

歯科用アマルガムの酒石酸塩溶液中における電気化学的挙動

鈴木 信雄¹ 名取愛一郎² 神山 明生³ 野元 成晃⁴

Electrochemical behavior of dental amalgams in tartrate solutions

Nobuo Suzuki¹, Aiichiro Natori², Akemi Nasuda-Kouyama³ and Shigemitsu Nomoto⁴

Abstract

Polarization behavior of dental amalgams in 100mM tartrate solutions (pH4.0-7.0), with and without sodium chloride, were studied using the potential sweep method with a sweep rate of 200mV/s. The dental amalgam electrodes studied were prepared from a conventional amalgam alloy and three high-copper amalgam alloys according to the mercury-alloy ratios and trituration times specified by the manufacturer. The electrochemical behavior of conventional and high-copper amalgam electrodes in the tartrate solutions were relatively inactive compared to the sodium chloride-supporting electrolyte solution. The addition of chloride or decreases in pH increased currents for the oxidation of tin in the conventional amalgam. 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 [significantly or markedly?] increased with the addition of chloride to the solution.

Key words: chloride, corrosion, dental amalgam, tartrate solution

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¹⁾は電位走査法により pH 7.0 に調整した酒石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報告したが、本報では酒石酸塩溶液の pH による影響、酸性溶液 (pH 4.0) における塩化物イオンの影響を検討した。

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

¹ 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

² 名取歯科医院

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

〒 101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

(受理: 2007 年 9 月 29 日)

¹ Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

² Natori Dental Clinic

³ Department of Physics, Nihon University School of Dentistry

⁴ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

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

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	

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 0.1 M 酒石酸塩溶液とし, 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 ~ 3 に CP 極の成績を示す。pH 4.0 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 100 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, pH による変化は微少であった。pH 4.0 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酸化還元電流が増加した。

2. D J 極

図 4 ~ 6 に DJ 極の成績を示す。pH 4.0 の基礎溶液中において -0.1 V (SCE) 付近に酸化電流ピークを示し, pH 増加によってピーク電位が卑に移行した (図 4)。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 (図 5), -0.2 V (SCE) 付近から大きな酸化電流が流れ, pH 増加によって酸化電流はわずかに低下した。pH 4.0 の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合 (図 6), 塩化物イオン濃度とともに酸化還元電流が増加した。

3. D G 極

図 7 ~ 9 に DG 極の成績を示す。pH 4.0 の基礎溶液中において DJ 極 (図 4) と同様に -0.1

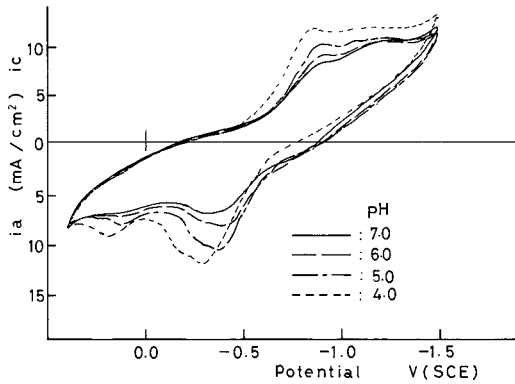


図1 CP極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酒石酸塩

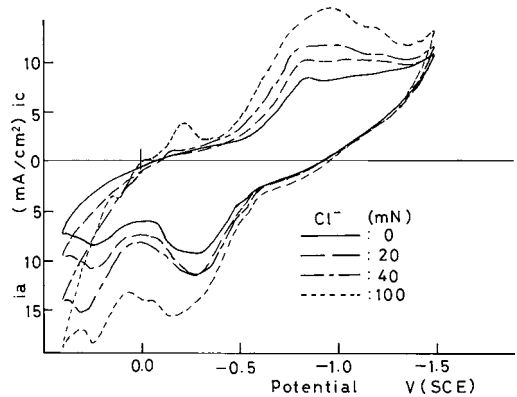


図3 CP極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酒石酸塩(pH 4.0) + 塩化ナトリウム

