

Материалы, применяемые при изготовлении изделий медицинского назначения, в том числе, относящихся к ортопедии, должны обладать свойствами, повышающими эффективность лечения и реабилитации пациентов. Это такие свойства как биологическая совместимость и бактерицидность материалов медицинских изделий, изделий медицинской техники [1]. Совмещение необходимых медицинских требований для материала с сохранением гигиенических и эксплуатационных свойств материала является актуальной задачей. Поскольку традиционные способы обработки материалов (механические, термические, химические, химико-термические, электрохимические и т.д.) не всегда применимы и обеспечивают требуемые свойства, перспективны плазменные технологии, направленные на улучшение внешнего вида, эксплуатационных и потребительских свойств натуральной кожи. Большое значение в повышении эффективности, восстановления функций органов и реабилитации пациентов имеет разработка методов получения материалов и покрытий, а также изделий, обладающих качествами биологической и механической совместимости. Протезно-ортопедические изделия – технические средства для лечения больных с заболеваниями и деформациями опорно-двигательного аппарата, черепа, грудной и брюшной стенки органов слуха и зрения, а так же для возмещения косметических и функциональных дефектов различных областей и органов человека. Эти медико-технические изделия могут взаимодействовать с кровью, лимфой, тканевой жидкостью, и испытывать действие механических нагрузок. В большинстве случаев взаимодействия чужеродного тела с тканями живого организма считается, что оно происходит посредством обмена через жидкие среды [2]. В связи с этим актуальным является исследование устойчивости материалов медицинских изделий к воздействию физиологических жидкостей организма. Оценка пригодности медицинского изделия для определенного использования включает сопоставление любых идентифицированных рисков в связи с клинической пользой. Риски, связанные с вымываемыми из медицинских изделий субстанциями, также необходимо учитывать [3]. Целью работы являлось количественное определение ионов титана, мигрировавших из покрытия из нитрида титана, нанесенного на натуральную кожу хромового дубления, в полярный растворитель (воду). При изготовлении протезно-ортопедических изделий используется натуральная кожа хромового дубления по ГОСТ 3674-74 [4]. Для повышения биологической совместимости и придания ей биоцидных свойств, проведено нанесение металлоподобных покрытий из нитрида титана и гафния методом конденсации из плазменной фазы. Покрытие наносилось в режимах, представленных в таблице 1, на установке для нанесения покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой типа ННВ-6.6-И-1 [5].

| Таблица 1 – Оптимальные параметры конденсации слоя из плазменной фазы |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| Сила тока I, А                                                        | 65  |
| Оптимальное напряжение U, В                                           | 120 |
| Время t, мин                                                          | 10  |
| Кол-во испарителей                                                    | 2   |

Давление Р, Па  $1,33-6,65 \cdot 10^{-3}$  Па Частота вращения подложкодержателя, об/мин 2 Цикличность работы испарителя, с Импульсный по 30 сек. Вакуумно-плазменная технология нанесения покрытия методом конденсации с ионной бомбардировкой в вакууме (КИБ), благодаря высокой степени ионизации и возбуждения компонентов конденсируемого плазменного потока, обеспечивает возможность синтеза тугоплавких соединений при относительно низкой температуре, не вызывая деструкционных процессов в коллагене натуральной кожи [6]. Для экстрагирования и дальнейшего количественного определения ионов титана, использована методика получения водных экстрактов из натуральной кожи в соответствии с рекомендациями Международного стандарта ГОСТ Р ИСО 10993[7]. Экстракты из медицинских изделий готовят с целью получения приемлемой пробы, необходимой для определения биологической активности любых вымываемых веществ в биологической системе, а также для оценки потенциального риска при использовании изделия человеком, а также для демонстрации потенциальной опасности вымываемого вещества и для использования при проведении оценки риска для здоровья человека. Образцы натуральной кожи с покрытием измельчались, взвешивались и в количестве в соответствии с рекомендациями Международного стандарта ГОСТ ИСО 10993, помещались в сосуды с притертыми крышками. Сосуды заполнялись дистиллированной водой. Экстракция проводилась в условиях комнатной температуры в течение 10 и 30 суток. Экстракты, полученные в результате, исследовались на рентгенофлуоресцентном спектрографе типа S2 PICOFOX, состоящем из блока регулировки спектрометра; спектрометра S2 PICOFOX; компьютера, индикатора для рентгеновского излучения (X-RAY); индикатора, отвечающий за загрузку пробы в положение измерения (Sample); блока устройства загрузки проб (пробозагрузчика) [8]. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. Проведена предварительная отработка методики определения чувствительности рентгено-флуоресцентного спектрографа по титану. Готовят рабочий раствор. В колбу объемом 50,0 мл переносится содержимое реактива PP1. Далее содержимое колбы разбавляется дистиллированной водой до метки. Получается рабочий раствор PP1Ti(IV) с концентрацией  $2,05 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Далее с помощью автоматической пипетки отбирают aliquоту 5 мл рабочего раствора PP1 и разбавляют его в мерной колбе на 50,0 мл дистиллированной водой до метки. Получается рабочий раствор PP2Ti(IV) с концентрацией  $2,05 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Далее повторяем эту операцию до достижения концентрации раствора Ti(IV) до  $2,05 \cdot 10^{-6}$  моль/л. В качестве внутреннего стандарта для определения концентрации ионов Ti (IV) использован раствор Mn(II). Готовится раствор внутреннего стандарта Mn(II) путем растворения 0,0305 г  $MnSO_4 \cdot 3H_2O$  в медицинской склянке до метки 200 мл. 250 мкл этого раствора будет в дальнейшем добавляться в мерную колбу 10,0 мл при

