

歯科用アマルガムの電位走査曲線

—電位保持効果 (2)—

鈴木 信雄¹ 田中 昌一² 横瀬 勝美^{3,4} 野元 成晃³

Potential sweep polarization curves for dental amalgams

—Effects of potential holding (2)—

Nobuo Suzuki¹, Shoichi Tanaka², Katsumi Yokose^{3,4} and Shigemitsu Nomoto³

Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 100 mM sodium chloride was studied using the potential sweep method with 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 -1.0 or -0.5 V (SCE) resulted in increased currents for the formation of tin oxide and the potential holding at 0.0 or 0.2 V (SCE) induced the formation of a large amount of tin oxide. The potential sweep polarization curves for the high-copper dental amalgams indicated that the potential holding at -1.0 or -0.5 V (SCE) resulted in reduced currents for the formation of copper oxide and that the potential holding at 0.0 or 0.2 V (SCE) increased 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 $0.4 \sim -1.5$ 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 -1.5 V (SCE) に 2 分間電位保持した後 $0.2 \sim -0.2$ V (SCE) に 10 秒間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 $-1.0 \sim 0.2$ V (SCE) に各 2 分間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 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

² 田中歯科医院

³ 日本大学歯学部化学教室

⁴ 日本大学歯学部総合歯学研究機関形態部門

^{3,4} 〒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 Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

² Tanaka Dental Clinic

³ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

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

^{3,4} 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（従来型球状合金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0.4 V（SCE）迄アノード走査し，更に-1.5 V（SCE）で2分間走査を止め，その電位からアノード走査し，貴な電位で2分間保持した後，アノード走査して走査曲線を測定した。この際-1.5 V（SCE）から貴な電位迄の走査曲線は煩雑になるのを避けるため記録しなかった。成績で-1.5 V，-1.0 Vなどと記載したものは-1.5 V（SCE）と-1.0 V（SCE）で各々2分間保持したことを示す。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

従来型球状合金によるアマルガムSS極の電気化学的挙動は従来型削片状合金によるアマルガム（CP極）に類似であり⁸⁾，本測定でもSS極の繰り返し電位走査曲線（図1，2）はCP極^{6,9)}のそれに類似であった。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¹⁰⁻¹⁴⁾，本実験でもSS極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

表1 アマルガム用合金

Code	Alloy	Composition (mass%)						Batch No.
		Ag	Sn	Cu	Zn	Pd	others	
SS	Shofu Spherical	69	28				3	087874
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

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(図1, 2)。これもCP極⁹⁾と同じである。

-1.5 V (SCE) に電位保持した後-1.0 V (SCE) あるいは-0.5 V (SCE) に電位保持すると錫(II)酸化体の生成電流はほぼ零になり、その後のアノード走査では錫(II)酸化体生成電流が低下した(図1)。しかし、そのカソード走査では僅かではあるが錫酸化体還元電流の増加があった。

-1.5 V (SCE) の電位保持後、0.0 V (SCE) あるいは0.2 V (SCE) に電位保持した場合酸化電流は零にならず、その後のカソード走査で

は-0.05 V (SCE) あるいは0.1 V (SCE) から還元電流が認められた(図2)。0.2 V (SCE) 電位保持では還元電流が著しく大きく、図2の成績では実測電流を1/2にして表示してある。

2. 高銅型アマルガム

DJ極(図3, 4), DG極(図5, 6)およびDS極(図7, 8)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

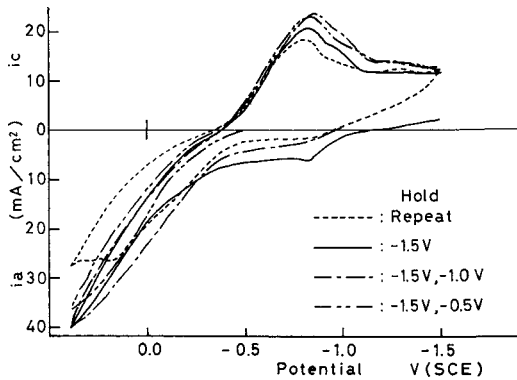


図1 SS極の走査曲線

貴な側の保持電位：-1.0 V (SCE), -0.5 V (SCE)

