

歯科用アマルガムの電位走査曲線

—1.5 V (SCE) 保持効果—

横瀬 勝美^{1,2} 鈴木 信雄³ 湯浅 智⁴ 野元 成晃¹

Potential sweep polarization curves for dental amalgams

—Effects of potential holding at -1.5 V (SCE)—

Katsumi Yokose^{1,2}, Nobuo Suzuki³, Satoshi Yuasa⁴ and Shigemitsu Nomoto¹

Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 100 mM sodium chloride was studied by the potential sweep method using a sweep rate of 200 mV/s.

Dental amalgam electrodes were prepared from a conventional amalgam alloy and three high-copper amalgam alloys using the mercury-alloy ratios and trituration times specified by the manufacturer.

For all electrodes, the potential holding at -1.5 V (SCE) resulted in increased currents for the formation of tin (II) oxide. The potential sweep polarization curves for the high-copper dental amalgams demonstrated that the potential holding at -1.5 V (SCE) reduced an anodic current peak due to the oxidation of copper.

Key words: dental amalgam, potential sweep polarization curve

緒 言

歯科用アマルガムの電気化学的挙動を検討する方法として、著者ら¹⁻⁶⁾は主として速い電位走査速度による繰り返し電位走査曲線測定を採用している。測定条件としては、試料面の過剰な酸化を防ぎ、酸化生成物を完全に還元するため、電位走査速度 200 mV/s、電位走査範囲 0.4 ~ -1.5 V (SCE) とし、電極を溶液に浸漬後直に電位走査を開始し、走査開始 3 分後の電位走査曲線を繰り返し電位走査曲線として用いる場合が多かった。電位走査曲線は走査条件によって大

きく異なるので、繰り返し電位走査曲線の詳細を理解するには各種の走査条件による電位走査曲線と比較する必要がある。本報では繰り返し電位走査前あるいは繰り返し電位走査後に -1.5 V (SCE) に保持した電位走査曲線と繰り返し電位走査曲線を比較した。

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

¹ 日本大学歯学部化学教室

² 日本大学歯学部総合歯学研究機能形態部門

〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

³ 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

⁴ 湯浅歯科医院

(受理: 2007 年 9 月 26 日)

¹ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

² Division of Functional Morphology, Dental Research Center, Nihon University School of Dentistry
1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

³ Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

⁴ Yuasa Dental Clinic

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

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⁷⁾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. 試験溶液

試験溶液は 0.1 M 塩化ナトリウム溶液である。塩化ナトリウムは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, 各測定に用いた試験溶液の液量は 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オスタット (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

1) 繰り返し走査前-1.5 V (SCE) 保持の測定

試料電極を研磨し, 水洗の後, 試験溶液に浸漬する。浸漬後, 直ちに -1.5 V (SCE) 迄電位走査し, その電位に 2 分間保持する。次いで 0.4 あるいは 0.2 V (SCE) 迄アノード走査した後, -1.5 V (SCE) 迄カソード走査し, 初回の

走査曲線とする。初回の測定後そのまま -1.5 V (SCE) に 2 分間保持し, 初回と同様の走査を行い 2 回目の走査曲線とした。次いで, 電位走査範囲 0.4 ~ -1.5 V (SCE) で 3 分間電位走査を繰り返し走査開始 3 分後に電位走査曲線を記録し, これを繰り返し電位走査曲線とした。

2) 繰り返し走査後-1.5 V (SCE) 保持の測定

試料電極を研磨し, 水洗の後, 試験溶液に浸漬する。浸漬後, 直ちに電位走査範囲 0.4 ~ -1.5 V (SCE) で 3 分間電位走査を繰り返し走査開始 3 分後に電位走査曲線を記録し, これを繰り返し電位走査曲線とした。次いで -1.5 V (SCE) で走査を止め, その電位に 2 分間保持した後, 1) と同様に初回および 2 回目の走査曲線を測定した。

