

歯科用アマルガムの酢酸塩溶液中における電位走査曲線

野元 成晃¹ 湯浅 智² 鈴木 信雄³ 神山 明生⁴

Potential sweep polarization curves for dental amalgams in acetate solutions

Shigemitsu Nomoto¹, Satoshi Yuasa², Nobuo Suzuki³ and Akemi Nasuda-Kouyama⁴

Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 100mM acetate solutions containing sodium chloride was studied by the potential sweep method with a sweep rate of 200mV/s. The dental amalgam electrodes were prepared from a conventional amalgam alloy and three high-copper amalgam alloys according to the manufacturers' instructions in regard to mercury-alloy ratios and trituration times. In the absence of chloride ions, it was found that the electrochemical behavior of the conventional amalgam was slightly dependent on solution pH. The build-up of anodic current was shifted toward more cathodic potentials as the pH was increased, representing the equilibrium potential shift for the oxidation of tin. In the presence of chloride ions, the conventional amalgam displayed the current peak associated with the oxidation of silver in dental amalgam. In the absence of chloride ions, the high-copper amalgams exhibited a peak associated with the formation of copper oxide, but the polarization curve showed no evidence of the reduction step, which suggested that the peak current was almost consumed by the dissolution of copper in the amalgam. In the presence of chloride ions, the high-copper amalgams showed the reaction current peaks for copper.

Key words : dental amalgam, corrosion, tin, copper, acetate

緒 言

酢酸は食酢の主成分として知られ、食品として最も身近な酸であり、化学の分野では緩衝剤として広く用いられている。歯科用合金の腐食試験には乳酸が多用されるにもかかわらず、酢

酸¹⁻⁴⁾あるいは酢酸塩¹⁾を用いた検討は比較的少なく、口腔内で問題となる pH 5 付近の緩衝剤として詳細な検討が必要な酸と考えられる。本報では酢酸塩溶液中における歯科用アマルガムの広い電位範囲にわたる電気化学的挙動を知るため、電位走査曲線を測定した成績を報告する。

¹ 日本大学総合科学研究所

² 湯浅歯科医院

³ 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

⁴ 日本大学歯学部物理学教室

〒 101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13
(受理：2005 年 9 月 28 日)

¹ Research Center of Nihon University

² Yuasa Dental Clinic

³ Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

⁴ Department of Physics, Nihon University School of Dentistry

1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

材料および方法

1. 電 極

試料電極は、市販の歯科用アマルガム合金4種（従来型削片状合金1種，高銅型合金3種）を用いて調製した。各電極の本報で用いる略号，合金名，組成（製造者表示値）は第1表に示すとおりである。試料電極（電極表面積0.126 cm²）の調製は野元ら⁹⁾と同様に行った。電極はアマルガム練和後6ヵ月以上経過したものを使用し，供試直前に耐水研磨紙（#1200，三共）を用い，注水下で研磨した。対極として白金極（HP-105，東亜電波工業），参照極として飽和カロメル極（HC-205，東亜電波工業）を用いた。以下，この参照極に対する電位をV（SCE）と略記する。

2. 溶 液

基礎溶液はpH4に水酸化ナトリウムで調整した100 mM酢酸塩溶液とし，これに所定量の水酸化ナトリウム溶液あるいは塩化ナトリウム溶液を加えて用いた。試薬はすべて分析試薬一級である。溶液はとくに脱酸素することなく，室温で実験した。電解用セルは100 ml用硬質ガラス製ビーカーであり，各測定に用いた基礎溶液の液量は50 mlである。

3. 電位走査曲線測定装置

電位走査曲線の測定はポテンショスタット（HA-101，北斗電工）に電位走査装置（HB-101，北斗電工）を付加して行い，X-Y記録計（F-3 DP，理研電子）で記録した。

4. 測定操作

試料電極を研磨し，水洗の後，基礎溶液に浸漬する。浸漬後，直ちに電位走査を開始し，走査開始3分後に電位走査曲線を記録した。次いで電磁式攪拌器（M-21，ヤマト科学）で攪拌しつつ所定の濃度になるように水酸化ナトリウム溶液あるいは塩化ナトリウム溶液を加え，攪拌開始から1分後に攪拌を止める。この間，走査を続行させたままとし，前回の電位走査曲線記録から3分経過後に添加溶液の電位走査曲線を記録した。以後，水酸化ナトリウムあるいは塩化ナトリウム溶液をさらに加えて濃度を高くし，電位走査曲線の測定記録を繰り返した。電位走査条件は電位走査速度200 mV/sとし，電位走査範囲は0.4～-1.5 V（SCE）とした。

