HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	蛍光X線を用いた金属修復物の迅速成分分析
Author(s)	宇尾, 基弘; 亘理, 文夫; 寺田, 典子 他
Citation	日本歯技, 483, 33-39
Issue Date	2009-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/39217
Type	journal article
File Information	nihonshigi483-9_2009.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本歯技 Vol.483 p.33-39, 2009

蛍光Ｘ線を用いた金属修復物の迅速成分分析

宇尾 基弘・亘理 文夫（北海道大学大学院歯学研究科生体理工学教室）
寺田 典子・北川 善政（北海道大学大学院歯学研究科口腔診断内科学教室）
馬渕 亜希子・戸塚 靖則（北海道大学大学院歯学研究科口腔顎顔面外科学教室）
成田 博之（ 成田歯科クリニック）

１．はじめに

近年、金属アレルギー患者を主訴に来院される患者が増加している。金属アレルギーの治療においては、通常パッチテストなどによりアレルギーを示す金属種を特定し、その金属元素を含む腕時計やアクセサリーのような装身具や歯科金属修復物を除去して経過を観察する必要がある[1]。細木らは 1987 年から 2005 年の間の金属アレルギーが疑われる患者について詳細な報告をしており、その中で金属アレルギーが疑われる患者数が 2000 年以降増加しており、多くが 50 歳以上の患者であること、ニッケルや亜鉛、パラジウムなど歯科用合金の主要成分に対してパッチテスト陽性の反応を示す患者が多いことを示している[2]。装身具のような工業製品の場合には合金成分・組成が明記されていることが多いが、歯科金属修復物の場合は治療履歴が残っている場合を除いて、成分や組成が不明なことが多い。またパッチテストの精度にも問題があり、金属イオンではなく貼付する試薬（水溶液）の pH などにより誤差が生じることも指摘されている[3]。

金属材料の成分分析には幾つか方法があり（表 1)、金属を溶解して原子吸光法や発光分光分析を用いて定性・定量分析をする方法が多く用いられている。しかし口腔内金属修復物の場合は試料の一部といえども採取することは望ましくなく、試料を非破壊で分析することが望ましい。非破壊の金属成分分析には電子顕微鏡を用いた特性 X 線分析やや蛍光 X 線分析などがある。蛍光 X 線とは、可視光において蛍光を発生することがあるように、十分に高いエネルギーを持つ X 線が物質に照射されると一部のエネルギーが吸収され、別のエネルギー（波長）の X 線が発生する一種の蛍光現象を示す。これを蛍光 X 線と呼び、蛍光 X 線のエネルギーはそれを発生した元素に特有である。従って蛍光 X 線のエネルギーを調べれば、それを発生した物質中にどの元素が存在するかを知ることが出来る。照射する X 線や金属の発生する蛍光 X 線は十分に高エネルギーのため大気による吸

収が少ないため、試料を大気中に置いたまま分析することが可能である。（電子顕微鏡を用いる分析法では試料を高真空下に置かなければ分析できず、試料のセッティングに時間や手間がかかる）　また X 線の照射が対象物に損傷を与えることがないことから、非破壊で元素分析を行なえるなど多くの利点がある。

しかしながら、これらの手法でも試料を装置内に設置する必要があるため、試料のサイズ・形状に制約がある上、原則的には試料を取り外す必要がある。義歯など可撤性の器具であれば、それも可能であるが、合着された修復物は取り外すことなく分析する必要があるため、修復物の機能や形態を損なうことなく、試料を少量採取し、成分を簡便に分析する方法が求められている。

以前より、著者らは歯科用シリコーンポイントを用いて、接着された金属修復物を撤去することなく、また大きく損傷することなく成分分析を行う方法を報告している[4-6]。これはシリコーンポイントで研磨することにより、極微量（10μg 前後）を採取し、研磨部位を微小部分析機能を持つ蛍光 X 線分析装置で分析することにより、合金元素を短時間で特定する方法である。本報告では口腔内金属修復物の微量サンプリング方法の更なる改善や､同手法を用いた金属アレルギー患者の口腔内金属修復物の分析例について報告する。