電位走査速度は全て 200 mV/s である。

結果と考察

1. 従来型アマルガム

CP 極は従来型削片状合金は従来型球状合金によるアマルガムである。従来型アマルガムの電気化学的特徴は γ 2 相の錫が溶出し易いことであり⁸⁻¹²⁾, 本実験でも CP 極 (図 1 ~ 4) の繰り返し電位走査曲線 -0.5 V (SCE) 付近からの錫の溶出に基づく酸化電流の急昇は, 従来型アマルガムにおいて錫の溶出が比較的容易であることを示している。

-1.5 V (SCE) に電位保持すると, -1.0 V (SCE) 付近から始まる錫 (II) 酸化体生成電流

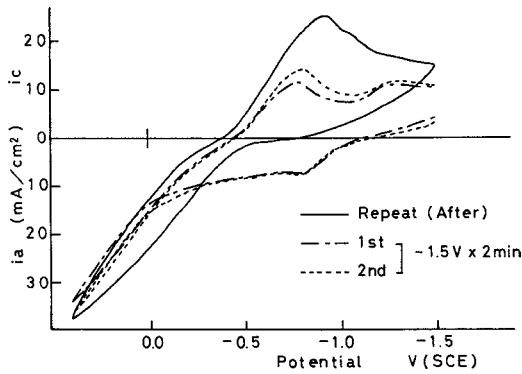


図1 CP極の走査曲線
-1.5 V (SCE) 保持後繰り返し走査

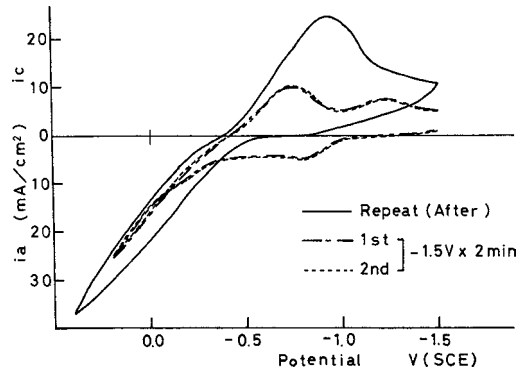


図3 CP極の走査曲線
-1.5 V (SCE) 保持後繰り返し走査

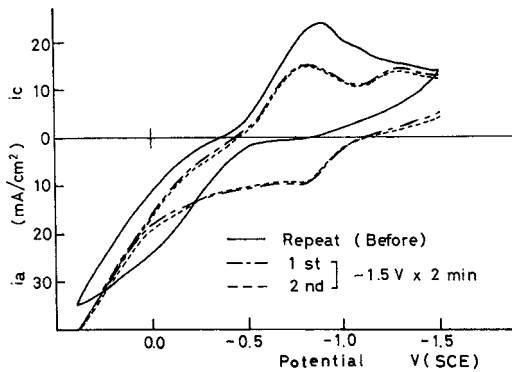


図2 CP極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5 V (SCE) 保持

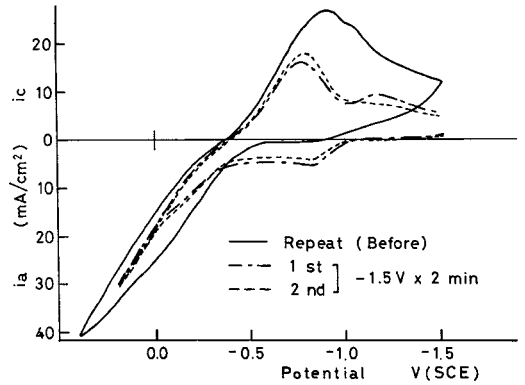


図4 CP極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5 V (SCE) 保持

が繰り返し電位走査曲線のそれよりも著しく大きかった。これは電極面近傍のpH上昇によって錫(II)酸化体が十分に生成したためである¹³⁻¹⁵⁾。このように-1.5 V (SCE) 電位保持では錫(II)酸化体が十分に生成するため錫の溶出し始める電位が繰り返し走査にみられる-0.5 V (SCE) より貴であり溶出し難くなっていることが認められる。

