原	著
---	---

歯冠修復用金属の口腔内における表面変化の観察

——第1報 X線マイクロアナライザによる分析の精度とその応用——

植 英 郎 松 村 光 明 井 上 昌 幸

東京医科歯科大学歯学部第2 歯科補綴学教室（主任：田端恒雄教授）

（1989年9月20日 受付）

Surface Changes of Dental Alloys in Oral Environment

——Part 1. Accuracy of EPMA Analysis and its Applicability to
Estimate Corrosion of Dental Alloys——

Hideo Hani, Mitsuaki Matsumura and Masayuki Inoue

The Department of Prosthodontics II, Faculty of Dentistry,
Tokyo Medical and Dental University
(Chief : Prof. Tsuneo Tabata)

The purpose of this study is to find out the analytical accuracy and the detection limit of the EPMA, which are the important factors when analyzing the changes in the surface condition or the composition of the dental metals used in an oral environment. The results were as follows :

- 1) The EPMA used in the analysis had an excellent detection limit which was less than 0.005% for Fe, Cr, Si, Cu and Mo.
- 2) The X-ray detection limit measured for the elements in the alloys were close to that of the pure elements.
- 3) The results of the quantitative analysis for the standard samples using the EPMA were close to the results of the chemical analysis for each of the samples, with their differences within 1%.
- 4) When the quantitative results between the mirror polished surfaces and the surfaces treated with different grits of Emery papers were compared, the error was within 1% for the major component elements even when treated with the rough #80 Emery paper.
- 5) The effects of the inclination of the sample surfaces on the results of the analysis were small for the non-precious metals. Even with the precious metals, it was within 1% of the measurement error when the inclination was less than 2°.

I. 結 言

歯科用金属材料の具備すべき要件はきわめて多種かつ多角的であるが、安全性に関する生物学的要件、ならびに口腔内における金属の変化と密接に関連し、生物学的要件の基礎ともなる化学的要

件は特に重要で、金属を臨床使用することの可否を決定するものと考えられる。このうち、化学的要件に関する試験法の結果の判定は、従来、単に金属の重量変化、変色、着色を観察するのみに留まっていた。しかし、口腔内に10年以上装着されという歯科用金属の特殊性を考えると、金属表

面の性状や成分組成がどのように変化するかをより詳細に知る必要がある。当教室の松村, 井上らは, 歯科用金属の評価法に関する第1段階として, 基礎的試験法中の各種溶液浸漬試験とラット皮下埋入試験を行い, 走査型電子顕微鏡 (SEM) による金属表面の性状変化の観察や, X線マイクロアナライザ (EPMA) による金属の成分組成の分析測定を行い, 金属の浸漬, 埋入前後の変化を詳細に検討し報告した^{1,2)}。

さらにこの基礎的試験法に対する検討結果をふまえたうえで, 金属の臨床的試験についても, 前記と同様に表面性状の観察や成分組成の分析を行う必要がある。また同じ目的で, 長期間口腔内に装着されていた金属修復物の表面の変化を観察する必要もある。

ところで, EPMA による分析は通常, 鏡面研磨された平面を対象とするが, 歯冠修復物の表面は本来曲面であり, また長期間口腔内に装着されているとその表面は腐食や外力により粗面を呈している。したがって, 分析面の傾きや面粗れが分析精度に影響を与えることが考えられる。また, 腐食に関連して, 表面より溶出する微量添加元素の

変動もとらえなければならない。

以上の点をふまえて本研究では, 歯科用金属の評価を目的として EPMA を用いるため, その分析精度, 検出限界について検討を加えた。

II. 実験方法

1. 材料および器材

分析用標準試料: エリオニクス社製の EPMA 用標準試料 (純度99.99~99.999%), NBS 標準ステンレス鋼 845~850, 標準ステンレス鋼 SUS-304, 田中貴金属工業㈱の PGS 合金, AgPd 60 合金, AgPd 30 合金, SP-2, 関西分析研究会提供の標準分析試料 GK-1019 ステンレス鋼を用いた。各試料の成分組成を表1に示す。