また最近では民生用品をはじめとして製造コストの削減が強く求められ、製造を海外で行うことが増加している。歯科修復物も例外ではなく、技工の海外発注も増加している。一部の輸入された食品や生活用品で国内で許可されていない有害成分が含まれていて問題になることが少なくなく、その都度、安全性の確保が叫ばれて久しい。食品の場合は検疫などで安全確保をする動きがあるが、食品同様に安全性が求められるはずの歯科用技工物が輸入取り扱いの際には「雑貨」扱いとなり、安全性のチェックが義務化されてはいない。その理由の一つは歯科用技工物の成分分析を非破壊で行うことが困難と考えられているためではないかと思われる。本報告では蛍光 X 線分析を用いた輸入技工物の分析可能性についてと、最近開発された携帯式の蛍光 X 線分析装置の可能性についても併せて報告する。

2．口腔内金属修復物の新たな微量サンプリング法の検討

先に述べたように金属アレルギー患者の口腔内金属修復物の分析要求が昨今増加している。著者らは先にシリコーンポイントを用いて金属修復物を大きく損傷させることなく、分析に必要最小限の試料を採取し、蛍光 X 線分析により修復物の合金種を特定する方法を提唱している。我々が従来行ってきたシリコーンポイントによる微量サンプリングではポイントの砥粒に由来する Si や Ti のピークが蛍光 X 線スペクトル上に現れること、試料毎にシリコーンポイントを使用するため高コストであることが問題であった。通常、口腔

内金属修復物は複数有り、患者一人当たり数箇所の分析が必要になり、修復物各々に新品のシリコーンポイントで試料を採取しなければならない（新品を用いるのは過去の切削物の影響を避けるため）が、シリコーンポイントを複数用いると高コストとなる。加えてポイント先端は微妙な曲率を持っており、試料の置き方による分析への影響が懸念される。そこで安価かつ平板状の金属試料採取器具が望まれる。

著者らは図 1 に示すディスポーザブル研磨用具（松風：DirectDia　PolishCup）に着目した。この器具はプラスチック製ディスポーザブルの研磨バフディスクとダイヤモンド砥粒を含む研磨ペーストから成っている。バフ一個当たりの価格は 40 円と安価な上、バフの形状が平板上であり、蛍光 X 線分析装置にセットする上で取り扱いが極めて容易であること、砥粒がダイヤモンド、即ち炭素を主成分とするため、軽元素である炭素は極めてエネルギーの低い蛍光 X 線しか発生せず、大気中で吸収されるので蛍光 X 線分析に影響を及ぼさないなど、シリコーンポイントより採取用具として多くの利点が考えられる。そこで当該研磨用具による金属採取を行い、蛍光 X 線分析により実際に分析を行って、検出特性を評価した。

図1_DirectDia写真.tif

試料採取は金銀パラジウム合金、Ni-Cr 合金の平板およびアマルガム練和物を研磨ペーストを付着させた研磨バフで数十秒間､バフに研磨物による着色が見られるまで研磨した。そのバフを微小部分析機能を持つ蛍光 X 線分析装置（堀場製作所：XGT-2000V）で試料付着部位を分析した。同装置は分析箇所は同装置のモニター上で規定した約 100μmϕ の領域の蛍光 X 線スペクトルを計測できる。分析時間は 1 点につき 120 秒とし、図 2 に示す蛍光 X 線スペクトルを得た。スペクトルには Ti の強いピークが見られるが、これは研磨ペーストに含まれる炭化チタンによると思われる。各合金の主要成分元素のピークがパラジウムを除いて全て明瞭に観察されており、本採取用具により口腔内金属修復物を微量採取し、蛍光 X 線分析を行うことが可能であると考えられた。またシリコーンポイントによる試料採取は局部的に試料を研磨・採取するため、僅かに研磨痕が修復物に残るが、バフ研磨では修復物全体を均一に研磨するため、試料採取により修復物の形態や美観を損ねずに試料採取が可能であった。

3．金属アレルギー患者の口腔内の金属修復物の実例

シリコーンポイントおよび上述の研磨バフによる微量サンプリング法は、既に北海道大学病院歯科診療センターにおいて、金属アレルギー患者の口腔内金属修復物の分析に応用されている。図 3 は過去 4 年間に分析された金属の分類を示す。最近 5 年間で 60 名以上の患者から 300 を越える試料を採取・分析しており、その内訳は大部分が金銀パラジウム合金であるが､銀 - スズ - 亜鉛系や銀 - インジウム - 亜鉛系の非貴金属系銀合金や洋銀(銅

