

クエン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの電位走査曲線

野元 成晃¹ 田中 昌一² 神山 明生³ 横瀬 勝美^{4,5}

Potential sweep polarization curves of dental amalgams in citrate solutions

Shigemitsu Nomoto¹, Shoichi Tanaka², Akemi Nasuda-Kouyama³ and Katsumi Yokose^{4,5}

Abstract

The polarization behavior of different types of dental amalgam in 50mM citrate solutions with or without 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, following the manufacturers' instructions with regard to mercury-alloy ratios and trituration times. In the absence of chloride ions, it was found that oxidation of tin in the conventional amalgam decreased as the pH was increased. The build-up of anodic current was shifted toward more cathodic potentials as the pH was increased, representing the equilibrium potential shift for oxidation of tin. In the presence of chloride ions, the conventional amalgam displayed a current peak associated with the oxidation of silver in dental amalgam. In the absence of chloride ions, the high-copper amalgams exhibited peaks associated with the formation of copper oxide, but the polarization curves showed no evidence of the reduction step, which suggests 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 reaction current peaks for copper.

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

緒 言

歯科用金属の腐食は溶液 pH に依存するので腐食試験溶液には緩衝液の使用が望まれる。クエン酸は三塩基酸であり、弱酸性領域で優れた緩衝剤として働き、また、様々な食品に含有され、口腔内の歯科用金属と接する酸であること

から、注目すべき酸であると考えられる。著者ら¹⁾は、この様な考えから 100 mM 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を検討した。高濃度である程緩衝能が高く、電気化学的測定も行い易い²⁾が、100 mM は口腔内環境を考えると高濃度に過ぎることから、本測定ではクエン酸塩濃度 50 mM を中心に歯科

¹ 日本大学総合科学研究所

² 田中歯科医院

³ 日本大学歯学部物理学教室

⁴ 日本大学歯学部化学教室

⁵ 日本大学歯学部総合歯学研究所機能形態部門

〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

(受理: 2006 年 9 月 28 日)

¹ Research Center of Nihon University

² Tanaka Dental Clinic

³ Department of Physics, Nihon University School of Dentistry

⁴ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

⁵ Division of Functional Morphology, Dental Research Center, Nihon University School of Dentistry
1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

用アマルガムの電位走査曲線を検討した。

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）は表 1 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²⁾と同様に行った。電極はアマルガム練和後 6 ヶ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 pH 4 に水酸化ナトリウムで調整した 50 mM クエン酸塩溶液とし，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

図 1 ~ 5 に CP 極の成績を示す。pH 4 の基礎溶液中において -0.3 V（SCE）付近に酸化電流の極大を示したが，pH の増加によってその酸化電流は減少した（図 1）。基礎溶液に塩化物イオンが 50 mM になるように添加した後，pH を変化させた場合（図 2），酸化還元電流は塩化物イオン無添加の場合（図 1）よりも大であったが，-0.3 V（SCE）よりも卑な電位域における pH による変化は微少であった。0.0 V（SCE）よりも貴な電位域の酸化電流は pH 増加によって低下し，それとともに -0.2 V（SCE）付近の