これらの各標準試料の表面を #320~#1500 のエメリー紙と 0.05 μm アルミナ粉末を用いたバフにより鏡面研磨し, アセトン中で超音波洗浄を行い, 純エタノールで洗浄, 乾燥して定量分析用試料とした。

分析装置としては, エネルギー分散型 EPMA (エリオニクス社製EXM-3500) を用いた。

表1 EPMA の分析値と化学分析値との比較 (単位: wt %)

合金の種類	成分元素	Au	Ag	Pd	Cu	Pt	Ni
PGS	化学分析値	69.05	25.51	—	—	5.51	—
	EPMA 分析値 標準偏差	70.07 0.50	24.61 0.26			5.33 0.45	
AgPd 60	化学分析値	—	39.80	60.18	—	—	—
	EPMA 分析値 標準偏差		40.07 0.29	59.92 0.29			
AgPd 30	化学分析値	—	69.96	30.01	—	—	—
	EPMA 分析値 標準偏差		69.89 0.15	30.10 0.15			
SP-2	化学分析値	70.00	10.06	—	13.32	5.05	1.00
	EPMA 分析値 標準偏差	70.46 0.50	9.47 0.16		14.14 0.33	4.85 0.34	1.06 0.14

合金の種類	成分元素	Cr	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Mo	Co
GK-1019	公 表 値	19.19	0.67	67.41	0.07	1.73	10.36	0.14	0.22
	EPMA 分析値 標準偏差	19.69 0.14	0.82 0.11	67.43 0.23	0.32 0.13	1.47 0.06	9.81 0.20	0.37 0.13	0.05 0.08

2. 元素の検出限界について

EPMA の性能は分析する 元素の検出限界のよ
さ, および 測定値の 再現性で 決まるとされてい
る。この性能を左右する要素, すなわち, 検出限
界および測定値の再現性に関与するおもな要素と
して, 計測可能な特性X線の強度, バックグラウ
ンド強度, エネルギー分解能, 装置の安定性など
があげられる。

そこで, まず本装置の性能を大きく左右する検
出限界の測定を行った。検出限界の測定に用いる
試料に必要な条件には, 次のことがあげられる。
1)分析値が既知であり, 物理的, 化学的に安定し
ていること, 2)組成が均一であること, 以上の条
件により, 通常純元素試料や, 偏析がきわめて少
なく分析値の信頼性の高い標準試料が用いられて
いる³⁾。そこで二種の試料について検出限界を算
出し, 比較した。すなわち, 純元素試料ならびに既
知濃度試料のそれぞれの元素のピークX線計数値
(P) と, バックグラウンドの計数値を用いて,
これを算出した。計数方式をとる場合の検出限界
(D. L.) は, 全計数値をP, バックグラウンド計
数値をB, 用いた試料の濃度をC%, 測定時間を
t とすると次式で定義される。ただし検出限界と
して3σをとることにする^{3,4)}。

$$\begin{aligned} \text{D. L.} &= \frac{3\sigma_{P-B}}{(P-B) \times \sqrt{t}} \times \frac{C}{100} \\ &= \frac{3\sqrt{2B}}{(P-B) \times \sqrt{t}} \times \frac{C}{100} \dots\dots (式1) \end{aligned}$$

そこで前記の各純金属標準試料を用いて加速電

圧 25 kV, またX線計数値の統計変動の影響をで
きるだけ少なくするため, 各試料ともX線計数値
が230,000 カウントになるようにしてスペクトラ
ムを求めた。本装置により得られたスペクトラム
は, 0~30 keV の エネルギー範囲内にある。ま
た, 表示できる最小エネルギー単位は 10eV であ
り, 1 測定チャンネルのエネルギー幅である。そし
て, 注目する特性X線の一つのスペクトラムは,
いずれもおおよそ 500 eV の範囲内に 表示される。
次に, 最良の検出限界を得るために, 下記に示す
ような試みを行った。まず最初に, 分析する元素
のスペクトラムを上記の条件で計測し, 注目する
スペクトラムを選び出す。次に, それぞれの元素
の最良の検出限界を得るために, 得られたスペク
トラムの測定チャンネル数を変化させて検出限界の
変化をみた。すなわち, 得られたスペクトラムの
ピーク値を示すチャンネルを中心として, 1 チャン
ネルから 35 チャンネルまでのそれぞれの P/B比を求
め, チャンネル数の増加と, P/B比および式1か
ら得られる検出限界の関係を調べた。次にさきに
述べた純元素標準試料を用いて, 検出限界が最良
となるチャンネル数において, 加速電圧を15, 20,
25, 30 kV に変化させて各加速電圧での特性X線
計数値が一定になるようにスペクトラムをとり込
み, 各加速電圧における検出限界を求めた。