- 亜鉛 - ニッケル系）等の比較的耐食性の低い合金が多く検出されている。2，3 の例ではパッチテスト陽性となった合金元素を含む金属修復物を患者の口腔内から除去し、掌蹠膿疱症などアレルギー症状の改善を見ている。図 4 はパッチテストで亜鉛陽性となった患者から非貴金属系銀合金を除去する前後の写真であり、除去前には掌に皮膚炎や発赤が見られるが、除去後 3 ヶ月で改善が認められた。微量サンプリングと蛍光 X 線分析を用いる本分析方法は、シリコーンポイントや研磨バフなど通常の歯科診療で用いる器具を使用するため、試料採取が容易であること、蛍光 X 線分析により迅速に結果が得られることから、金属アレルギー患者の診断に大きく寄与している。

3．輸入技工物の蛍光 X 線分析

海外で作製・輸入された金属床 2 点（試料 A，B)、硬質レジン冠（試料 C）および矯正装置（試料 D）を前述の蛍光 X 線分析装置で分析した。分析した試料の外観及び測定点を図 4 に示す。各試料の蛍光 X 線スペクトルは図 5 のようになり、試料 A では Ti の、試料 B では Co と Cr の明瞭なピークが観察され、それぞれ純 Ti、Co-Cr 合金と推定された。試料 C は Si, K, Zn, Zr のピークが見られ、これらが酸化物として存在すると推測された。試料 A ~ C では測定位置によるスペクトルの差は見られなかった。試料 D では Fig.4 に示すとおり場所によるスペクトルの差が見られ、部位 D1 と D4（ワイヤー部）では Fe, Cr, Ni の明瞭なピークが見られ、合金組成を鑑みてステンレス鋼と推定された。また部位 D2 は Ni を多く含む Co-Cr 合金、部位 D3 は Ag，Cu，Zn が検出されており、ろう付け部であることを考えて、銀ろうと推定された。表 2 に示した合金組成は蛍光 X 線分析において標準試料を用いない半定量分析により推定したものであるが、一般的な歯科用合金の組成を良く反映した値となっており、金属製及びセラミックス（陶材）製技工物の成分分析に十分活用し得るものと考えられる。これら分析に要する時間は数分であり、特定箇所の分析もカメラで特定できるため、例えば D3 のようなろう付け部の分析も可能である。蛍光 X 線分析では試料の損傷も全くなく、非破壊かつ短時間という目標を達成している。

4．　携帯型蛍光 X 線分析装置の歯科金属修復物分析への可能性

上記の通り蛍光 X 線分析は金属修復物の分析に極めて有用であるが、当該装置が極めて高価であり（概ね一千万円以上)、所有しているのが大学や研究機関に限られるため、一般に使用しにくいのが欠点である。最近、携帯型の蛍光 X 線分析装置（図 6）が開発されており、大型機に比べて若干安価（5 ~ 6 百万円）である。取り扱いもガンタイプの装置を対象物に当てるだけで、濃度を数値化して表示するため操作者や場所を選ばない。そこで各種歯科用合金を携帯型成分分析計（リガク：XL3t-800）で分析し、合金組成（メー

カー表示値) と比較した結果を表 3 に示す。分析は各試料について 10 秒の測定を 3 回行い、平均値を求めている。いずれの合金においても極めて正確に合金組成を反映している。。また表 3 には金属アレルギー患者の試料採取に用いる研磨バフで Ni-Cr 合金を研磨・採取したものを同様に分析した結果も表示しており、研磨バフ採取でも Ni-Cr 合金の組成を的確に推定できていることが分かる。当該装置の分析時間は 10 秒程度と極めて短く、操作も容易であることから、歯科金属修復物の成分分析に有用であると考えられた。

5． まとめ

本研究によりディスポーザブル研磨バフを用いて安価かつ対象物に損傷を与えずに口腔内金属修復物を微量採取し、蛍光 X 線分析装置によって修復物の合金成分を特定することが可能となった。また蛍光 X 線分析装置が技工物の組成分析にも応用可能で、輸入技工物の安全性検査に適用できることが示された。さらに携帯型 X 線分析装置も歯科用金属修復物の分析に応用可能であり、当該装置により簡便に金属組成分析に応用できることも提唱された。