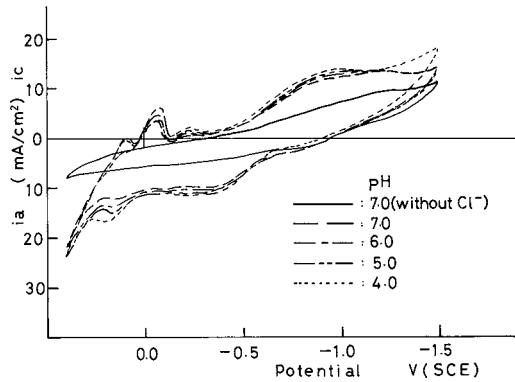


図2 CP極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酒石酸塩+100 mM 塩化ナトリウム

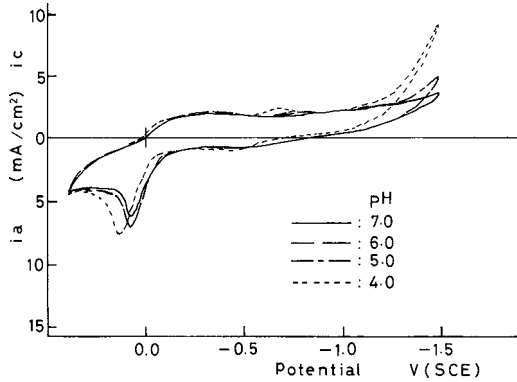


図4 DJ極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酒石酸塩

V (SCE) 付近に酸化電流ピークを示し、pH 増加によってピーク電位が卑に移行した (図7)。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 (図8), -0.2 V (SCE) 付近から大きな酸化電流が流れ、pH 増加によって酸化電流はわずかに低下したが、DJ極 (図5) よりもその酸化電流は低かった。pH 4.0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酸化還元電流が増加したが、この酸化還元電流もDJ極 (図6) よりも低かった。

4. D S 極

図10~12にDS極の成績を示す。pH 4.0の

基礎溶液中においてDJ極 (図4) と同様に -0.1 V (SCE) 付近に酸化電流ピークを示し、pH 増加によってピーク電位が卑に移行した (図10)。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 (図11), -0.2 V (SCE) 付近から大きな酸化電流が流れ、pH 増加によって酸化電流はDJ極 (図5) と同様に低下した。pH 4.0の基礎溶液に塩化物イオンを添加した場合 (図12), 塩化物イオン濃度とともに酸化還元電流が増加したが、この酸化還元電流はDJ極 (図6) よりも低かった。

