

染色瓷粉的荧光特性和色度空间

姚江武 林昌建 李水根

【摘要】 目的: 探讨色参数差值与荧光发射量的相关性。方法: 在 Cobr Eye 7000A 分光光谱仪上, 用 4 种模式测定 Vita Intemo Shofu V itage & Unibond 和 Noritake Super Porcelain EX-3 套装染色瓷粉的色参数, 建立其 CIE LAB 色度空间坐标图; 计算荧光发射量和反射光谱波长。用完全随机两因素方差分析和 SNK- q 检验 ($\alpha = 0.05$), 比较样本荧光发射量之间的差异, 建立荧光发射量与色参数差之间的相关性分析 ($\alpha = 0.05$)。结果: Vita 与 Shofu Vita 与 Noritake 的荧光发射量差别有统计学意义 ($P < 0.05$)。荧光发射量与色参数差值之间的相关性有统计学意义 ($P < 0.05$)。荧光光谱反射峰值均处于 400 nm 附近。染色瓷粉的色度空间总体分布趋势为: Vita 染色瓷粉的明亮度较高, 且偏红-黄方向, Noritake 偏绿-蓝方向, 而 Shofu 居中。结论: 测量模式对测定没有影响; Shofu 和 Noritake 的荧光发射量比 Vita 大; 染色瓷粉所发出的荧光偏紫色; 3 种套装染色瓷粉的 CIE LAB 色度空间有差别; 荧光发射量与色参数差值总体上相关。

【关键词】 染色瓷粉; 荧光; 分光光谱仪; 色度; 光谱

Fluorescence properties and color space of modifying porcelains

Yao Jiangwu, Lin Changjian, Li Shuigen. Xiamen Dental Hospital Xiamen 361003 China

【Abstract】 Objective To investigate the correlation between fluorescence emission and color difference (CIE ΔE_{ab}^*). **Methods** Cobr and spectral distribution in three kinds of modifying porcelains (Vita Intemo Shofu V itage & Unibond Noritake Super Porcelain EX-3) were measured on CIE LAB color scale on Cobr Eye 7000A spectrophotometer under four measuring modes. CIE ΔE_{ab}^* were analyzed by two way ANOVA and SNK- q test ($\alpha = 0.05$). Correlation analyses were also performed between CIE ΔE_{ab}^* and the color parameters difference ($\alpha = 0.05$). In addition, CIE LAB color coordinate was established. **Results** Fluorescence emission of Vita and Shofu Vita and Noritake were significantly different ($P < 0.05$). Fluorescence emission and the color parameters difference showed correlation ($P < 0.05$). The emission wavelength of fluorescence was about 400 nm. There were differences of three kinds of porcelain in color space. The total tendency of color space as follows: Vita owned higher value and was in red-yellow direction, the shade of Noritake was in blue-green direction, while color scale of Shofu was in the middle of the previous codes. **Conclusion** Specular component included versus specular component excluded modes have no effects on fluorescence emission. The fluorescence values of Shofu and Noritake were larger than that of Vita. The shade of fluorescence was purple.

【Key words】 Modifying porcelain; Fluorescence; Spectrophotometer; Cobr; Spectrum

中图分类号: R783.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3733(2007)-05-0632-05

染色瓷粉的应用极大地丰富了陶瓷修复体模拟天然牙着色的美学表现力。目前对于染色瓷粉色度空间范围的认识尚不一致, 不利于染色瓷粉在修饰陶瓷修

复体方面的应用。如何增强陶瓷修复体的荧光特性, 使其在任何光源下都具有能与天然牙媲美的自然和美观的效果一直是瓷粉生产商和研究者努力的方向。带有积分球的分光光谱仪具有包括镜面反射光 (specular component included SCI)、排除镜面反射光 (specular component excluded SCE)、包括紫外线 (ultraviolet included UV-In) 和排除紫外线 (ultraviolet excluded UV-

基金项目: 福建省卫生厅科技联合攻关项目 (编号: 3502Z8021)

作者单位: 厦门市口腔医院 361003 (姚江武) 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 (林昌建) 福建医科大学 (李水根)

