面的EDX谱图对比

根据谱图对比和分析，晶体的混浊面含有 Na、P 和 Ca 元素，表覆外面有 Al 和 Os，使用薄膜 FP 法计算得到表面附着物浓度如下：

分析 报告		Report No.			
样品信息					
样品名称	晶体混浊面-1mm				
测定日時	2017/01/20 15:56:47				
注释	Quick&easy Air-Metal				
分析组 操作者	easy scan-vac				
定量结果					
元素	结果	3*标准偏差	处理-计算	线	强度
====[第 1 层]: Base					
	0.39 mg/cm2	[-----]	总合	-----	-----
Os	99.0 %	[1.2]	定量分析-FP	OsLa	1.218
Al	1.0 %	[0.2]	定量分析-FP	AlKa	0.009
====[第 2 层]: Layer2					
Layer2	26.64 mg/cm2	[-----]	总合	-----	-----
P	61.3 %	[1.1]	定量分析-FP	P Ka	0.407
Na	21.3 %	[8.4]	定量分析-FP	NaKa	0.004
Ca	17.4 %	[0.3]	定量分析-FP	CaKa	0.423
====[基体]= Base					
CH2O	100.000 %	[-----]	固定	-----	-----

由于表面形态的不确定性，EDX 未能定量样品中的 C 和 O，按元素形态计算 Na、P 和 Ca 含量，得到以上结果。在文献中，也有晶体植入后与生物组织接触，在表面检测到 Na、P 和 Ca 的报道，P 和 Ca 为生物钙化形成的磷酸钙沉积，Na 元素的来源暂未有类似报道。

结论

本文使用红外光谱仪 (FTIR) 和能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (EDX)，对已植入过的人工晶体表面异物进行了分析。因人工晶体为 PMMA 材质，其本体在红外上有很强的吸收，没有检测到混浊面和正常面的差异。但 EDX 检测中发现混浊部位含有 Na、P 和 Ca 元素，并通过基本参数法得到了半定量结果。结合生物组织信息，我们所检出的元素与文献报道中的磷酸钙沉积一致。在生物领域无机元素的定性剖析中，EDX 可发挥其无破坏性、定性方便快捷，并可实现半定量和薄膜分析的效果，具有很好的应用前景。