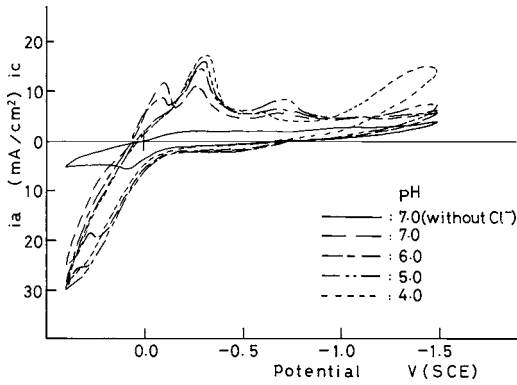


図5 DJ極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酒石酸塩+100 mM 塩化ナトリウム

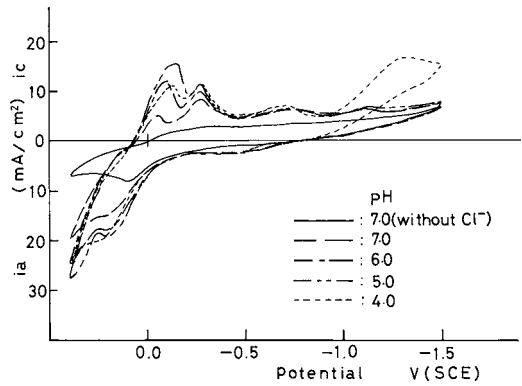


図8 DG極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酒石酸塩+100 mM 塩化ナトリウム

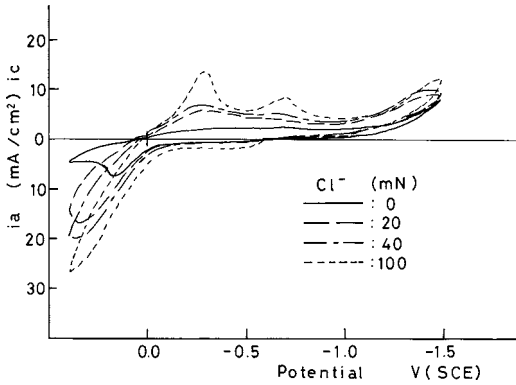


図6 DJ極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酒石酸塩(pH 4.0)+塩化ナトリウム

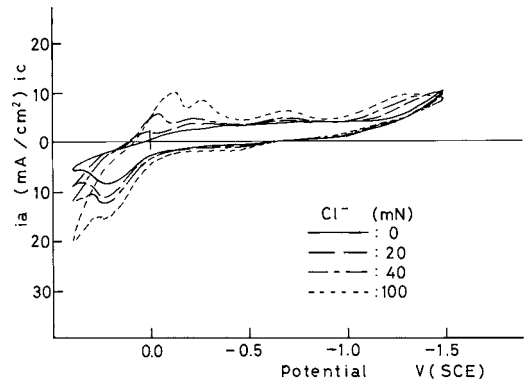


図9 DG極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酒石酸塩(pH 4.0)+塩化ナトリウム

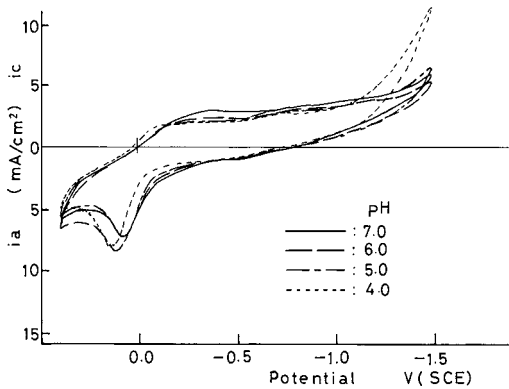


図7 DG極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酒石酸塩

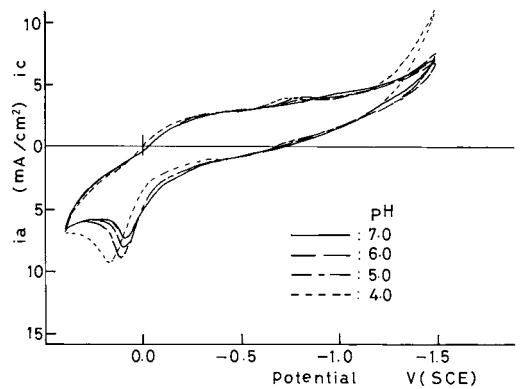


図10 DS極の電位走査曲線

溶液：100 mM 酒石酸塩

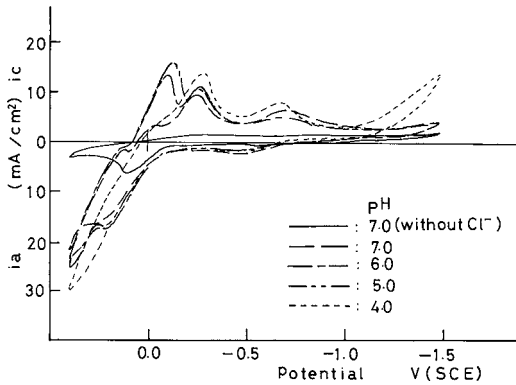


図 11 DS 極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酒石酸塩+100 mM 塩化ナトリウム

