

歯科用アマルガムの電位走査曲線

— 貴な電位域における保持効果 —

横瀬 勝美¹ 名取愛一郎² 湯浅 智³ 野元 成晃¹

Potential sweep polarization curves for dental amalgams

— Effects of potential holding at noble potentials —

Katsumi Yokose¹, Aiichiro Natori², Satoshi Yuasa³ 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 the conventional amalgam electrodes, the potential holding at 0.1V (SCE) resulted in increased currents for the reduction of copper oxide and the potential holding at 0.0 ~ -0.2V (SCE) reduced the formation of tin oxide. The potential sweep polarization curves for the high-copper dental amalgams demonstrated that the potential holding at 0.1V (SCE) resulted in increased currents for the reduction of copper oxide and tin oxide and the potential holding at 0.0 ~ -0.2V (SCE) reduced the formation of copper and tin oxide.

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¹⁻³⁾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。前報¹⁾では -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が、本報では 0.1 ~ -0.2 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)

¹ 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

² 名取歯科医院

³ 湯浅歯科医院

(受理: 2009 年 9 月 30 日)

¹ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

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

² Natori Dental Clinic

³ Yuasa Dental Clinic

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⁸⁾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ostat (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、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。次いで所定電位で

走査を止め、その電位に所定時間保持した後、走査をカソード方向に続行し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 相の錫が酸化され易いことであり⁹⁻¹³⁾、本実験でも CP 極 (図1 ~ 3) 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。

0.1 V (SCE) に電位保持すると (図1), 酸化電流は顕著に低下したが、この電位では銅酸化体が生成するため、その後の 0.0 ~ -0.5 V

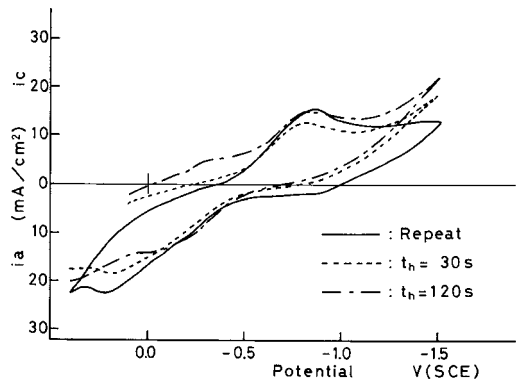


図1 CP 極の走査曲線
保持電位：0.1 V (SCE)

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

(SCE) に銅酸化体の還元電流が認められるようになった。

0.0 ~ -0.2 V (SCE) に電位保持すると (図 2, 3), 保持時間 120 s の走査曲線 (図 3) で明らかのように, 錫酸化体還元電流が低下した。この電位域で保持すると錫の溶出が進むためと考えられる。

2. 高銅型アマルガム

DJ 極 (図 4 ~ 6), DG 極 (図 7 ~ 9) および DS 極 (図 10 ~ 12) 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) で起こる錫の酸化も少ない。

0.1 V (SCE) に電位保持すると (図 4, 7,

10), 銅酸化体とともに錫酸化体の生成が進行し, 両者の還元電流が増加した。このため引き続きアノード走査では -0.5 ~ 0.3 V (SCE) における錫酸化電流が増加した。

0.0 ~ -0.2 V (SCE) に電位保持すると (図 5, 6, 8, 9, 11, 12), 電極の種類によらず銅酸化体および錫酸化体の還元電流が低下し, この電位域で銅および錫の溶出が進むことが示された。また, 120 s 保持で特に著明であるが, -1.3 V (SCE) の還元電流ピークが増加した。0.0 ~ -0.2 V (SCE) の電位保持によって 4 価錫酸化体が増加するためと考えられる。しかし, このような還元電流ピークの増加は, -1.5 V

