

—資 料—

固体用質量分析計による歯牙中の微量元素の定量

鈴木 弘 之* Jose Luis ABE K.* 富 井 政 光*

北 山 淑 江** 福 原 達 郎*

*新潟大学歯学部歯科矯正学教室 (主任教授 福原達郎)

**新潟大学工学部助教授

(昭和50年6月19日受付)

The Quantitative Trace Elements Analysis of Tooth Structures by
Spark Source Mass SpectrometryHiroyuki SUZUKI*, Jose Luis ABE K.*, Masamitsu TOMII*,
Toshie KITAYAMA** and Tatsuo FUKUHARA**Department of Orthodontics, Niigata University School of Dentistry
(Director: Prof. Tatsuo Fukuhara)

**Department of Applied Chemistry, Niigata University School of Technology

1. はじめに

生体中に存在する種々の微量元素の化学分析、特に定量分析は、生体特有の複雑な分離操作を必要とするため困難とされてきた。そのためなるべく、前処理を伴わないような分析法が望まれている。生体中の微量元素の生理作用に関しては、公害病をはじめとして、多くの研究がある。

また歯学の分野においては、微量に存在する弗素の役割等が議論されている。

Rytomaa, J.¹⁾は放射化分析により歯牙中のFの分布を定量しているが、放射化分析は原子炉の設備がなければ行えないため、一般的に行うことは不可能であり、検出元素の種類により適用され得るものとされ得ないものがある。XMA²⁾も元素の存在の確認には用いられるが特に生物組織に関しては定量性に関してまだ多くの問題を含んでいる。

最近普及しつつある固体用質量分析計を用いる

と、分解、分離等の化学的処理を行わずに、固体中に存在する全元素の分析が、少なくとも ppm まで、物質によっては ppb まで可能である。

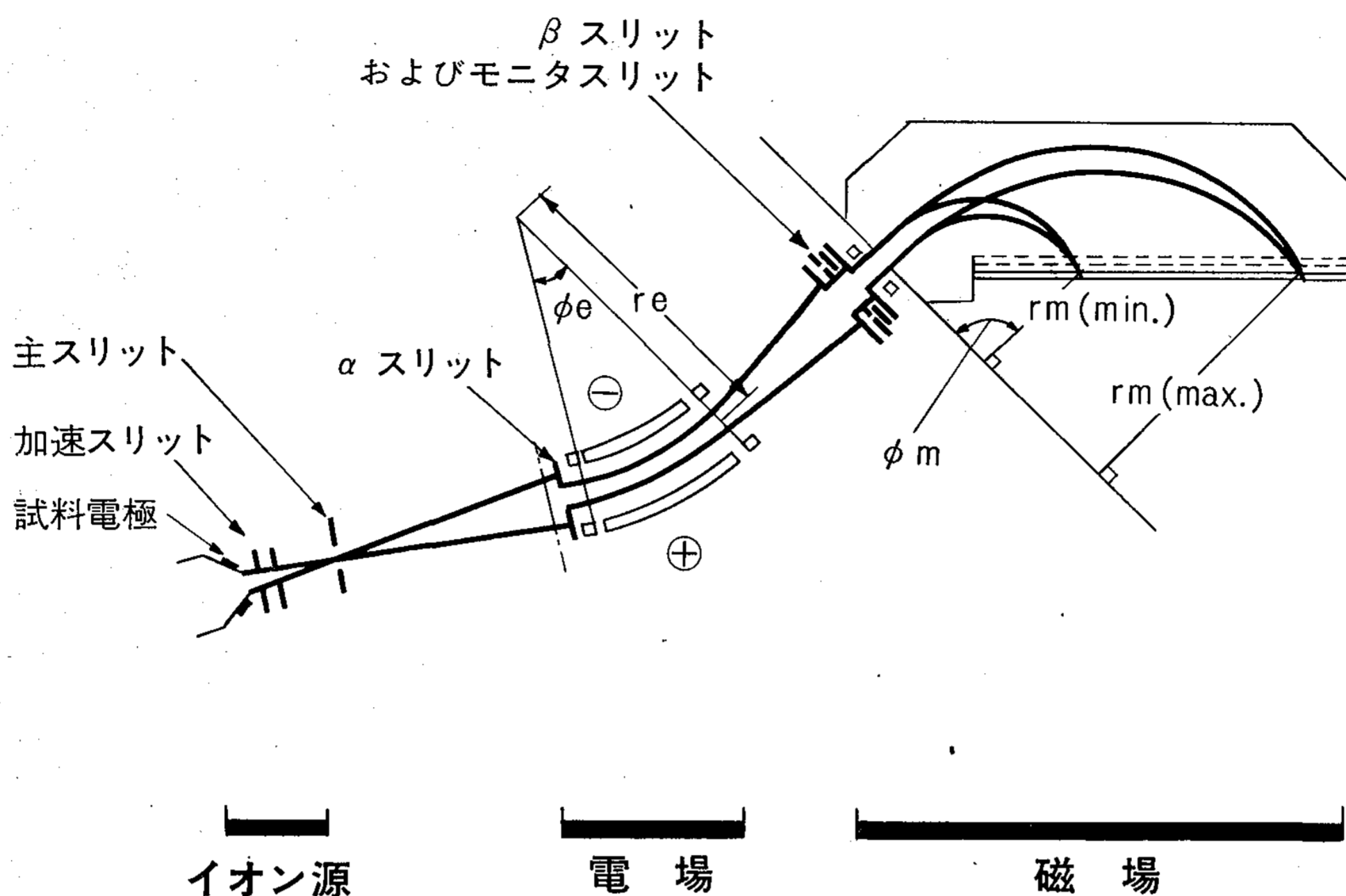
著者らは、これまで金属や半導体無機化学の分野で応用されてきた固体用質量分析法を、歯牙の粉末に適用したところ、微量元素の分析が可能であることがわかったので、この機器の紹介と併せて報告したい。