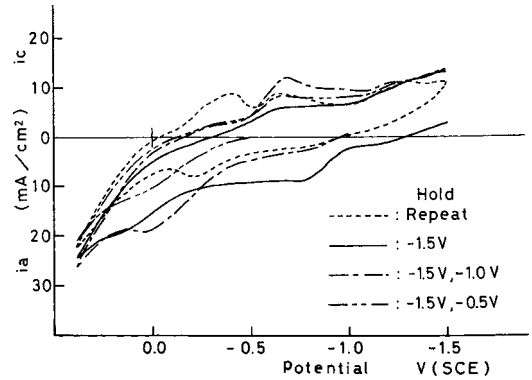


図3 DJ極の走査曲線

貴な側の保持電位：-1.0 V (SCE), -0.5 V (SCE)

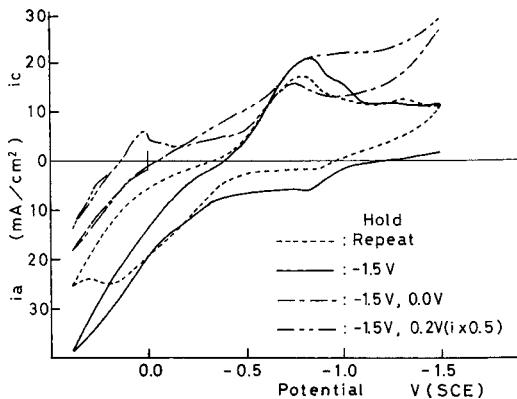


図2 SS極の走査曲線

貴な側の保持電位：0.0 V (SCE), 0.2 V (SCE)

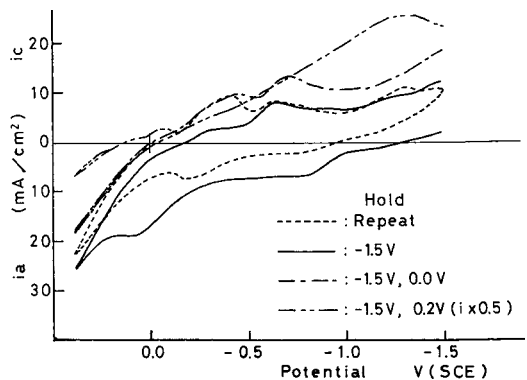


図4 DJ極の走査曲線

貴な側の保持電位：0.0 V (SCE), 0.2 V (SCE)

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 $-1.3 \sim -1.0$ 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^{11,15,16}。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、亜鉛酸化体の還元によるものと考えられる。

-1.5 V (SCE) に電位保持した後 -1.0 V (SCE) あるいは -0.5 V (SCE) に電位保持すると錫 (II) 酸化体の生成電流はほぼ零になり、その後のアノード走査では錫 (II) 酸化体生成電流が低下した(図 3, 5, 7)。引き続きカソード走査では $-0.1 \sim -0.5$ V (SCE) の銅酸化体

還元電流の減少が認められた。

-1.5 V (SCE) の電位保持後、 0.0 V (SCE) に電位保持した場合酸化電流は零になったが、その後のカソード走査では銅酸化体および錫酸化体還元電流ともに増加した(図 4, 6, 8)。

-1.5 V (SCE) の電位保持後、 0.2 V (SCE) に電位保持した場合、従来型アマルガムと同様に還元電流が過大になるため実測電流を $1/2$ にして表示した。カソード走査の還元電流は小さな塩化銀還元電流ピークを示した後、電位に対して直線的に増加した。この直線部分から溶液抵抗を算出すると $23 \Omega \cdot \text{cm}^2$ あるいは $180 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。