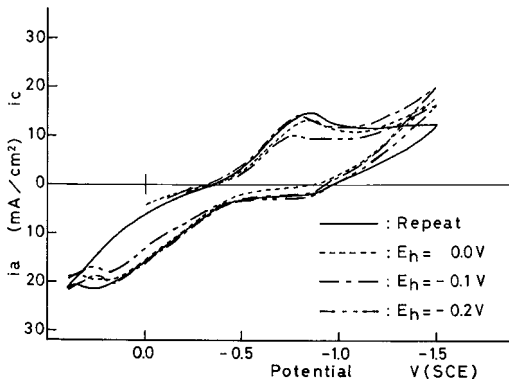


図 2 CP 極の走査曲線
保持時間: 30 秒

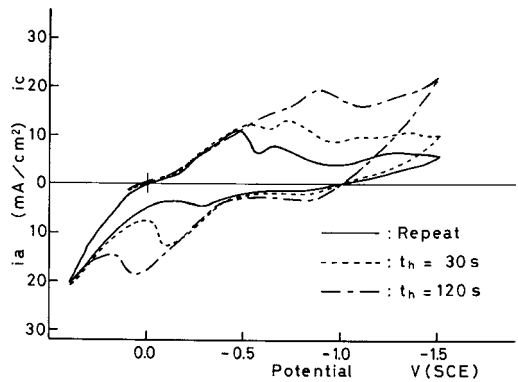


図 4 DJ 極の走査曲線
保持電位: 0.1 V (SCE)

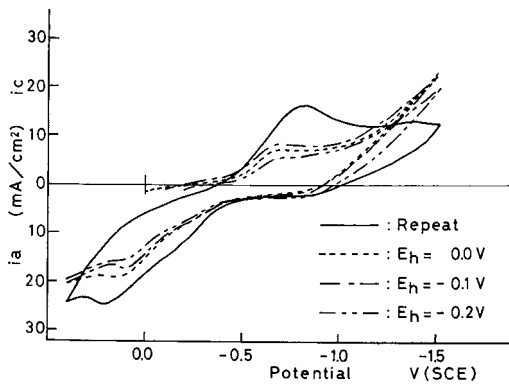


図 3 CP 極の走査曲線
保持時間: 120 秒

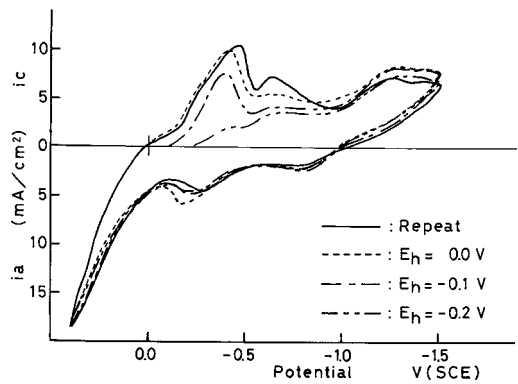


図 5 DJ 極の走査曲線
保持時間: 30 秒

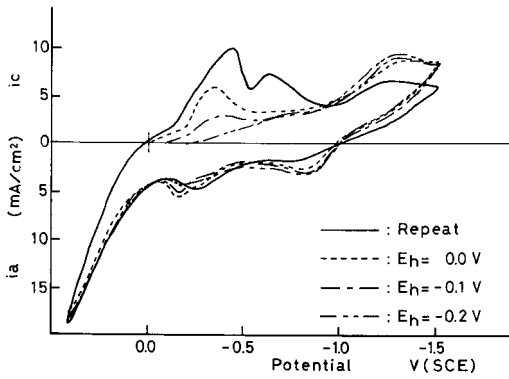


図6 DJ極の走査曲線
保持時間：120秒

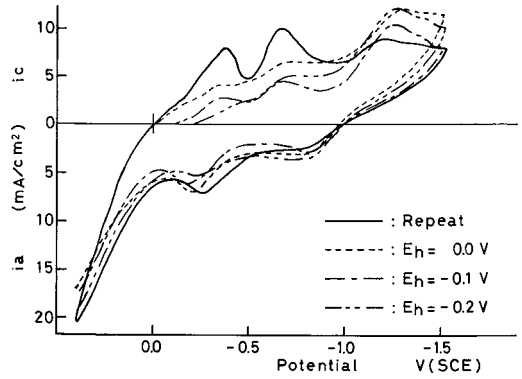


図9 DG極の走査曲線
保持時間：120秒

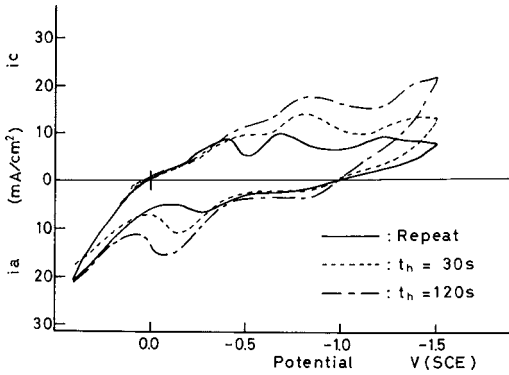


図7 DG極の走査曲線
保持電位：0.1V (SCE)