謝辞

輸入技工物の分析に関して脇本 征夫氏 (脇本デンタルラボラトリー) に多大な御協力を戴きました。また携帯型蛍光 X 線分析装置については株式会社リガク ハンドヘルド機器事業部　牟田 史仁氏に多大な御援助と御指導を戴きました。ここに深く御礼を申し上げます。

[参考文献]

1) 遠藤一彦・大野弘機：「歯科用金属材料の腐食と金属アレルギー」，日本歯技，426:p.33-40，2004

2) Hosoki M., Bando E., Asaoka K., Takeuchi H., Nishigawa K.: Assessment of allergic hypersensitivity to dental materials, Bio-Medical Materials and Engineering, 19(1) 53–61, 2009

3) 遠藤一彦・大野弘機・川島　功・山根由朗・柳　智哉：「金属アレルギー検査法としてのパッチテストの信頼性向上に関する検討　- 金属イオンの安定性と試薬の pH -」，歯科材料・器械，24(2)，82，2005

4) Uo M., Watari F.: Rapid analysis of dental metallic restoratives using X-ray Scanning Analytical Microscope, *Dental Materials* 20, 611-615, 2004

5) 宇尾基弘，亘理文夫，熊澤隆一郎，田村一央，戸塚靖則，横山敦郎，川崎貴生：「歯科技工士にも理解できる X 線分析顕微鏡の歯科医療への応用」，日本歯技，420:p.33-39，2004