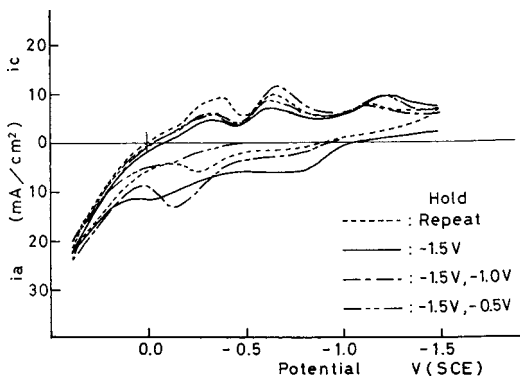


図 5 DG 極の走査曲線

貴な側の保持電位： -1.0 V (SCE), -0.5 V (SCE)

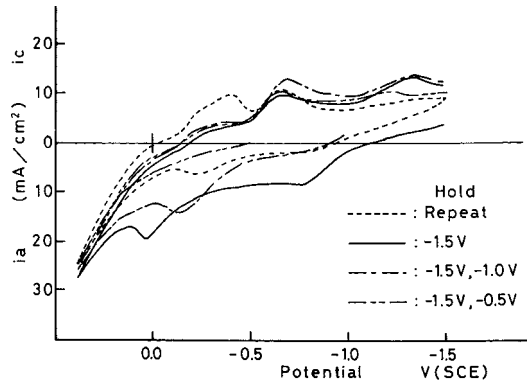


図 7 DS 極の走査曲線

貴な側の保持電位： -1.0 V (SCE), -0.5 V (SCE)

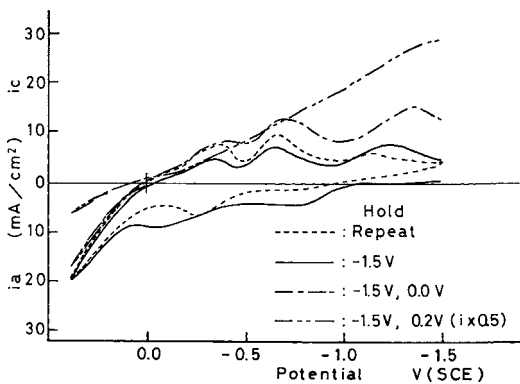


図 6 DG 極の走査曲線

貴な側の保持電位： 0.0 V (SCE), 0.2 V (SCE)

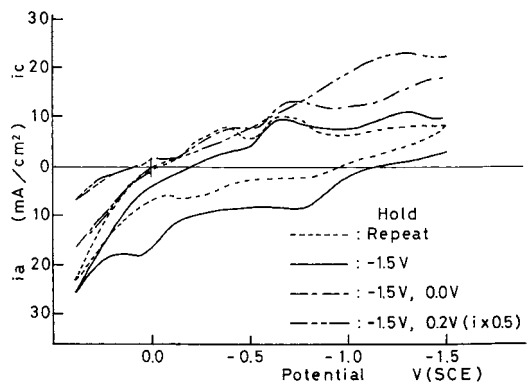


図 8 DS 極の走査曲線

貴な側の保持電位： 0.0 V (SCE), 0.2 V (SCE)

結 論

市販歯科用アマルガム4種(従来型球状1種, 高銅型3種)の0.1 M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2分間, 0.2~-1.0 V (SCE)に2分間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-1.5 V (SCE)の電位保持後, -1.0あるいは-0.5 V (SCE)に電位保持すると錫酸化体生成量が僅かに増加し, -1.5 V (SCE)の電位保持後, 0.0あるいは0.2 V (SCE)に電位保持すると, 錫酸化体生成量が顕著に増加した。

高銅型アマルガムは-1.5 V (SCE)の電位保持後-1.0あるいは-0.5 V (SCE)に電位保持すると, 銅酸化体生成量が低下した。-1.5 V (SCE)の電位保持後, 0.0あるいは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増加した。

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 (2010) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—電位保持効果—. 日大歯研紀38, 17-23
- 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, 名取愛一郎, 古谷修一, 神山明生 (2001) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—水素波—. 日大歯研紀29, 19-26
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 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

日本大学歯学部紀要 38, 25-30, 2010

16) 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