

## 歯科用アマルガムの電位走査曲線

### —電位保持効果 (5)—

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

## Potential sweep polarization curves for dental amalgams

### —Effects of potential holding (5)—

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

#### Abstract

The polarization behavior of dental amalgams in 0.05 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 for the reduction of tin oxide and the potential holding at 0.1 or 1.0 V (SCE) resulted in the formation of tin oxide. Copper film generation was accepted. The potential sweep polarization curves for high-copper dental amalgams demonstrated that the potential holding at 0.0 V (SCE) resulted in increased currents for the reduction of tin oxide. The potential holding at 0.1 or 1.0 V (SCE) resulted in the formation of copper oxide and tin oxide. Copper and tin film generation was accepted.

**Key words:** dental amalgam, potential sweep polarization curve

#### 緒 言

歯科用金属の電解質溶液における広い電位範囲にわたる電気化学的挙動を検討するため、著者らは電流規制繰り返し充放電曲線測定および電位走査法を利用している。著者ら<sup>1-5)</sup>は、通常採用している条件では、前者では金属を十分に酸化した状態で、後者は主として酸化初期の状態に関する知見が得られるので、両者は互いに

相補的な検討法であると考えられる。本測定は後者を用い、歯科用アマルガムの電気化学的挙動に関して、生食液濃度に近い 0.1 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。前報<sup>6)</sup>では高濃度溶液の検討として 1.0 mol/L 塩化ナトリウム水溶液について検討したが、本報では逆に低濃度について比較検討として 0.05 mol/L 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

<sup>1</sup> 日本大学歯学部 基礎自然科学分野 (化学)

<sup>2</sup> 田中歯科医院

<sup>3</sup> 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

<sup>4</sup> 日本大学歯学部総合歯学研究so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: 2014 年 9 月 30 日)

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

<sup>2</sup> Tanaka Dental Clinic

<sup>3</sup> Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

<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 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    |

す電位保持時間の影響を測定し、金属被膜形成について検討した。

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，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>7)</sup>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0.05 mo/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，室温で測定した。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 L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, 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。ただし，保持電位0.4 V（SCE）については過大な酸化を避けるため保持時間は10および30秒のみとした。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1~4に示す。

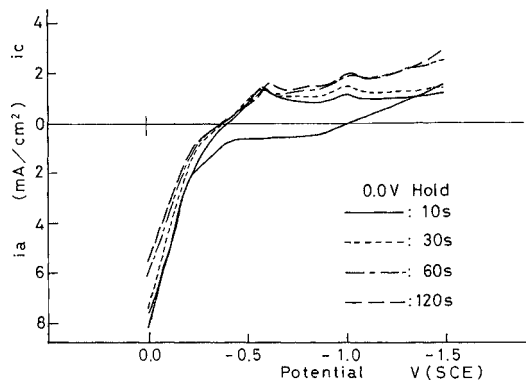


図1 SS極の走査曲線  
保持電位：0.0 V（SCE）

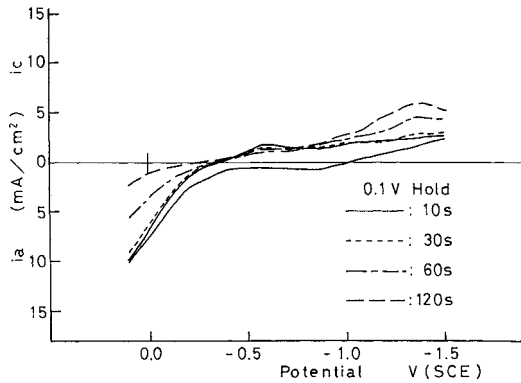


図2 SS極の走査曲線  
保持電位：0.1 V (SCE)

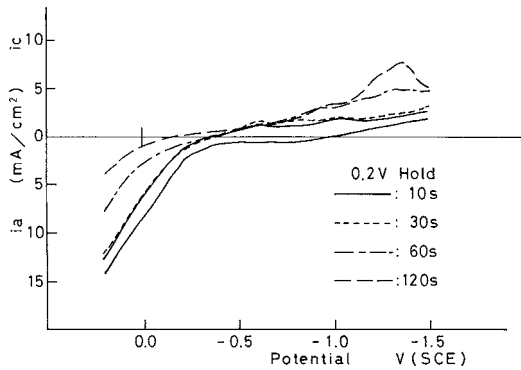


図3 SS極の走査曲線  
保持電位：0.2 V (SCE)