また, 既知濃度の試料として NBS 標準ステ
ンレス鋼845~850 (表2) を用いて, 同様に, 各加
速電圧における試料中に含まれる元素の検出限界
を求めた。

表2 NBS ステンレス鋼標準試料化学分析値

(単位: wt %)

合金の種類	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	その他
SUS-845	0.54	0.03	13.31	83.52	0.28	0.065	0.92	1.34
SUS-846	1.19	0.34	18.35	69.14	9.11	0.19	0.43	1.25
SUS-847	0.37	0.02	23.72	62.02	13.26	0.19	0.059	0.36
SUS-848	1.25	0.23	9.09	85.56	0.52	0.16	0.33	2.86
SUS-849	0.68	0.11	5.48	84.52	6.62	0.21	0.15	2.23
SUS-850	0.12	0.05	2.99	71.32	24.8	0.36	—	0.36

3. 分析精度について

1) 化学分析値との比較

PGS 合金, AgPd 60 合金, AgPd 30 合金, SP-2 合金を測定誤差 $\pm 0.1\%$ で行った化学分析の結果と GK-1019 ステンレス鋼についての成分の公表値と, 同試料を EPMA にて加速電圧 15 kV, 照射電流 0.8 nA の条件で 15 回繰り返し定量分析した結果とを比較し, その測定誤差と標準偏差を求めた。なお, 定量分析値は, EDSZAF 法 (SPRINT) によるコンピュータ処理にて算出した^{1,5)}。

2) 表面粗さが分析値に与える影響

試料分析面の表面粗さが EPMA の分析精度に与える影響を調べるため, 標準ステンレス鋼 SUS-304 を用いて, $0.05\ \mu\text{m}$ アルミナ粉末とバフを用いた研磨による鏡面研磨面と, #1000, #320, #220, #80 の各エメリー紙により処理した面の分析値とを比較した。鏡面研磨した各試料の場合, 標準試料と同様にアセトン中で超音波洗浄し, さらに純エタノールで洗浄後, 乾燥した。エメリー紙により処理した試料は, 付着したエメリー紙の研削粒が完全に除去できるまで同様の方法により洗浄した。

3) 試料の傾斜が分析値に与える影響

金合金標準試料の SP-2 と, GK-1019 ステンレス鋼について, X線検出器に対して試料表面が傾斜したときの分析値の変化を調べるため, 加速電圧 15 kV, 照射電流 0.8 nA の条件で, 照射された電子線の方角に対してステージ上の試料の分析面が直角になるようにおいたものを 0° とし, 検出器側に 10° まで傾けて各傾斜に対して 3 回繰り返し分析を行い, 試料の傾きが 0° のときを基準に各傾斜角に対する分析値の変化を調べた。

III. 結 果

1. 元素の検出限界について

各純金属標準試料を用いて EPMA にてスペクトラムを求め, 各試料のピーク値を示すチャンネルを中心に測定チャンネル数を増大させながら P/B 比を求めた。そして (式 1) により検出限界を算

出し検討した。測定チャンネル数を 1 本からスペクトラム全幅までのチャンネル数 (10 eV から 350 eV) まで変化させたときの各元素の検出限界の結果を図 1 に示す。その結果 Mo ではチャンネル数 29 本で, 他の元素ではチャンネル数がおおよそ 21 本でそれぞれ検出限界が最良の値を示した。

