

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

野元 成晃¹ 田中 昌一² 名取愛一郎³ 横瀬 勝美⁴

Potential sweep polarization curves for dental amalgams in tartrate solutions

Shigemitsu Nomoto¹, Shoichi Tanaka², Aiichiro Natori³ and Katsumi Yokose⁴

Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 100mM tartrate solutions (pH7.0) 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 terms of electrochemical behavior, the conventional and high-copper amalgam electrodes were found to be relatively inactive in tartrate solution compared with a supporting electrolyte solution of sodium chloride. For conventional amalgam, the addition of chloride resulted in increased currents for the oxidation of tin or silver. The potential sweep polarization curves for the high-copper dental amalgams exhibited an anodic current peak due to the oxidation of copper, and the peak current increased with the addition of chloride to the solution.

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

緒 言

酒石酸塩は多種類の果汁に含まれることから、口腔内金属修復物と常時接する塩であるが、歯科用金属修復物の酒石酸塩溶液中における電気化学的挙動に関する検討は極めて少ない。著者らは歯科用銀合金¹⁾および歯科用アマルガム²⁾について電流規制繰返し充放電曲線測定によって酒石酸塩溶液中における電気化学的挙動を検討したが、比較的大きい電流密度による検討であったため、各電位で起こる反応の詳細は不明であった。本報では酒石酸塩溶液中にお

ける歯科用アマルガムの電位と反応の関係をより詳細に知るため、電位走査法によって検討した成績を報告する。

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。各電極の本論文で用いる略号、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³⁾と同様に行った。電極は

¹ 日本大学総合科学研究所

² 田中歯科医院

³ 名取歯科医院

⁴ 日本大学歯学部化学
日本大学歯学部 化学

〒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 Tanaka Dental Clinic

³ Natori Dental Clinic

⁴ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

Department of Chemistry

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

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pH7に水酸化ナトリウムで調整した100mM酒石酸塩溶液とし, これに所定量の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100ml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50ml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-3DP, 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, 塩化ナトリウム

溶液をさらに加え濃度を高くし, 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200mV/sとし, 電位走査範囲は0.3~-1.5V(SCE)および0.4~-1.5V(SCE)とした。

成 績

1. C P 極

第1~3図にCP極の成績を示す。塩化物イオン濃度が低い場合(第1図)大きな波形変化はないが, -0.5~0.4V(SCE)の酸化電流および-0.5~-1.5V(SCE)の還元電流が増加し, アマルガム中の錫の酸化が加速される傾向が認められた。同じ電位走査範囲で, より高濃度の塩化物イオンを添加した場合(第2図), 低濃度の場合と同様に酸化, 還元電流が増加したが, アノード走査では0.1~0.2V(SCE)の酸化電流ピークが明確になり, カソード走査では0.1~0.0V(SCE)に還元電流ピークが出現した。電位走査範囲貴な側を0.3V(SCE)にした場合(第3図), 0.1~0.0V(SCE)の還元電流ピークは出現せず, 波形としては塩化物イオン濃度が低い場合(第1図)と似たものになった。

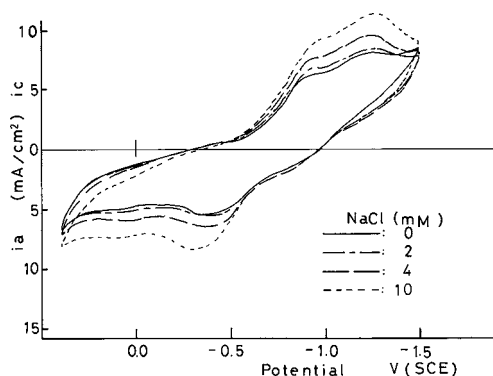
2. D J 極

第4~6図にDJ極の成績を示す。塩化物イオン濃度が低い場合(第4図), 塩化物イオンの添加によって, 0.0V(SCE)付近の酸化電流ピークの増加, 0.2V(SCE)よりも貴な電位域の酸化電流増加および0.0~-0.1V(SCE)の還元電流ピークの増加などが認められた。同じ