-1.5 V (SCE) 電位保持の場合、電位域-0.5~-0.4 V (SCE) で認められる錫溶出電流はアノード走査よりもカソード走査で大きくなり電位-電流曲線はループを形成した。これは時間とともに溶出が容易になることを示す曲線

で、従来型アマルガムでは既にこのようなループが測定¹⁶⁻¹⁸⁾され、皮膜が破壊されるとともに溶出が次第に容易になることを表している。このループについて-1.5 V (SCE) 電位保持後繰り返し走査した場合(図1, 3)と電位保持前に繰り返し走査した場合(図2, 4)を比較すると前者のループが明確であり、繰り返し走査を行うと電極面が均質化され、孔食的な溶質が起こり難くなることを示している。

2. 高銅型アマルガム

DJ極(図5~8), DG極(図9~12)およびDS極(図13~16)は高銅型アマルガムであり、 γ 2相が少なく、電位域-0.5~-0.4 V (SCE)

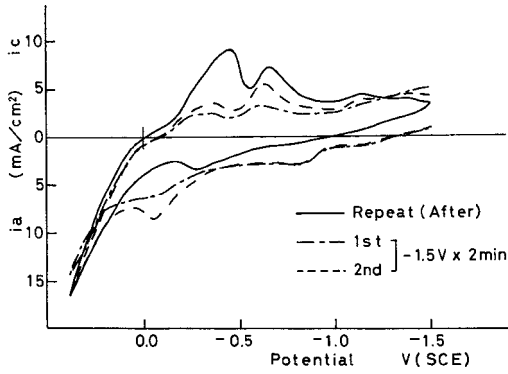


図5 DJ極の走査曲線
-1.5V (SCE) 保持後繰り返し走査

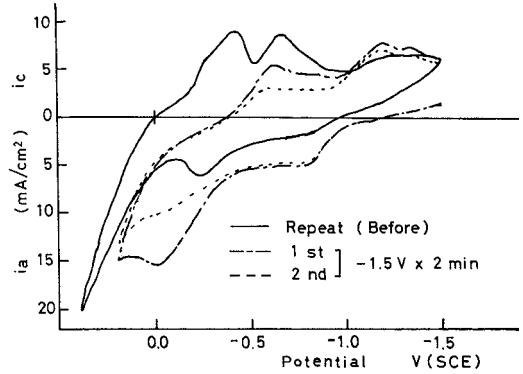


図8 DJ極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5V (SCE) 保持

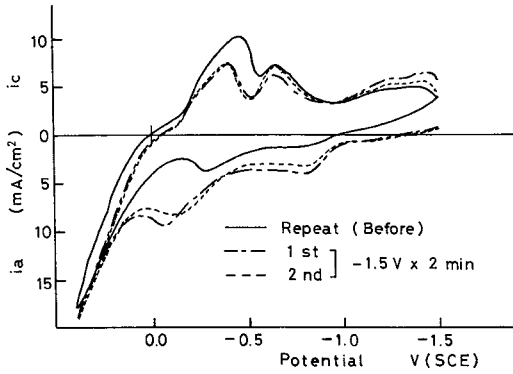


図6 DJ極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5V (SCE) 保持