приготовлении градуировочных растворов. Точная концентрация  $Mn(II)$  большого значения не имеет, т. к. при смешивании с раствором  $Ti(IV)$  его концентрация будет постоянной (табл. 2). Автоматической пипеткой отбираются пробы из рабочего раствора в мерную колбу на 10.0 мл и до метки добавляется дистиллированная вода. Таблица 2

| Код раствора | мл $CTi(iv)$ | г/л $VMn(II)$ |
|--------------|--------------|---------------|
| 1.1          | 1,0          | 0,0000209     |
| 1.2          | 2,0          | 0,0000417     |
| 1.3          | 3,0          | 0,0000620     |
| 1.4          | 4,0          | 0,0000836     |
| 1.5          | 5,0          | 0,0000042     |

Параметры рентгеновской трубки: 50 кВ, 600 мкА, рентгеновская трубка с анодом из молибдена. Проведен рентгенофлуоресцентный анализ  $Ti(IV)$  в водных растворах в области низких концентраций соответствующих предельно допустимым концентрациям. На рис. 1 представлены сигналы  $Ti(IV)$ . Рис. 1 – Зависимость нормированного сигнала  $Ti(IV)$  от концентрации исходного раствора С помощью автоматической микропипетки последовательно отбирается 2.0 мкл раствора, начиная с максимальной концентрации, и помещается на диск из кварцевого стекла (диски из акрилового полимера плохо очищаются после проведения анализа). Далее капля высушивается с помощью теплого воздушного потока. После этого высушенная капля анализируется на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Время измерения каждого образца составляет 500 с. Водные вытяжки из исследуемых материалов готовились согласно ГОСТ Р ИСО 10993.12 – 99. Аналогичным образом проводилось исследование миграции ионов хрома  $Cr(III)$  из образцов кожи с покрытием и без него. Данное исследование проводилось для получения сравнительных данных по миграции ионов металлов из материала, применяемого в медицинских целях и имеющего стандарт. Полученные результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Содержание ионов  $Cr(III)$  в водных вытяжках Образцы 10-ти сут.

| водная выт., г/л  | 30-ти сут. водная выт., г/л | Нормы питьевой воды (содержан. $Cr(III)$ ), г/л | Нормы сточных вод, сбрасыв. в водоем после очистки, г/л |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Кожа без покрытия | 0,00105                     | 0,0015                                          | 0,0005                                                  |
|                   | 0,0001                      |                                                 |                                                         |

Из таблицы 3 видно, что содержание ионов  $Cr(III)$  в водных вытяжках после 10 суток выдерживания в 20 раз превышает СанПин 2.1.4.1074-01 принятый для питьевой воды и примерно равен по хром. А в водных вытяжках после 30 суток выдерживания в 30 раз превышает СанПин. Таблица 4 – Содержание ионов  $Ti(IV)$  в водных вытяжках

| Образцы                            | 10-ти суточная водная вытяжка, г/л | 30-ти суточная водная вытяжка, г/л |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Кожа с покрытием из нитрида титана | 0,0004                             | 0,0006                             |

Из таблицы 4 можно сделать вывод о том, что с увеличением времени экстрагирования с 10 до 30 суток, содержание ионов  $Ti(IV)$  в водных вытяжках увеличивается в соотношении 2:3. На рисунке 2 приведено сравнительное содержание ионов металлов в водных вытяжках. Рис. 2 Сравнительное содержание ионов металлов в водных вытяжках

Из графика видно, что содержание ионов  $Ti(IV)$  в водных вытяжках значительно меньше содержания ионов хрома  $Cr(III)$ , токсичность хрома доказана литературными данными. По результатам исследований можно сделать вывод о

том, что натуральная кожа хромового дубления на поверхности не отвечает требованиям биологической безопасности по содержанию хрома. Выводы 1. Определена концентрация ионов металлов после выдержки натуральной кожи в воде методом тонкого физического анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Проведена тарировка прибора до предела его чувствительности. Предел чувствительности по хрому составляет 0,95 мг/л; предел чувствительности по титану составляет 0,24 мг/л. Соединения титана и хрома брались из готовых фиксаналов по концентрациям и навескам соли семивалентного хрома ( $K_2Cr_2O_7$ ). 2. Исследовали концентрацию ионов титана в водной вытяжке. При нанесении титанового покрытия на поверхность натуральной кожи, концентрация мигрировавших ионов титана в 10-ти суточную водную вытяжку составляет 0,0004 г/л, в 30-ти суточной водной вытяжке составляет 0,0006 г/л, что ниже концентрации хрома. Титановое покрытие переходит в раствор в меньших концентрациях, чем ионы хрома из натуральной кожи и соответственно в меньших концентрациях по сравнению с ионами хрома.