次に, 各元素の検出限界が最良となる測定チャンネル数において, 加速電圧を 15, 20, 25, 30 kV に変化させて, 同様に検出限界を求めた (図 2)。その結果 Si ($K\alpha$), Ti ($K\alpha$), Fe ($K\alpha$), Cr ($K\alpha$), Cu ($K\alpha$) では, 加速電圧 25 kV のときそれぞれ, 15, 30, 32, 31, 36 ppm という最良の検出限界が得られ, 加速電圧 30 kV のときの検出限界が最も悪かった。Mo では, 20 kV のとき検出限界が 45 ppm で最もよく, 30 kV にすると急激に増大した。既知濃度の試料では, SUS-845 では, Si, Cr, Fe, Cu は, 加速電圧 25 kV のとき 7, 26, 38, 13 ppm の最良の検出限界が得られた (図 3)。また, 加速電圧 30 kV にすると Ti 以外の元素の検出限界は, 25 kV のときよ

図 1 測定チャンネル数による検出限界の変化
(加速電圧: 25 kV, 照射電流: 0.165 nA)

図2 純元素の検出限界
(加速電圧: 15, 20, 25, 30 kV)

図3-1 既知濃度試料における元素の検出限界
試料: SUS-845 (加速電圧: 15, 20, 25, 30 kV)

図3-2 既知濃度試料における元素の検出限界
試料: SUS-846 (加速電圧: 15, 20, 25, 30 kV)

り増大し、特に Mo では、159 ppm になった。SUS-846~850 の合金においても、ほぼ同様に 15, 20, 25 kV では、各元素とも 60 ppm 以下の良好な検出限界が得られ、30 kV になると検

出限界がやや悪くなった。

2. 分析精度について

1) 化学分析値との比較

表1は田中貴金属工業の各種合金の化学分析の結果、ならびに、関西分析研究会の GK-1019 ステンレス鋼についての公表値と、同試料を EPMA で15回繰り返し定量分析を行った結果を比較したものである。各合金の構成元素の EPMA による測定値は、化学分析および公表値と±1%以内で非常によく近似しており、その測定誤差が少ないことが確認できた。また同一試料の多数回にわたる繰り返し測定の結果の変動もきわめて少なく、標準偏差0.5%以下であることも確認できた。

2) 表面粗さが分析値に与える影響

試料表面の面粗さが EPMA の分析精度に与える影響を調べるため、SUS-304 ステンレス鋼を 0.05 μm アルミナバフ研磨により鏡面研磨した試料と、#1000, #320, #220, #80 の各エメリー紙により処理した試料を分析、比較した。その結果、研削粒の粗い #80 のエメリー紙で処理した場合でも主要元素の相対誤差は±1%以内、標準偏差0.5%以下であることが判明した(表3)。

3) 試料の傾斜が分析値に与える影響

GK-1019 ステンレス鋼と、SP-2 貴金属標準試料を用いて、各試料の同一部位を傾斜角度を変化させながら繰り返し定量分析を行い、成分元素の定量値の比較を行った。傾斜0°を定量分析の基準値として各傾斜角ごとの定量値をまとめたのが図4, 5である。

これによるとステンレス試料では10°まで傾けても、その範囲では主要元素の相対誤差は Fe: 0.7%, Cr: 0.1%, Ni: 0.4% と変化は少なく安定していた。しかし、SP-2 貴金属試料では、主要元素において、相対誤差が±1%以内におさまる傾斜角は、Au では10°, Pt, Ag では8°, Cu では2°であり、傾き10°のときの相対誤差は Au: 0.8%, Pt: 1.3%, Ag: 1.0%, Cu: 2.8% と、各元素により差がみられた(図4, 5)。また各傾斜に対する3回の繰り返し分析の結果は、変動は少なく安定していた。

表 3 面粗さが EPMA 分析値に与える影響

(単位: wt %)

