

УДК 543.423:625.871

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ¹

©2024 г. В.А. Волченкова^{1*,2*}, Е.О. Насакина^{1*}, М.А.Сударчикова^{1*}, Я.А. Морозова^{1*},
Н.Е. Тихомиров^{3*}, С.В. Конушкин^{1*}, М.Е. Тарнопольская^{2*},
Е.К. Казенас^{1*}, М.А. Севостьянов^{1*}, А.Г. Колмаков^{1*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: mariahsudar@yandex.ru

^{2*}Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН, Москва

^{3*}Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская
область, Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы

Поступила в редакцию 23 апреля 2024 г.

После доработки 28 июня 2024 г. принята к публикации 5 июля 2024 г.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) разработаны методики количественного определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в широком диапазоне концентраций (от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ мг/л) в сложных солевых растворах, полученных при проведении иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения. Подобран состав кислотного раствора (1М HCl) для получения устойчивых во времени растворов легко гидролизующихся аналитов. Оптимизированы условия определения концентрации элементов. Изучено влияние компонентов растворов на аналитические сигналы элементов и способы их учета. Правильность результатов определения концентраций элементов контролировали сопоставлением с данными, полученными другими методами анализа: масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и пламенным вариантом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Предлагаемые методики аналитического контроля позволят обеспечить исследования по созданию новых материалов на основе титанового сплава системы Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра, что особенно важно в условиях импортозамещения композиционных материалов биомедицинского назначения.

Ключевые слова: композиты; концентрация элементов — Ag, Nb, Ta, Ti, Zr; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; анализ.

Выбор биомедицинского материала имеет решающее значение для его функционирования. Сплавы тугоплавких металлов, используемые в качестве имплантатов, должны обладать рядом необходимых комбинированных механических свойств: низким модулем упругости, высокой прочностью, сверхэластичностью, эффектом памяти формы, чтобы отвечать высоким требованиям стандартов на свойства материалов для имплантологии, поддерживать длительный срок эксплуатации во избежание повторных операций [1, 2].

В настоящее время среди всех титановых сплавов коммерчески чистый титан (CP-Ti),

TiNi, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb широко используются в имплантируемых медицинских устройствах в качестве биосовместимых материалов, но они обладают рядом недостатков. Например, низкая прочность CP-Ti сильно ограничивает его применение [3]. Несоответствие между модулями упругости металлических имплантатов и натуральной кости вызывает серьезную озабоченность, поскольку происходит экранирование окружающей кости от напряжений, что впоследствии ослабляет находящуюся в контакте с имплантатом костную ткань и приводит к резорбции кости и преждевременному разрушению имплантатов [4, 5]. Кроме того, важными свойствами для биомедицинских материалов являются указанные выше сверхэластич-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 21-79-10256.

ность и эффект памяти формы, позволяющие применять их в качестве материалов стентов и кава-фильтров в малоинвазивной хирургии [6, 7]. Несмотря на превосходные механические свойства никелида титана (TiNi), наличие в составе сплава большого количества никеля приводит к выходу его ионов в жидкую среду организма, что вызывает воспаление, т.е. это фактор, ограничивающий применение изделий из данного материала [8].

Титановые сплавы β -типа характеризуются более низким модулем упругости и некоторые из них обладают сверхэластичностью и эффектом памяти формы [9, 10]. Следовательно, изучение титановых сплавов β -типа в качестве материалов биомедицинских изделий имеет большой потенциал. По данным [11] перспективными заменителями материалов первого поколения являются сплавы Ti-Nb-Zr, поскольку эти материалы обладают низким модулем упругости и состоят из нетоксичных элементов.

Одним из ключевых свойств для биомедицинских материалов является их коррозионная стойкость. Если в живой организм имплантируются материалы, обладающие низкой коррозионной стойкостью, вероятны их раннее разрушение и неблагоприятные последствия для здоровья [12]. По литературным данным некоторые сплавы системы Ti-Nb-Zr относят к коррозионно-стойким материалам, однако сделать однозначный вывод о коррозионной стойкости всей системы не представляется возможным, так как выявляется ее зависимость от соотношения содержаний легирующих элементов при проведении исследований методом потенциодинамической поляризации [13–16]. Увеличение содержания ниобия приводит сначала к снижению коррозионной стойкости, а затем к ее увеличению. Однако сделать однозначный вывод о коррозионной стойкости сплава на основе титана с конкретным содержанием легирующих элементов (Nb и Zr) не представляется возможным, для этого требуются дополнительные исследования.