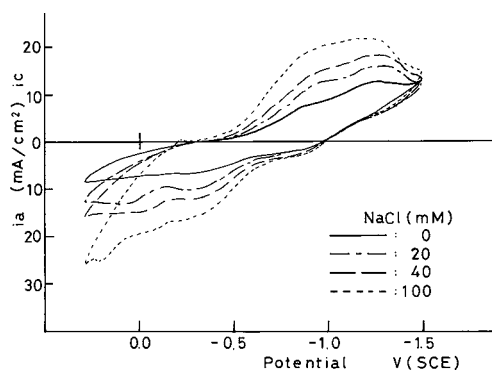
第1表 アマルガム用合金

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

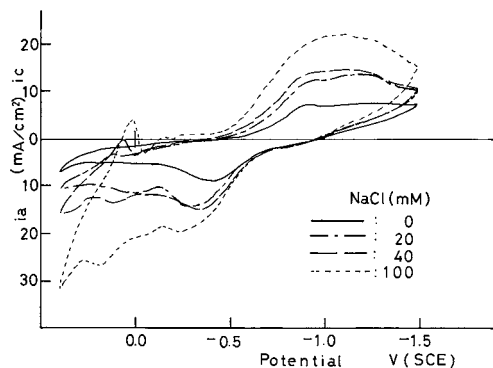
酒石酸塩溶液中における電位走査曲線



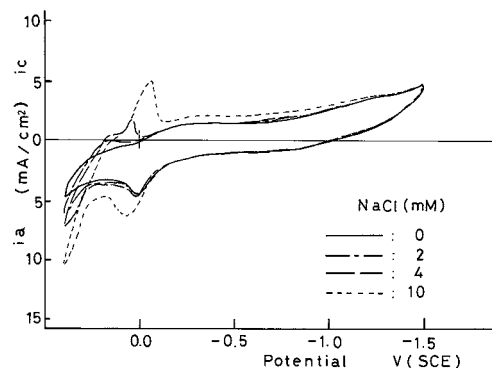
第1図 CP極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第3図 CP極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.3 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第2図 CP極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第4図 DJ極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム

電位走査範囲で、より高濃度の塩化物イオンを添加した場合（第5図）、アノード走査では -0.2 V (SCE) 付近よりも貴な電位域の酸化電流が顕著に増加し、それに対応してカソード走査では 0.1 V (SCE) よりも卑な電位域の還元電が増加した。電位走査範囲貴な側を 0.3 V (SCE) にした場合（第6図）の塩化物イオン添加による変化は大略第5図の成績に同じであった。

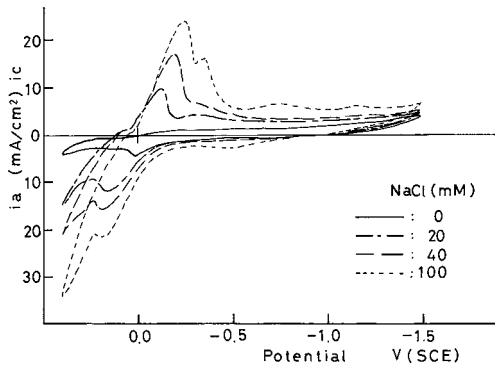
3. D G 極

第7～9図にDG極の成績を示す。塩化物イオン濃度が低い場合（第7図）の塩化物イオン

の添加による変化はDJ極（第4図）に類似であった。同じ電位走査範囲で、より高濃度の塩化物イオンを添加した場合（第8図）の変化もDJ極（第5図）に類似であったが、電位走査範囲貴な側を 0.3 V (SCE) にした場合（第9図）はDJ極（第6図）と大きく異なり、塩化物イオン添加による $0.0 \sim -0.1$ V (SCE) の還元電流ピークの増加が少なかった。