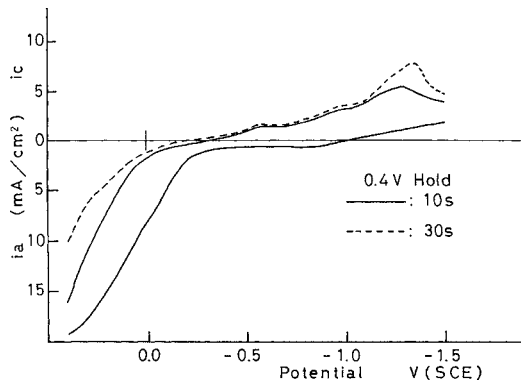


図4 SS極の走査曲線  
保持電位：0.4 V (SCE)

-1.5 V (SCE) に電位保持した後のアノード走査では-0.2 V (SCE) 付近から錫溶出の単調な酸化電流増加があり、0.4 V (SCE) 迄の走査ではそのカソード走査で溶出錫の析出電流と錫(II)酸化体の還元電流ピークが認められた。同一電位における酸化電流は塩化ナトリウム濃度 1.0 mol/L<sup>6)</sup>あるいは0.1 mol/L<sup>8)</sup>溶液よりも低く、従ってカソード走査の還元電流も低かった、1.0 mol/L<sup>6)</sup>溶液では塩化水銀(I)および塩化銀の還元電流ピークが認められたが、本測定では0.1 mol/L<sup>8)</sup>溶液と同様両還元電流ピークは認められなかったため、緩やかな錫の皮膜は形成されるが、電位を保持しても皮膜を取り除くような電流ピークは得られなかった。

## 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る。

-1.5 V (SCE) に電位保持した後のアノード走査では-0.5 V (SCE) 付近から錫酸化の緩徐な酸化電流の増加が認められ、0.1 V (SCE) から急激な銅酸化の酸化電流増加があった。これは0.1 mol/L 溶液<sup>9)</sup>とほぼ同じであったが、1.0 mol/L 溶液<sup>6)</sup>では0.1 V (SCE) に銅酸化電流のピークが認められている。0.0 V (SCE) に電位保持すると1.0 mol/L 溶液<sup>6)</sup>では銅酸化体の小

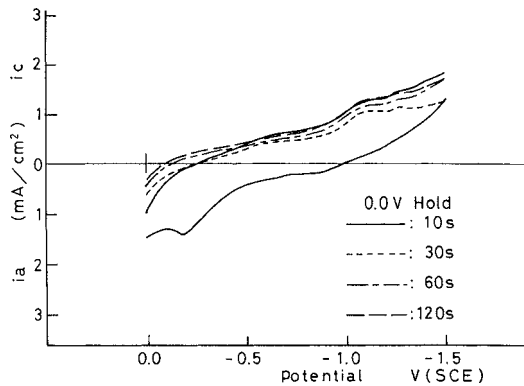


図5 DJ極の走査曲線  
保持電位：0.0 V (SCE)

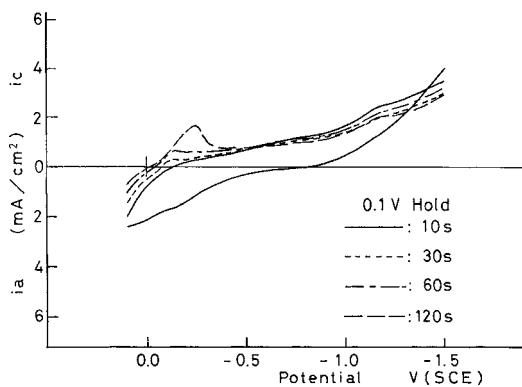


図6 DJ極の走査曲線  
保持電位：0.1 V (SCE)

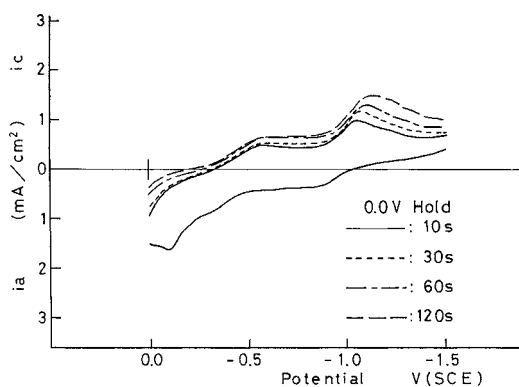


図9 DG極の走査曲線  
保持電位：0.0 V (SCE)

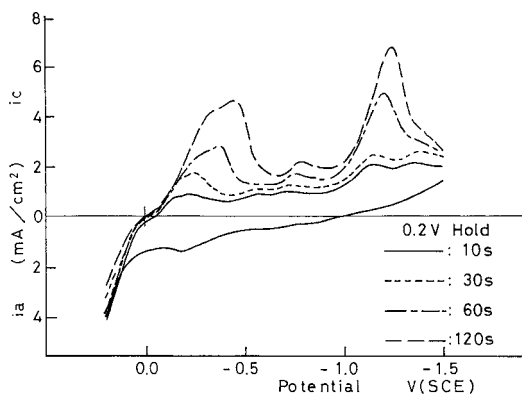


図7 DJ極の走査曲線  
保持電位：0.2 V (SCE)

