

## 歯科用アマルガムの電位走査曲線

### —電位保持効果 (4)—

横瀬 勝美<sup>1,2</sup> 名取愛一郎<sup>3</sup> 湯浅 智<sup>4</sup> 野元 成晃<sup>1</sup>

## Potential sweep polarization curves for dental amalgams

### —Effects of potential holding (4)—

Katsumi Yokose<sup>1</sup>, Aiichiro Natori<sup>2</sup>, Satoshi Yuasa<sup>3</sup> and Shigemitsu Nomoto<sup>4</sup>

#### Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 1.0 M (mol/L) sodium chloride was evaluated using the potential sweep method with 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 that caused the reduction of tin oxide and the potential holding at 0.2 and 0.4 V (SCE) resulted in the formation of mercurous chloride and silver chloride. The potential sweep polarization curves for the high copper dental amalgams demonstrated that the potential holding at 0.0 V (SCE) resulted in the formation of mercurous chloride and silver chloride and increased currents for the reduction of tin oxide of DG and DS. The potential holding at 0.2 and 0.4 V (SCE) resulted in the formation of copper oxide, mercurous chloride and silver chloride.

**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に関して、著者<sup>1-5)</sup>は生食液濃度に近い 0.1 M (mol/L) 塩化ナトリウム水溶液を電解質溶液として用いてきた。塩化物含有溶液中における歯科用アマルガムの電気化学的挙動についてはより高濃度溶液の検討も必要と考え、本報では比較的遅い電位走査速度 10 mV/s による 1.0 M 塩化ナト

リウム水溶液中におけ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、

<sup>1</sup> 日本大学歯学部化学教室

<sup>2</sup> 日本大学歯学部総合歯学研究so機能形態部門

<sup>3</sup> 名取歯科医院

<sup>4</sup> 湯浅歯科医院

〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

(受理：2013 年 9 月 20 日)

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

<sup>2</sup> Division of Functional Morphology, Deental Research Center of Nihon University School of Dentistry

<sup>3</sup> Natori Dental Clinic

<sup>4</sup> Yuasa Dental Clinic

Nihon University School of Dentistry

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

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		11GG
DG	G-C's Dialloy	60	25	10		1 4	JM4
DS	Shofu Spherical-D	60	22	13		5	117860

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>9)</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 1.0 M (mol/L) 塩化ナトリウム水溶液である。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, 0.2 あるいは 0.4 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

従来型球状合金によるアマルガム SS 極の成績を図 1 ~ 3 に示す。

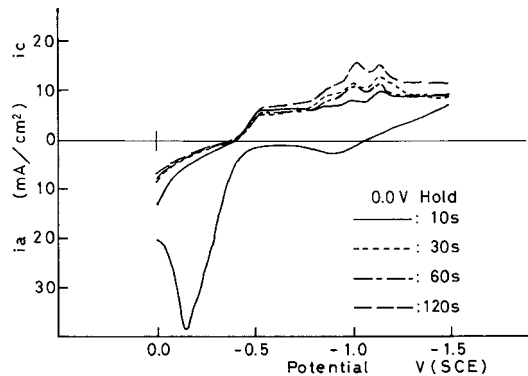


図 1 SS 極の走査曲線  
保持電位: 0.0 V (SCE)

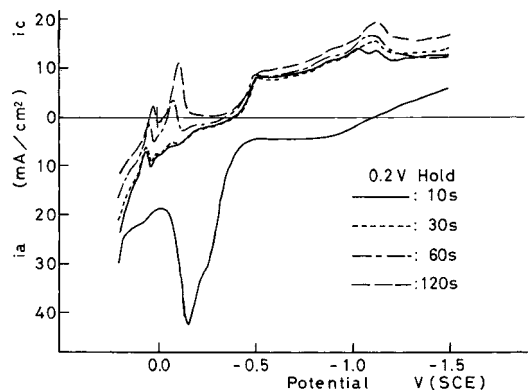


図 2 SS 極の走査曲線  
保持電位: 0.2 V (SCE)