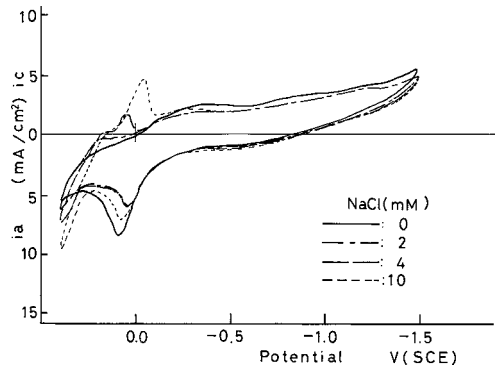
4. D S 極

第10～12図にDS極の成績を示す。塩化物イオン濃度が低い場合（第10図）、塩化物イオン



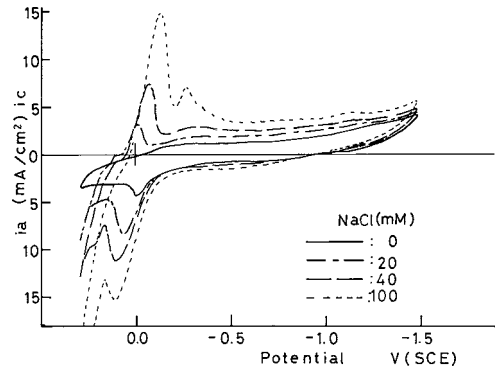
第5図 DJ極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）

溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



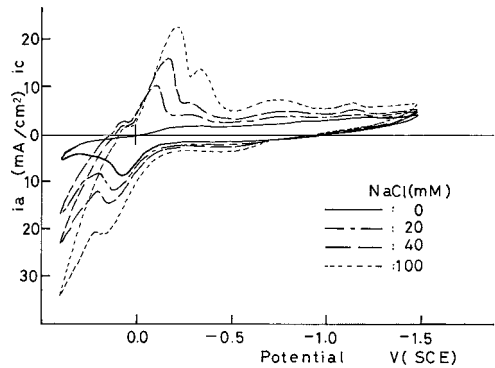
第7図 DG極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）

溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第6図 DJ極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.3 V (SCE)）

溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第8図 DG極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）

溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム

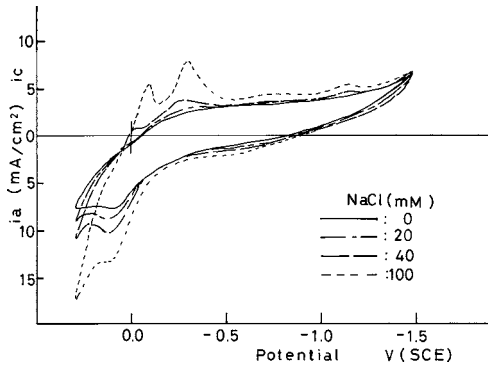
の添加による変化はDJ極（第4図）およびDG極（第7図）に大略同じであるが、0.0 V (SCE) 付近の酸化電流ピークの増加は認められなかった。同じ電位走査範囲で、より高濃度の塩化物イオンを添加した場合（第11図）もDJ極（第5図）およびDG極（第8図）に比べ0.0 V (SCE) 付近における酸化電流ピークの増加が少なかった。電位走査範囲貴な側を0.3 V (SCE) にした場合（第12図）の塩化物イオン添加による変化は大略第10図の結果に同じであった。

考 察

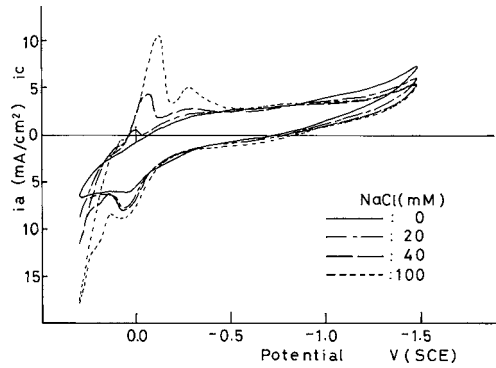
1. 従来型アマルガム（塩化物イオン無添加溶液）

従来型アマルガムCP極の塩化物イオン無添加溶液の電位走査曲線（第1図）はクエン酸塩溶液⁴⁾、クエン酸塩、乳酸塩混合溶液⁵⁾あるいはリン酸塩溶液^{6,7)}における波形と類似であり、アマルガム中の錫の酸化還元波が主体となる波形であった。充放電曲線からは酒石酸塩溶液⁸⁾よりもクエン酸塩溶液⁹⁻¹¹⁾で錫が溶解し易い傾向