Кроме того, все больше исследований направлено на получение антибактериальных свойств имплантата, так как возросло число случаев разрастания патогенных мультирезистентных бактерий с множественной лекарственной устойчивостью на поверхности имплантатов, что требует в свою оче-

редь повторных хирургических вмешательств [17, 18].

Модификация поверхности имплантата путем формирования тонких пленок и функциональных поверхностных слоев позволяет получать объекты комплексного назначения с наилучшими свойствами и при этом необходимого компактного размера или сложной геометрической конфигурации. Выбранные в данном исследовании рабочие компоненты тантал и титан обладают рядом интересных эксплуатационных свойств, например, крайне высокой коррозионной и износостойкостью, биосовместимостью, рентгеноконтрастностью, тепло- и электропроводностью и многими другими. Компонент серебро является известным неорганическим противомикробным средством, которое имеет несколько таких преимуществ по сравнению с традиционными органическими агентами, как химическая стабильность, термостойкость и длительное действие [19, 20].

Распространенным методом исследования коррозионной стойкости служит прямое определение степени растворения материала, при котором образцы помещают в определенные растворы и через некоторые промежутки времени либо отбирают пробы жидкости для измерения концентрации растворенных элементов («выход» ионов из материала), либо рассчитывают потери массы самого металлического образца [21, 22].

Для проведения исследований коррозионной стойкости при создании новых материалов на основе титанового сплава системы Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра необходимо аналитическое обеспечение.

Классические химические методы анализа и метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) являются одноэлементными трудоемкими и не позволяют анализировать ограниченные объемы испытуемого материала [23].

Наиболее перспективным методом, позволяющим определять одновременно большой набор элементов в широком концентрационном диапазоне из ограниченного объема раствора, является метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Такие достоинства метода, как широкий линейный динамический диапазон, высокая стабильность источника возбуждения спектра, низкие пределы обнаруже-

Состав растворов, использованных для иммерсионных испытаний

Раствор	Состав раствора	Концентрация соли, г/л
H ₂ O	H ₂ O	0
1М HCl	HCl	0
pH 1,68	Тетраоксалат калия KН ₃ C ₄ O ₈ ·2H ₂ O, 0,05 М	11г KН ₃ C ₄ O ₈
pH 7,34	Раствор Рингера	6,5 г NaCl, 0,42 г KCl и 0,25 г CaCl ₂
pH 9,18	Тетраборат натрия Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, 0,05 М	11,1г Na ₂ B ₄ O ₇

ния, простота градуировки, позволяют экспрессно и с высокой точностью одновременно определять макро- и микрокомпоненты [24].

Данные по определению концентраций компонентов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) методом АЭС-ИСП в разнообразных материалах представлены в многочисленных публикациях [25—29]. Однако в них отсутствуют сведения о систематическом исследовании аналитических и метрологических характеристик при определении компонентов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) указанным методом в сложных системах, моделирующих реальные физиологические.

Так как в отдельных средах органов человека возможны значения pH от ~1 до 9 (например, pH 1,05 в язве двенадцатиперстной кишки, 1,53—1,67 в желудочной кислоте, 3,8—4 вблизи стенки кишечного канала, 7,34—7,43 в крови и 8,5—9 в толстой кишке), коррозионные испытания целесообразно проводить при нескольких значениях pH. Поддержание значения pH на заданном уровне в течение долгосрочных иммерсионных испытаний возможно при использовании в качестве испытательной среды соответствующих буферных систем.

Цель настоящей работы — разработка методики определения концентрации отдельных компонентов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в широком диапазоне ее значений (от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ мг/л, здесь n — любое неизвестное количество вещества) в буферных системах сложного солевого состава, полученных при проведении иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили: на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant 9100 фирмы Analytik Jena (Германия); масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой SUPEC 7000

(Focused Photonics Inc., PRC) и на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Varian (USA), модель SpectrAA 220FS.

Анализировали пробы растворов после долгосрочных иммерсионных коррозионных испытаний проволоочных образцов композиционных материалов из сплава Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра, полученными методом магнетронного распыления, и образцов сравнения в средах, моделирующих физиологические. Использовали стандартные буферные растворы (pH 1,68 и 9,18) и раствор Рингера (pH 7,34, табл. 1). Все используемые реактивы имели классификацию ос.ч. В работе использовали воду двойной дистилляции. Стандартные растворы элементов готовили из металлов высокой степени чистоты (99,9%) [30] или из аттестованных стандартных растворов фирмы Merck.