表 1 Amalgam Alloy

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

クエン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの電位走査曲線

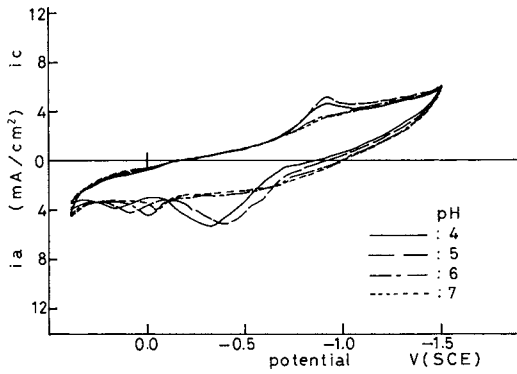


図1 CP極の電位走査曲線
溶液：50 mM クエン酸塩

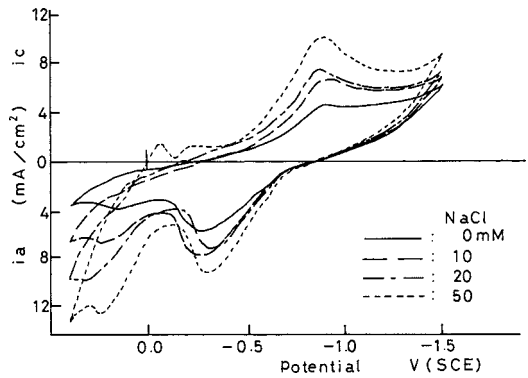


図4 CP極の電位走査曲線
溶液：50 mM クエン酸塩 (pH 4) + 塩化ナトリウム

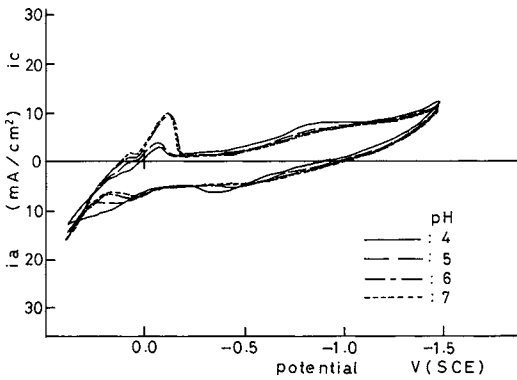


図2 CP極の電位走査曲線
溶液：50 mM クエン酸塩 + 50 mM 塩化ナトリウム

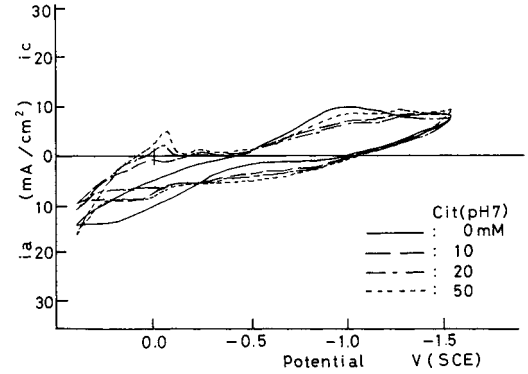


図5 CP極の電位走査曲線
溶液：50 mM 塩化ナトリウム + クエン酸塩 (pH 7)

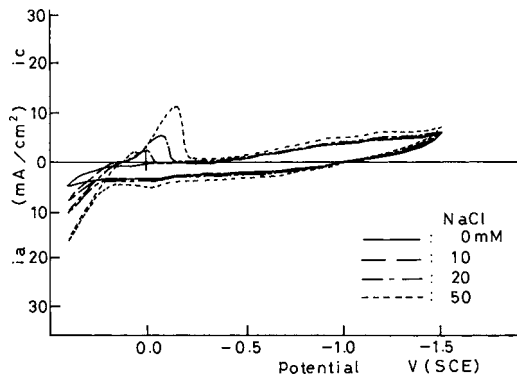


図3 CP極の電位走査曲線
溶液：50 mM クエン酸塩 (pH 7) + 塩化ナトリウム

還元電流ピークも小さくなった。pH 7の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合(図3)、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大になった。pH 4の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合(図4)、塩化物イオン濃度とともに酸化還元電流が大になった。

50 mM 塩化ナトリウム溶液に pH 7 のクエン酸塩溶液を添加した場合(図5)、クエン酸塩によって-0.5 V (SCE) 付近の酸化電流が増加し、-0.3 V (SCE) よりも貴な電位域では逆に

酸化電流が低下した。

2. DJ 極

図 6～10 に DJ 極の成績を示す。pH 4 の基礎溶液中において 0.15 V (SCE) 付近に酸化電流ピークを示し、pH の増加によってピーク電流は低下し、ピーク電位は卑に移行した (図 6)。基礎溶液に塩化物イオンが 50 mM になるように添加した後、pH を変化させた場合 (図 7)、0.1 V (SCE) 付近の酸化電流は pH 増加とともに大となり、pH 6 および 7 では -0.1 V (SCE) に新たな還元電流ピークが出現した。pH 7 の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合 (図 8)、塩化物イオン濃度とともに最貴な電位域の酸化