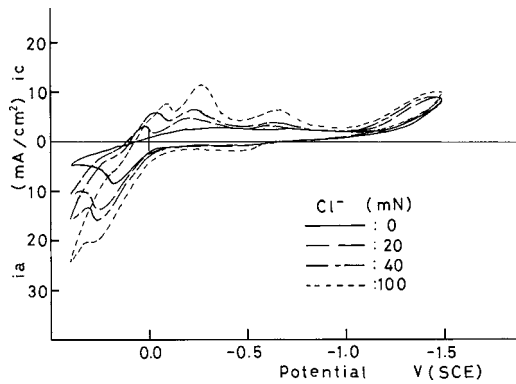


図 12 DS 極の電位走査曲線
溶液：100 mM 酒石酸塩(pH 4.0)+塩化ナトリウム

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(図 1)は前報¹⁾およびクエン酸塩含有溶液^{3,4)}、乳酸塩溶液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。

pH 低下にともなう 0.0 ~ -0.5 V (SCE) の錫酸化電流の増加は明確であり、酸性溶液で錫が溶出し易くなることが明かであった。しかし、塩化物イオン含有溶液(図 2) 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

になるためか、pH の影響はわずかであった。

pH 4 における塩化物イオンの影響はクエン酸塩溶液⁸⁾あるいは乳酸塩溶液⁵⁾の場合に類似であった。

2. 高銅型アマルガム

2.1 酸化銅 (I) の生成

高銅型アマルガム(図 4, 7, 10)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。クエン酸塩溶液³⁾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 pKa 1 = 3.14, pKa 2 = 4.77, pKa 3 = 6.39⁹⁾で、中性から酸性のほぼ全電位域で緩衝能があるのに対し、酒石酸は pKa 1 = 2.98, pKa 2 = 4.34⁹⁾であり、pH 5.5 付近までしか緩衝能を期待できないためと考えられる。

クエン酸塩含有溶液^{3,4)}、乳酸塩溶液⁵⁾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⁵⁾で特にその pH による変化が顕著であり、炭酸水素塩溶液¹⁰⁾では 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。

2.2 塩化物イオン含有溶液における pH の影響

塩化物イオン含有溶液においては銅がクロロ錯体 (CuCl₂⁻) 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(図 5, 8, 11)。還元電流ピークは -0.1 ~ -0.4 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 7, 6) 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 5, 4) 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。

2.3 酸性溶液における塩化物イオンの影響

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 (図 6, 9, 12)。即ち, DJ 極 (図 6) 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 (図 9) および DS 極 (図 12) 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。

本実験の酒石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^{3,4,8)}では電極による差はなかった。それに対し、乳酸塩溶液中⁵⁾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 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酒石酸塩溶液の pH 低下によって明らかな酸化還元電流の増加を示した。塩化物イオン 100 mM を含む酒石酸塩溶液では pH 低下に伴う走査曲線の変化は微小であった。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) 生成電流ピークのみ著明な電位走査曲線を示し、pH 変化に伴う走査曲線の変化は小さかった。pH 4.0 の酒石酸塩溶液では塩化物イオンの添加とともに酸化還元電流が増

加した。

文 献

- 1) 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 33, 37-44
- 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, 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 野元成晃, 田中昌一, 神山明生, 横瀬勝美 (2006) 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. 日大歯研紀 34, 33-40
- 9) Weast RC, Astle MJ, Beyer WH (1989) CRC handbook of chemistry and physics, 67th ed., CRC Press, Inc., Florida, 5: 90
- 10) 横瀬勝美, 鈴木信雄, 湯浅智, 野元成晃 (2006) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動におよぼす炭酸水素塩の影響. 日大歯研紀 34, 15-23