通讯作者: 姚江武 0592 2100928

Ex) 4种测量模式。比较 SCI模式下的 UV-In 和 UV-Ex 2种模式下的色参数差值, 可以计算含有荧光物质样本的荧光反射光谱波长和荧光发射量^[1]。目前有关染色瓷粉的色度空间范围, 荧光发射量及其光谱测定和分析的报道罕见。为此本实验旨在测量 Vita Shofu 和 Noritake 套装染色瓷粉的色参数和色度空间范围; 计算荧光发射量, 并绘制荧光光谱曲线, 比较不同品牌的染色瓷粉荧光发射量之间的差异; 建立 UV-In 与 UV-Ex 模式下的色参数差值 ($CIE \Delta L^*$ 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔC_{ab}^*) 与荧光发射量的相关分析, 为进一步研究染色瓷粉及其在修饰陶瓷修复体时模拟天然牙的表面特征提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

随机选择市售 3种套装染色瓷粉: Vita Intemo 套装 12色内染色瓷粉 (Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co., Germany), 批号: +J017B2540 /\$ IOTD4; Shofu Vintage & Unibond 套装 16色染色瓷粉 (Shofu Co., LTD. Japan), 批号: 169286 Noritake Super Porcelain EX-3 套装 11色染色瓷粉 (Noritake Kizai Co., LTD. Japan), 批号: 00807。制作圈型不锈钢模板, 内径 13.0 mm, 厚度 2.2 mm。调拌染色瓷粉并注入模板内, 充分振荡和吸干瓷粉水分后, 从模板内取出样本, 置于耐火板上, 按照生产厂家的使用说明, 在 Vita Vacuum at 40 型烤瓷炉 (Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co., Germany) 中烤制每种颜色的圆盘状样本各 2个, 共计 78个样本。按照 FEPA (欧洲研磨制造商联合会, Federation of European Producers of Abrasives) 的研磨级别标准^[2], 选择 600、800、1 000、1 200 目的防水碳化硅砂纸 (Allied High Tech Products Inc), 将样本置于研磨机 (台湾顺时代电子仪表公司) 上, 在加载 1.47 N (150 g) 和给水的条件下, 将样本逐级单面研磨至 (2.0 ± 0.05) mm 的厚度。然后将样本储藏在 37℃ 的烤箱 24 h 后备用。

1.2 仪器

CobriEye 7000A 分光光谱仪 (Gretag M acbeth Instruments Co., New Windsor NY, USA)。测量波长范围 360~750 nm, 测量孔径 3 mm × 8 mm, 照明和观察几何条件为 CIE d/8°, 软件 Color QC (版本 4.11)。

1.3 方法

将 CobriEye 7000A 分光光谱仪在随机附带的标准黑色校正盒和白色校正瓷砖下校零。在反射模式下用随机附带的白色荧光校正瓷砖校正标准光源 D₆₅。

以白色校正瓷砖为背景, 将样本的研磨面遮盖测量孔, 测量 SCI SCE, UV-In 和 UV-Ex 4种模式下样本的 CIE L^* 、 a^* 、 b^* 值。每个样本测量 3次, 取其均值。

样本的荧光发射量用色差 ($CIE \Delta E_{ab}^*$) 表示^[3]。计算公式为: $CIE \Delta E_{ab}^* = [(\Delta L_1^* - L_E^*)^2 + (a_1^* - a_E^*)^2 + (b_1^* - b_E^*)^2]^{1/2}$ 。公式中的下标 I 和 E 分别表示 SCI 和 SCE 模式的标准 D₆₅ 光源下的 UV-In 和 UV-Ex 2种模式。色参数差 $CIE \Delta L^*$ 、 ΔC_{ab}^* 、 Δa^* 、 Δb^* 分别代表明度差、彩度差、红-绿轴差、黄-蓝轴差。其计算公式为: $CIE \Delta L^* = L_1^* - L_E^*$; $CIE \Delta a^* = a_1^* - a_E^*$; $CIE \Delta b^* = b_1^* - b_E^*$; $CIE \Delta C_{ab}^* = [(a_1^* - a_E^*)^2 + (b_1^* - b_E^*)^2]^{1/2}$ 。

