

## 歯科用アマルガムの電位走査曲線

### —電位保持効果(3)—

鈴木 信雄<sup>1</sup> 田中 昌一<sup>2</sup> 横瀬 勝美<sup>3,4</sup> 野元 成晃<sup>3</sup>

## Potential sweep polarization curves for dental amalgams

### —Effects of potential holding (3)—

Nobuo Suzuki<sup>1</sup>, Shoichi Tanaka<sup>2</sup>, Katsumi Yokose<sup>3,4</sup>, Shigemitsu Nomoto<sup>3</sup>

#### Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 0.1 M sodium chloride was studied by the potential sweep method using a sweep rate of 10 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 0.0 V(SCE) resulted in increased currents for the reduction of tin oxide and the potential holding at 0.1 and 0.2 V(SCE) resulted the formation of copper oxide.

The potential sweep polarization curves for the high-copper dental amalgams demonstrated that the potential holding at 0.0 V(SCE) resulted in increased currents for the reduction of tin oxide of DG and the potential holding at 0.1 and 0.2 V(SCE) resulted 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<sup>1-5)</sup>は主として電位走査速度 200 mV/s による繰り返し電位走査曲線測定を採用している。本報では比較的遅い電位走査速度 10 mV/s による歯科用アマルガムの電位走査曲線におよぼす電位保持時間の影響を検討した。

## 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 cm<sup>2</sup>）の調製は野元ら<sup>6)</sup>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

<sup>1</sup> 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

<sup>2</sup> 田中歯科医院

<sup>3</sup> 日本大学歯学部化学教室

<sup>4</sup> 日本大学歯学部総合歯学研究所機能形態部門

〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

(受理：2012 年 9 月 30 日)

<sup>1</sup> Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

<sup>2</sup> Tanaka Dental Clinic

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

<sup>4</sup> Division of Functional Morphology, Dental Research Center of 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	17860

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 -1.5 V (SCE) に 2 分間電位保持し、その電位から 0.0, 0.1 あるいは 0.2 V (SCE) 迄アノード走査した。その電位で所定時間 (10~120 秒) 保持した後カソード走査した。電位走査速度は全て 10 mV/s である。

結果と考察

1. 従来型アマルガム

従来型削片状合金によるアマルガム CP 極の

成績を図 1~3 に示す。

0.0 V (SCE) に電位保持すると (図 1), 0.0 V (SCE) における酸化電流は顕著に低下したが, 30 秒迄の低下は顕著でなかった。-1.3 V (SCE) 付近の錫 (II) 酸化体還元電流ピークは

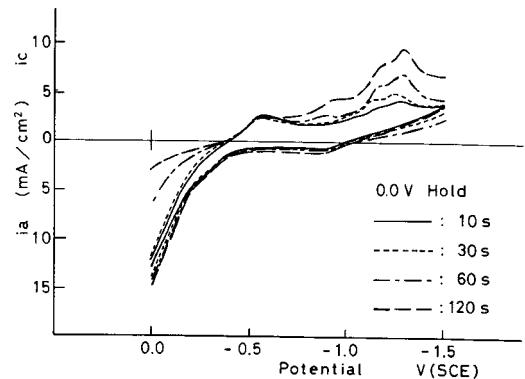


図 1 CP 極の走査曲線  
保持電位: 0.0 V (SCE)

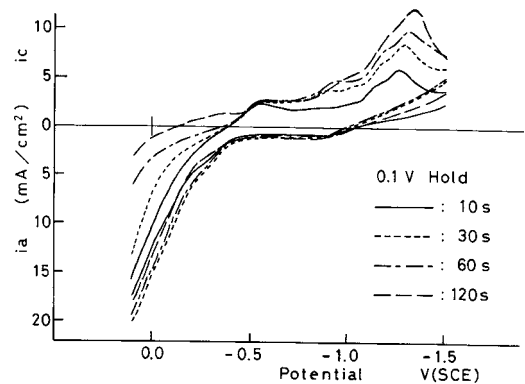


図 2 CP 極の走査曲線  
保持電位: 0.1 V (SCE)