合金の種類	成分元素	Si	Cr	Fe	Ni	Mn
SUS-304	鏡面研磨後	0.71	19.10	68.78	10.00	1.39
	#80エメリー紙処理後	0.79	18.86	69.59	9.33	1.43
	標準偏差	0.09	0.15	0.23	0.21	0.11
	#220エメリー紙処理後	0.79	19.06	68.53	9.72	1.90
	標準偏差	0.09	0.16	0.31	0.17	0.14
	#320エメリー紙処理後	0.76	18.79	69.22	9.60	1.62
	標準偏差	0.07	0.14	0.31	0.27	0.11
	#1000エメリー紙処理後	0.80	18.64	69.47	9.67	1.43
	標準偏差	0.08	0.18	0.30	0.33	0.18

図 4-a 試料傾斜による分析値の変化
試料: GK-1019 主元素 (加速電圧: 15 kV)

図 4-b 試料傾斜による分析値の変化
試料: GK-1019 添加元素 (加速電圧: 15 kV)

IV. 考 察

1. 元素の検出限界について

検出限界 (D. L.) をよくするためには, 一般に前記の (式 1) の分母を大きくする方法が考えられている。実際には, 加速電圧や P 値を計数する測定チャンネル数を適正に定める。さらには, 測定時間 (t) を適切に定めることにより検出限界をよくすることができる。その一法として, P 値のチャンネル数と検出限界の関係を明らかにして, 適正な P 値の測定チャンネル数を定めた。次

に, 求められた各純元素の検出限界が最良となる測定チャンネル数において, 加速電圧を変化させて検出限界を求めた結果, Mo 以外の元素では, 加速電圧の上昇に伴い検出限界がよくなる傾向を示し, 25 kV で最良となった。25 kV を超えると検出限界は逆に悪くなった。Mo ($L\alpha$) では, 20 kV のとき検出限界が最もよく, 30 kV にすると急激に悪化した。また純元素試料と既知濃度の試料において, 測定した X 線検出限界値は, 両者ともかなり近似した値とみてよいことが判明した。

図 5-a 試料傾斜による分析値の変化
試料: SP-2 主元素 (加速電圧: 15 kV)

図 5-b 試料傾斜による分析値の変化
試料: SP-2 添加元素 (加速電圧: 15 kV)

2. 分析精度について

1) 化学分析値との比較

各合金の主要構成元素を、ZAF 補正を少なくするため加速電圧を 15kV にし、照射電流 0.8nA の条件で15回繰り返し定量分析した平均値は、各合金の化学分析および公表値と非常に近似しており、その測定誤差が少ないことが確認できた。また同一試料の多数回にわたる繰り返し測定の結果の変動もきわめて少なく、標準偏差 0.5% 以下であることも確認でき、良好な分析精度と分析値の再現性が得られることが明らかになったといえる。

2) 表面粗さが分析値に与える影響

EPMA による 定量分析は 一般に鏡面研磨され

た平滑面に対して行われるが、粗れた面の分析時の測定結果の信頼性を検討するため、標準試料をエメリー紙で研削した表面について定量分析を行い、鏡面研磨された標準試料面の定量分析値と比較を行った。口腔内に装着されていた修復物の表面は、研磨の程度や表面の外傷、腐食などにより、必ずしも平滑ではなく、SEM 像によれば、およそ#220のエメリー紙で処理した面と同等以下の粗さを有していた。そのため、口腔内より撤去した修復物の表面組成を評価するには、本 EPMA が、ある程度粗れた表面でも鏡面研磨面と同等の分析精度を有する必要がある。実験結果より、#80のエメリー紙で処理した程度の比較的粗い面に対する分析においても $\pm 1\%$ の誤差範囲、標準偏差 0.5% 以下であることが判明し、この程度の面粗れがある試料の分析結果についても十分評価を行えることが明らかになった。

3) 試料の傾斜が分析値に与える影響

各試料の同一部位を傾斜角度を徐々に増しながら繰り返し定量分析を行い、成分元素の定量値の比較を行った結果、傾斜 0°を定量の基準値として各傾斜角ごとの定量値を比較すると、ステンレス試料では、10°まで傾けてもその範囲では分析値の変化は少なく安定していた。しかし、貴金属試料では、傾斜角が 2°の範囲では各成分元素の定量誤差は $\pm 1\%$ の範囲にあるが、さらに傾斜角度が増大すると大きな定量誤差を生じてしまう。

