

歯科用アマルガムの電位走査曲線

—電位保持効果—

横瀬 勝美^{1,4} 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—

Katsumi Yokose^{1,4}, Aiichiro Natori², Satoshi Yuasa³ and Shigemitsu Nomoto¹

Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 100mM sodium chloride was studied using the potential sweep method with a sweep rate of 200mV/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 0.1 or 0.2V (SCE) resulted in increased currents for the formation of tin oxide and the potential holding at 0.0 or -0.2V (SCE) reduced the formation of tin oxide. The potential sweep polarization curves for the high-copper dental amalgams indicated that the potential holding at 0.2V (SCE) resulted in increased currents for the formation of tin oxide and that the potential holding at 0.0 or -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¹⁻⁵⁾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⁶⁾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が、本報では -1.5 V (SCE) とともに 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。

¹ 日本大学歯学部化学教室

² 名取歯科医院

³ 湯浅歯科医院

⁴ 日本大学歯学部総合歯学研究所機能形態部門

^{1,4} 〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

(受理: 2010 年 9 月 30 日)

¹ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

² Natori Dental Clinic

³ Yuasa Dental Clinic

⁴ Division of Functional Morphology, Dental Research Center, Nihon University School of Dentistry

^{1,4} 1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

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100 mM 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，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2分間走査を止め，その電位から所定の貴な電位にアノード走査し，貴な電位で10秒間保持した後，カソード走査して走査曲線を測定した。走査を停止する測定を3回繰り返したが，3回目の測定では貴な電位における走査停止を行なわなかった，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⁸⁻¹²⁾，本測定でも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）に電位保持すると還元電流が顕著に低下し，その後のアノード走査では錫（II）酸化体の生成電流が明確に認められた。-0.5 V（SCE）付近から始まる錫溶出電流は-1.5 V（SCE）電位保持によって繰り返し走査よりも低下したが，0.2あるいは0.1 V（SCE）に10秒保持すると錫還元電流は繰り返し走査よりも増加した。0.2あるいは0.1 V（SCE）に電

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

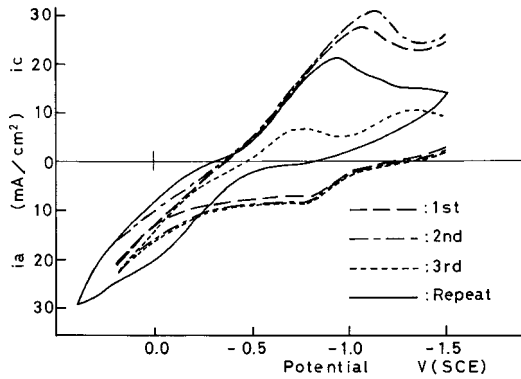


図1 CP極の走査曲線
保持電位：0.2 V (SCE)

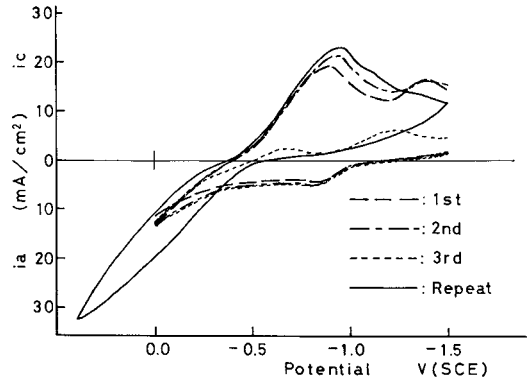


図3 CP極の走査曲線
保持電位：0.0 V (SCE)

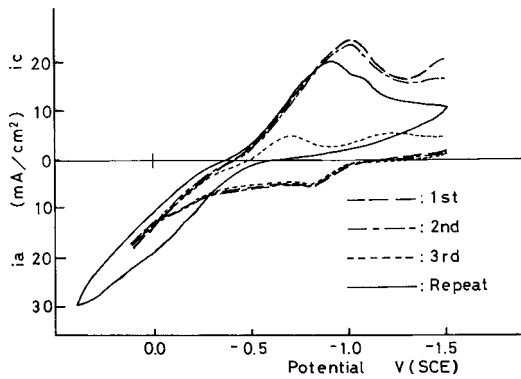


図2 CP極の走査曲線
保持電位：0.1 V (SCE)