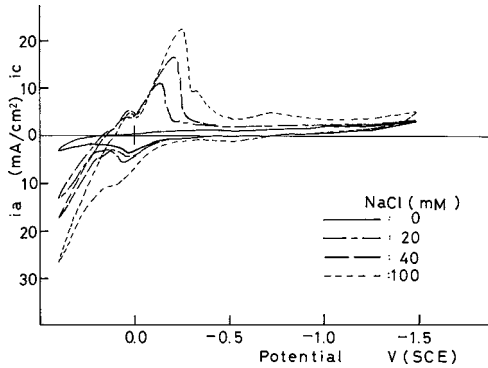
酒石酸塩溶液中における電位走査曲線



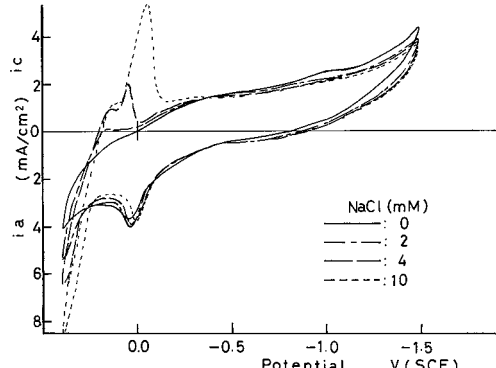
第9図 DG極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.3 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第11図 DS極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第10図 DS極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.4 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム



第12図 DS極の電位走査曲線（電位走査範囲貴な側0.3 V (SCE)）
溶液：100 mM 酒石酸塩 (pH 7.0) + 塩化ナトリウム

が認められるが、本測定でのCP極の電位走査曲線（第1図）ではクエン酸塩溶液の成績^{4,5)}と比較して、そのような相異は認められなかった。

酒石酸塩溶液 (pH 7) 中におけるCP極の充電曲線では0.5 mA/cm²以上の場合、陽分極電位は2分以内に0.5 V (SCE) 以上に達する²⁾。本測定（第1図）によると0.4 V (SCE) に達するまでの酸化電気量は約30 mC/cm²であり、これは0.5 mA/cm²の定電流では60秒に相当する。この時間は0.5 mA/cm²の充電曲線²⁾で陽分極電位が0.4 V (SCE) に達する時間に大略一致

し、低電流密度による充電曲線の陽分極電位上昇の遅れが、本測定での酸化波、すなわち錫の酸化に基づくことを示している。

第1図の還元波は還元電気量約25 mC/cm²で-1.5 V (SCE) に達することを示している。しかし、充電曲線の還元曲線²⁾では0.5 mA/cm²による場合、2分後（60 mC/cm²）でも陰分極電位は-1.0 V (SCE) にしか達せず、還元電流0.5 mA/cm²の大部分が溶存酸素還元¹²⁻¹⁶⁾に消費されているものと考えられる。

2. 従来型アマルガム(塩化物イオン添加溶液)

塩化物イオンは 10 mM 以下の低濃度であっても錫の酸化を促進した(第 1 図)。高濃度ではアマルガム中の銀が 0.3 V (SCE) 以上で反応するようになり、第 2 図の成績では 0.0~0.1 V (SCE) に塩化銀還元電流ピークが出現した。CP 極の酒石酸塩の塩化物イオン添加溶液における充電曲線²⁾で陽分極後の開路電位 0.0 V (SCE) 付近に停滞が認められたのはこの塩化銀生成に基づくと考えられる。