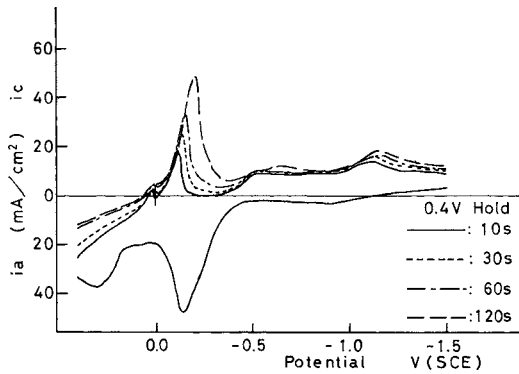


図3 SS極の走査曲線  
保持電位：0.4 V (SCE)

-1.5 V (SCE) に電位保持した後のアノード走査では-0.1 V (SCE) に錫溶出の酸化電流ピークがあり、0.2 V (SCE) 迄の走査ではそのカソード走査で塩化水銀 (I) および塩化銀の還元電流ピークが認められた。0.4 V (SCE) 電位保持では保持時間とともに塩化銀還元電流ピークが増加したが、錫酸化体還元電流の増加は僅かであった。アノード走査の酸化電流波形は-0.1 V (SCE) と 0.3 V (SCE) に酸化電流ピークを示したが、この様な波形は電位走査速度の遅い場合、従来型アマルガムで認められている<sup>7-9)</sup>。また、電位走査速度 200 mV/s でも塩化ナトリウム濃度 1.0 M では-0.1 V (SCE) の酸化電流ピークは認められている<sup>10)</sup>。

## 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。

-1.5 V (SCE) に電位保持した後のアノード走査では-0.1 V (SCE) 付近から酸化電流の増加が認められ、従来型アマルガムと比較して錫が反応し難いことが明らかであった。0.0 V (SCE) に電位保持すると錫の反応し易い DG極のみに錫 (II) 酸化体還元電流ピークが明確に認められた。0.2 V (SCE) 電位保持では従来型アマルガムと同様塩化水銀 (I) および塩化銀の還元電流ピークが認められた。0.4 V

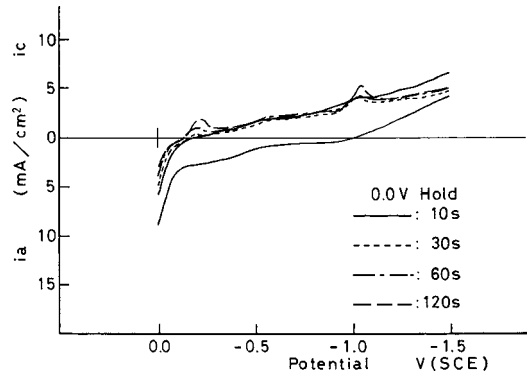


図4 DJ極の走査曲線  
保持電位：0.0 V (SCE)

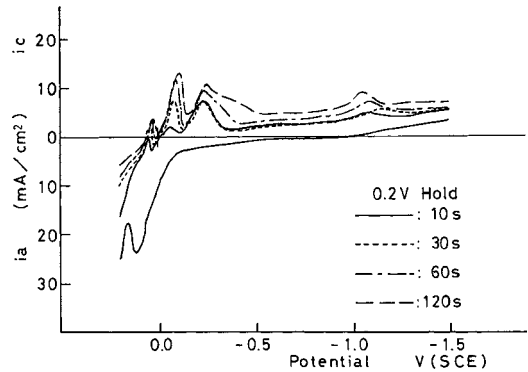


図5 DJ極の走査曲線  
保持電位：0.2 V (SCE)

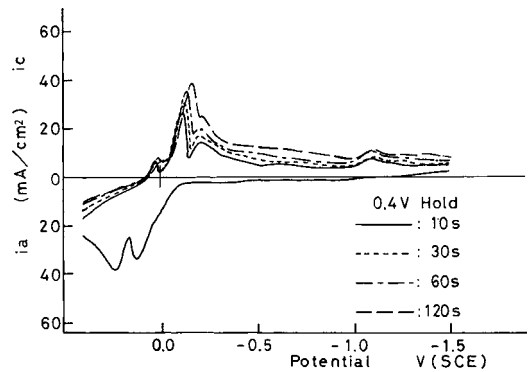


図6 DJ極の走査曲線  
保持電位：0.4 V (SCE)

