



中华人民共和国医药行业标准

YY/T 0515—2009/ISO/TS 17576: 2004

牙科学 银汞合金的腐蚀试验

Dentistry
Corrosion tests for amalgam

(ISO/TS 17576:2004, IDT)

2009-12-30 发布

2011-06-01 实施



国家食品药品监督管理局 发布

ISO 引 言

该标准的制定是为了满足世界范围对口腔修复用牙科银汞合金腐蚀和汞蒸汽释放试验方法的需要,该试验用来确定牙科银汞合金腐蚀和汞蒸汽释放是否满足用于口腔修复的需要。

ISO 10271 中描述的试验方法是适用于牙科金属材料的,由于银汞合金在试验过程中有形成沉淀物的风险,所以该标准不适用于银汞合金。此外,ISO 10271 没有覆盖银汞合金腐蚀时汞蒸汽释放的试验。

前 言

本标准等同采用 ISO 17576/TS:2004《Dentistry—Corrosion tests for amalgam》(牙科学 银汞合金的腐蚀试验)。

本标准为首次制定。

本标准由国家食品药品监督管理局提出。

本标准由全国口腔材料和器械设备标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:国家食品药品监督管理局北大医疗器械质量监督检验中心。

本标准主要起草人:郑刚,袁慎坡,林红,贺铭鸣。

牙科学 银汞合金的腐蚀试验

1 范围

本标准提供了两种试验方法和相应的操作过程,用于测试牙科银汞合金的腐蚀行为及其在腐蚀过程中释放汞蒸汽的倾向。试验项目包括 1)恒电势腐蚀试验中的积分电流和 2)静态浸泡试验中释放的离子和汞蒸汽的量。

本标准未对这两种试验中描述的相关参数予以规定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

YY 1026—2009 牙科学 汞及银合金粉(ISO 24234:2004, IDT)

GB/T 9258.1—2000 涂附磨具用磨料 粒度分析 第1部分:粒度组成(ISO 6344-1:1998, IDT)

GB 6682—92 分析实验室用水规格和试验方法

ISO 3585:1998 硅酸盐玻璃 3.3—性能

ISO 10271:2001 牙科金属材料—腐蚀试验方法

3 术语和定义

本标准采用了如下术语和定义。

3.1

银汞合金 amalgam

汞和一种或多种其他金属形成的合金。

3.2

腐蚀 corrosion

银汞合金通过与其所处环境发生化学或电化学反应而产生的变化。

注:变化体现在银汞合金的质量损失,同时伴随着组成元素的释放或者与反应产物形成一层黏附的薄膜。

3.3

电解液 electrolyte

含有离子的液体,这些离子的组合使电流传导。

3.4

浸泡试验 immersion test

试验时试样暴露于腐蚀性溶液中,不对试样施加不同的机械应力。

3.5

恒电势试验 potentiostatic test

电极电势保持恒定不变的试验。

4 试验方法

4.1 牙科银汞合金的恒电势腐蚀试验

4.1.1 试样制备

按照 YY 1026—2009 制备一个与压缩强度试验所用试样相同的银汞合金试样。将试样在 $(37 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的空气环境下保存 $(7.0 \pm 0.1)\text{d}$ 。

在试样上连接一条绝缘的导线以便连接到恒电位仪上。

使用绝缘材料将连接点和试样的表面包埋起来,只留试样的一个端面,在环氧树脂中包埋更好。树脂固化期间的温度升高应不超过 15°C 。绝缘材料应不溶于电解液且不与电解液反应。

在符合 GB/T 9258.1—2000 规定的 P1200 碳化硅砂纸上,均匀地湿磨试样的暴露端,用符合 GB 6682—92 的 2 级水清洗。

使用浇注或遮盖的方法去除银汞合金同包埋材之间的裂缝。

检测实验室可以根据实际情况开发自己的试样制备方法,该方法应包括上述步骤并满足上述条件。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 电解液,体积 $\geq 300\text{mL}$

配制 0.154mol/L 的氯化钠溶液。配置方法如下:将 $(9.0 \pm 0.1)\text{g}$ 的分析纯 NaCl 加入 600mL 2 级水中,然后稀释到 $(1000.0 \pm 0.5)\text{mL}$ 。

4.1.3 装置

4.1.3.1 电解池

使用一个三电极的电解池来放置试样(工作电极),参比电极和惰性辅助电极(推荐使用铂电极或石墨电极)。

4.1.3.2 温度控制装置,使用一个具有外套的温控/控温循环装置,或者一个控温水浴,能够使腐蚀池的温度保持在 $(37.0 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.3.3 参比电极及其控制

