

歯科用アマルガムの電位走査曲線

—電位走査速度の影響—

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 sweep rates—

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

Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 100mM sodium chloride was studied by the potential sweep method using sweep rates of 200~10mV/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 lower sweep rate resulted in clear current peak for the reduction of tin (II) oxide. The potential sweep polarization curves for the high-copper dental amalgams demonstrated that the lower sweep rate resulted in decreased currents for the reduction of copper 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¹⁻⁷⁾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 -1.5 V (SCE) とともに -0.5 V (SCE) に各 2 分間保持した電位走査曲線に及ぼす電位走査速度の影響を検討した。

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

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: 2011 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

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 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 1 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

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), 電位走査速度 200 mV/s 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 -0.5 V (SCE) 迄アノード走査し, -0.5 V (SCE) で 2 分間走査を止め, その電位からアノード走査し 0.4 V (SCE) からカ

ソード走査して走査曲線を測定した。-1.5 V (SCE) と -0.5 V (SCE) で電位保持する走査を電位走査速度 200, 100, 50 あるいは 50, 20, 10 mV/s で行った。電位走査速度を低下すると電流値が低下するのでアノード走査の -1.5 ~ -0.5 V (SCE) 間のみについて実測電流を数倍して表示した。

結果と考察

1. 従来型アマルガム

従来型アマルガム CP 極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)。この酸化電流は電位走査速度の低下とともに低下した。走査速度 50 mV/s 以下で -1.5 V (SCE) におけるアノード走査の還元電流がカソード走査のそれよりも大きな値になっているが, これはアノード走査の還元電流が 10 倍されて表示されているためである。

-0.5 V (SCE) からの錫溶出電流は電位走査速度の影響をあまり受けないが, 20 mV/s および 10 mV/s ではアノード走査とカソード走査の電流値の差が大きくなる傾向が認められた。電位走査速度の低下によって皮膜生成が進むた

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	-	-	JJ13
DJ	Johnson & Johnson Dispersalloy	70	16	13	1	-	-	-	11GG
DG	G-C's Dialloy	60	25	10	-	-	1	4	JM4
DS	Shofu Spherical-D	60	22	13	-	-	-	5	117860

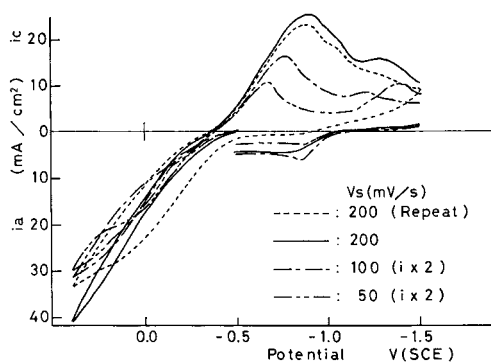


図1 CP極の走査曲線
電位走査速度 200~50 mV/s

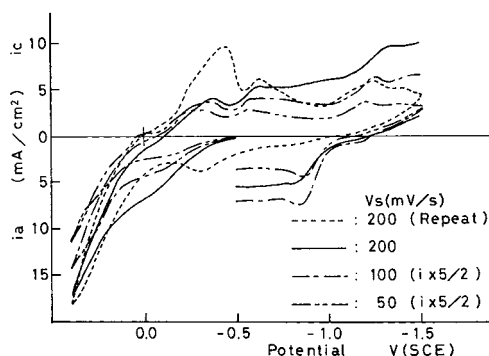


図3 DJ極の走査曲線
電位走査速度 200~50 mV/s

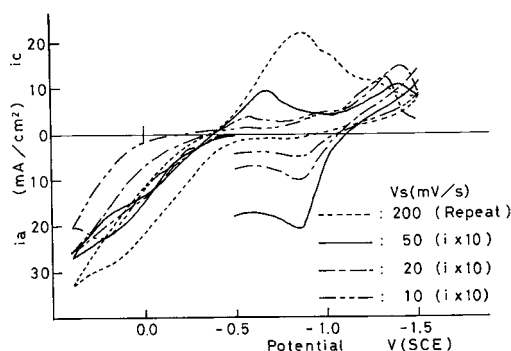


図2 CP極の走査曲線
電位走査速度 200~10 mV/s

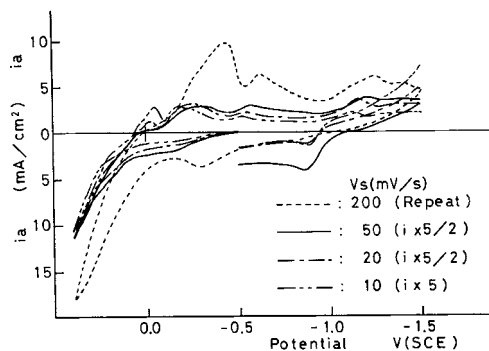


図4 DJ極の走査曲線
電位走査速度 200~10 mV/s

めと考えられる。

カソード走査における -0.5 V (SCE) からの錫析出電流は電位走査速度の低下とともに低下し、ピーク電位は貴に移行した。

カソード走査 -1.3 V (SCE) 付近に電位走査速度 50 mV/s 以下で明確な錫(II)酸化体の還元電流ピークが認められた。

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 $-0.5\sim-0.4\text{ V (SCE)}$ 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、電位走査速度の低下とともに酸化電流も低下した。DJ極では他の高銅型アマルガムと異なり $-1.3\sim-1.0\text{ V (SCE)}$ 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^{10,14-16}。

-1.5 V (SCE) に電位保持した後 -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)。 -0.5 V (SCE) からの酸化電流増加は 0.0 (SCE) 付近で緩徐となり、その酸化電流は電位走査速度の低下とともに低下した。電位走