6)宇尾基弘：「X 線による元素分析」(解説)，DE，167:34-36，2008

7)株式会社リガク　携帯型成分分析計 ホームページより
http://www.rigaku.co.jp/products/p/xfni0001/



図1　口腔内金属修復物の微量採取に用いた研磨バフとペースト

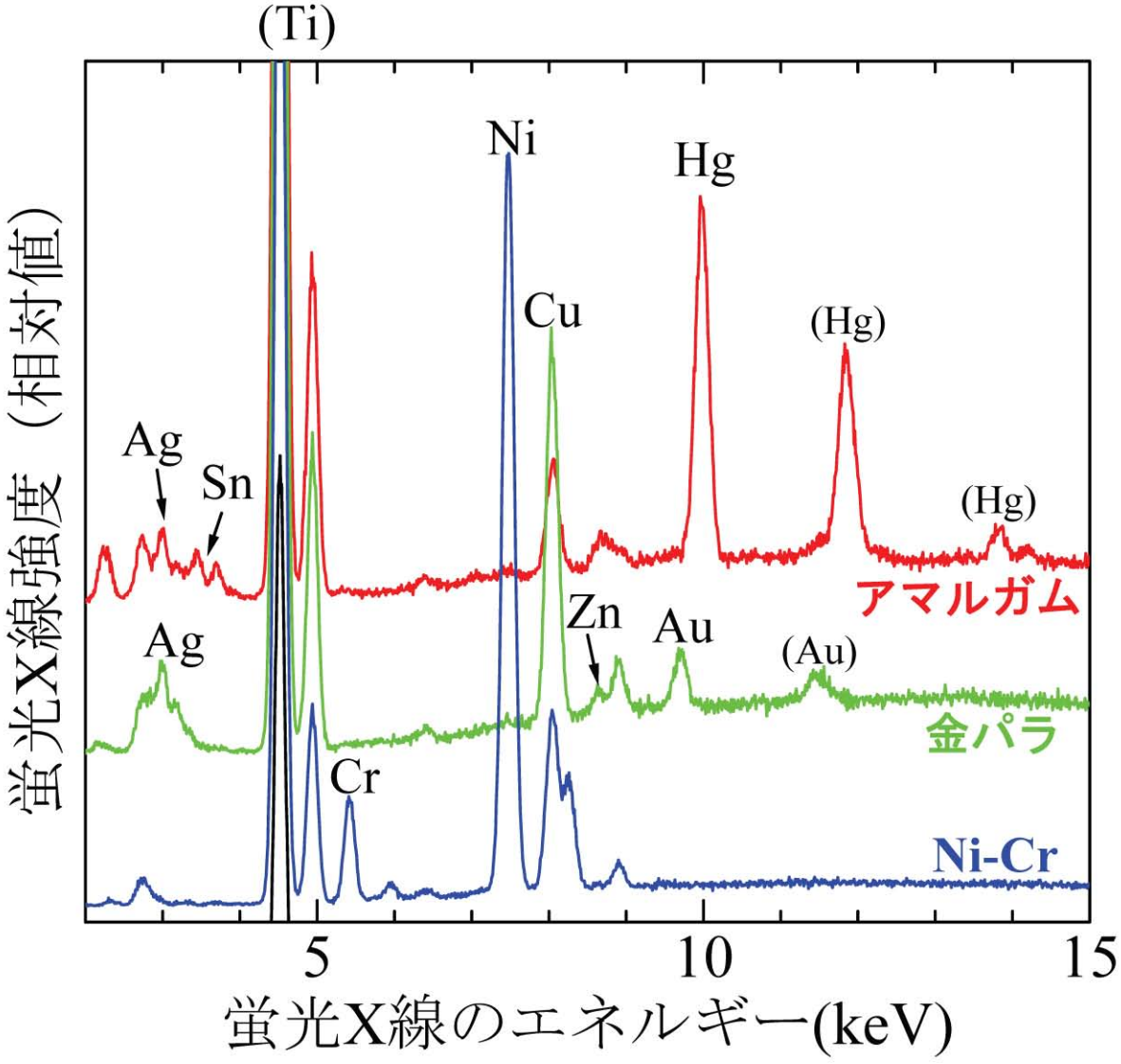


図2　各種歯科用合金を研磨し、試料を付着させたバフの蛍光X線スペクトル

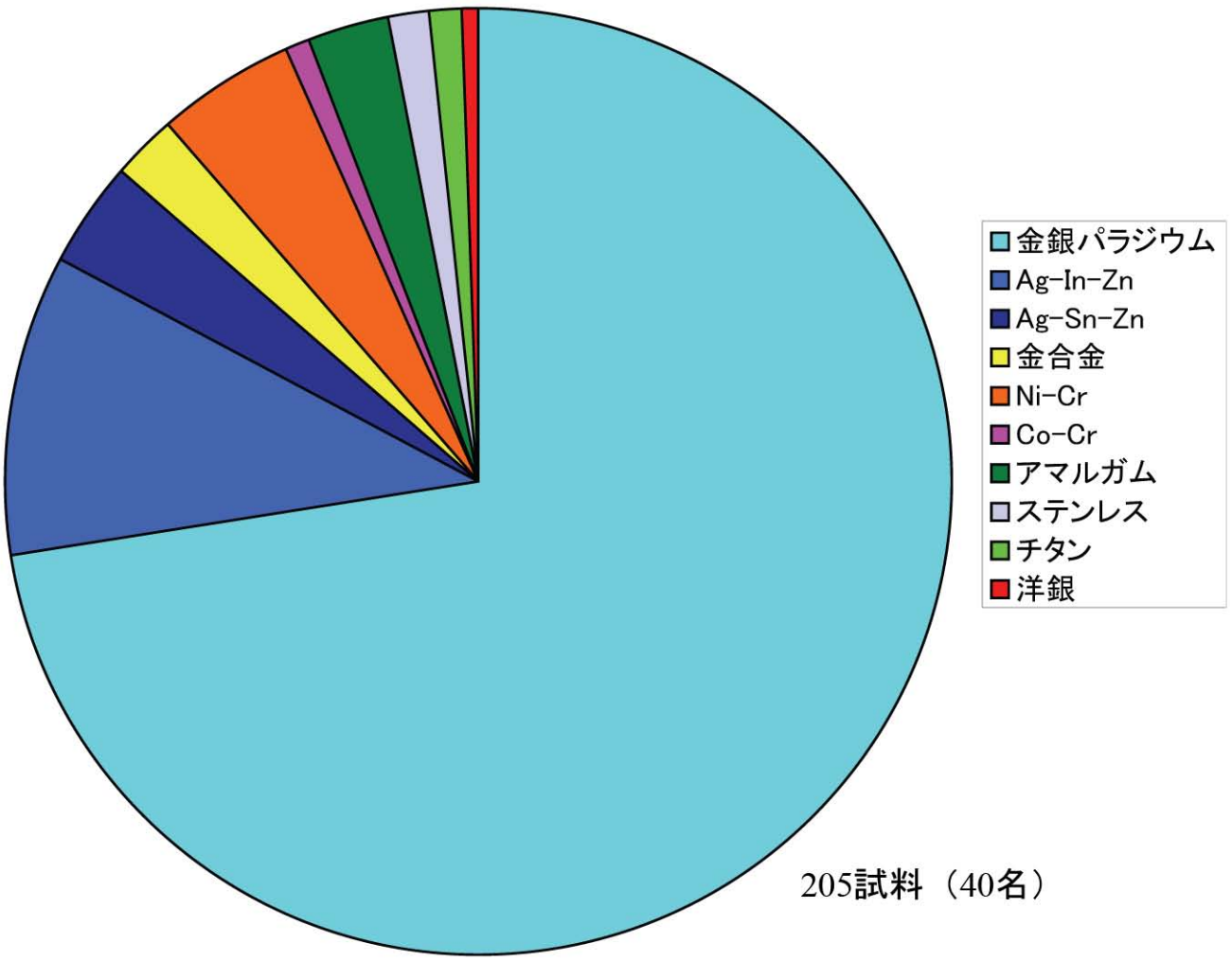
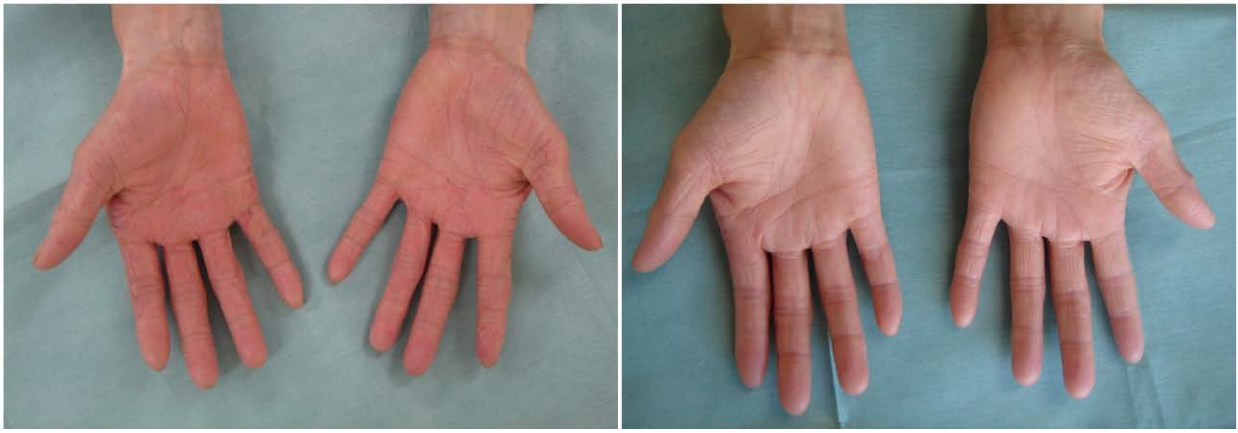