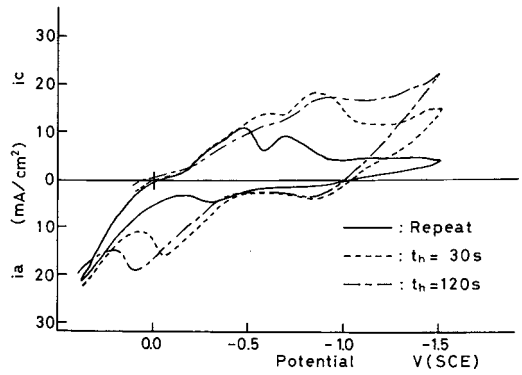


図10 DS極の走査曲線
保持電位：0.1V (SCE)

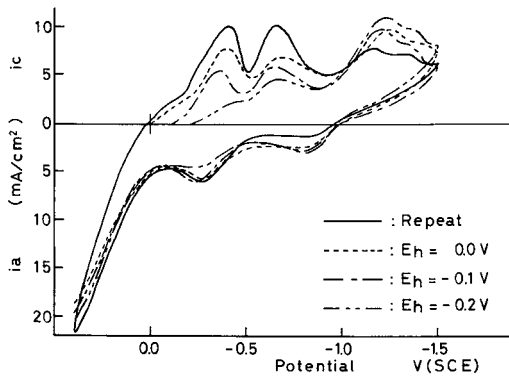


図8 DG極の走査曲線
保持時間：30秒

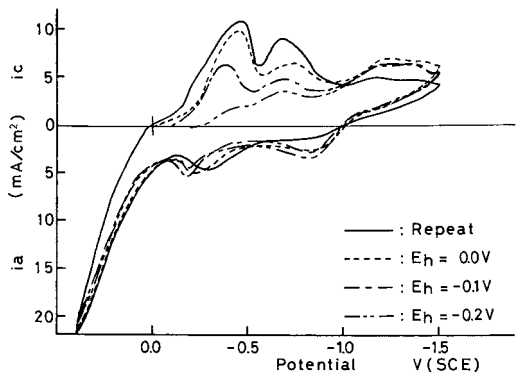


図11 DS極の走査曲線
保持時間：30秒

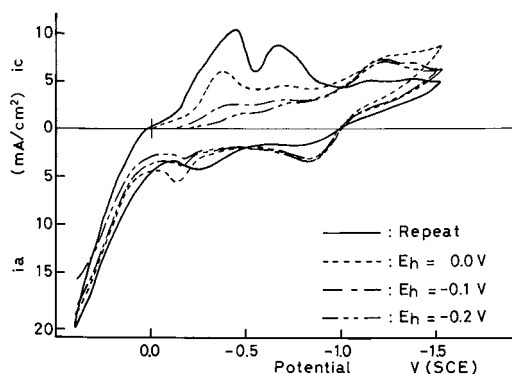


図 12 DS 極の走査曲線
保持時間：120 秒

(SCE) 電位保持⁷⁾, 溶液攪拌¹⁴⁾, 測定温度上昇¹²⁾ などによっても起こるので, その原因については今後の検討が必要である。

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 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 V (SCE) で, 0.1 ~ -0.2 V (SCE) に電位保持した場合の電位走査曲線を比較し, 次の結論をえた。

従来型アマルガムは 0.1 V (SCE) に保持すると銅酸化体が生成した。0.0 ~ -0.2 V (SCE) に電位保持すると (図 2, 3), 錫酸化体生成が低下した。

高銅型アマルガムは 0.1 V (SCE) に電位保持すると, 銅酸化体とともに錫酸化体の生成が増加した。0.0 ~ -0.2 V (SCE) に電位保持すると銅酸化体および錫酸化体の生成量が低下した。

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) 歯科用金合金の前処理と電位走査曲線. 日大歯研紀 26, 23-27
 7) 横瀬勝美, 鈴木信雄, 湯浅智, 野元成晃 (2007) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—1.5 V (SCE) 保持効果—. 日大歯研紀 35, 29-35
 8) 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
 9) 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
 10) 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
 11) 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
 12) 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
 13) 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

日本大学歯学部紀要 37, 15-20, 2009

研紀 16, 57-64

14) 鈴木信雄, 名取愛一郎, 神山明生, 野元成晃

(2006) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—攪拌の影響—. 日大歯研紀 34, 25-31