結 果

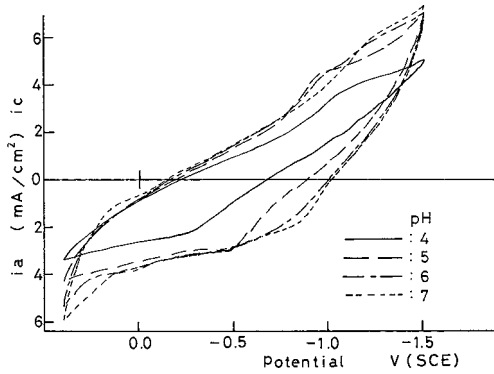
1. C P 極

第1～4図にCP極の成績を示す。pH4の基礎溶液中において錫の酸化還元のみが主体となる電位走査曲線となり，pH増加によって各電位における酸化還元電流が大になった（第1図）。基礎溶液に塩化物イオンが100 mMになるように添加した後，pHを変化させた場合（第2図），酸化還元電流は塩化物イオン無添加の場合（第1図）よりも大であり，pH増加によって0.0 V（SCE）付近の酸化電流が低下するとともに，-1.0 V（SCE）付近の還元電流が低下した。pH6およびpH7では-0.2 V（SCE）に還元電流ピークが認められた。pH4の基礎溶液に塩化

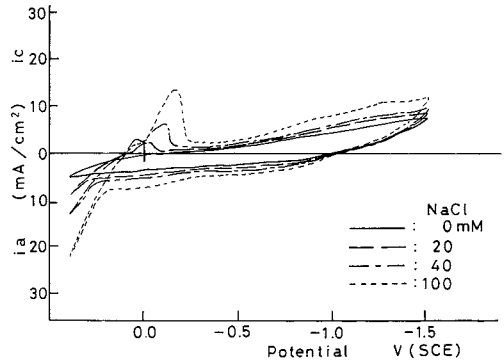
第1表 アマルガム用合金

Code	Alloy	Composition (mass%)							Batch No.
		Ag	Sn	Cu	Zn	Hg	Pd	others	
CP	G-C's Pre Non Zinc Luna Alloy	70	26	3		1			JJ 13
DJ	Johnson & Johnson Dispersalloy	70	16	13	1				11 GG
DG	G-C's Dialloy	60	25	10			1	4	JM 4
DS	Shofu Spherical-D	60	22	13				5	117860

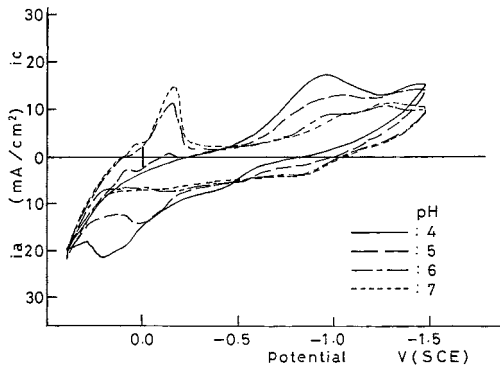
酢酸塩溶液中における電位走査曲線



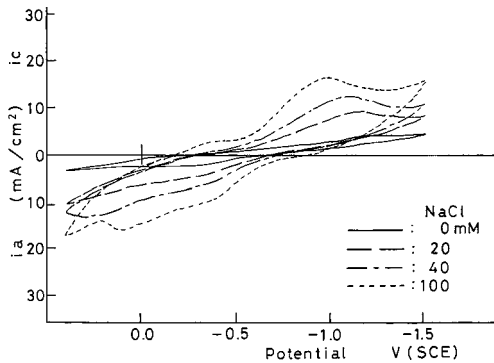
第1図 CP極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩



第4図 CP極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第2図 CP極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 + 100 mM 塩化ナトリウム