2. 質量分析法の歴史および特徴

現在質量分析に用いられている測定機器は Mass Spectrograph と Mass Spectrometer に大別されている³⁾。前者は質量の精密測定を、後者は分析、同位元素存在比の測定を目的としている。

質量分析計の歴史は古く1910年に、Thomson, J. J が放物線質量分析器を完成し、Aston がこれに改良を加え速度収束質量分析器を作成したところに始まる。多くの人々により改良が加えられ

Fig. 1 Mattauch-Herzog 型質量分析計の原理図



て今日の二重収束質量分析器が登場することにより分解能が飛躍的に向上し、質量測定の高性能機器として用いられるようになった。しかしこれまでの質量分析計で測定しうる試料は気体、液体、あるいは蒸気圧が高いが気化されやすい固体のみにかぎられ、セラミックや金属のような固体の分析は不可能とされていた。最近市販されているスパークイオン源質量分析計は、Dempster の考案によるもので、高周波スパークイオン源により固体をイオン化させ Mattah-Herzog 型二重収束質量分析器により測定するもので、あらゆる固体の質量分析を可能にした。この質量分析器による無機元素分析は、同時全元素分析法および高感度微量分析法として重要な地位を占めている。

スパークイオン質量分析による元素の分析には次のような特徴がある。

1) 複雑な前処理を要せず、導電性固体はそのまま、絶縁体の場合は粉末にしてグラファイトと混合したり他の方法で導電性⁴⁾をもたせることにより、全元素を均一にイオン化し、微量の試料の消耗で全元素の定量定性分析⁵⁾が行われる。

2) 検出限界は ppm, ものによっては ppb までである。

3) 標準試料を必要とせず全元素についての定性定量分析が可能である。

以上のことから同様の目的に用いられる発光分光分析、原子吸光分析器等にくらべて、その対象となる物質の広いこと、分析法の簡易さにおいて優れた特徴を有している。現在市販されている代表的な機種には、日本電子製 JMS-01-BM-L 型および AIE 社の MS 702 型等がある。