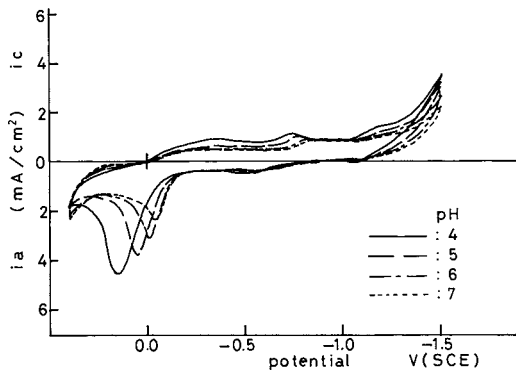


図 6 DJ 極の電位走査曲線

溶液 : 50 mM クエン酸塩

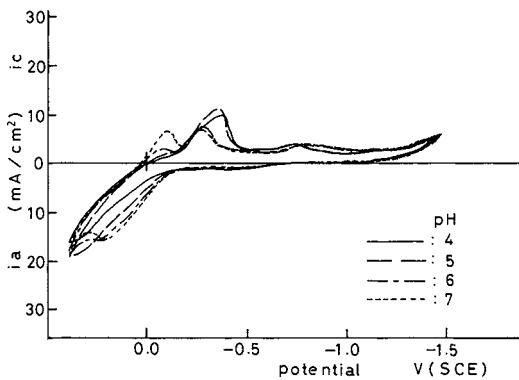


図 7 DJ 極の電位走査曲線

溶液 : 50 mM クエン酸塩 + 50 mM 塩化ナトリウム

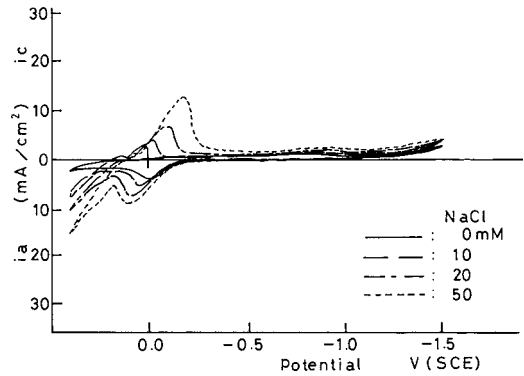


図 8 DJ 極の電位走査曲線

溶液 : 50 mM クエン酸塩 (pH 7) + 塩化ナトリウム

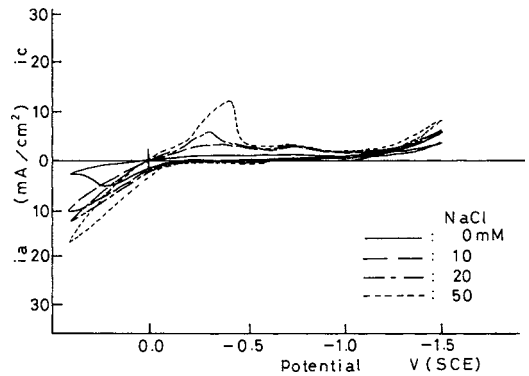


図 9 DJ 極の電位走査曲線

溶液 : 50 mM クエン酸塩 (pH 4) + 塩化ナトリウム

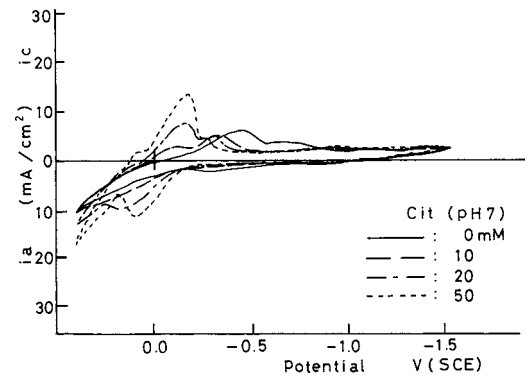


図 10 DJ 極の電位走査曲線

溶液 : 50 mM 塩化ナトリウム + クエン酸塩 (pH 7)