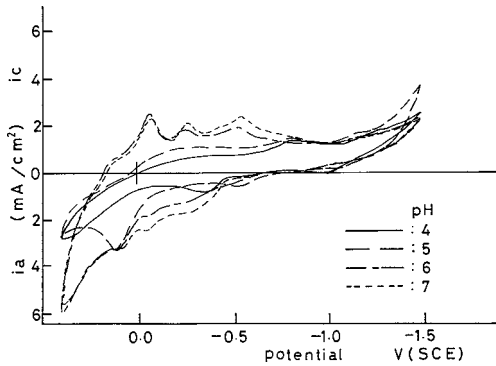


第3図 CP極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 4.0) + 塩化ナトリウム

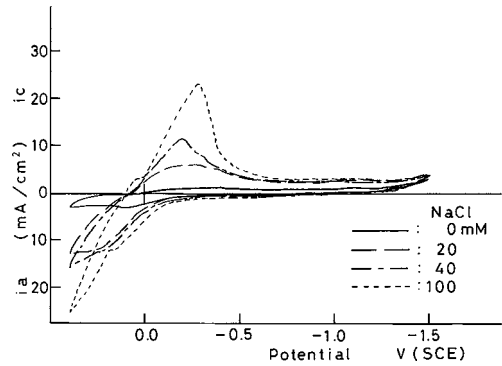
物イオンを添加した場合(第3図), 塩化物イオン濃度とともに酸化還元電流が増加した。pH 7の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合(第4図), 塩化物イオン濃度とともに最貴な電位域の酸化電流が増加し, それとともに 0.0~-0.2 V (SCE) の還元電流ピークが増加した。

2. DJ 極

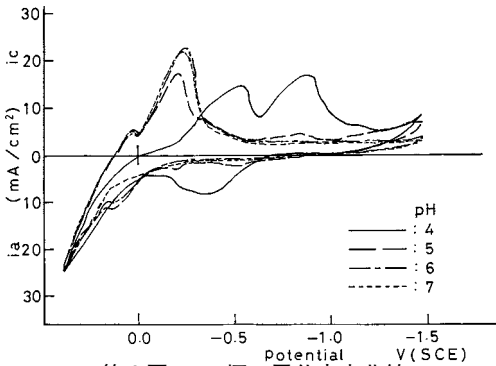
第5~8図にDJ極の成績を示す。pH 4の基礎溶液中において 0.0 V (SCE) よりも貴な電位域で酸化電流が電位とともに次第に増加する電位走査曲線示した(第5図)。pH 5では 0.1 V (SCE) に酸化電流ピークを示す波形となり, pH 6, 7では pH 4と比較して -0.5 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化還元電流が大になった。基礎溶液に塩化物イオンが 100 mM になるように添加した後, pH を変化した場合(第6図), pH 4と pH 5以上では全く異なる波形の電位走査曲線になった。pH 4の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合(第7図), 塩化物イオン濃度 100 mM で顕著に酸化還元電流が増加した。pH 7の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合(第8図), 塩化物イオン濃度とともに 0.0 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が増加し, -0.3 V (SCE) 付近の還元電流ピークも増加した。



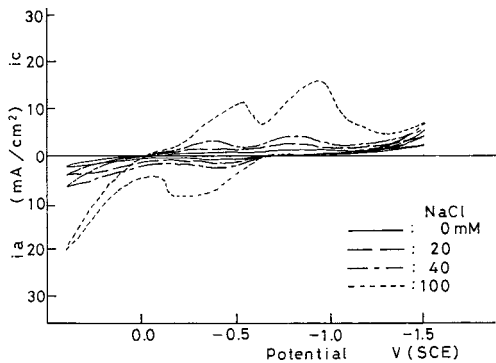
第5図 DJ極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩



第8図 DJ極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第6図 DJ極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 + 100 mM 塩化ナトリウム