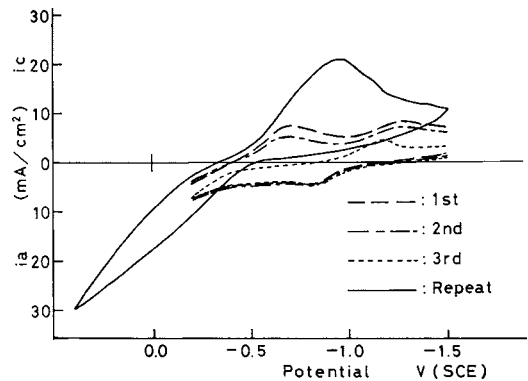


図4 CP極の走査曲線
保持電位：-0.2 V (SCE)

位保持しないで行った3回目のカソード走査では還元電流が顕著に低下した。

カソード走査の途中で電位保持した場合は酸化電流が急激に低下するが⁹⁾、アノード走査の貴な電位域で電位保持した本測定では酸化電流の低下は小さく、繰り返し走査のカソード走査の酸化電流よりも大きかった。また、0.1および0.0 V (SCE) に電位保持した場合は電位保持によって僅かながら酸化電流の増加が認められた。これは被膜の破壊が進行する場合の特徴である。

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)で起こる錫の酸化も少ない。

-1.5 V (SCE)に電位保持すると還元電流が顕著に低下し、その後のアノード走査では高銅型アマルガムの種類によらず錫(II)酸化体の生成電流が明確に認められた。これはまた従来型アマルガムとも同じである。DJ極では他の高銅型アマルガムと異なり-1.3~-1.0 V (SCE)に酸化電流が認められるが、これは亜鉛の酸化に基づく電流である^{9,13,14)}。DJ極のカソード走査では-1.3 V (SCE)付近に他の電極にはない小さい還元電流ピークが認められ、亜

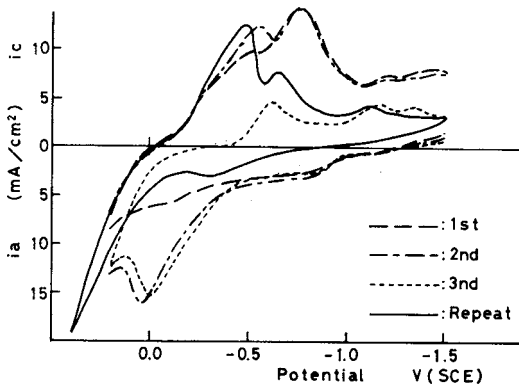


図5 DJ極の走査曲線
保持電位：0.2 V (SCE)

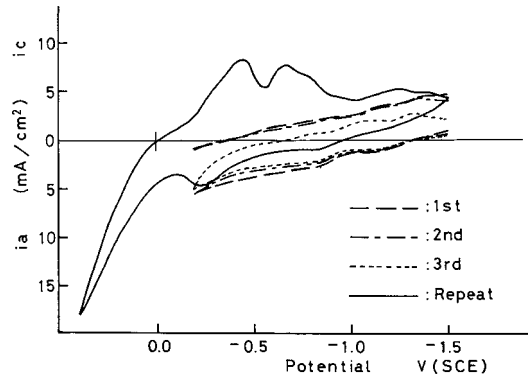


図8 DJ極の走査曲線
保持電位：-0.2 V (SCE)

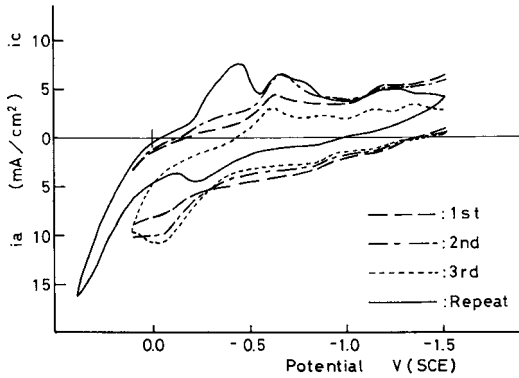


図6 DJ極の走査曲線
保持電位：0.1 V (SCE)

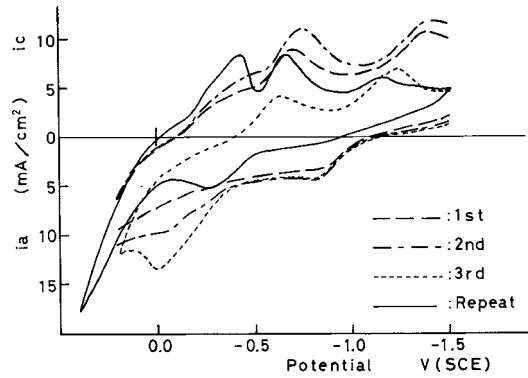


図9 DG極の走査曲線
保持電位：0.2 V (SCE)