利用 Color Eye 7000A 分光光谱仪软件 Cobri QC (版本 4.11), 在计算机上获得 3种套装染色瓷粉各个样本的 360~750 nm (间隔 10 nm) 的光谱波长。在 400~740 nm (间隔 10 nm) 的可见光谱范围内, 计算 3种套装染色瓷粉样本在标准 D₆₅ 光源下的 UV-In 和 UV-Ex 模式的反射光谱波长的平均值, 并将同一波段的 UV-In 与 UV-Ex 的反射光谱波长值相减, 求得 3种套装染色瓷粉样本在各个波段的平均荧光差谱的波长值, 荧光差谱即为荧光发射光谱^[4]。以光谱波长值为 X 轴, 光反射率差值为 Y 轴, 绘制染色瓷粉样本的荧光差谱反射曲线, 该曲线即为染色瓷粉样本的荧光反射光谱曲线。

利用 SCI 模式的标准 D₆₅ 光源下 UV-In 测得的色参数 CIE L^* 、 a^* 、 b^* 值, 描绘 3种套装染色瓷粉 L^* 与 a^* 、 L^* 与 b^* 、 a^* 与 b^* 的各个样本的色度坐标, 连接各个样本的外围坐标点, 即得到 3种染色瓷粉的色度空间分布图。

采用随机双因素方差分析和 SNK-q 检验, 比较 SCI 与 SCE 2种模式之间以及同一模式下不同品牌的染色瓷粉之间的 CIE ΔE_{ab}^* 的差异, 统计 CIE ΔE_{ab}^* 与 CIE ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔC_{ab}^* 之间的相关性, 检验水平 $\alpha = 0.05$ 。

2 结果

利用 SCI SCE, UV-In 和 UV-Ex 4种模式下测得的 3种套装染色瓷粉样本 CIE L^* 、 a^* 、 b^* 值和荧光发射量公式, 计算出 CIE ΔE_{ab}^* 的均数和标准差见表 1。

染色瓷粉样本的色参数值在 $\alpha = 0.05$ 水准进行方差齐性检验, 结果显示各组资料方差齐。用随机设计两因素方差分析, 染色瓷粉样本品牌因素对 CIE ΔE_{ab}^* 影响有统计学意义 ($F = 11.670 P < 0.05$), SCI 和 SCE 测量模式对 CIE ΔE_{ab}^* 影响没有统计学意义 ($F =$

表 1 染色瓷粉样本的 CIE ΔE_{ab}^* ($\bar{x} \pm s$)

Tab 1 CIE ΔE_{ab}^* of modifying porcelain samples ($\bar{x} \pm s$)

品牌	n	SCI	SCE
Vita	12	0.191 \pm 0.240	0.129 \pm 0.085
Shofu	16	0.665 \pm 0.301	0.633 \pm 0.533
Noritake	11	0.442 \pm 0.378	0.618 \pm 0.338

0.00 $P > 0.05$), 品牌因素与测量模式因素间没有交互作用 ($F = 0.960$ $P > 0.05$)。3种染色瓷粉样本 CIE ΔE_{ab}^* 用 SNK- q 检验进行两两比较, Vita与 Shofu, Noritake的 CIE ΔE_{ab}^* 差别有统计学意义 ($P < 0.05$), 而 Shofu与 Noritake的 CIE ΔE_{ab}^* 差别没有统计学意义 ($P > 0.05$)。

计算 SCI模式下 UV-In与 UV-Ex之间的色参数差 CIE ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔC_{ab}^* , 并与 3种套装染色瓷粉样本 CIE ΔE_{ab}^* 建立相关分析, 求得相关系数 (表 2)。Vita与 Δb^* 和 ΔC_{ab}^* 、Shofu与 ΔL^* 、Noritake与 ΔL^* 、 Δb^* 和 ΔC_{ab}^* 的相关性具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

表 2 CIE ΔE_{ab}^* 与 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔC_{ab}^* 之间的相关系数

Tab 2 Correlations coefficient between CIE ΔE_{ab}^* and CIE ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔC_{ab}^*

品牌	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC_{ab}^*
Vita	-0.220	-0.119	0.973 ^①	0.995 ^①
Shofu	0.630 ^①	0.355	0.318	0.275
Noritake	0.697 ^①	-0.082	-0.639 ^①	0.684 ^①