電流が増加し、それとともに $0.0 \sim -0.2$ V (SCE) の還元電流ピークが大きくなった。pH 4 の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合 (図 9), 塩化物イオン濃度とともに -0.1 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が大になり, それとともに -0.3 V (SCE) 付近の還元電流ピークが大きくなった。

50 mM 塩化ナトリウム溶液に pH 7 のクエン酸塩溶液を添加した場合 (図 10), クエン酸塩によって -0.2 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が増加し, -0.2 V (SCE) 付近の還元電流ピークが増加した。

3. DG 極

図 11~15 に DG 極の成績を示す。pH 4 の基礎溶液中において 0.20 V (SCE) 付近に酸化電流ピークを示し, pH の増加によってピーク電流は低下し, ピーク電位は卑に移行した (図 11)。このような変化の略は DJ 極 (図 6) に類似であるが, DG 極は DJ 極よりも -0.5 V (SCE) 付近で大きな酸化電流を示した。基礎溶液に塩化物イオンが 50 mM になるように添加した後, pH を変化させた場合 (図 12), 0.1 V (SCE) 付近の酸化電流は複雑な変化を示し, pH 増加とともに -0.2 V (SCE) 付近の還元電流ピークが大きくなった。pH 7 の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合 (図 13), 塩化物イオン濃度とともに -0.1 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が増加し, それとともに $0.0 \sim -0.2$ V (SCE) の還元電流ピークが大きくなった。pH 4 の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合 (図 14), 塩化物イオン濃度とともに -0.7 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が大になり, それとともに還元電流が大きくなった。

50 mM 塩化ナトリウム溶液に pH 7 のクエン酸塩溶液を添加した場合 (図 15), DJ 極と同様にクエン酸塩によって -0.2 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が増加し, -0.2 V (SCE) 付近の還元電流ピークが増加した。