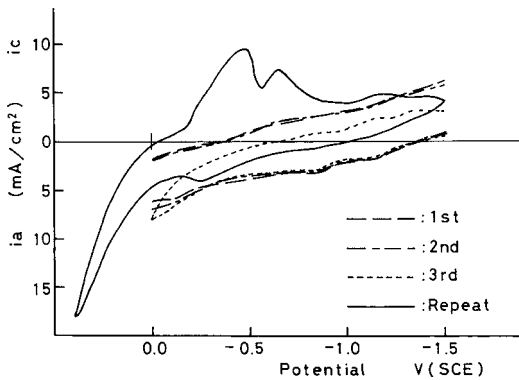


図7 DJ極の走査曲線
保持電位：0.0 V (SCE)

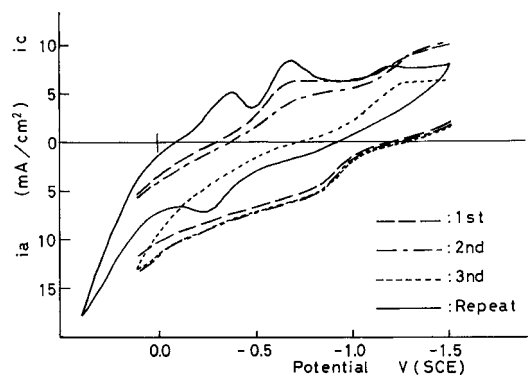


図10 DG極の走査曲線
保持電位：0.1 V (SCE)

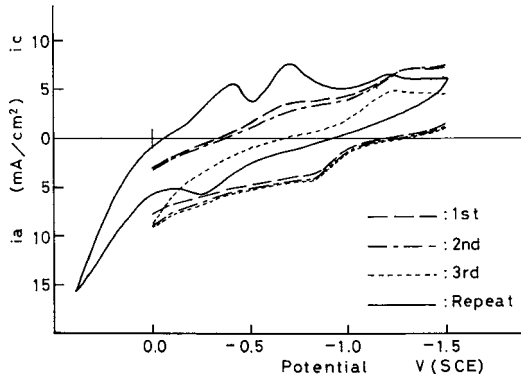


図 11 DG 極の走査曲線
保持電位：0.0 V (SCE)

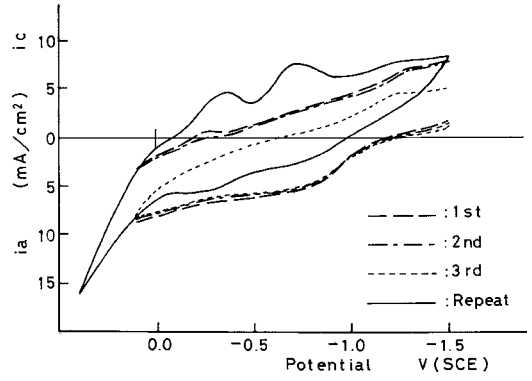


図 14 DS 極の走査曲線
保持電位：0.1 V (SCE)

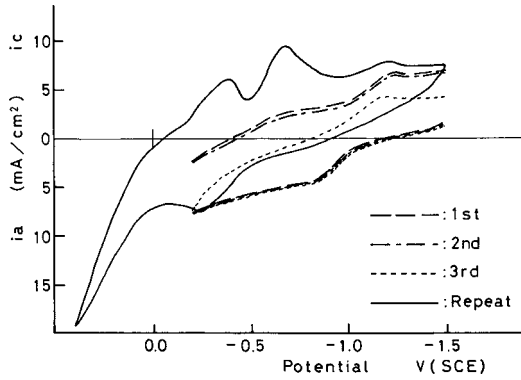


図 12 DG 極の走査曲線
保持電位：-0.2 V (SCE)

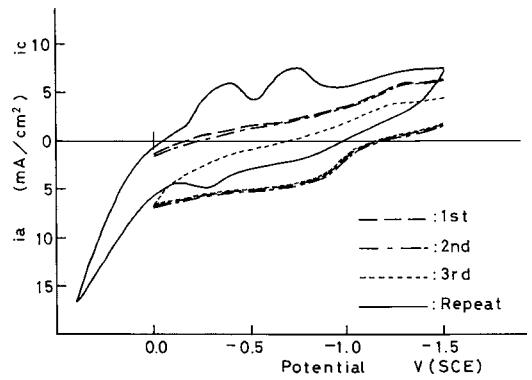


図 15 DS 極の走査曲線
保持電位：0.0 V (SCE)