По истечении выбранного срока выдержки образцов в среде из колб отбирали пробы для анализа (объем 2 мл, пятикратное разведение 1М HCl — средой, обеспечивающей устойчивость аналитов в растворе [31], или бидистиллированной водой). Исходные буферные растворы использовали в качестве растворов сравнения.

Результаты исследований и их обсуждение. Оптимизация условий анализа. Исследованы возможности метода АЭС-ИСП для определения элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в буферных смесях без отделения матричных компонентов. Найдены оптимальные параметры метода АЭС-ИСП определения элементов. При выборе аналитических линий, обладающих наибольшей чувствительностью и свободных от спектральных наложений, принимали во внимание наличие фона со стороны матрицы, возможные спектральные наложения линий сопутствующих элементов и влияние компонентов буферных растворов.

Характеристики аналитических линий при определении концентрации элементов методом АЭС-ИСП

Элемент	Длина волны λ , нм	Предел обнаружения, мкг/л (3 σ)						
		в 1М HCl	на фоне буфера рН 1,68 в 1М HCl	на фоне 1/5 буфера рН 1,68 в 1М HCl	на фоне буфера рН 7,45 в 1М HCl	на фоне 1/5 буфера рН 7,45 в 1М HCl	на фоне буфера рН 9,18 в 1М HCl	на фоне 1/5 буфера рН 9,18 в 1М HCl
Ag	328,068	1,0	3,5	1,5	4,0	1,0	4,0	1,5
Nb	295,088	5,6	10,1	5,2	10,2	5,0	9,1	5,0
Ta	263,558	5,2	10,4	4,2	9,7	4,0	9,1	3,9
Ti	334,941	0,5	2,1	0,8	2,2	0,9	2,9	0,8
Zr	343,823	0,5	2,1	0,9	2,0	0,9	2,1	0,6

Измеряли интенсивности спектральных линий эмиссии аналитов в одноэлементных и многокомпонентных растворах в 1М HCl, а также растворах, содержащих буферы и исследуемые элементы. Характеристики наиболее чувствительных аналитических линий Ag, Nb, Ta, Ti и Zr, свободных от наложения, представлены в табл. 2. Оптимизированы операционные условия спектрометра. Экспериментально установлены следующие компромиссные режимы плазменного спектрометра для одновременного определения исследуемых элементов в растворе: мощность разряда — 1,2 кВт; охлаждающий поток аргона — 14 л/мин, транспортирующий — 0,50 л/мин, плазмообразующий — 0,5 л/мин; высота наблюдения — 14 мм над верхним витком индукционной катушки; скорость подачи образцов — 1,0 мл/мин. Для повышения чувствительности определения элементов использовали аксиальное положение горелки [32]. Оптимизация параметров плазмы обеспечила ее стабильность и воспроизводимость получаемых результатов.

Изучено изменение величин аналитических сигналов элементов, полученных методом АЭС-ИСП, в зависимости от изменения природы и концентрации буферных растворов. Калибровочные графики для определения элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) одинаковы для растворов: чистых (1М HCl) и содержащих буферные растворы, разведенные в пять раз 1М HCl. В табл. 2 представлены рассчитанные концентрационные пределы обнаружения элементов. Видно, что пределы обнаружения аналитов на фоне буферов значительно отличаются от таковых в 1М HCl и не в лучшую сторону. Пределы обнаружения

элементов на фоне буферных растворов, разбавленных в пять раз 1М HCl, совпадают с данными для чистого раствора 1М HCl.

Изучение устойчивости элементов в исследуемых буферных системах. Исследуемые материалы являются достаточно сложными объектами изучения. Анализируемые растворы ограничены по объему (2 мл) из-за большого числа отборов проб за длительный промежуток времени испытаний. Такого количества раствора недостаточно для проведения анализа и перед выполнением замеров их необходимо развести. При разбавлении растворов снижается высокий солевой фон изучаемых буферных систем (см. табл. 1) и сокращается их влияние на аналитические сигналы определяемых элементов. Главное требование при разбавлении: получение устойчивых растворов легко гидролизующихся аналитов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr), обеспечение их стабильности во времени. Для удержания в растворе ниобия, тантала, титана и циркония можно применять H_2O_2 , лимонную кислоту, фторид-ионы и другие комплексоны [33—35]. Стабильность серебра достигается в растворах с большим избытком хлорид-ионов [36].