选择任何具有稳定电位,并且已知该电极同标准氢电极的电位差的参比电极。在 25°C 时将其电位控制在与饱和甘汞电极的电位相差 $(0.000 \pm 0.002)\text{V}$,相当于 $(0.2415 \pm 0.002)\text{V}$ (标准氢电极电位, SHE)。

对其他普通参比电极的参考电位和相应控制电极的设定值如表 1 所示。其他已知与标准氢电极的电位差的电极也可以使用。

4.1.3.4 恒电位仪

输出电流不小于 100mA ,输出电位不小于 10V ,电位控制精度和稳定度为 1mV 的恒电位仪。

设备的硬件或软件应能记录电流 24h 或能积分电流 24h 。

4.1.4 试验设置

4.1.4.1 参比电极的温度

测量参比电极(4.1.3.3)的温度。必要时,根据参比电极的类型选择合适的温度系数,将控制电位调整到 $(25 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 时参比电极的电位。温度系数和电位修正的例子如表 1 所示。

表 1 不同参比电极及不同参比电极温度下控制电位的设置

参比电极的类型	电解液	温度系数 V/K	参比电位 /V			参比电位 /V		
			当参比电极温度为			当参比电极温度为		
			18℃	25℃	37℃	18℃	25℃	37℃
饱和甘汞	饱和 KCl	-7.50×10^{-4}	0.2468	0.2415	0.2325	-0.005	0.000	0.009
1.0 M 甘汞	1.0mol/l KCl	-2.40×10^{-4}	0.2817	0.2800	0.2771	-0.040	-0.039	-0.036
0.1M 甘汞	0.1mol/l KCl	-7.00×10^{-4}	0.3342	0.3337	0.3329	-0.093	-0.092	-0.091
0.1M 氯化银	0.1mol/l KCl	-6.50×10^{-4}	0.2927	0.2881	0.2803	-0.051	-0.047	-0.039

4.1.4.2 参比电极的放置

在该程序的极化部分,将参比电极放置在接近工作电极(银汞合金)但不接触其表面的位置,或不遮挡试样表面。并且,参比电极的电解液不能污染银汞合金附近的电解液。这通常通过将参比电极放在另外一个容器中,在盛放参比电极的容器和主电解池之间使用盐桥连接来实现。盐桥是一个充满电解液的管子,末端是一个毛细管(Luggin capillary,鲁金毛细管),其端部被放置到接近被测表面的位置。毛细管的末端应距银汞合金表面约 2 倍毛细管外径的距离。

4.1.5 试验步骤

在电解池(4.1.3.1)内装满电解液(4.1.2.1)。电解池是开放的,但是,为了防止电解液过度挥发,应加上一个盖子。

使用温度控制装置(4.1.3.2)将电解池的温度保持在 $(37.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

放入试样,将试样(工作电极)和电极同恒电位仪(4.1.3.4)相连(不施加电压),等待 (10.0 ± 0.1) min。在电位稳定期间,可以对溶液进行搅拌,比如可以在电解池中使用磁力搅拌器和搅拌棒。

在 (10.0 ± 0.1) min 暴露期结束时记录电位。

将恒电位仪设置到合适的控制电位(见表 1)和时间(24h)。施加电压,记录或积分电流 (24.0 ± 0.2) h。在试验的极化期间,溶液应保持静止(不搅拌)。

4.1.6 数据的获得和步骤

a) 电量计方法

电路中在电解池和恒电位仪之间使用一个电流积分器(电量计)是获得数据的一种简便方法。电量计在极化 24h 后的读数就是通过阳极的电量。

b) 计算机控制的恒电位仪

计算机控制的恒电位仪配有可进行恒电位仪操作的程序和可对屏幕上显示的电流进行积分的软件,同样是一种方便的方法^①。

c) 数据的记录和积分

如果 a) 和 b) 所述的设备都没有,可使用任何数据采集系统记录极化电流。积分可以通过平均所有的电流数据并且将平均电流和总的暴露时间(假设电流测量之间的时间间隔是常数)相乘获得,电流的单位是 A(安培),时间的单位是 s(秒),或者使用其他任何合适的并能保证积分精度的方法。

在 a) 和 b) 中都要确保在积分过程中使用的电流是电流的实际值,而不是电流的对数。例如,如果电流是以图表形式记录的电流对数值,或者以文本形式记录的电流对数值,这些数据应转换为实际电流数值。