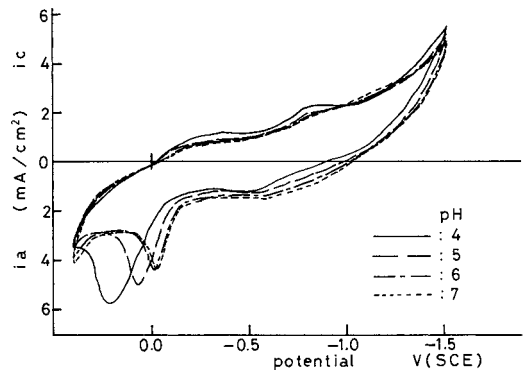


図 11 DG 極の電位走査曲線
溶液 : 50 mM クエン酸塩

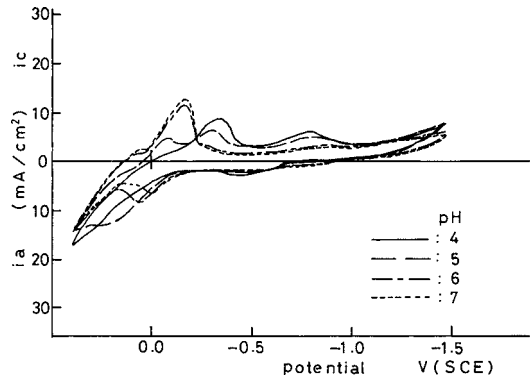


図 12 DG 極の電位走査曲線
溶液 : 50 mM クエン酸塩 + 50 mM 塩化ナトリウム

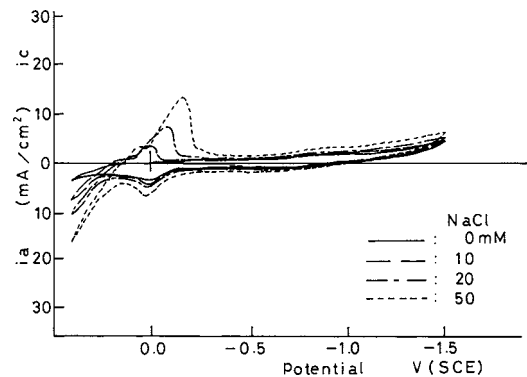


図 13 DG 極の電位走査曲線
溶液 : 50 mM クエン酸塩 (pH 7) + 塩化ナトリウム

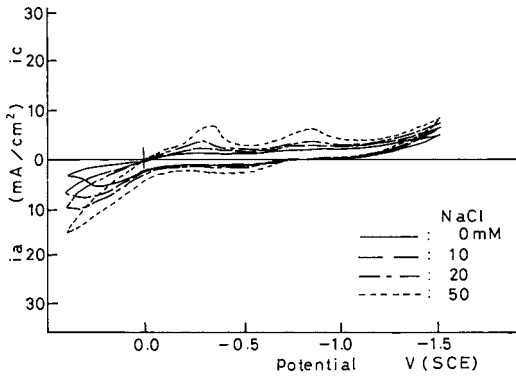


図 14 DG 極の電位走査曲線
 溶液：50 mM クエン酸塩 (pH 4) + 塩化ナトリウム

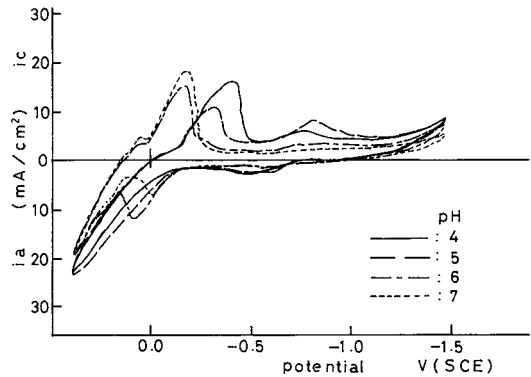


図 16 DS 極の電位走査曲線
 溶液：50 mM クエン酸塩

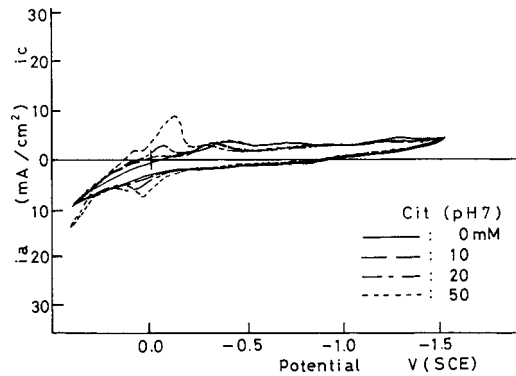


図 15 DG 極の電位走査曲線
 溶液：50 mM 塩化ナトリウム + クエン酸塩 (pH 7)

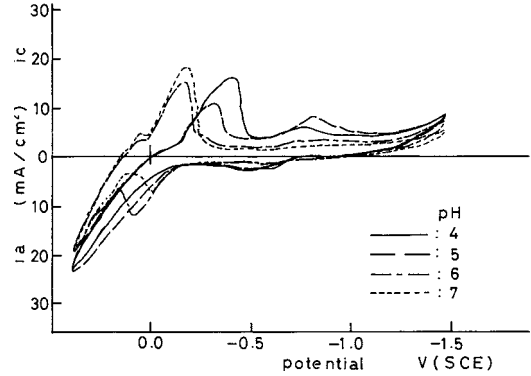


図 17 DS 極の電位走査曲線
 溶液：50 mM クエン酸塩 + 50 mM 塩化ナトリウム

4. D S 極

図 16~20 に DS 極の成績を示す。pH 4 の基礎溶液中において 0.30 V (SCE) 付近に酸化電流ピークを示し、pH の増加によってピーク電流は低下し、ピーク電位は早に移行した (図 16)。このような変化の大略は DJ 極 (図 6) に類似であるが、DS 極は DJ 極よりもピーク電流値が大であった。基礎溶液に塩化物イオンが 50 mM になるように添加した後、pH を変化させた場合 (図 17)、pH 6, 7 では -0.2 V (SCE)、pH 4, 5 では -0.3 ~ -0.4 V (SCE) 付近の還元電流ピークを示した。pH 7 の基礎溶液に塩化