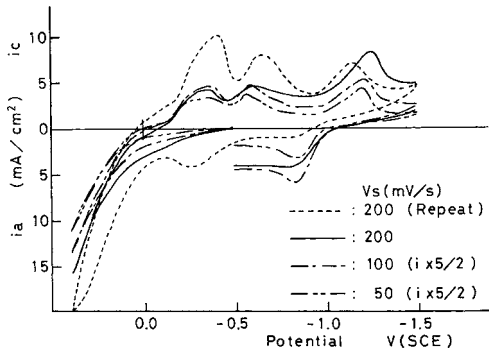


図5 DG極の走査曲線
電位走査速度 200~50 mV/s

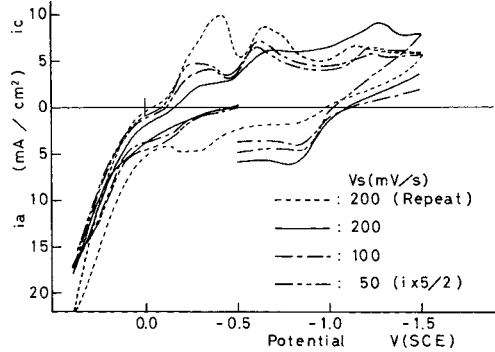


図7 DS極の走査曲線
電位走査速度 200~50 mV/s

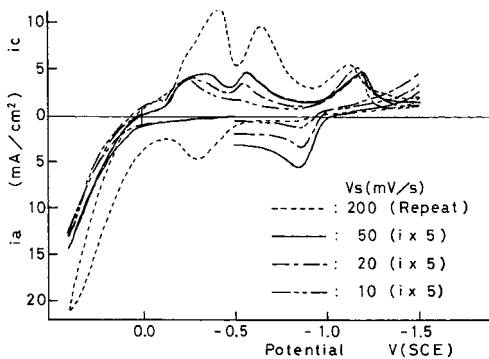


図6 DG極の走査曲線
電位走査速度 200~10 mV/s

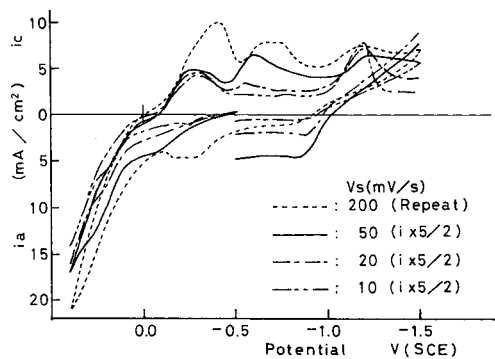


図8 DS極の走査曲線
電位走査速度 200~10 mV/s

査範囲最貴な 0.4 V (SCE) における酸化電流は電位走査速度の低下とともに僅かに低下した。引き続きカソード走査では繰り返し走査と比較して -0.1 ~ -0.5 V (SCE) の銅酸化体還元電流の減少が特に顕著であった。カソード走査の還元電流は全体として電位走査速度の低下とともに僅かずつ低下した。電位走査速度の低い場合顕著であるが -1.2 V (SCE) 付近に錫 (II) 酸化体の還元電流ピークが認められ、これは特に DG 極で明確であった。高銅型アマルガムの中ではこの電極の錫が反応し易いこと¹⁷⁻¹⁹⁾に関連するものと考えられる。この電極については 10 mV/s および 5 mV/s の測定¹⁹⁾も行われ、この還元電流ピークの高さが走査速度に依存し

ないことが示されているが、本測定でも類似の成績であった。

20 mV/s および 10 mV/s のカソード走査では DJ 極 (図 4) のみではあるが塩化銀の小さな還元電流ピークが 0.0 V (SCE) に認められた。

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 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 200~10 mV/s, 電位走査範囲貴な側 0.4 V (SCE) で -1.5 V (SCE) とアノード走査の -0.5 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、下記の結論をえた。

従来型アマルガムは電位走査速度の低下とともに錫析出電流が低下し、錫(II)酸化体の還元電流ピークが明確になった。

高銅型アマルガムは電位走査速度の低下とともに全電位域の電流値が低下したが、特に銅酸化体還元電流の低下が顕著であった。

文 献

- 1) 野元成晃, 古畑恒和, 阿野満, 陳正鴻, 浅野紀元, 宮島力, 小野瀬英雄 (1977) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究 —電位走査曲線におよぼす塩素イオンの影響—. 日歯保存誌 21, 87-93
- 2) 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
- 3) 野元成晃, 赤石哲則, 柴崎崇, 蓮池隆二, 安田豊, 大越寿和, 小野瀬英雄 (1981) 新鮮抜去歯のアマルガム修復物に関する電気化学的検討. 日大歯学 55, 621-625
- 4) 野元成晃, 松島一彦, 新井智, 坂本芳太郎, 稲葉尚治, 黒川満, 小野瀬英雄 (1983) 歯科用アマルガムの45°Cにおける硬化途次の電位走査曲線変化. 日大歯学 57, 984-988
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 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 —貴重な電位域における保持効果—. 日大歯研紀 37, 15-20
- 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. 日大歯研紀 16, 57-64
- 14) 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
- 15) 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
- 16) 鈴木信雄, 田中昌一, 横瀬勝美, 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(2)—. 日大歯研紀 38, 25-30
- 17) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美 (1993) 炭酸水素塩溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線. 日大歯研紀 21, 77-82
- 18) 野元成晃, 横瀬勝美, 橋本宏二, 平野治朗, 鈴木貫太郎, 大塚吉兵衛 (1995) 炭酸水素塩, リン酸塩混合溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線. 日大歯学 69, 916-923
- 19) 野元成晃, 宮木了, 鈴木信雄 (1999) 歯科用アマルガムの錫酸化波. 日大歯研紀 27, 37-44