^① EG&G 252/352 软件用于 273x, 283 恒电位仪, Perkin Elmer Instruments / Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee, 美国的设备和软件组合是可以使用仪器之一。ISO 给出这些信息是为了给该标准的使用者提供方便, 但对使用这些产品不予以担保。

4.2 牙科银汞合金浸泡腐蚀试验

4.2.1 器具

4.2.1.1 烧瓶,用符合 ISO 3585:1998 的硅酸盐玻璃制成,圆底,容量为 250mL,有三个平行的圆锥型接口。

4.2.1.2 进口管,用符合 ISO 3585:1998 的硅酸盐玻璃制成,内径为 (4.0 ± 0.2) mm,长度约 150mm。

4.2.1.3 流量计,用符合 ISO 3585:1998 的硅酸盐玻璃制成,玻璃浮子,测量范围为 0~10mL/min。

4.2.1.4 蠕动泵,流量可调,转速可达到 20r/min,在进口管内可以提供 (5.0 ± 0.3) mL/min 的气流。

4.2.1.5 金箔汞蒸汽收集器^①应有至少可收集 1 μ g 汞的能力。

4.2.1.6 汞蒸汽分析器^②,同选择的汞蒸汽收集器相符,测量下限为 10ng 或更小,测量精度为 1ng。

4.2.1.7 李比希冷凝器,直接水冷,硅酸盐玻璃制成(符合 ISO 3585:1998),至少长 20cm,带有玻璃接头。

下面的锥端和烧瓶的一个出口相配。

4.2.1.8 锥形/螺纹适配器,三个,用硅酸盐玻璃制成(符合 ISO 3585:1998),与烧瓶(4.2.1.1)的两侧和中央颈口和冷凝器(4.2.1.7)的插口端相配。

4.2.1.9 悬浮杆,用符合 ISO 3585:1998 的硅酸盐玻璃制成,直径 (4.0 ± 0.2) mm,长度约 150mm。

4.2.1.10 O 型圈,用氯丁橡胶制成,内径 <3.8 mm,与悬浮杆(4.2.1.9)相配。

4.2.1.11 尼龙线,单股尼龙缝线。

4.2.1.12 PVC 管,增塑的洁净 PVC 管,内径 3.2mm~6.4mm,视需要而定^③。

4.2.1.13 连接器,用符合 ISO 3585:1998 的硅酸盐玻璃制成,数量及尺寸视需要而定。

4.2.1.14 原子吸收分光光度计(AAS),电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)或者电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析设备

4.2.1.15 恒温水浴,温度控制在 $(37.0 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.1.16 烧杯,用符合 ISO 3585:1998 的硅酸盐玻璃制成,容量 250mL。

4.2.2 试剂

4.2.2.1 乳酸,分析纯,纯度约 90%。

4.2.2.2 GB 6682—92 2 级水。

4.2.2.3 硝酸,光谱级。

4.2.2.4 乙醇,分析级。

4.2.3 试样制备

按照 YY 1026—2009 制备四个与压缩强度试样相同的柱状试样。

将试样在 $(37 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的空气环境下保存 (7.0 ± 0.1) d。

测量每个试样的直径和长度,精确到 0.02mm。若必须手持试样,需佩戴未使用过的外科乳胶手套。

① Jerome 金箔汞蒸汽计,Arizona Instruments Inc.,Phoenix AZ,USA,是可以使用仪器之一。ISO 给出这些信息是为了给该标准的使用者提供方便,但对使用这些产品不予以担保。

② Jerome 汞蒸汽分析仪,Arizona Instruments Inc.,Phoenix AZ,USA,是可以使用仪器之一。如果选择该设备,同时需要与之相配的稀释模块。ISO 给出这些信息是为了给该标准的使用者提供方便,但对使用这些产品不予以担保。

③ Tygon R—3603,Norton Performance Plastics,Akron,Ohio,美国产品是可以使用 pvc 管的一个例子。ISO 给出这些信息是为了给该标准的使用者提供方便,但对使用这些产品不予以担保。

4.2.4 乳酸溶液的制备

在开始 4h 浸泡前 24h,用乳酸(4.2.2.1)和水(4.2.2.2)配制 0.1mol/L 的乳酸溶液。测量其 pH 值,如果 pH 值超过 (2.3 ± 0.2) 的范围,则重新配置溶液。