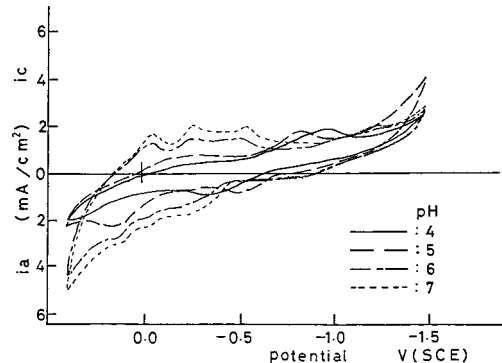


第7図 DJ極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 4.0) + 塩化ナトリウム

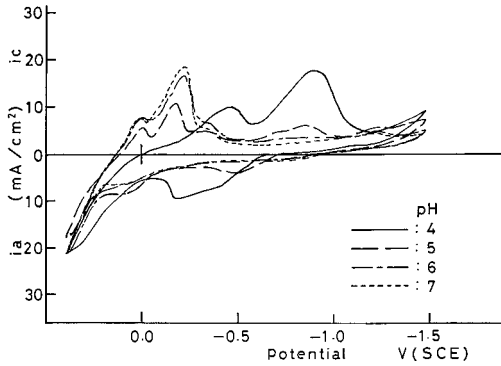
3. D G 極

第9～12図にDG極の成績を示す。pH 4の基礎溶液中においてDJ極(第4)に類似の電位走査曲線波形になり、pH増加にともなう変化もDJ極に同じであった(第9図)。基礎溶液に塩化物イオンが100 mMになるように添加した後、pHを変化させた場合(第10図)の波形変化もDJ極に類似であるが0.0 V (SCE)の還元電流ピークはDG極の方が大であった。pH 4の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合(第11図)の変化もDJ極(第7図)に類似であった。

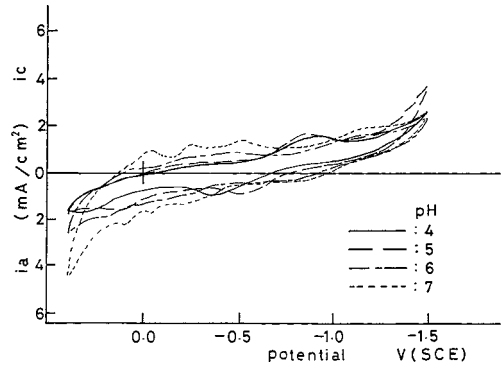
pH 7の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合(第12図)の変化もDJ極(第8図)に類



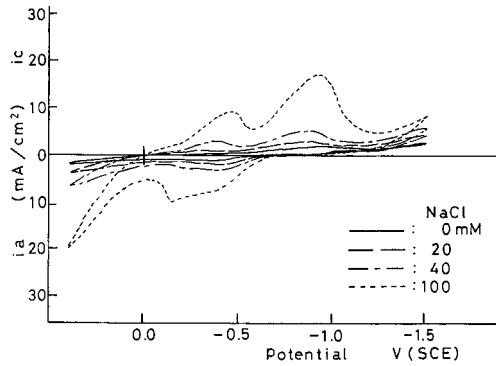
第9図 DG極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩



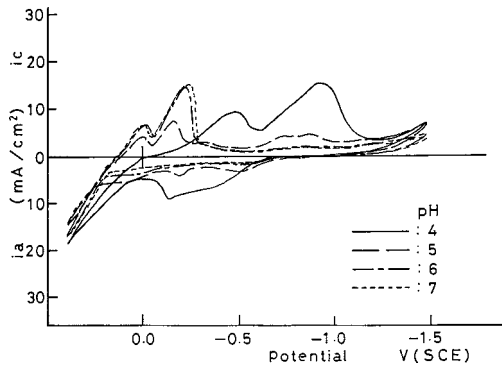
第10図 DG極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩+100 mM 塩化ナトリウム



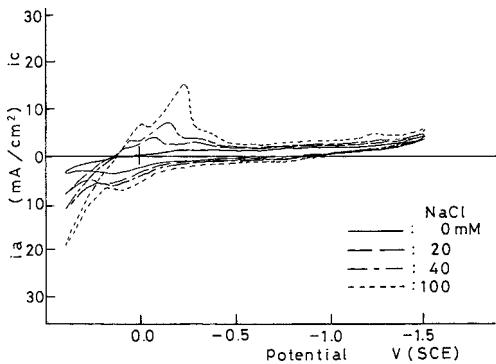
第13図 DS極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩



第11図 DG極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 4.0)+塩化ナトリウム



第14図 DS極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩+100 mM 塩化ナトリウム



第12図 DG極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 7.0)+塩化ナトリウム

りであるが、DJ極よりも酸化還元電流が低かった。

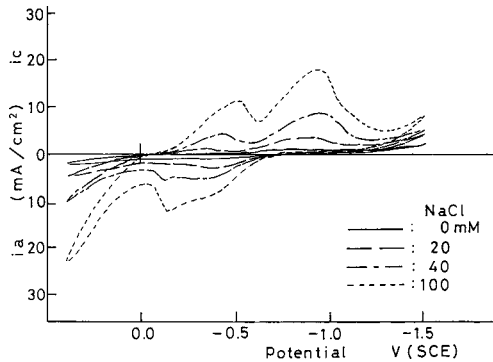
4. D S 極

第13~16図にDS極の成績を示す。電位走査曲線の波形と条件による変化は大略DJ極およびDG極に同じであったが、pH7の基礎溶液における塩化物イオンの影響はDS極が最も大きかった。