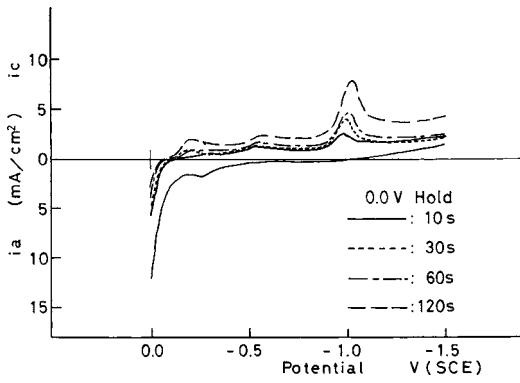


図7 DG極の走査曲線  
保持電位：0.0V (SCE)

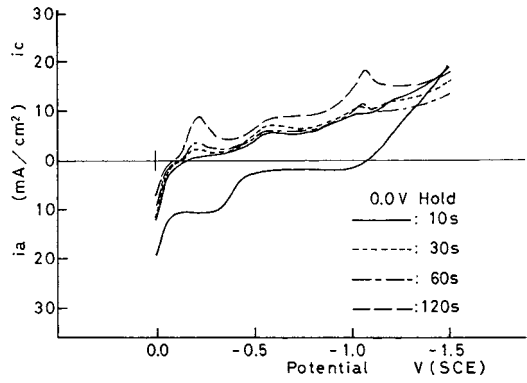


図10 DS極の走査曲線  
保持電位：0.0V (SCE)

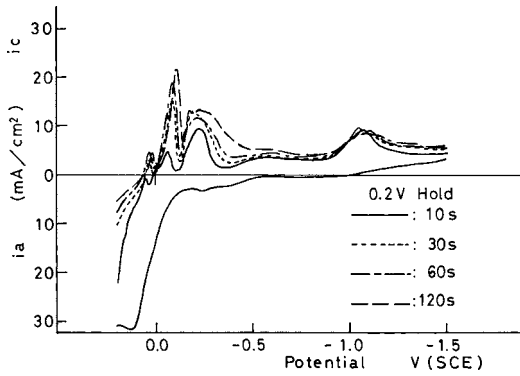


図8 DG極の走査曲線  
保持電位：0.2V (SCE)

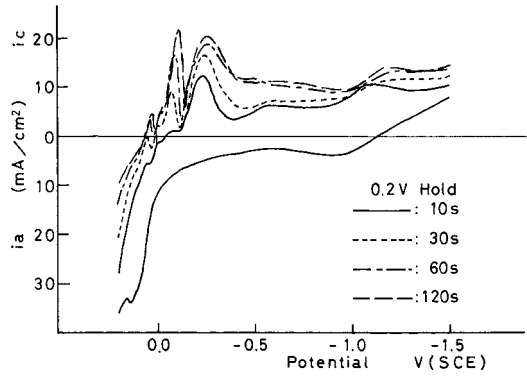


図11 DS極の走査曲線  
保持電位：0.2V (SCE)

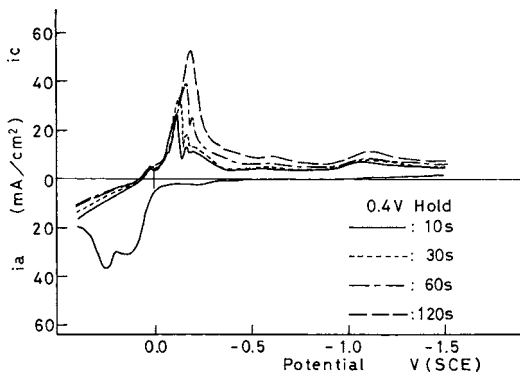


図9 DG極の走査曲線  
保持電位：0.4V (SCE)

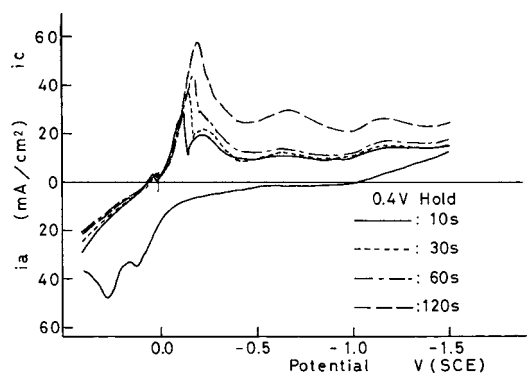


図12 DS極の走査曲線  
保持電位：0.4V (SCE)