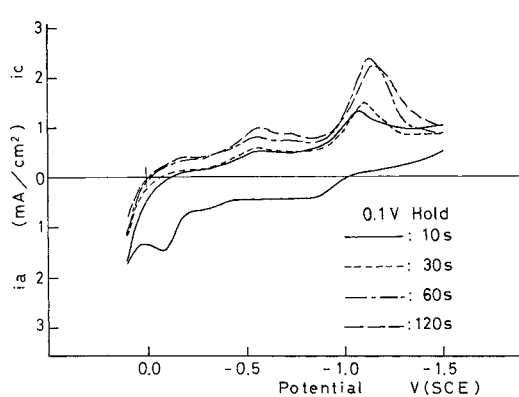


図10 DG極の走査曲線  
保持電位：0.1 V (SCE)

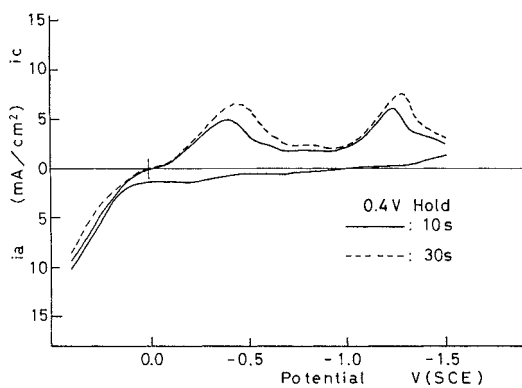


図8 DJ極の走査曲線  
保持電位：0.4 V (SCE)

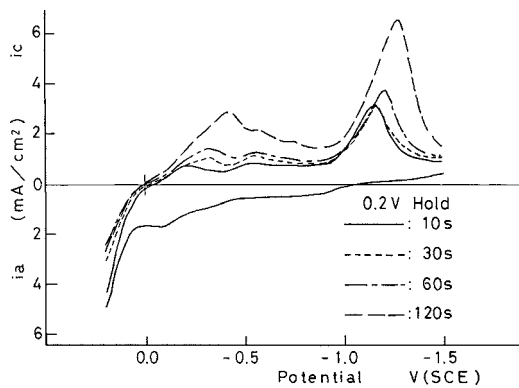


図11 DG極の走査曲線  
保持電位：0.2 V (SCE)

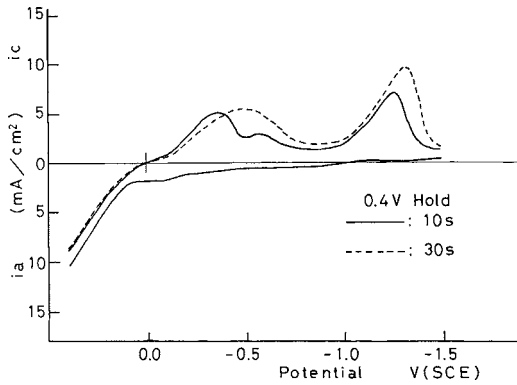


図 12 DG 極の走査曲線  
保持電位：0.4 V (SCE)

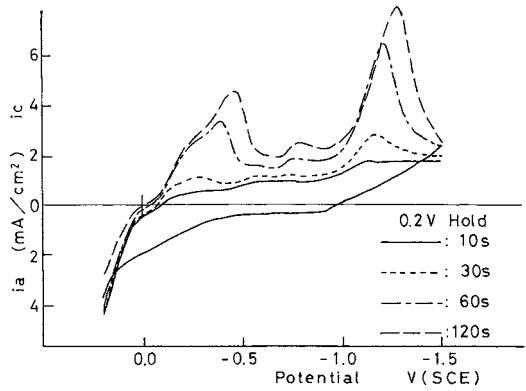


図 15 DS 極の走査曲線  
保持電位：0.2 V (SCE)

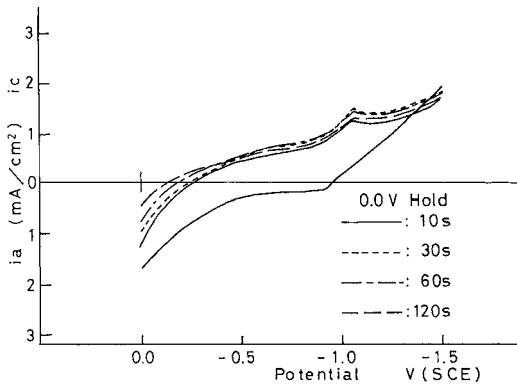


図 13 DS 極の走査曲線  
保持電位：0.0 V (SCE)