考 察

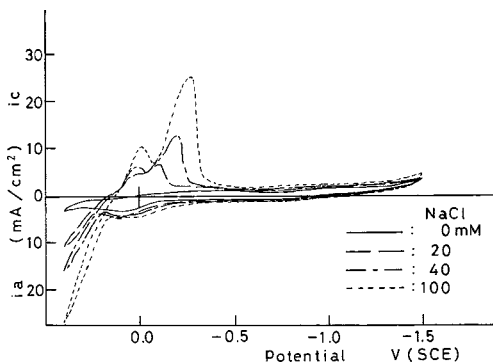
1. 従来型アマルガムCP極

従来型アマルガムCP極の電位走査曲線(第1図)のpH5の波形は既報¹⁾の酢酸、酢酸ナトリウム等量混合溶液(pH4.75)中における波形



第 15 図 DS 極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 4.0) + 塩化ナトリウム



第 16 図 DS 極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酢酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム

におよそ一致していた。このような波形はクエン酸塩溶液^{6,7)}、乳酸塩溶液⁸⁾あるいは酒石酸塩溶液⁹⁾などの波形に類似であり、塩化物イオンのない溶液では CP 極が比較的反応性に乏しいことを示している。

第 1 図の成績でアノード走査で還元電流が零になる電位は pH 4 から 7 の変化で 330 mV 卑に移行した。クエン酸塩溶液⁶⁾ではこの移行が約 200 mV で、pH 1 単位について 60 mV に近く、酸化物の平衡電位の pH 依存性を表すと考えた。酢酸塩では pH 6, 7 では緩衝能が低く、電極面近傍がアルカリ性になるので電位の移行が大きく、pH 6, 7 では基礎溶液の pH によらず電極面の pH は同一になると考えると本実験

の成績を説明できる。このように考え、緩衝能の働く pH 4 では電極面近傍の pH も 4 であるとして、330 mV から pH 6, 7 の溶液における電極面近傍の pH を推定すると 9.5 であり、妥当な値である¹⁰⁾。しかし、同様の変化が予想される乳酸塩溶液⁸⁾では pH 変化に伴う電位移行が、本実験とは逆に 200 mV よりも少なく、錫酸化物生成に伴う電極面近傍 pH の低下を考えた。

pH 増加にともなう 0.0 ~ -1.0 V (SCE) の錫酸化電流の増加は明確であり (第 1 図)、pH 増加で錫酸化体生成が容易になることが明かであった。しかし、塩化物イオン含有溶液 (第 2 図) では塩化物イオンによって十分に錫の酸化還元が進行するようになるため、0.2 V (SCE) 付近の酸化電流は pH 増加によって低下し、塩化銀の生成が認められた。

pH 4 (第 3 図) における塩化物イオンの影響は乳酸塩溶液⁸⁾の場合に類似であった。

2. 高銅型アマルガム

高銅型アマルガムはその種類によらず 0.1 V (SCE) 付近には酸化銅 (I) の生成電流ピークが認められた (第 5, 9, 13 図)。クエン酸塩溶液⁶⁾では pH 増加とともにこのピーク電位が次第に卑に移行したが、本測定では pH 5 以上での変化は不明であった。これは、クエン酸は中性から酸性のほぼ全 pH 域で緩衝能があるのに対し、酢酸の緩衝能が pH 4 ~ 6 の範囲に限定されるためと考えられる。

クエン酸塩溶液^{6,7)}、乳酸塩溶液⁸⁾では pH 低下によって酸化銅 (I) 生成電流ピークが大となったが、本測定では僅かにその傾向が認められる程度であった。乳酸塩溶液⁸⁾で特にその pH による変化が顕著であり、pH 低下によってピーク電流が減少する傾向もあるので、このピーク電流値は酸化銅 (I) の生成量を表すのではなく、酸化銅 (I) による不動態化前の溶出し易さを表すものと考えられる。