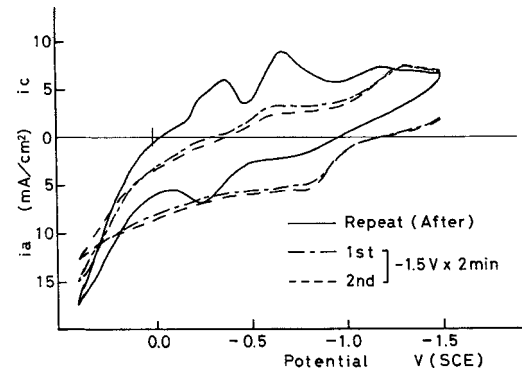


図9 DG極の走査曲線
-1.5V (SCE) 保持後繰り返し走査

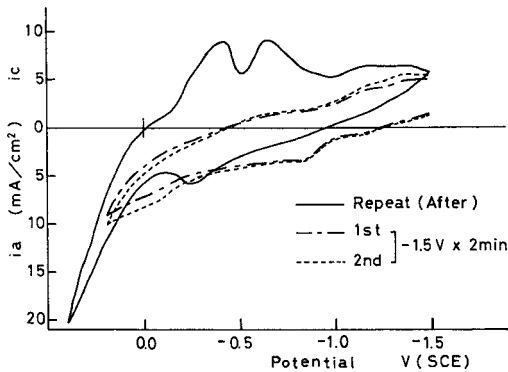


図7 DJ極の走査曲線
-1.5V (SCE) 保持後繰り返し走査

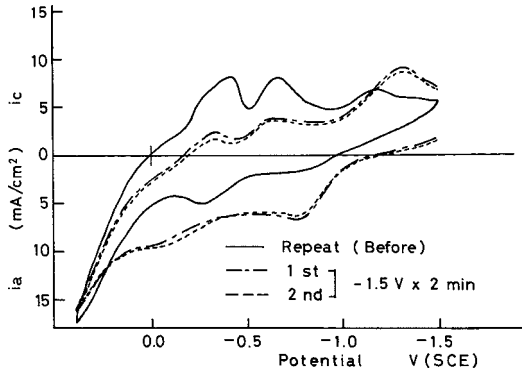


図10 DG極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5V (SCE) 保持

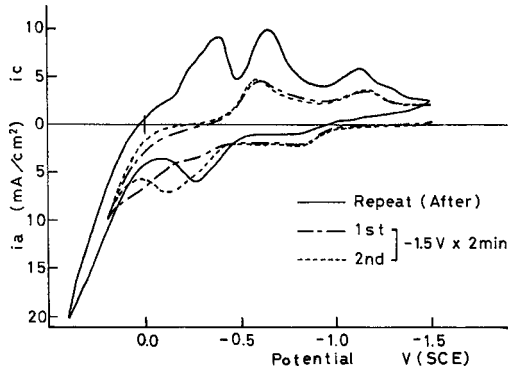


図 11 DG 極の走査曲線
-1.5 V (SCE) 保持後繰り返し走査

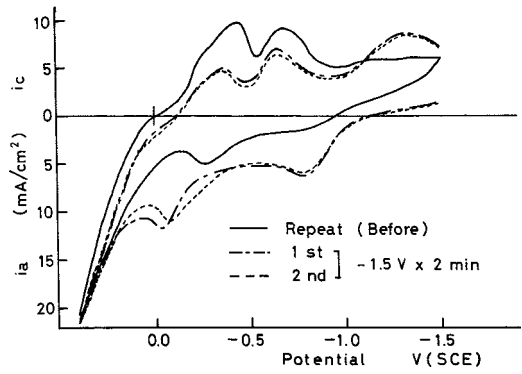


図 14 DS 極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5 V (SCE) 保持

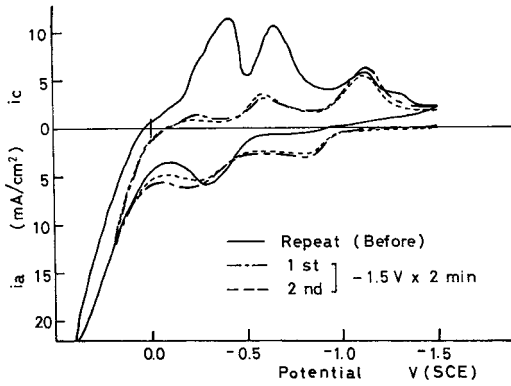


図 12 DG 極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5 V (SCE) 保持

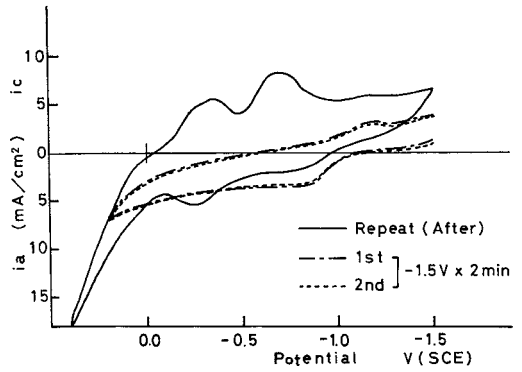


図 15 DS 極の走査曲線
-1.5 V (SCE) 保持後繰り返し走査

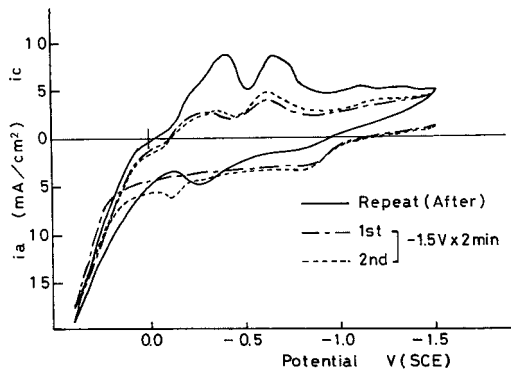