保持時間とともに増加した。

0.1 V (SCE) 電位保持 (図 2) でも錫 (II) 酸化体還元電流ピークは保持時間とともに増加し、120 秒保持では -0.1 ~ -0.5 V (SCE) に銅酸化体の還元電流が認められるようになった。

0.2 V (SCE) 電位保持 (図 3) では 30 秒以上の電位保持で銅酸化体の還元電流が認められるようになった。

## 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る。

0.0 V (SCE) に電位保持すると DJ 極 (図 4) と DS 極 (図 10) では特徴のない還元波になっ

たが、錫の反応しやすい DG 極 (図 7) は錫の溶出を示す酸化電流ピーク、錫 (II) 酸化体還元電流ピークが認められた。-0.5 V (SCE) に電位保持した場合<sup>7)</sup>、その電位からのアノード走査で単調な酸化電流の増加ではなく限界電流が認められたが、本測定でもその傾向が認められた。

0.1 V (SCE) 電位保持では (図 5, 8, 11) 銅酸化体還元電流が明確に認められ、DJ 極と DS 極では電流ピークになった。錫 (II) 酸化体還元電流ピークは保持時間とともに大きくなる傾向があり、DS 極では保持時間 30 秒以下ではピークにならなかった。

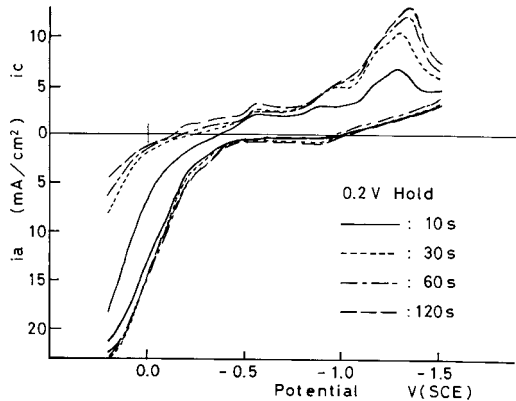


図 3 CP 極の走査曲線  
保持電位 : 0.2 V (SCE)

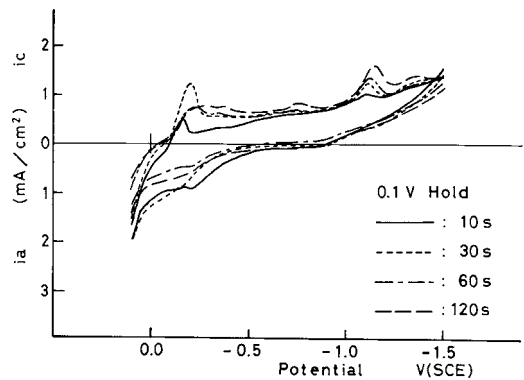


図 5 DJ 極の走査曲線  
保持電位 : 0.1 V (SCE)

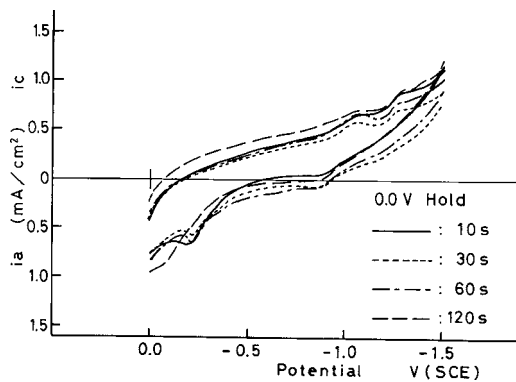


図 4 DJ 極の走査曲線  
保持電位 : 0.0 V (SCE)

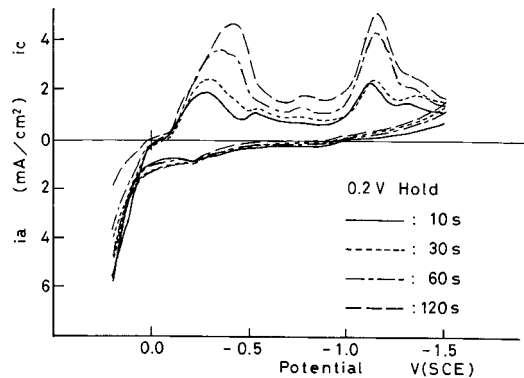


図 6 DJ 極の走査曲線  
保持電位 : 0.2 V (SCE)