Изучена устойчивость элементов при разведении (в пять раз) отбираемых проб в зависимости от состава исследуемых буферных систем и природы разбавителя (H_2O , HCl). Как следует из полученных результатов, представленных в табл. 3, все аналиты ожидаемо не стабильны в H_2O . Значительная часть серебра выпадает в осадок во всех изучаемых буферных системах, разведенных в пять раз водой. Растворы ниобия, тантала, титана и циркония устойчивы во всех буфер-

Таблица 3

**Влияние состава раствора на устойчивость элементов
(введенная концентрация элементов 500 мкг/л)**

Состав раствора	Определенная концентрация элемента, мкг/л				
	Ag	Ti	Nb	Ta	Zr
H ₂ O	3,2	402	109	68	420
1М HCl	495	506	502	504	508
1/5 буфера pH 1,68 в H ₂ O	245	482	490	485	500
1/5 буфера pH 1,68 в 1М HCl	490	508	506	501	505
1/5 буфера pH 7,45 в H ₂ O	270	488	492	488	494
1/5 буфера pH 7,45 в 1М HCl	489	506	502	504	508
1/5 буфера pH 9,18 в H ₂ O	257	491	492	487	501
1/5 буфера pH 9,18 в 1М HCl	492	506	502	504	508

ных системах, разведенных в пять раз водой. Для предотвращения гидролиза серебра раствор разбавляли 1—2М HCl. Устойчивость элемента в соляной кислоте по данным [36] объясняется образованием прочного анионного комплекса $[AgCl_2]^-$. Все исследуемые элементы при содержании каждого не более 5000 мкг/л устойчивы в 1М HCl.

Для получения устойчивых растворов всех аналитов и обеспечения их стабильности во времени отбираемые на анализ аликвоты разводили 1—2 М HCl.

Изучено влияние изменения концентрации разных кислот (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl, HNO₃) на аналитические сигналы всех определяемых элементов. Существенное влияние на

Таблица 4

Полученные разными методами ($n = 10$, $P = 0,95$) результаты определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в пробах иммерсионных коррозионных испытаний, проводимых в разных буферных системах

Состав буфера	Элемент	АЭС-ИСП		МС-ИСП		ААС	
		концентрация, мкг/л	S_r	концентрация, мкг/л	S_r	Концентрация, мкг/л	S_r
pH 1,68	Ag	<1	0,18	0,21	0,10	<2	0,20
	Nb	<2	0,19	1,5	0,11	—	—
	Ta	<2	0,20	1,6	0,13	—	—
	Ti	3,3	0,08	3,8	0,06	—	—
	Zr	3,0	0,08	2,6	0,05	—	—
pH 7,34	Ag	3,4	0,09	3,0	0,07	3,6	0,08
	Nb	7,4	0,05	7,8	0,04	—	—
	Ta	8,6	0,07	8,1	0,07	—	—
	Ti	17,0	0,03	17,8	0,02	—	—
	Zr	13,9	0,03	13,0	0,02	—	—
pH 9,18	Ag	40,8	0,01	40,2	0,008	40,0	0,11
	Nb	40,3	0,02	40,8	0,02	—	—
	Ta	120	0,02	122	0,02	—	—
	Ti	973	0,006	963	0,007	—	—
	Zr	252	0,008	246	0,008	—	—

Примечание: S_r — относительное стандартное отклонение определяемой величины; n — число измерений; P — доверительная вероятность.

аналитические сигналы элементов оказывают изменения концентраций серной и фосфорной кислот [37]. Наилучшей аналитической средой является азотная или хлороводородная кислота. Использовали 1М HCl для получения устойчивых растворов легко гидролизующихся аналитов. Необходимо строго соблюдать соответствие проб и градуировочных растворов по типу и концентрации кислоты.

По разработанным методикам были проанализированы серии экспериментальных проб разнообразного солевого состава. Измерение аналитических сигналов осуществлялось при найденных оптимальных условиях, указанных выше. Для градуировки спектрометра готовили стандартные растворы элементов, моделирующие полные химический и концентрационный составы кислот анализируемых проб. Результат определения элементов представляется как среднее из нескольких (не менее трех) измерений анализируемого раствора. В табл. 4 показаны результаты определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в пробах иммерсионных коррозионных испытаний, проводимых в разных буферных системах. Из-за отсутствия адекватных стандартных растворов для подтверждения правильности полученных результатов определения концентрации элементов сравнение проводили с данными, полученными разными методами анализа (АЭС-ИСП, МС-ИСП и ААС). Выявлена хорошая сходимость результатов определения разными методами. Относительное стандартное отклонение S_r составляет 0,01—0,005 при концентрации элементов от 1 до 20 мг/л и не превышает 0,20 при концентрациях элементов от 1 до $n \cdot 10$ мкг/л.