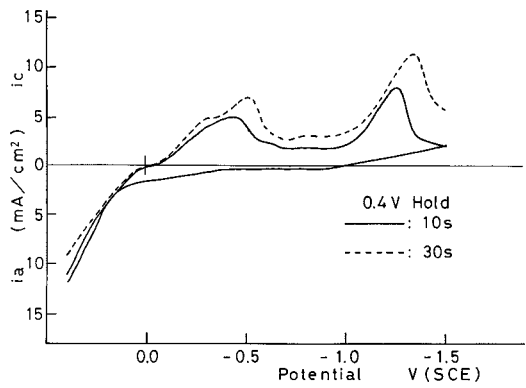


図 16 DS 極の走査曲線  
保持電位：0.4 V (SCE)

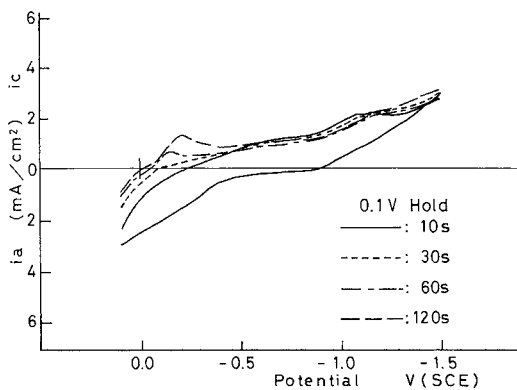


図 14 DS 極の走査曲線  
保持電位：0.1 V (SCE)

小さな還元電流ピークが認められたが本測定では 0.1 mol/L 溶液<sup>8)</sup>と同様錫酸化体の還元電流のみであった。このことから錫の溶解があり、銅の酸化電流ピークがそれを上回るので、銅の被膜生成が認められるようであるが、還元電流ピークは銅皮膜の還元ではなく錫の還元ピーク現れることから、錫の皮膜生成が occurring ことが認められる。

0.1 V (SCE) に電位保持すると DJ 極と DS 極では銅酸化体の小さな還元電流ピークが認められ、銅皮膜生成が認められるが DG 極ではそれがなく錫 (II) 酸化体還元電流ピークが明確

に認められ、錫皮膜生成が認められた。

0.2 V (SCE) 電位保持では顕著な銅酸化体および錫 (II) 酸化体の還元電流ピークが認められ、銅および錫の皮膜の生成が認められたが DG 極の銅酸化体還元電流ピークはやや低く、被膜の生成が少ないことが確認された。

1.0 mol/L 溶液<sup>6)</sup>では塩化水銀 (I) および塩化銀の還元電流ピークが認められたが本測定では全くそれらの還元電流はなく、塩化銀被膜生成はなかった。この還元波形 0.1 mol/L 溶液<sup>8)</sup>のそれとほぼ同一であり、DJ 極と DS 極では錫 (II) 酸化体還元電流ピークが保持時間 30 秒迄、DG 極では 60 秒迄それ程増加しないため、被膜生成量は変わらないことが認められた。DJ 極では保持時間 10 および 30 秒では -1.4 V (SCE) に亜鉛酸化体還元電流ピークが認められ亜鉛の被膜生成があったが、60 秒以上では錫 (II) 酸化体の還元電流ピークに包含され、亜鉛被膜と錫の皮膜生成があった。

0.4 V (SCE) 電位保持では主として銅酸化体および錫 (II) 酸化体の還元電流ピークのみが認められ、錫の皮膜生成があった。

## 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 0.05 mol/L 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、下記の結論をえた。

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被膜が生成される事が認められた。0.1 V (SCE) よ

りも貴に電位保持すると主として錫 (II) 酸化体還元電流が増加し錫被膜生成がおきる。

高銅型アマルガムは 0.0 V (SCE) の電位保持では錫酸化体還元電流のみが認められるので、錫皮膜生成がおきる。また 0.1 V (SCE) よりも貴に電位保持すると銅酸化体還元電流ピークとともに錫 (II) 酸化体還元電流ピークが認められ、銅と錫の皮膜が生成されることが確認された。

## 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) 横瀬勝美, 名取愛一郎, 湯浅智, 野元成晃 (2013) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—電位保持効果(4)—。日大歯研紀 41, 1-6
- 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) 鈴木信雄, 田中昌一, 横瀬勝美, 野元成晃 (2012) 歯科用アマルガムの電位走査曲線—電位保持効果(3)—。日大歯研紀 40, 7-12