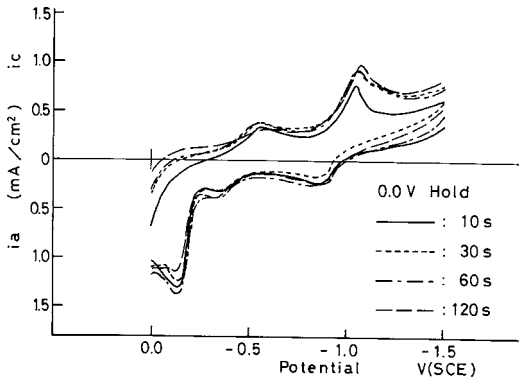


図7 DG極の走査曲線  
保持電位：0.0 V(SCE)

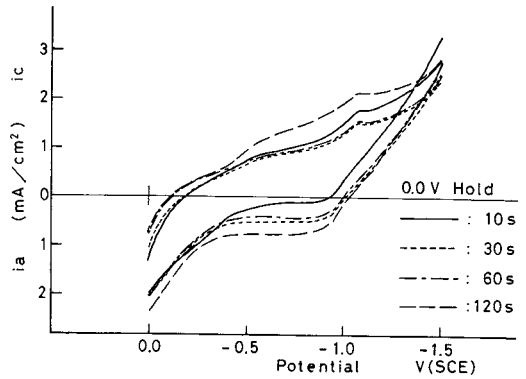


図10 DS極の走査曲線  
保持電位：0.0 V(SCE)

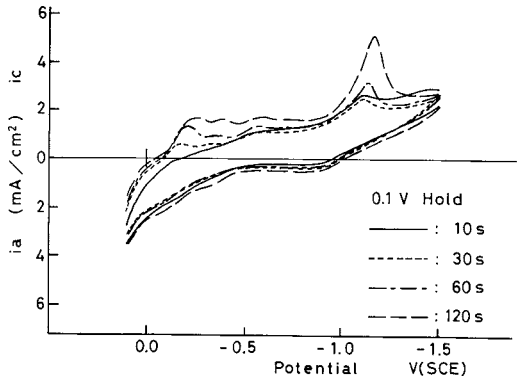


図8 DG極の走査曲線  
保持電位：0.1 V(SCE)

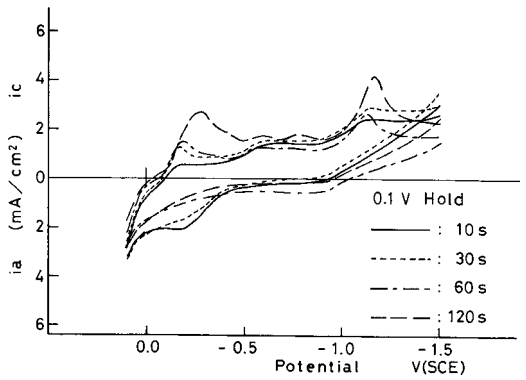


図11 DS極の走査曲線  
保持電位：0.1 V(SCE)

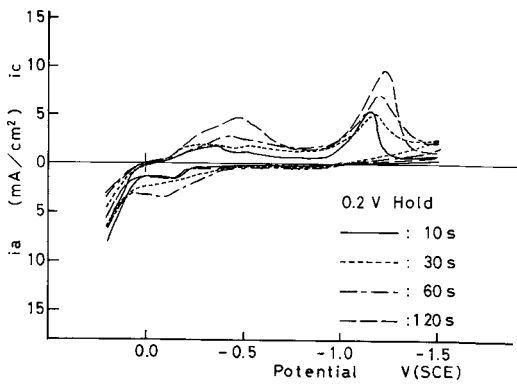


図9 DG極の走査曲線  
保持電位：0.2 V(SCE)

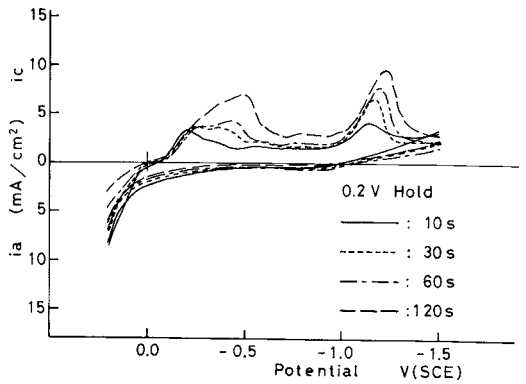


図12 DS極の走査曲線  
保持電位：0.2 V(SCE)