図3　北海道大学病院歯科診療センターにおいて、
金属アレルギーを主訴として来院した患者の口腔内金属修復物分析の内訳



初診時　　金属修復物除去３ヶ月後

図4　金属アレルギー患者の口腔内金属修復物除去による改善例

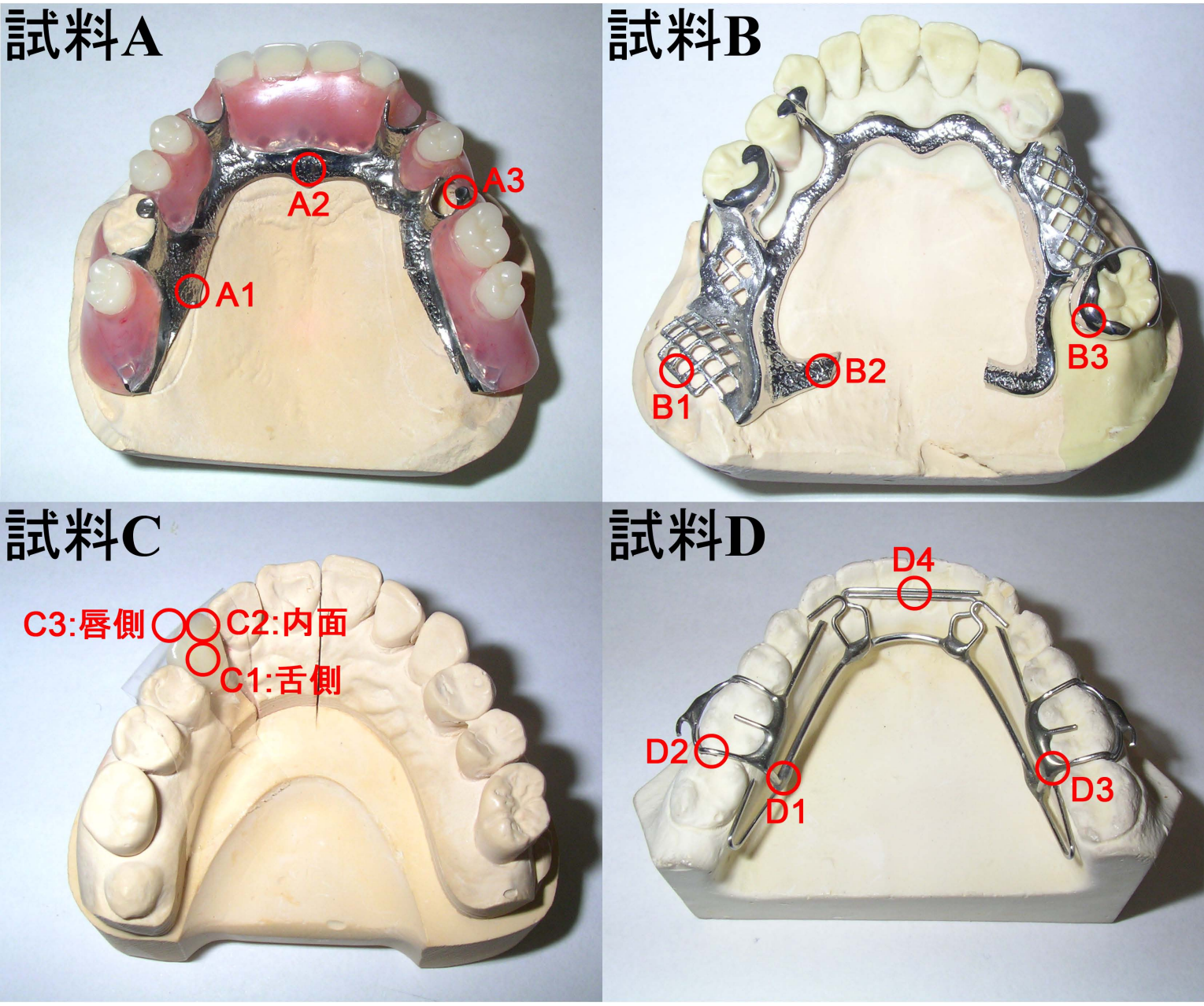


図5　成分分析を行った輸入技工物の例

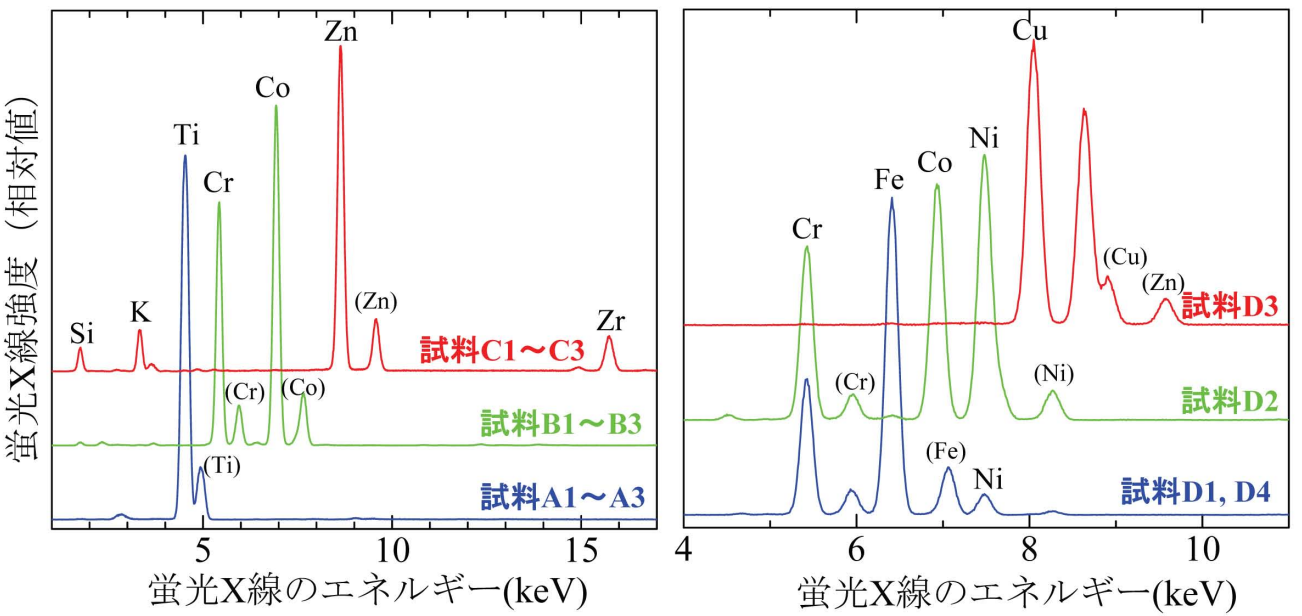


図6　技工物の種々の部位（図4）における蛍光X線スペクトル



図7　携帯型蛍光X線分析装置の例
(㈱リガク 携帯型成分分析計XL3tシリーズのカタログより借用)

表１　金属成分分析の方法

分析手法	概　要	利点・欠点
湿式分析	金属を溶解し、水溶液中の種々の化学反応で沈殿や発色させることで各々の金属成分を分析	専用の分析機器は必要としないが、対象元素により反応が異なり、熟練した分析技術が必要
原子吸光法 ICP発光分光法	金属を溶解し、水溶液中の元素に特有の光吸収や発光を用いて分析	専用の機器が必要であるが、元素によらず手法はほぼ同じで、湿式分析ほど高い熟練度は要しない
電子顕微鏡を用いた特性X線分析	電子顕微鏡観察時に発生する特性X線を分析する。検出方式によりEPMA（XMA）やEDSと呼ばれる。	電子顕微鏡観察と同時に測定が可能で、高い熟練度は要しない。また試料の損傷がない。（非破壊）
蛍光X線分析	試料にX線を照射した際に発生する蛍光X線を用いた分析	電子顕微鏡的手法よりさらに試料の損傷が少なく、完全に非破壊で分析可能