4.2.5 腐蚀试验池装配

4.2.1 中列出的器具,其装配如图 1 所示。

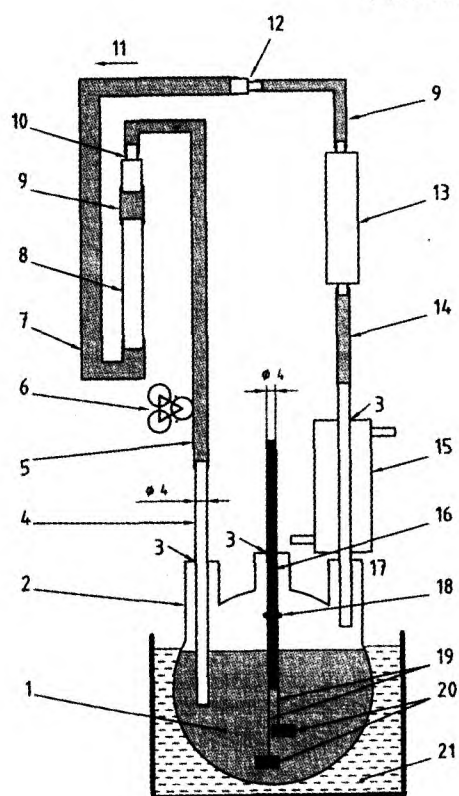
装配前,所有玻璃容器的内表面用水(4.2.2.2)冲洗,然后用 3mol/L 的硝酸(4.2.2.3)冲洗。再用水(4.2.2.2)彻底地冲洗,甩去残留的水份。用乙醇(分析纯)清洗,在空气中晾干。

装配时,用新的 PVC 管将冷凝器连接到收集器,将收集器连接到流量计并将流量计连接到进口管。选择合适内径的 PVC 管,使得当 PVC 管套在各部件的端口上时能够产生紧配合。此时,不要向容器内添加溶剂或者试样。

试验时,蠕动泵(4.2.1.4)使空气循环。流过冷凝器的水温应足够低,以防止水(来自循环空气中的蒸汽)在汞蒸汽收集器中凝结。

汞蒸汽在金箔汞蒸汽收集器(4.2.1.5)中被收集,然后用金箔汞蒸汽分析器(4.2.1.6)进行分析。也可选用其它具有类似精度或者功能的装置,该装置应能在空气以 5mL/min 流速循环流动时,从中收集汞蒸汽。

- 单位:mm
- 1 溶液
 - 2 250ml 的三口圆底烧瓶
 - 3 有锥形或螺纹接触面的圆锥玻璃塞,起到与玻璃管或玻璃杆之间的密封作用
 - 4 玻璃管(进口管)
 - 5 PVC 管,长 (1000 ± 100) mm
 - 6 蠕动泵
 - 7 PVC 管,长 (250 ± 50) mm
 - 8 气体流量管
 - 9 PVC 管,长 (150 ± 50) mm
 - 10 玻璃连接器
 - 11 气体流向
 - 12 玻璃连接器
 - 13 分析器
 - 14 PVC 管,长 (500 ± 50) mm
 - 15 带圆口玻璃接头的水冷李比希冷凝器
 - 16 实心玻璃棒(悬浮杆)
 - 17 锥面圆口玻璃接头
 - 18 装在玻璃棒上的尼龙 O 型圈
 - 19 尼龙线
 - 20 试样
 - 21 $(37.0 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴



此图中使用和设置的接头只是作为一个示意。设备所需接头的数量和尺寸应满足 PVC 管和部件的要求。

图 1 腐蚀试验装置

4.2.6 试验步骤

4.2.6.1 预腐蚀

将两个试样用尼龙线(4.2.1.11)吊在一个洁净的 250mL 烧杯(4.2.1.16)中,烧杯中装有(200.0±0.1)mL 0.1mol/L 的乳酸溶液(4.2.4)。调节尼龙线的长度,使两个试样可以浸没在溶液中,同时两个试样之间、试样同杯壁、杯底都不接触。密闭烧杯以防止溶液挥发。在(37.0±0.5)℃下对试样进行(24.0±0.2)h 预腐蚀。预腐蚀结束后将溶液倒掉(见 4.2.7.1)。

注:预腐蚀的目的是因为汞蒸汽的释放速率在前 24h 期间变化剧烈,此后的释放速率被认为更能表现长期的释放效果。

4.2.6.2 参比溶液的制备

为了测量溶液中含有的金属离子,由于溶液中的杂质和玻璃器具的污染,有必要建立背景值。

在开始预腐蚀(18.0±0.2)h 后,加(200.0±0.1)mL 0.1mol/L 的乳酸溶液(4.2.4)到烧瓶(4.2.1.1)中。调节进口管(4.2.1.2)至垂直状态,管的一端浸入溶液(20±2)mm。在烧瓶中间颈口上放上悬浮杆(4.2.1.9)(无试样)。将烧瓶放入(37.0±0.5)℃的恒温水浴中,使乳酸溶液的液面同恒温水浴中水的液面持平。(10±2)min 后,开动蠕动泵,将空气流量调到(5.0±0.3)mL/min。