本測定の結果をクエン酸塩溶液^{4,5)}およびクエン酸塩、乳酸塩混合溶液⁶⁾における塩化物イオン添加による影響と比較すると、本測定の錫酸化電流 (0.3 V (SCE) 付近までの酸化電流) が高く、塩化銀還元電流ピークが低かった。これは、充電曲線の成績⁸⁻¹¹⁾から推定されるように、クエン酸塩溶液よりも酒石酸塩溶液で錫の溶出が少なく(特に塩化物イオン添加溶液で)、電位走査を繰り返しても表層の錫含量の低下が少なく、錫酸化電流が酒石酸塩溶液で大きく、このため塩化銀生成量が少なくなると考えれば説明できる。

第 2 図の成績で塩化物イオン濃度 40 mM の場合 0.4 V (SCE) に達するまでの酸化電気量は約 70 mC/cm²であり、これは同じ条件で 0.5 mA/cm²の充電曲線²⁾で 0.5 V (SCE) に達する電気量 60 mC/cm² (時間として 2 分) と良く対応している。しかし、充電曲線では 10 秒 (5 mC/cm²) 以内に 0.2 V (SCE) に達しているので、塩化物イオン添加溶液における錫の溶出形式は電流規制法と電位走査法で差があると考えられる。

3. 高銅型アマルガム(塩化物イオン無添加溶液)

高銅型アマルガムは塩化物イオン無添加溶液においてアマルガムの種類によらず、0.0 V (SCE) 付近に銅酸化体生成電流ピークを示す類似の電位走査曲線波形になった(第 4, 7,

10 図)。この波形はクエン酸塩溶液^{4,5)}あるいは乳酸塩溶液¹⁷⁾における波形と類似であった。このような波形になる場合、カソード走査で酸化電流が零になる電位が 0.0 V (SCE) になることが特徴とされているが¹⁷⁾、本測定の酒石酸塩溶液中でも酸化電流が零になる電位は 0.0 V (SCE) であった。

酒石酸塩溶液中における充電曲線²⁾では、高電流密度で DJ 極は陽分極電位が 0.6 V (SCE) 以上にならないのに対し、DG 極および DS 極はそれ以上の陽分極電位になるというような相異があったが、走査範囲貴な側を 0.4 V (SCE) に限定した本測定ではそのような相異は認められなかった。

DJ 極(第 4 図)で 0.4 V (SCE) に達する迄に要する酸化電気量は約 15 mC/cm²であり、これはアマルガムの種類に依存しなかった。DJ 極の酒石酸塩溶液中における充電曲線²⁾では 0.1 V (SCE) 付近に銅の反応に基づく陽分極電位上昇の停滞があり、本測定の電位走査曲線に対応するが、他の高銅型アマルガムではそのような停滞が認められていない。

4. 高銅型アマルガム(塩化物イオン添加溶液)

塩化物イオン濃度 10 mM 以下の添加によって、高銅型アマルガムは 0.1~0.0 V (SCE) 付近に塩化銀還元電流ピークが出現し(第 4, 7, 10 図)、この還元電流ピークは塩化物イオン濃度の増加とともに大きくなった。CP 極では電位走査範囲貴な側が 0.3 V (SCE) ではこのピークが認められなかったが(第 3 図)、高銅型アマルガム(第 6, 9, 12 図)では同じ走査範囲でも大きな塩化銀還元電流ピークが認められた。高銅型アマルガムのように錫の反応が激しくなければ、同じ電位であっても塩化銀が生成することを示すものと考えられる。

高濃度塩化物イオン添加溶液の電位走査曲線(第 5, 8, 11 図)はクエン酸塩溶液^{4,5)}あるいは乳酸塩溶液¹⁷⁾における波形と類似であった。

40 mM の塩化物イオンを含む酒石酸塩溶液中の高銅型アマルガムの充電曲線は 0.0~0.2 V (SCE) の陽分極電位で銅が溶出し²⁾、これはクエン酸塩¹³⁾、酢酸塩¹⁸⁾およびリン酸塩¹⁹⁾を基礎溶液とした場合と同じであった。本測定は銅の溶出が不動態化した後、塩化銀生成が起こることを示すが、充電曲線²⁾では陽分極電位が 0.5 V (SCE) に達する場合でも塩化銀の生成は認められない。これは、本測定 (第 5 図の塩化物イオン 40 mM の場合) によると塩化銀生成量は約 16 mC/cm²程度なので、4 mA/cm²による充電曲線では検出できないためと考えられる。