図 13 DS 極の走査曲線
-1.5 V (SCE) 保持後繰り返し走査

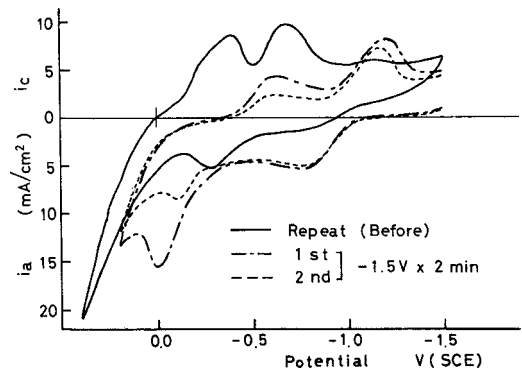


図 16 DS 極の走査曲線
繰り返し走査後-1.5 V (SCE) 保持

で起こる錫の溶出も少ない。しかし、 -1.5 V (SCE) 電位保持の場合、電位域 $-1.0\sim-0.5\text{ V}$ (SCE) の錫 (II) 酸化体生成電流が明確に認められた。このため、DG 極 (図 9) および DS 極 (図 15) などが典型例であるが、繰り返し電位走査前に -1.5 V (SCE) 電位保持した場合、錫 (IV) 酸化体生成が殆ど起こらなくなることが示された。高銅型アマルガムでは銅の反応が後続するため、 -1.5 V (SCE) 電位保持前に繰り返し走査を行うか後に行うかで、 -1.5 V (SCE) 電位保持の電位走査曲線が異なり、一般に -1.5 V (SCE) 電位保持前に繰り返し走査を行うと反応性が増す成績が得られた。これは、繰り返し走査によって電極が活性化するためである。

DJ 極 (図 5~8) では他の電極と異なり -1.5 V (SCE) 電位保持後のアノード走査の $-1.3\sim-1.1\text{ V}$ (SCE) に酸化電流が認められた。これは亜鉛の酸化に基づく電流である¹⁷⁻¹⁹⁾。この亜鉛酸化電流は電極表層の亜鉛が溶出して消失すると観測されなくなるが、本測定では繰り返し電位走査前に -1.5 V (SCE) 電位保持した場合が繰り返し走査後に電位保持した場合よりも酸化電流が大であった。