空气流过乳酸时产生的气泡将会使流速产生波动。应在 1min 的时间内,每 10s 读一次流量计的读数,计算流量的平均值。

(5.0±0.1)h 后,去掉恒温水浴,去除汞收集器,使用金箔汞蒸汽分析器测量收集到的汞蒸汽。使用公认的有足够精度(0.1×10^{-6} 或更高)的分析方法(如 ICP)分析溶液中的 Ag, Sn, Cu, Zn 和 Hg 离子。

倒出并收集烧瓶中残留的酸溶液。

注:为便于同时分析参比溶液(通过 4.2.6.2 和 4.2.7.2 获得)和试样溶液(通过 4.2.7.1 和 4.2.7.2 获得)。当剩余步骤正在准备时,可以将这些溶液保存在一个干净的、有盖子的硅酸盐玻璃容器中。

4.2.7 腐蚀步骤和分析

4.2.7.1 第一次检测

在(24.0±0.2)h 的预腐蚀阶段后,将两个试样从溶液中取出,用水(4.2.2.2)清洗。不要用手或者戴手套接触试样。在烧瓶中加入(200.0±0.1)mL 0.1mol/L 乳酸溶液(4.2.4)。用尼龙线和橡胶 O 型圈将试样绑在玻璃棒上。将这两个悬挂试样浸入酸中,调节线的长度,使两个试样可以完全浸没,并使两个试样之间、试样和烧瓶壁之间都不相接触。将烧瓶放入恒温水浴中,使恒温水浴中的液面同烧瓶中乳酸溶液的液面持平。(10±2)min 后,开启蠕动泵,调节流速,使空气流速保持在(5.0±0.3)mL/min。试验期间使装有两个试样的烧瓶中的乳酸溶液的温度维持在(37.0±0.5)℃。

在浸泡开始(4.0±0.1)h 后,松开玻璃塞,提高悬浮杆的高度,将试样从乳酸溶液中取出。当试样高于溶液后密封好玻璃塞。继续保持空气循环(1.0±0.1)h,使溶液上方空间中的汞蒸汽流动。

取下汞收集器,使用金箔汞分析仪分析收集的汞蒸汽。通过仪器生产厂提供的稀释模块可以把仪器的检测范围扩大 10 倍左右。计算试样表面每平方厘米释放的汞蒸汽量。

使用公认具有足够灵敏度(0.1×10^{-6} 或更高)的分析方法(例如,ICP 或 AAS),分析释放到溶液中的离子(Ag, Sn, Cu, Zn, Hg)。计算试样表面每平方厘米释放的各种元素的量。

4.2.7.2 第二次检测

将设备拆开,清洗玻璃器具。先用水(4.2.2.2)清洗,再用 20% 的硝酸(4.2.2.3)清洗,重新用水(4.2.2.2)清洗,最后用乙醇(4.2.2.4)清洗。干燥后,更换 PVC 管。

按照 4.2.4 的步骤重新配置乳酸溶液。

按照 4.2.6.1 的步骤重新对两个新试样进行预腐蚀。

按照 4.2.6.2 的步骤制作参比溶液。

按照 4.2.7.1 的步骤重新进行腐蚀试验和分析。

4.2.7.3 结果报告

报告两次试验的结果,减去背景值。给出溶液中每平方厘米试样表面积中的 Ag, Sn, Cu, Zn, Hg 离子的值和这些值的总和,单位是“ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 4\text{h}$ ”。给出释放的汞蒸气的值,单位是“ $\text{ng}/\text{cm}^2 \cdot 4\text{h}$ ”。

参 考 文 献

- [1] M. Pourbaix (1973). Lectures on Electrochemical Corrosion(电化学腐蚀教程). Plenum Press, New York and London. P. 173
-

中 华 人 民 共 和 国 医 药
行 业 标 准
牙 科 学

银汞合金的腐蚀试验

YY/T 0515—2009/ISO/TS 17576:2004

*

中国医药科技出版社出版发行
北京市海淀区文慧园北路甲 22 号
邮政编码:100082

网址 www.cmstp.com

电话:发行:010—62227427 邮购:010—62236938

三河市腾飞印务有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 千字
2011 年 5 月第一版 2011 年 5 月第一次印刷

*

书号:145067·69 定价 15.00 元

如有印装差错 由本社发行部调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)62214756