注: ①表示相关系数 $P < 0.05$

图 1为荧光光谱反射曲线, 由该曲线可以看出 3种染色瓷粉样本的平均荧光光谱反射峰值 Noritake最高 (1.04%), 其次是 Shofu (0.76%), 最小的值是 Vita (0.71%), 荧光光谱反射峰值均处于 400 nm 附近。

图 2~3为染色瓷粉的色度空间图, 从图中可以看出 3种染色瓷粉的最大和最小参数值: Vita CIE L^* 85.92~41.87 CIE a^* 20.92~-0.30 CIE b^* 47.99~-12.89, Shofu CIE L^* 83.58~33.90 CIE a^* 16.06~-0.99 CIE b^* 36.26~-11.22, Noritake CIE L^* 84.43~35.18 CIE a^* 14.99~-3.94 CIE b^* 34.23~-14.89。

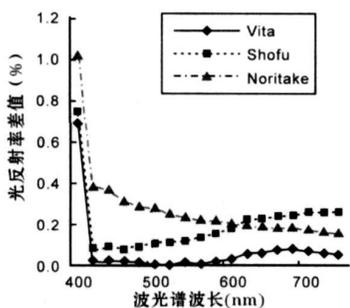


图 1 染色瓷粉的荧光反射光谱曲线
Fig 1 Fluorescence spectral curve of modifying porcelains

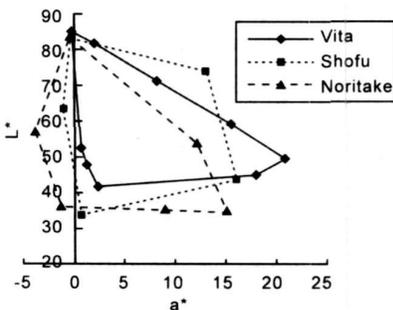


图 2 染色瓷粉的 L^* 和 a^* 值分布
Fig 2 L^* 和 a^* value distribution of modifying porcelains

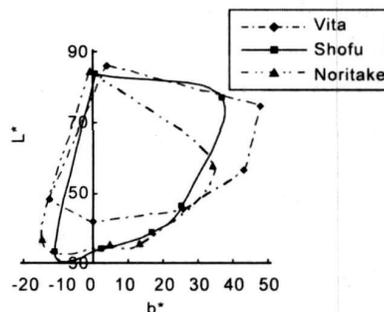


图 3 染色瓷粉的 L^* 和 b^* 值分布
Fig 3 L^* 和 b^* value distribution of modifying porcelains

3 讨论

3.1 测量模式与色差的关系

色差与样本表面的粗糙度有一定程度的关系, 样本光滑, 则镜面反射光强, SCI模式下的明度值就会高, 与 SCE模式比较产生的色差值就大。本实验所采用的染色瓷粉样本表面虽然经过 FEPA 逐级研磨, 但样本表面仍较粗糙, 镜面反射作用小, 因此比较 SCI和 SCE 2种测量模式之间色差的差异没有统计学意义 ($P > 0.05$)。

3.2 荧光的测量方法和可感知性

以往测量样本荧光的实验采用荧光分光光谱仪, 激活荧光发射的光源为单色光波, 然而现实中的环境光源并非单色光源, 因此应用标准光源 D_{65} 激活和测量样本的荧光具有临床意义^[5]。本实验采用的 Color Eye 7000A 分光光谱仪配有标准的光源 D_{65} (含紫外线), 紫外线是激活荧光的必备条件, 在 330~395 nm 波长范围内, 标准的光源 D_{65} 的相对光谱能量高达 37%~69%, 具有激活荧光的足够能量^[9]。在标准光源 D_{65} 下, 包括紫外线 (UV-In) 模式测得的色参数含有