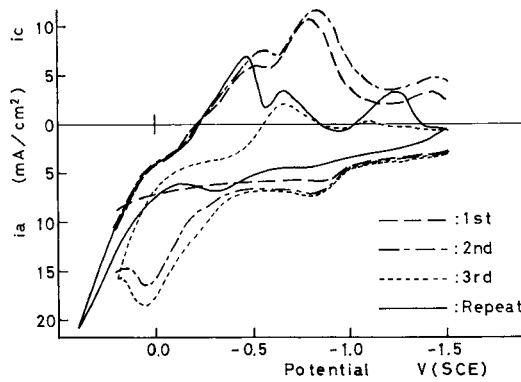


図 13 DS 極の走査曲線
保持電位：0.2 V (SCE)

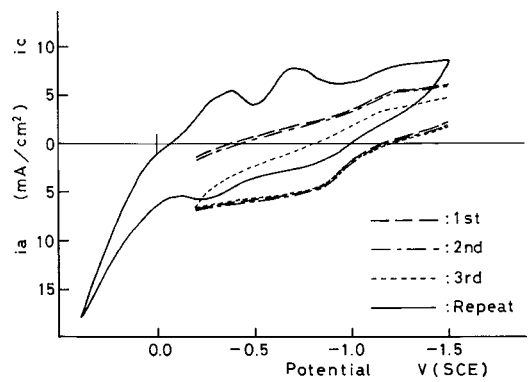


図 16 DS 極の走査曲線
保持電位：-0.2 V (SCE)

鉛酸化体の還元によるものと考えられる。

-1.5 V (SCE) 電位保持後のアノード走査には走査回数による変化があった。-0.5 V (SCE) 付近から始まる錫酸化電流で特に著明であるが、走査回数とともに酸化電流が増加した。初回走査の 0.2 V (SCE) 電位保持で錫酸化体生成量が増加し、カソード走査の錫酸化体還元電流が増加する。これは反応する錫量の増加を意味し、次回のアノード走査における酸化電流の増加を招来した結果である。この錫酸化反応量の増加によって銅の反応が阻害され^{15,16)}、走査を停止しない 3 回目の走査では銅酸化体の還元波が認められなかった。高銅型アマルガムの -0.5 V (SCE) 付近から始まる錫酸化電流ピークは 0.1 V (SCE) に 30 秒以上電位保持した場合にも測定されている⁹⁾。

銅酸化体の還元電流は 0.1 V (SCE) 電位保持で僅かにみとめられ、DJ 極の還元電流が DG 極および DS 極のそれよりも大きく、DJ 極の銅が反応し易いことを示した。0.0 V (SCE) および -0.2 V (SCE) 電位保持では銅酸化体の還元電流は認められず、錫の反応のみを示す電位走査曲線になった。

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 V (SCE) で -1.5 V (SCE) に 120 秒間、0.2 ~ -0.2 V (SCE) に 10 秒間電位保持した場合の電位走査曲線を比較し、下記の結論をえた。

従来型アマルガムは 0.2 および 0.1 V (SCE) に電位保持すると錫酸化体生成量が増加し、0.0 ~ -0.2 V (SCE) に電位保持すると、錫酸化体生成量が低下した。

高銅型アマルガムは 0.2 V (SCE) に電位保持すると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) 野元成晃, 稲葉尚治, 小倉雅光, 中川勝利, 謝維敏, 渡辺洋, 小野瀬英雄 (1981) 歯科用アマルガムの硬化途次における電気化学的挙動に関する遅い電位走査速度による検討. 日歯保存誌 24, 987-996
- 3) 小野瀬英雄, 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 田中昌一, 鈴木信雄 (1986) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動に及ぼす有機物質の影響. 日大歯研紀 14, 57-63
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 横瀬勝美, 名取愛一郎, 湯浅智, 野元成晃 (2009) 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—. 日大歯研紀 37, 15-20
- 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気化学的挙動におよぼ

歯科用アマルガムの電位走査曲線

- 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) 佐藤甫幸, 岡田通, 福田豊, 大塚吉兵衛, 野元成晃, 宮木了 (1981) 各種有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 55, 639-646
- 14) 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
- 15) 野元成晃, 乙部朱美, 佐々木高憲, 吉田英泉, 中村節子 (1986) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動に及ぼす各種酸添加の影響. 日大歯学 60, 399-403
- 16) 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