Выводы. 1. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) разработаны методики количественного определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в широком диапазоне ее значений (от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ мг/л) в сложных солевых растворах, полученных при проведении иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения.

2. Подобран состав кислот (1М HCl) для получения устойчивых во времени растворов легко гидролизующихся аналитов. Оптимизированы условия определения концентрации элементов. Изучено влияние компонен-

тов растворов на аналитические сигналы элементов и способы их учета.

3. Правильность результатов определения концентрации элементов контролировали сопоставлением с данными, полученными другими методами анализа: масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и пламенным вариантом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

4. Предлагаемые методики позволяют проводить анализ на ограниченном количестве раствора без предварительного отделения элементов от матрицы и без использования сертифицированных стандартных растворов с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение составляет 0,01—0,005 при концентрации каждого элемента от 1 до 20 мг/л и не превышает 0,20 при концентрации элемента от 1 до $n \cdot 10$ мкг/л.

5. Аналитическое обеспечение позволит проводить исследования иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения.

6. Разработанные методики аналитического контроля обеспечили исследования по созданию нового поколения композиционных материалов на основе титанового сплава системы Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра, что особенно важно в условиях импортозамещения материалов биомедицинского назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolukhanyan, S.K. Production of alloys based on Ti-Nb-Zr, promising for the production of implants / S.K. Dolukhanyan [et al.] // Russian J. Physical Chemistry B. 2021. V.15. P.740—747.
2. Feng, Y. Intestinal stents : Structure, functionalization and advanced engineering innovation / Y. Feng [et al.] // Biomater. Advanced. 2022. V.137. Art.212810.
3. Zhang, G. Oxide ceramic coatings with amorphous/nano-crystalline dual-structures prepared by micro-arc oxidation on Ti-Nb-Zr medium entropy alloy surfaces for biomedical applications / G. Zhang [et al.] // Ceramics Intern. 2023. V.49. №11. P.18114—18124.
4. Munir, K. Mechanical, corrosion, nanotribological, and biocompatibility properties of equal channel angular pressed Ti-28Nb-35,4Zr alloys for biomedical applications / K. Munir [et al.] // Acta Biomaterialia. 2022. V.149. P.387—398.
5. Biesiekierski, A. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys / A. Biesiekierski [et al.] // Acta Biomaterialia. 2012. V.8. №5. P.1661—1669.
6. Alferi, D. Influence of the manufacturing process on the corrosion and mechanical behavior of Esophageal stents / D. Alferi [et al.] // Metals. 2023. V.13. №9. Art.1542.