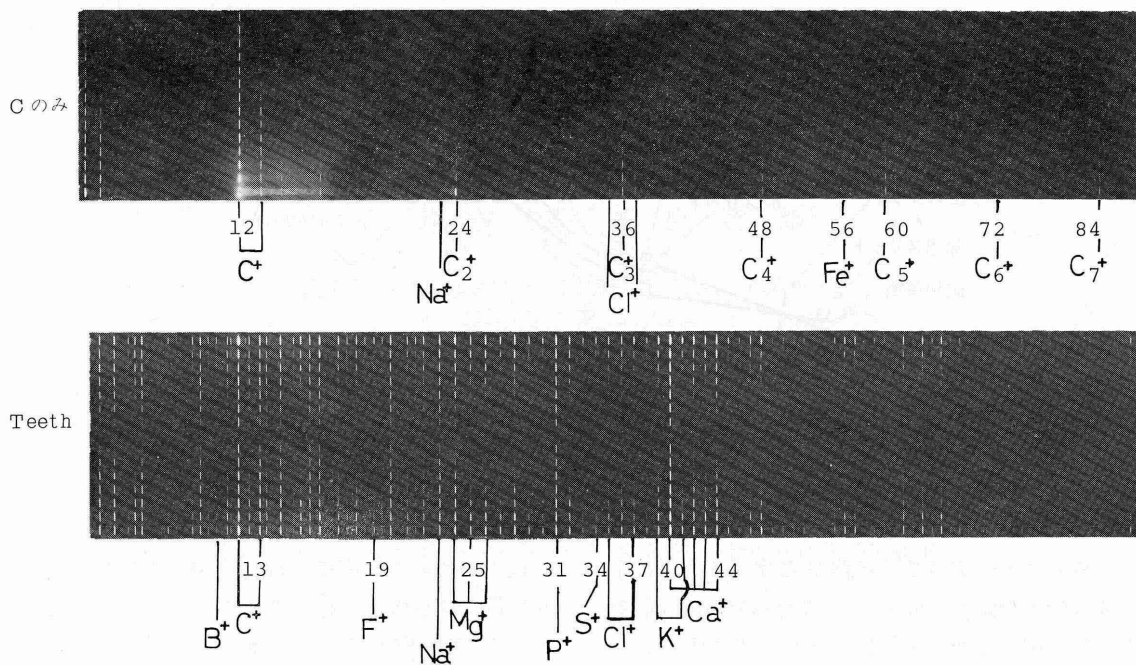
3. スパークイオン源二重収束分析計の原理

3-1 原理

この種の分析計には Mattah-Herzog 型の二重収束質量分析計が使われているのでこの原理図を Fig. 1 に示す。

試料から発生したイオンは図のイオンビーム径路にしたがって加速スリット系により数 10KV の加速電圧で加速され、主スリットを通った後、方向分散規制スリット (α スリット) で方向分散の角度規制を受けて電場に入り、電場においてイオンビームはエネルギーの違いによる分散作用を受け、また電場と磁場との間に置かれたエネルギー規制スリット (β スリット) によってエネルギー幅の限定を受ける。イオンビームはその後磁場に入り、イオンの運動量による分散を受け、最後にその磁場の出口で m/e 比に従って収束される。この二重収束点は m/e 比の順に一つの平面上に配列されこの平面上に写真乾板を置くことにより

Fig. 2 MASS SPECTRUM



一回の露出で全スペクトルを記録することができる。

3-2 試料

導電性試料はそのまま規定の寸法に切断し、非導電性物質の場合グラファイト粉末と混合する等の前処理をほどこして導電性にし、分析計のイオン源のクランピングデバイスに装着する。イオン源はこのあと高真空中に急速排気し、電極間に高周波高電圧をパルス状に加えて、スパーク放電を起す。このとき1スポットに流入した強大なエネルギーによりその部分が瞬間的に気化されると同時にイオン化が行われる。このとき多くは正の荷電イオンとなっているので電界によって引き出し分析場に導入して質量分析を行う。試料の調整法は渡辺⁴⁾により多くの方法が紹介されているので参照されたい。

4. 実験および結果

質量分析装置は日本電子製 JMS-01-BM-L 型 (スパークイオン源) 二重収束分析装置を使用した。定量値は写真乾板に撮影した線の強度 (cf.

Tab. 1 歯牙中の微量元素の分析値*

Li	0.002
B	0.005
F	0.03
Al	0.01
Si	0.04**
S	0.3
Cl	0.7
K	0.6
Fe	0.002

*分析値は Ca を100としたときの比で示した。

**メノウ乳針を使ったのでこれによる汚染の可能性あり。

Fig. 2) を目視法でよみとり、Ca⁺ (m/e=40) の強度を100として、他の元素との比で示した。

歯牙を粉砕したものに純グラファイトの粉末を加え棒状に成型して、イオンソースに装着し、排気後 3×10^{-7} mmHg の真空中で、くり返し周波数 300c/s, パルス巾 20 μ sec でスパークさせ、イオン加速電圧 25KV で分析した。

結果は Fig. 2 および Table 1 に示す。ここで

今回の分析は微量成分にのみ注目したため主成分を除いて微量元素のみの値を示した。定量の際写真の現像条件が重要になってくる。今回の条件は、20°C 3分間現像後、18°C 3分間定着、16°C の水道水で15分水洗した。

5. おわりに

以上示したようにスパークイオン源質量分析計を用いれば、他の方法より比較的簡単に固体中の無機元素の定量が行える。今後歯学への応用の可能性としては歯牙中の無機元素の分布の定量測定、ならびに歯石、骨、結石等の全元素分析に応用できる。なお固体用質量分析計の詳細については文献(3)(4)(5)を参照されたい。

参考文献

- 1) Rytomaa, J., Keinonen, J. and Anttila, A.: Sensitive physical method for determination of fluorine distribution in human surface enamel. *Archs. Oral Biol.*, **19**: 553-556, 1974.
- 2) Suzuki, H., Hanada, K. and Fukuhara, T.: Electron Probe X-ray microanalysis of the bone and cartilage tissues of the mandibular condyle in the rat. *J. Jap. Orthod. Soc.* **33**: 1-10, 1974.
- 3) 荒木 峻: 質量分析法(第2版). 127-137, 東京化学同人, 東京, 1967.
- 4) 渡辺英二: 化学の領域, **26**: 11-23, 1972.
- 5) 日本化学会編: 続実験化学講座. 170-235, 丸善, 東京, 1969.