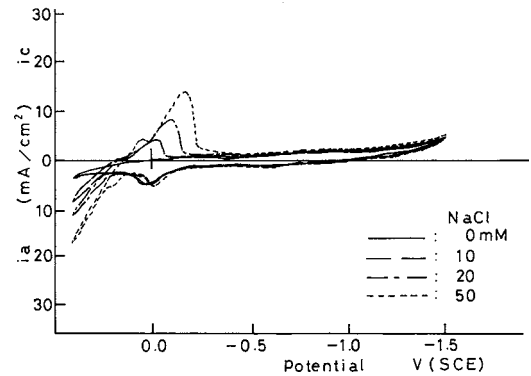


図 18 DS 極の電位走査曲線
 溶液：50 mM クエン酸塩 (pH 7) + 塩化ナトリウム

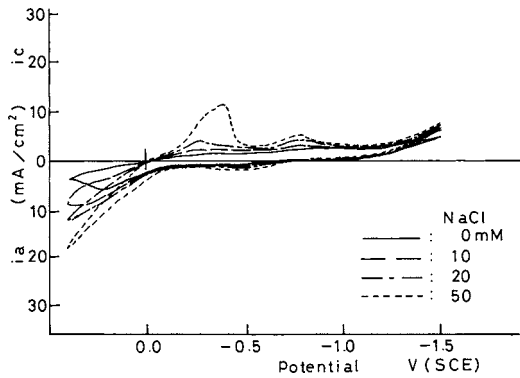


図 19 DS 極の電位走査曲線

溶液：50 mM クエン酸塩 (pH 4) + 塩化ナトリウム

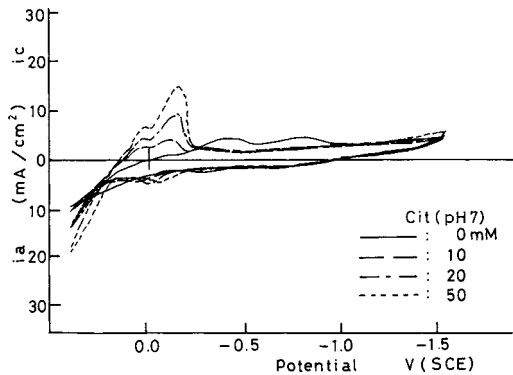


図 20 DS 極の電位走査曲線

溶液：50 mM 塩化ナトリウム + クエン酸塩 (pH 7)

物イオンを添加した場合(図 18), 塩化物イオン濃度とともに 0.2 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が増加し, それとともに $0.0 \sim -0.2 \text{ V (SCE)}$ の還元電流ピークが大になった。pH 4 の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合 (図 19), 塩化物イオン濃度とともに -0.7 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が大になり, それとともに還元電流が大になった。

50 mM 塩化ナトリウム溶液に pH 7 のクエン酸塩溶液を添加した場合(図 20), クエン酸塩によって -0.2 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が増加し, 0.1 および -0.2 V (SCE)

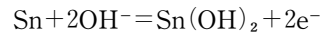
付近の還元電流ピークが増加した。

考 察

1. 従来型アマルガム CP 極

CP 極の電位走査曲線の pH による変化 (図 1), pH 7 (図 3) および pH 4 (図 4) の溶液における塩化物イオンによる変化はいずれも 100 mM クエン酸塩溶液に関する前報 N 117) の成績に大略一致していた。

図 1 の成績で最卑な電位域において還元電流が零になる電位は前報¹⁾では pH 4 よりも pH 7 で約 200 mV 卑であり, 次の反応から期待される 180 mV に