(SCE) 電位保持では保持時間とともに塩化銀還元電流ピークが増加したが、塩化水銀 (I) 還元電流ピークは殆ど増加しなかった。電位走査速度 200 mV/s で塩化ナトリウム濃度 2.0 M 迄の測定<sup>10)</sup>も行われているが電流値が大であり、0.0 V (SCE) 迄の電位走査のため本測定のような酸化電流ピークは認められていない。

また、電位走査速度 200 mV/s で塩化ナトリウム 1.0 M 溶液中の高銅型アマルガム Lumialloy の測定も行われているが走査範囲 0.2 V (SCE) であったため塩化銀還元電流ピークは認められていない<sup>11)</sup>。

### 3. 塩化銀還元電流について

塩化ナトリウム濃度 0.1 M 水溶液では電位走査速度 20 mV/s および 10 mV/s で DJ 極のみに塩化銀還元電流ピークが認められた<sup>12)</sup>。本測定の塩化ナトリウム濃度 1.0 M 水溶液では 0.2 V (SCE) よりも貴に電位保持すると従来型アマルガム、高銅型アマルガムともに塩化水銀 (I) および塩化銀の還元電流ピークが明確に示された。

塩化銀の還元電流ピークは電位走査速度が遅い場合に測定されるが<sup>7,8,9,11,13)</sup>、電流値の大になる 200 mV/s による場合<sup>2,11,14,15)</sup>は通常観測されない。しかし、皮膜が存在し錫あるいは銅の反応が抑制される場合、200 mV/s でも塩化銀の還元電流ピークが認められる。電位走査範囲を 0.4 ~ -1.1 V (SCE) にした場合、患者の抜去歯に充填されていたアマルガム<sup>16,17)</sup>などがその例である。塩化ナトリウムと炭酸水素塩の混合溶液<sup>11,18,19)</sup>でも 200 mV/s で塩化銀の還元電流ピークが認められるが類似の効果によるものである。また、乳酸塩<sup>20)</sup>、酢酸塩<sup>21)</sup>、酒石酸塩<sup>22,23)</sup>、クエン酸塩<sup>15,24)</sup>と塩化ナトリウムの混合溶液でも類似の効果で塩化銀の還元電流ピークが認められる。硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液<sup>11,14,25)</sup>でも塩化銀の還元電流ピークが認められるが、これは伝導度増加による抵抗分極

の低下によるものと考えられる。

## 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 1.0 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 ~ 0.4 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) 酸化体還元電流が僅かに増加した。0.2 および 0.4 V (SCE) に電位保持すると塩化水銀 (I) および塩化銀の還元電流ピークが認められた。

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

0.2 および 0.4 V (SCE) の電位保持では銅酸化体還元電流ピークとともに塩化水銀 (I) および塩化銀の還元電流ピークが認められた。

## 文 献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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

- 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) 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
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 野元成晃, 田中昌一, 手嶋健介, 小森規雄 (2001) 歯科用アマルガムの塩化ナトリウム溶液中における電位走査曲線—塩化ナトリウム濃度の影響—. 日大歯研紀 29, 27-36
- 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, 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
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 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
- 16) 野元成晃, 赤石哲則, 小林茂樹, 安藤進, 黒田隆, 小野瀬英雄 (1980) 抜去歯のアマルガム修復物に関する電気化学的検討. 日歯保存誌 23, 164-172
- 17) 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
- 18) 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
- 19) 神山明生, 田中昌一, 横瀬勝美, 野元成晃 (2010) 歯科用銀合金のリン酸塩, 塩化物, 乳酸塩混合溶液中における電気化学的挙動. 日大歯研紀 38, 5-9
- 20) 野元成晃, 名取愛一郎, 西山司, 湯浅智 (2000) 歯科用アマルガムの乳酸塩溶液中における電位走査曲線. 日大歯研紀 28, 31-40
- 21) 野元成晃, 湯浅智, 鈴木信雄, 神山明生 (2005) 歯科用アマルガムの酢酸塩溶液中における電位走査曲線. 日大歯研紀 33, 29-35
- 22) 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
- 23) 鈴木信雄, 名取愛一郎, 神山明生, 野元成晃 (2007) 歯科用アマルガムの酒石酸塩溶液中における電気化学的挙動. 日大歯研紀 35, 43-48
- 24) 野元成晃, 田中昌一, 神山明生, 横瀬勝美 (2006) クエン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの電位走査曲線. 日大歯研紀 34, 33-40
- 25) 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