7. *Elsisy, M.* Materials properties and manufacturing processes of nitinol endovascular devices / M. Elsisy, Y. Chun // *Bio-Materials Prototyping Applications in Medicine*. 2021. P.59—79.
8. *Nasakina, E.O.* Ion release and surface characterization of nanostructured nitinol during long-term testing / E.O. Nasakina [et al.] // *Nanomaterials*. 2019. V.9. №11. Art.1569.
9. *Li, S.* Effect of thermo-mechanical treatment on microstructural evolution and mechanical properties of a superelastic Ti–Zr-based shape memory alloy / S. Li, M. Choi, T. Nam // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V.789. Art.139664.
10. *Chen, L.Y.* Recent development in beta titanium alloys for biomedical applications / L.Y. Chen, Y.W. Cui, L.C. Zhang // *Metals*. 2020. V.10. №9. Art.1139.
11. *Abdel-Hady M.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys / M. Abdel-Hady [et al.] // *Scripta Materialia*. 2007. V.57. №11. P.1000—1003.
12. *Chui, P.* Mechanical properties and corrosion behavior of β -type Ti-Zr-Nb-Mo alloys for biomedical application / P. Chui [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V.842. Art.155693.
13. *Ji, P.F.* Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films / P.F. Ji [et al.] // *Corros. Sci.* 2020. V.170. Art.108696.
14. *Fellah, M.* Investigating the effect of Zr content on electrochemical and tribological properties of newly developed near β -type Ti-alloys (Ti-25Nb-xZr) for biomedical applications / M. Fellah [et al.] // *J. Sci. : Advanced Mater. and Devices*. 2024. Art.100695.
15. *Martins, D.Q.* Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications / D.Q. Martins [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2008. V.53. №6. P.2809—2817.
16. *Hoppe, V.* Assessment of mechanical, chemical, and biological properties of Ti-Nb-Zr alloy for medical applications / V. Hoppe [et al.] // *Materials*. 2020. V.14. №1. P.126.
17. *Josephs-Spaulling, J.* Medical device sterilization and reprocessing in the era of Multidrug-Resistant (MDR) bacteria : issues and regulatory concepts / J. Josephs-Spaulling, O.V. Singh // *Frontiers in Medical Technol.* 2021. V.2. Art.587352.
18. *Amankwah, S.* Assessment of phage-mediated inhibition and removal of multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa* biofilm on medical implants // S. Amankwah [et al.] // *Infection and Drug Resistance*. 2022. P.2797—2811.
19. *Fabritius, M.* Antimicrobial silver multilayer coating for prevention of bacterial colonization of orthopedic implants / M. Fabritius [et al.] // *Materials*. 2020. V.13. №6. Art.1415.
20. *El-Telbany, M.* Antibacterial and anti-biofilm activity of silver nanoparticles on multi-drug resistance *pseudomonas aeruginosa* isolated from dental-implant / M. el-Telbany, A. el-Sharaki // *J. Oral Biology and Craniofacial Research*. 2022. V.12. №1. P.199—203.
21. *Sui, J.H.* Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys / J.H. Sui, W. Cai // *Diamond and Related Materials*. 2006. V.15. №10. P.1720—1726.
22. *Shabalovskaya, S.A.* The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires / S.A. Shabalovskaya [et al.] // *Biomaterials*. 2009. V.30. №4. P.468—477.
23. *Бусев, А.И.* Руководство по аналитической химии редких элементов / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. — М. : Химия, 1978. 432 с.
24. *Thompson, M.P.* Handbook of inductively coupled plasma spectrometry / M.P. Thompson, J.N. Walsh. — N.-Y. : Blackie, 1989. 316 p.
25. *Седых, Э.М.* Определение титана, циркония и кремния методом АЭС-ИСП в экспериментальных геохимических растворах / Э.М. Седых, Н.П. Старшинова, Л.С. Медведева // *Зав. Лаб. Диагностика материалов*. 2013. Т.79. №2. С.19—22.
26. *Шалыгина, Л.В.* Определение тантала в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Л.В. Шалыгина, Г.Н. Попкова // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2023. Т.89. №2 (II). С.65—69.
27. *Черникова, И.И.* Разработка методики анализа железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / И.И. Черникова [и др.] // *Зав. Лаб. Диагностика материалов*. 2022. Т.88. №2. С.21—29.
28. *Романова, Н.Б.* Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Н.Б. Романова [и др.] // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2013. Т.79. №3. С.3—7.
29. *ГОСТ Р ИСО 22033—2014.* Сплавы никелевые. Определение содержания ниобия. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. — М. : Стандартинформ, 2015. 115 с.
30. *Лазарев, А.И.* Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев. — М. : Металлургия, 1976. С.121—125.
31. *Van de Wiel, H.J.* Determination of elements by ICP-AES and ICP-MS / H.J. van de Wiel // *National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) (Bilthoven, The Netherlands)*. 2003. P.1—19.
32. *Чудинов, Э.Г.* Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой / Э.Г. Чудинов // *Итоги науки и техники. Сер. : Аналитическая химия*. — М. : ВИНТИ, 1990. Т.2. 253 с.
33. *Гибало, И.М.* Аналитическая химия ниобия и тантала / И.М. Гибало. — М. : Наука, 1967. 354 с.
34. *Елинсон, С.В.* Аналитическая химия циркония и гафния / С.В. Елинсон, К.И. Петров. — М. : Наука, 1965. 242 с.
35. *Лучинский, Г.П.* Химия титана / Г.П. Лучинский. — М. : Химия, 1971. 471 с.
36. *Пятницкий, И.В.* Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. — М. : Наука, 1975. 264 с.
37. *Полякова, Е.В.* Влияние матричного элемента и кислоты на аналитические сигналы в атомно-эмиссионной спектроскопии с азотной микроволновой плазмой / Е.В. Полякова, Ю.Н. Номероцкая, А.И. Сапрыкин // *Журн. аналитической химии*. 2020. Т.75. №4. С.333—337.