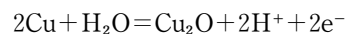


近いとしたが, 本測定では 100 mV しかなかった。本測定の 50 mM では緩衝能が不足なため, 正常な pH 変化を示さなかったとも考えられるが, この酸化電流の増加が通常の電気化学反応のように指数関数的な電流増加波形になっていないことも関係しているように思われる。塩化物イオンを添加した溶液の pH 変化 (図 2) では, pH 4 と pH 7 の電位差はさらに小さく 100 mV 以下であった。これには上記の理由の他に錫の塩基性塩化物の生成などが関連しているものと考えられる。この塩化物イオンを添加した溶液の pH 変化 (図 2) は塩化物イオンを含クエン酸塩, 乳酸塩混合溶液の成績 3) に類似し, 混合溶液の場合 3) も塩化物イオン含有溶液では還元電流が零になる電位の pH による変化は小さかった。

2. 高銅型アマルガム DJ 極 DG 極 DS 極

2.1. 酸化銅 (I) 生成電流ピーク

高銅型アマルガム (図 6, 11, 16) では $-0.1 \sim 0.3 \text{ V (SCE)}$ に明確な酸化電流ピークがあり, pH 増加によってピーク電位が卑に移行するとともにピーク電流値が低下した。酸化銅 (I) 生成



の平衡電位は pH 7 および pH 4 でそれぞれ -0.20 および -0.02 V (SCE) であり、電流ピークの立ち上がり電位に一致している。この様な成績は既報^{1,3)}に一致していた。

2.2. pH 7 の溶液における塩化物イオンの影響

高銅型アマルガムの pH 7 の溶液における塩化物イオン添加の影響は高銅型アマルガムの種類によらず類似であった(図 8, 13, 18)。即ち、塩化物イオン添加によって、酸化銅(I)生成ピークが大となり、より貴な電位の酸化電流が大になるとともに $-0.1 \sim -0.3$ V (SCE) の還元電流ピークが大になった。これは pH 7 では酸化銅(I)が安定で、クロロ錯体 (CuCl_2^-) としての溶出を抑制し、2価銅として水酸化物になるかあるいは溶出することを示している。

2.3. pH 4 の溶液における塩化物イオンの影響

高銅型アマルガムの pH 4 の溶液における塩化物イオン添加の影響は高銅型アマルガムの種類によらず類似であった(図 9, 14, 19)。即ち、塩化物イオン添加によって、酸化銅(I)は生成しなくなり、酸化銅(I)を生成する電位域でクロロ錯体として溶出する。この際、塩化銅(I)皮膜を形成するので、 $-0.3 \sim -0.5$ V (SCE) にその還元ピークを示した。

2.4. 塩化物イオン含有溶液における pH 変化

塩化物イオン含有溶液で pH を変化させた場合(図 7, 12, 17)、基本的に上記の pH 7 と pH 4 の電位走査曲線を重畳した波形になるが、その変化は pH 5 と 6 を境界として起こる傾向がみられた。図 17 の DS 極が典型的であるが、pH 5 は pH 4 の波形に類似であり、pH 6 は pH 7 の波形に類似であった。

DJ 極の pH 4, 5 は図 9 の pH 4 の電位走査曲線と同じになったが、pH 6, 7 では図 8 の成績と異なり、2つの還元電流ピークになった。

このような変化には塩化物イオン濃度が影響し、クエン酸塩、乳酸塩混合溶液に 100 mM の塩化物イオンを添加した溶液³⁾では DG 極および DS 極でも pH 6, 7 で 2 つの還元電流ピークが示されている。

結 論

50 mM クエン酸塩溶液中における市販歯科用アマルガムの電気化学的挙動を電位走査法により検討した。

従来型アマルガムは pH 増加により錫酸化体生成電流が低下し、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 では塩化物イオン濃度とともに塩化銀生成量が増加したが、pH 4 では塩化物イオン濃度 50 mM において初めて塩化銀生成が認められた。

高銅型アマルガムは塩化物イオン無添加の場合銅酸化体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 pH 7 では塩化銀を生成させたが、pH 4 では銅酸化体の生成を加速するのみであり、塩化銀の生成は認められなかった。

文 献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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