このように金属の種類により定量精度に相違を生じた理由としては、次のようなことが考えられる。すなわち、本 EPMA の定量計算処理は、試料傾斜 0°の補正係数を用いて ZAF 計算が行われている。このため、金属の種類によっては試料傾斜角度の増大に伴って、真の濃度と ZAF 計算によって得られた濃度の間に誤差が生じたものと考えられる。しかしながら、クラウンなどの隣接面歯頸部付近の平均組成を 200 倍の測定視野で求めると、試料表面の彎曲による傾きは 1.5°程度となる。このことより、表面に彎曲を有する試料の測定に際し、よい測定精度をうるためには、試料の設置に、特に貴金属試料において、十分配慮す

べきことが示唆された。

V. 結 論

歯科用金属の詳細な臨床的評価のために EPMA を用いて、クラウン、インレーなどを試料とした場合の定量分析精度および、微量添加元素の検出限界を明らかにするため、これらに影響を与える諸因子について検討を加えたところ以下の結論を得た。

(1) 分析に使用した EPMA は、Fe, Cr, Si, Cu, Mo の諸元素について 0.005% (50 ppm) 以下の良好な検出限界を有することが判明した。

(2) 既知濃度の試料において、測定した X 線検出限界値は、純元素試料とかなり近接した値で一致していることが判明した。

(3) 標準試料の EPMA による定量分析は、各試料の化学分析値および公表値と $\pm 1\%$ 以内で近似しており、その測定誤差が少ないことが確認できた。

(4) 同一試料の多数回にわたる繰り返し定量分析の結果は、分析値の変動もきわめて少なく標準偏差 0.5% 以下であることが確認できた。

(5) 鏡面研磨面の定量分析値と、粗さの異なるエメリー紙で処理した面の定量分析値を比較したところ、比較的粗い #80 のエメリー紙で試料面を処理しても、主要構成元素では $\pm 1\%$ の誤差範囲であることが判明した。

(6) 試料表面の傾斜が分析値に与える影響は、非貴金属では小さく、貴金属でも 2° までは測定誤差 $\pm 1\%$ の範囲にあることが判明した。クラウン、インレーなどの表面を測定する際にも、試料

の設置に注意すれば、よい分析精度が得られることが明らかになった。

以上の結果から、口腔内より撤去した金属修復物の分析においても、本 EPMA は良好な分析精度が得られることが判明し、歯科用金属の臨床的評価への応用の可能性が確認できた。

謝 辞

稿を終えるに臨み、終始ご懇篤なご援助、ご協力を頂いた田端恒雄教授を始めとする第 2 歯科補綴学教室員に厚くお礼申し上げます。また、測定、解析に際し種々のご助言とご協力を頂いた㈱アプロ奥寺 智氏に深く感謝いたします。

本研究の要旨は、第 77 回日本補綴歯科学会学術大会および、第 10 回日本歯理工学会学術大会において発表した。なお、本研究の一部は、昭和 61 年度文部省科学研究費補助金 (課題番号 61440081) の交付を受けて行われたものであることを付記し、深謝する。

文 献

- 1) 松村光明：歯冠修復用金属の評価法に関する研究 第 1 報 浸漬試験における金属の変化の観察. 補綴誌 30 : 1198-1209, 1986.
- 2) 松村光明：歯冠修復用金属の評価法に関する研究 第 2 報 ラット皮下埋入試験と浸漬試験の関連性について. 補綴誌 30 : 1374-1383, 1986.
- 3) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄：X 線マイクロアナライザ. 東京, 1978, 日刊工業新聞社, 104-107.
- 4) 鎌田 仁, 宇井倬二, 紀本静雄, 佐藤正幸：発光 X 線分析装置とその応用. 分析化学 16 : 952-957, 1967.
- 5) Scott, V. D. and Love, G. : Quantitative Electron-Probe Microanalysis. Ellis Horwood Limited, West Sussex, 1983, 140-143.