表２　各測定点での半定量分析値

測定点	**分析値**(wt%)
A1~A3	Ti=100
B1~B3	Co=69, Cr=28, Fe=1, Ni=2
C1~C3	Si=59, K=20, Zn=19, Zr=2
D1, D4	Fe=72, Cr=18, Ni=10
D2	Ni=42, Co=39, Cr=19
D3	Ag=57, Cu=25, Zn=18

表 3　携帯型蛍光 X 線分析装置（リガク XL3t-800）による分析結果

合金種	元素及び濃度（括弧内は合金のメーカ表示組成：重量%）					
矯正用 Co-Cr 合金	Co	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
（エルジロイ）	39.2(40)	19.5(20)	14.6(15.5)	7.9(7)	2.0(2)	16.1(15.5)
	Ag	Pd	Cu	Au	Zn	
金銀パラジウム合金	44.4(48)	18.5(20)	20.9(17)	13.9(12)	1.0(<3)	
	Ag	Sn	Zn			
銀－スズ－亜鉛合金	63.1(65)	19.6(20)	16.8(15)			
	Ni	Cr	Cu	Mo		
ﾆｯｹﾙｰｸﾛﾑ合金	62.7(62)	11.6(12)	17.3(15)	8.3(8)		
Ni-Cr 合金を研磨した	Ni	Cr	Cu	Mo	（研磨ペースト由来のTiは	
バフ	65.3(62)	16.2(12)	14.4(15)	4.1(8)	除いて換算）	