被激活的荧光光谱能量,而排除紫外线 (UV-Ex)模式测得的色参数则不含被激活的荧光光谱能量,因此比较同一荧光样本在 UV-In 和 UV-Ex 的模式下色参数所得到的色差 ($CIE \Delta E_{ab}^*$),实际上反映的是反射光模式下的荧光发射量^[9]。在 SCI 模式下,3种套装染色瓷粉样本的荧光发射量由大到小依次为 Shofu Q 665、Noritake Q 442、Vita Q 19L。Vita 分别与 Shofu 和 Noritake 荧光发射量的差别有统计学意义 ($P < 0.05$),而 Shofu 与 Noritake 的差别无统计学意义 ($P > 0.05$),说明 3 种套装染色瓷粉在吸收短波光谱能量之后,以长波光谱第二次发射的荧光光谱能量上的差异性。对于 2 个颜色之间的差别的视觉判断主要有 2 种直观的评价,即可感知性和可接受性。可感知性是指观察者能够看到的颜色的差别或能够判断 2 个颜色样本之间色差大小的视觉属性。当 $\Delta E_{ab}^* < 1$ 个单位时,2 个样本的颜色具有高度匹配性,色差不易被感知^[7]。本实验中测得的 3 种染色瓷粉的荧光发射量 (ΔE_{ab}^*) 均小于 1 个单位,因此可以认为 Vita、Shofu 和 Noritake 3 种染色瓷粉的荧光不易被观察者感知。

3.3 荧光光谱曲线

染色瓷粉样本的平均差谱曲线代表平均荧光光谱曲线。由图 1 可以观察到在可见光谱范围内,荧光光谱反射峰值均处于 400 nm 附近。而天然牙的牙本质受到单色的激活光波长为 365 nm 光照射时,所发出的荧光光谱反射峰值为 (440 ± 10) nm^[8],由此可见染色瓷粉所发出的荧光光谱反射峰值与天然牙牙本质的峰值有差异。染色瓷粉所发出的荧光偏紫色 (400 nm),天然牙牙本质的所发出的荧光偏蓝色 (440 ± 10) nm。这种差异究竟是由于样本的质量消光系数^[9]的不同还是由于激活光波的不同所造成的,有待于今后进一步研究。在 400~600 nm 波长范围内,Noritake 比 Shofu 的荧光光谱反射率高,而在 600~740 nm 波长范围内,Shofu 比 Noritake 的荧光光谱反射率高。在 400~740 nm 的可见光谱范围内,Vita 的荧光光谱反射率始终低于 Shofu 和 Noritake。3 种染色瓷粉样本的平均荧光光谱均以宽吸收光谱形式出现,这与 Lee^[4,6,8] 测量复合树脂和 Matsumoto^[10] 测量天然牙的牙本质荧光光谱特性的实验结果相似。尽管不同品牌的染色瓷粉样本的荧光反射率存在差异,但是较不含荧光的样本而言,含荧光的样本将吸收的光能在更长的波长上以第二次发射的形式漫射出去,并将不可见的辐射转变为可见光,在一定程度上起到了光源的作用,从而使含荧光的样本看起来更白、更亮一些。通过 UV-In 和 UV-Ex 的模式下比较色参数所得到的色差 ($CIE \Delta E_{ab}^*$) 表

示反射光模式下的荧光发射量,能够从总体上反映样本的荧光特性^[11],而采用光谱分析,则能够进一步发现样本的荧光光谱的波段范围和总的趋势。由此可见 2 种方法的结合应用,能够更科学和全面地反映样本的荧光特性。

3.4 荧光发射量与色参数差的相关性

Vita 的 ΔE_{ab}^* 与 ΔC_{ab}^* 、 Δb^* 的相关系数分别为 0.995 和 0.973 ($P < 0.05$), ΔE_{ab}^* 的改变是由 ΔC_{ab}^* 改变造成的,决定系数 $r^2 = 0.990$ 而影响 ΔC_{ab}^* 的主要是 Δb^* ,其决定系数 $r^2 = 0.947$ 。 Δb^* 可解释 ΔE_{ab}^* 变化的 94.7%,因此 ΔE_{ab}^* 主要受黄-蓝轴差的影响;Shofu 的 ΔE_{ab}^* 与 ΔL^* 的相关系数为 0.630 ($P < 0.05$), ΔE_{ab}^* 一定程度上受到了明度改变的影响, ΔL^* 的决定系数 $r^2 = 0.397$; Noritake 的 ΔE_{ab}^* 与 ΔC_{ab}^* 、 ΔL^* 、 Δb^* 的相关系数分别为 0.684、0.697 和 -0.639 ($P < 0.05$), ΔE_{ab}^* 一定程度上受到了明度和黄-蓝轴差 Δb^* 的影响, ΔL^* 和 Δb^* 的决定系数 r^2 分别为 0.486 和 0.408。统计结果表明,Shofu 的荧光发射量与染色瓷粉明度的增加有关;Noritake 的荧光发射量与明度增加和黄-蓝轴差的改变有关;而 Vita 的荧光发射量与黄-蓝轴差改变有关。