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 塩化ナトリウム溶液中における電位走査曲線について、電位走査速度 200 mV/s 、電位走査範囲貴な側 0.4 あるいは 0.2 V (SCE) で、電位走査繰り返し前に -1.5 V (SCE) に保持した場合と電位走査繰り返し後に -1.5 V (SCE) に保持した場合を比較し、下記の結論をえた。

従来型アマルガムは -1.5 V (SCE) に保持すると錫 (II) 酸化体生成電流が明確に認められ、錫の溶出が抑制される傾向があった。錫溶出波はループを描き、酸化を抑制する錫 (II) 酸化体が生成していることを示した。

高銅型アマルガムも -1.5 V (SCE) に保持した場合明確な錫 (II) 酸化体生成電流が認められ、後続する反応が抑制される傾向が認められた。

高銅型アマルガム DJ 極では亜鉛の反応に基づく酸化電流が認められた。

文 献

- 1) 野元成晃, 吉村潤司, 田村寿彦, 松島一彦, 横井伸洋, 大越寿和, 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—各種歯科用アマルガムの電位走査曲線—. 日歯保存誌 23, 545-553
- 2) 寺西誠治, 吉井剛, 野元成晃, 宮木了, 中村節子 (1981) 弗化物含有歯科用アマルガムに関する電気化学的検討. 日大歯学 55, 633-638
- 3) 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—走査時間の影響—. 日大歯研紀 21, 55-67
- 4) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 勝又徳昭 (1994) 歯科用銀合金の酸性溶液中における分極挙動. 日大歯研紀 22, 43-48
- 5) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美 (1994) 歯科用アマルガムにおける水素イオン還元波. 日大歯研紀 22, 62-66
- 6) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅智, 鈴木信雄 (1998) 歯科用合金の前処理と電位走査曲線. 日大歯研紀 26, 23-27
- 7) 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
- 8) 野元成晃, 赤石哲則, 中田郁平, 升谷滋行, 伊沢三樹, 小野瀬英雄 (1979) 小容量溶液による電位走査曲線測定法. 日歯保存誌 22, 310-316
- 9) 野元成晃, 宮木了, 石田昌也, 佐藤甫幸, 大塚吉兵衛, 竹内正 (1980) 各種無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 54, 1049-1055
- 10) 野元成晃, 中村節子, 遠藤努, 中村真一郎 (1983)

歯科用アマルガムの電位走査曲線

- 歯科用アマルガムの電気化学的挙動におよぼすチオシアン酸イオンの影響. 日大歯学 57, 1200-1204
- 11) 野元成晃, 松島一彦, 黒川満, 佐野久幸, 宮直利, 関東英雄, 小野瀬英雄 (1984) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動におよぼす溶液温度の影響. 日歯保存誌 27, 397-404
 - 12) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 鈴木信雄 (1988) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動に及ぼすヨウ素イオンおよび臭素イオンの影響. 日大歯研紀 16, 57-64
 - 13) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅智 (1998) 銀および歯科用金合金の電位走査曲線. 日大歯研紀 26, 29-37
 - 14) 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
 - 15) 野元成晃, 宮木了, 湯浅智, 西山司 (2001) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—電位走査範囲卑な側について—. 日大歯研紀 29, 9-18
 - 16) 宮木了, 野元成晃, 鈴木義秋, 小森真弓 (1982) 歯科用アマルガムの狭い電位域に関する電位走査曲線. 日大歯学 56, 909-913
 - 17) 野元成晃, 中村節子, 鈴木誠, 一宮晶三, 岡田通 (1982) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—初回走査に関する検討—. 日大歯学 56, 931-936
 - 18) 野元成晃, 鈴木信雄, 田中昌一, 神山明生 (2000) 歯科用アマルガムの炭酸水素ナトリウム溶液中における電位走査曲線. 日大歯研紀 28, 41-48
 - 19) 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