塩化物イオン含有溶液 (第 6, 10, 14 図) に

においては銅がクロロ錯体 (CuCl_2^-) として溶出するので、0.0 V (SCE) 付近よりも貴な電位域の酸化電流が著しく大となる。還元電流ピークは 0.1~−0.5 V (SCE) に 2 つ存在し、貴な側が 2 価銅酸化体、卑な側が塩化銅 (I) の還元を示す。一般に、中性 (pH 6, 7) では酸化銅 (I) が安定で 2 価銅を生成し、貴な側の還元電流ピークが大きい。酸性 (pH 4, 5) では酸化銅 (I) が生成しなくなり、クロロ錯体として溶出するとともに塩化銅 (I) を析出するため、卑な側の還元電流ピークが大きくなる。

酸性溶液 (pH 4) では酸化銅 (I) が不安定で塩化銅 (I) が生成し易くなる傾向があるが、それは高銅型アマルガムの種類によって異なっていた (第 7, 11, 15 図)。即ち、DJ 極 (第 7 図) は銅が反応し易く 2 価銅を生成しない。それに対して DG 極 (第 11 図) および DS 極 (第 15 図) は酸化銅 (I) が安定で塩化物イオンが高濃度になっても 2 価銅酸化体還元ピークを示した。

本実験の酢酸塩溶液ではこのように電極による酸化銅 (I) の安定性に差が認められたが、クエン酸塩含有溶液中^{6,7)}では電極による差はなかった。それに対し、乳酸塩溶液中⁸⁾では本測定と同様に、DG 極と DS 極は酸性溶液でも酸化銅 (I) が安定で 2 価銅を生成した。

結 論

市販歯科用アマルガム 4 種 (従来型 1 種, 高銅型 3 種) の 100 mM 酢酸塩溶液中における電気化学的挙動を電位走査法によって検討した。

従来型アマルガムは pH 増加によって錫酸化体生成電流が増加し、アノード走査において還元電流が零になる電位が卑へ移行した。塩化物イオンの添加は酸化還元電流を大にし、pH 7 よりも pH 4 における酸化電流増加が顕著であった。

高銅型アマルガムは塩化物イオン無添加の場合、酸化銅 (I) 生成電流ピークを示した。塩化

物イオンの添加は pH 4 では酸化銅 (I) を生成せず塩化銅 (I) を生成し、pH 7 では酸化銅 (I) および 2 価銅酸化体を生成する傾向を示したが、このような挙動には高銅型アマルガムの種類による差が認められた。

文 献

- 1) 佐藤甫幸, 岡田通, 福田豊, 大塚吉兵衛, 野元成晃, 宮木了 (1981) 各種有機化合物水溶液中における歯科用アマルガムの電位走査曲線, 日大歯学 55, 639-646
- 2) 野元成晃, 柴忠一, 宮木了, 中村節子, 勝又徳昭 (1981) 歯科用アマルガム電極の各種溶液中における開路電位, 日大歯研紀 9, 30-36
- 3) 野元成晃, 乙部朱美, 佐々木高憲, 吉田英泉, 中村節子 (1986) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動に及ぼす各種酸添加の影響, 日大歯学 60, 399-403
- 4) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 田中昌一, 鈴木信雄 (1986) 歯科用合金の各種溶液中に於ける開路電位, 日大歯研紀 14, 45-56
- 5) 野元成晃, 守屋和章, 木村寿, 伊沢三樹, 日野浦光, 小野瀬英雄 (1979) 歯科用アマルガムの硬化途次における電位走査曲線, 日歯保存誌 22, 283-290
- 6) 鈴木信雄, 金子雄治, 犬飼誠, 相浦洲吉, 鈴木英之, 原田秀一郎, 野元成晃 (1989) クエン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの電気化学的挙動, 日大歯学 63, 373-378
- 7) 鈴木信雄 (1990) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動におよぼすクエン酸塩, 乳酸塩混合溶液の影響, 日大歯学 64, 57-64
- 8) 野元成晃, 名取愛一郎, 西山司, 湯浅智 (2000) 歯科用アマルガムの乳酸塩溶液中における電位走査曲線, 日大歯研紀 28, 31-40
- 9) 野元成晃, 田中昌一, 名取愛一郎, 横瀬勝美 (2005) 歯科用アマルガムの酒石酸塩溶液中における電位走査曲線, 日大歯研紀, 投稿中
- 10) 野元成晃, 名取愛一郎, 勝又徳昭 (1999) 銅電極の電位走査曲線, 日大歯研紀 27, 29-36