3.5 染色瓷粉的色度空间总体分布趋势

3 种染色瓷粉的明度值 Vita 高于 Shofu 和 Noritake; 在 a 轴 ($+a^*$ 为红色方向, $-a^*$ 为绿色方向) 上, Vita 最大, Noritake 最小; 在 b 轴 ($+b^*$ 为黄色方向, $-b^*$ 为蓝色方向) 上, Vita 最大, Noritake 最小。从色度空间分布图 2~3 分析 3 种染色瓷粉的色度总体分布趋势为: 在反射模式下, 相对于其他 2 种品牌 Vita 染色瓷粉样本的总体颜色向红黄色和明度值高方向偏移, 即偏向正值方向; 而 Noritake 的总体颜色向蓝绿色和明度值低方向偏移, 即偏向负值方向; Shofu 则居中。色参数分布差异性的临床意义有待于今后研究。

参考文献

- [1] Lee YK, Yoon TH, Lim BS *et al*. Effects of cobr measurement mode and light source on the colour of shade guides. *J Oral Rehabil* 2002; 29(11): 1099
- [2] International Standards Organization. ISO 10477. Dentistry polymer based crown and bridge materials. Geneva: ISO, 1992
- [3] Lee YK, Powers JM. Color changes of resin composites in the reflectance and transmittance modes. *Dent Mater* 2007; 23(3): 259
- [4] Lee YK, Lu H, Powers JM. Fluorescence of layered resin

- composites. *J Esthet Restor Dent* 2005; 17(2): 93
- [5] CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). *Colorimetry Technical Report CIE Pub. no 15* 2nd ed, Vienna Austria: Bureau Central de la CIE, corrected reprint, 1996
- [6] Park MY, Lee YK, Lim BS. Influence of fluorescent whitening agent on the fluorescent emission of resin composites. *Dent Mater* 2006 (In Press)
- [7] D'Alpino PHB, Pereira JG, Svizen NR, *et al*. Use of fluorescent compounds in assessing bonded resin based restorations. *J Dent* 2006; 34(9): 623
- [8] Lee YK, Lu H, Powers JM. Changes in opalescence and fluorescence properties of resin composites after accelerated aging. *Dent Mater* 2006; 22(7): 653
- [9] So PT, Dong CY, Masters BR, *et al*. Two photon excitation fluorescence microscopy. *Annu Rev Biomed Eng* 2000; 2: 399
- [10] Matsumoto H, Kitamura S, Araki T. Autofluorescence in human dentine in relation to age: both type and temperature measured by nanosecond time resolved fluorescence microscopy. *Arch Oral Biol* 1999; 44(4): 309
- [11] Lee YK, Lu H, Powers JM. Effect of surface sealant and staining on the fluorescence of resin composites. *J Prosthet Dent* 2005; 93(3): 260
- (收稿: 2007-03-07 修回: 2007-06-11)

人民卫生出版社:

★口腔诊所开业管理丛书★

编著: 李刚

口腔诊所开业法规	(22元)
口腔诊所感染控制	(22元)
口腔医疗国外现状	(22元)
口腔医疗市场拓展	(22元)
口腔医疗质量管理	(22元)
口腔医疗安全管理	(22元)
口腔诊所病人管理	(22元)
口腔诊所开业准备	(22元)
口腔诊所空间设计	(22元)

以上丛书需购者, 请直接汇款至西安第四军医大学口腔医学院《实用口腔医学杂志》编辑部收(免邮费), 邮编: 710032

电 话: 029 83224470(传真) 84776213

E-mail: jpr@s@fmmu.edu.cn