0.2 V (SCE) 電位保持では (図 6, 9, 12) 銅酸化体還元電流ピークが明確になった。錫 (II) 酸化体還元電流ピークは保持時間とともに大きくなったが DJ 極と DG 極では保持時間 10 秒と 30 秒の差が小さかった。DJ 極では錫 (II) 酸化体還元電流ピークの卑な側に亜鉛酸化体還元電流ピークが認められたが保持時間が長く、錫 (II) 酸化体還元電流ピークが大きくなると錫 (II) 酸化体還元電流ピークの肩のようになった。電位走査速度 200 mV/s では<sup>7)</sup>、0.2 V (SCE) に 120 秒電位保持すると電流値が大になるため電位-電流の関係がほぼ直線になったが、本測定での 10 mV/s では電流値が低く正常な電位走査曲線になった。

### 3. 保持電位について

遅い電位走査速度 (1~2 mV/s) では 1 回のみの走査による電位走査曲線測定が基本になるので、前処理等で生じた酸化皮膜を還元し清浄な電極面にするため通常 -1.5 V (SCE) に電位保持している<sup>2,8-11)</sup>。既報<sup>12,13)</sup>では速い電位走査速度 (200 mV/s) で -1.5 V (SCE) 保持の回数効果を見たが走査回数による影響は小さかった。本報では電位走査速度 10 mV/s で -1.5 V (SCE) 2 分間保持とともに貴な電位に保持した測定であるが、-1.5 V (SCE) 保持後のアノード走査曲線が貴な電位における保持時間の影響をそれほど受けない成績は -1.5 V (SCE) 2 分間保持で生成皮膜がほぼ完全に還元された結果と考えられる。

-1.0 V (SCE) は錫 (II) 酸化体生成が始まる電位である。-1.5 V (SCE) とともに -1.0 V (SCE) に電位保持した成績<sup>7)</sup>では錫の酸化が促進される傾向が認められた。-1.0 V (SCE) 電位保持は -1.5 V (SCE) 迄分極したために生ずる電極面近傍の pH 上昇を緩和することが期待されるが、そのための効果か否かは明らかでない。浸漬直後から -1.0 V (SCE) に電位保持した成績<sup>14)</sup>では生成した皮膜が完全に還元されな

いため、2 回目の電位走査では錫溶出電流の低下することが認められた。

-0.5 V (SCE) は錫の溶出が始まる電位であり、歯科用アマルガムの腐食電位に近い電位である。-1.5 V (SCE) とともに -0.5 V (SCE) に電位保持した成績<sup>7,15)</sup>では錫 (II) 酸化体生成電流が殆ど認められず、高銅型アマルガムでは銅酸化体還元電流の低下があった。

## 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 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 10 mV/s、電位走査範囲貴な側 0.4 V (SCE) で、-1.5 V (SCE) で 120 秒、0.0~0.2 V (SCE) に 10~120 秒電位保持した場合の電位走査曲線を比較し、次ぎの結論をえた。

従来型アマルガムは 0.0 V (SCE) に保持すると錫 (II) 酸化体還元電流ピークが増加した。0.1 および 0.2 V (SCE) に電位保持すると銅酸化体還元電流が認められた。

高銅型アマルガムは 0.0 V (SCE) に電位保持すると、DJ 極と DS 極では特徴のない還元波になったが、DG 極では錫 (II) 酸化体還元電流ピークが認められた。

0.1 および 0.2 V (SCE) の電位保持では銅酸化体還元電流ピークと錫 (II) 酸化体還元電流ピークの両者が認められた。

## 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) 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
  - 7) 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
  - 8) 野元成晃, 古畑恒和, 榊原健, 小野章, 坂井実, 升谷滋行, 小野瀬英雄 (1978) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究—遅い電位走査速度による走査曲線—. 日歯保存誌 21, 419-426
  - 9) 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
  - 10) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美 (1993) 歯科用アマルガムの遅い走査速度による分極挙動. 日大歯研紀 21, 83-90
  - 11) 野元成晃, 田中昌一, 鈴木信雄, 西山司, 名取愛一郎 (2002) 高銅型アマルガム Lumialloy の電位走査曲線. 日大歯研紀 30, 25-35
  - 12) 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
  - 13) 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
  - 14) 宮木了, 野元成晃, 鈴木義秋, 小森真弓 (1982) 歯科用アマルガムの狭い電位域に関する電位走査曲線. 日大歯学 56, 909-913
  - 15) 横瀬勝美, 名取愛一郎, 湯浅智, 野元成晃 (2011) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—電位走査速度の影響—. 日大歯研紀 39, 27-31