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 酒石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 10 mM 以下の塩化物イオンの添加によっても明らかな酸化還元電流の増加を示した。高濃度の塩化物イオンの添加はアマルガム中の銀が反応し、塩化銀を生成することを示した。

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) 生成電流ピークのみ著明な電位走査曲線を示した。塩化物イオンの添加は 10 mM 以下であっても塩化銀を生成させた。このような挙動の高銅型アマルガムの種類による相異は大きくなかった。

文 献

- 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 田中昌一 (1992) 酒石酸塩溶液中における歯科用銀合金の繰り返し充放電曲線. 日大歯研紀 20, 59-65
- 野元成晃, 横瀬勝美, 白石行延, 永井一光, 林昭彦, 笹井義宣, 大塚吉兵衛 (1993) 歯科用アマルガムの酒石酸塩溶液中における充放電曲線. 日大歯学 67, 471-477
- 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
- 鈴木信雄, 金子雄治, 大飼誠, 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
- 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
- 宮木了 (1985) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動に及ぼす L-システインの影響. 日大歯学 59, 695-703
- 野元成晃, 横瀬勝美, 勝又徳昭 (1993) 歯科用アマルガムの電位走査曲線 一走査時間の影響一; 日大歯研紀 21, 55-67
- 塩路昌吾 (1993) 電流規制法による歯科用銀合金の酒石酸塩溶液中における充放電曲線. 日大歯学 67, 345-353
- 田中昌一 (1988) 歯科用銀合金および銀, 銅, 錫の電流規制法による充放電曲線. 日大歯学 62, 675-683
- 横瀬勝美, 鈴木信雄, 武田弘人, 桑田文幸, 野元成晃 (1996) 歯科用銀合金のクエン酸塩溶液中における充放電曲線. 日大歯研紀 24, 34-40
- 横瀬勝美, 桑田文幸, 野元成晃 (1997) クエン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの繰り返し充放電曲線; 日大歯研紀 25, 54-61
- 野元成晃, 古畑恒和, 榊原健, 松島一彦, 大越寿和, 横井伸洋, 小野瀬英雄 (1980) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究 一卑な電位域における電流時間曲線一. 日歯保存誌 23, 351-362
- 赤石哲則 (1981) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究 一溶存酸素の還元挙動一. 日歯材料器械会誌 37, 329-339
- 勝又徳昭, 峯雅昭, 丸田鎮, 小嶋壽, 波多野勝久, 鈴木洋成, 野元成晃, 中村節子 (1981) 銀, 銅, 錫および歯科用銀合金における溶存酸素還元挙動. 日大歯学 55, 839-844

- 15) 松島一彦, 辻村昌則, 町田俊夫, 勝又清伊, 水野智彦, 小野瀬英雄, 野元成晃, 柴忠一(1986) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究—人口歯垢形成培地中における溶存酸素還元挙動—. 日大歯学 60, 302-312
- 16) 野元成晃, 横瀬勝美, 加来政道, 梶間孝樹, 蓮見禎彦, 大塚吉兵衛 (1995) 歯科用銀合金の溶存酸素還元挙動—乳酸塩溶液—. 日大歯学 69, 140-149
- 17) 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
- 18) 塩路昌吾, 佐藤和貴, 斎藤良造, 長沼清, 田村嘉之, 大塚吉兵衛, 野元成晃 (1992) 酢酸塩溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線. 日大歯学 66, 257-265
- 19) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 湯浅智 (1991) リン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線におよぼす塩素イオンの影響. 日大歯研紀 19, 61-66