DOI:10.16016/j.1000-5404.2002.07.047
第24卷第7期 第三军医大学学报 Vol. 24, No. 7
2002年7月 ACTA ACADEMIAE MEDICINAE MILITARIS TERTIAE Jul. 2002

文章编号:1000-5404(2002)07-0851-02

论著

电化学人工龋的电化学腐蚀机制研究

邵 方[1],李明春[1],杨 军[2] (第三军医大学:[1]基础医学部化学教研室;[2]附属西南医院口腔科,重庆 400038)

提 要:目的 研究电化学人工龋的电化学腐蚀机制。方法 采用循环伏安法研究牙片电极在K_2SO_4溶液中的氧化还原反应;以失重法并结合SPSS统计软件统计分析,评价牙片在KCl和K_2SO_4介质中恒电位腐蚀情况,并现场监测电解液氢离子浓度的变化情况。结果 在0.0~2.5 V电位范围内,牙片电极与石墨电极具有波形类似的循环伏安曲线;在KCl和K_2SO_4介质中牙片的腐蚀速度无显著差异;2.0 V恒电位腐蚀牙片8 h后,阳极池本体溶液pH值由7.0平均下降到3.87,阴极池则由7.0平均升高到10.65。结论 在外电场作用下,牙片的阳极腐蚀与介质无关;水的阳极氧化引起阳极区氢离子浓度升高,致使牙齿发生酸溶是电化学人工龋形成的主要决定因素。

关键词:龋齿;电化学;腐蚀机制
中图法分类号:R781.102;TG172 文献标识码:A

Investigation on electrochemical corrosion mechanism of electrochemistry-induced dental caries

SHAO Fang, LI Ming-chun, YANG Jun (Department of Chemistry, Third Military Medical University, Chongqing 400038, China)

Abstract: **Objective** To investigate the electrochemical corrosion mechanism in an artificially electrochemical induced dental caries model. **Methods** Cyclic voltammetry was combined with the method of weight loss and the pH measure of electrolytes *in situ* to study the corrosion behaviors of tooth section electrode in K_2SO_4 and KCl solutions. The data of corrosion rate of tooth section electrodes were analyzed with SPSS software on computer. **Results** At the range of 0.0~2.5 V, tooth section electrode and graphitic electrode showed similar wave-shaped cyclic voltammetric curves. The corrosion rates of the tooth section in KCl and K_2SO_4 solutions were of no significant difference. After the tooth section being corroded for 8 h at the potential of 2.0 V, the pH value of the base solution in anodic pool dropped from the original 7.0 to 3.87, whereas that in cathodic pool increased to 10.65. **Conclusion** Under the situation of added potential, the anodic corrosion of tooth section has no relation to electrolytes. The anodic oxidation of water leads to the increase of the concentration of H^+ in the anodic solution. As a result, the tooth section dissolves in acid solution, and this is the main decisive factor in the formation of electrochemical artificial dental caries.

Key words: dental caries; electrochemistry; corrosion mechanism

黄力子等[1]于1990年提出龋病的生物电化学理论,认为龋病是发生在牙齿上的电化学腐蚀。该理论最直接的实验依据为唐林[2]于1994年制作的电化学人工龋模型。该模型通过外加6.0 V电压,7 d后可在与阳极铂丝相接触的牙面上制造出深达牙本质的类龋洞。该龋洞较Miller的化学人工龋模型更接近于自然龋,便于进一步进行牙齿龋变机制的实验研究。但该模型导致牙齿脱矿的电化学腐蚀机制不明,为该模型的应用以及龋病的生物电化学理论的进一步研究带来了困难。为了解决这一问题,本研究采用电化学研究氧化还原反应与金属腐蚀的常规方法(循环伏安法、失重法)对电化学人工龋的电化学腐蚀机制进行了初步探讨。

1 资料和方法

1.1 材料

新拔除的完整无龋磨牙,环氧树脂(EP01451-310),0.5 mm铂金丝若干,其他试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器

HDV-7C晶体管恒电位仪、DCD-3D低频超低频函数发生器(福建省三明市无线电二厂),3 086 X-Y函数记录仪(四川仪表四厂),ZF-10数据采集储存器(上海正方电子电器有限公司),pHS-10A数字酸度/离子计(萧山市科学仪器厂),222型饱和甘汞电极1支,1 cm×2 cm铂片辅助电极1支,65-1型pH玻璃复合电极1支(上海电光器件厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 牙片电极的制备 实验牙靠窝沟面横向切取约2 mm薄片后,用油石磨成约1 mm的薄片,用导电胶(环氧树脂:二乙烯三胺:石墨粉=1:0.3:1.2)将铂丝粘接在牙片的背面,铂丝再与外包绝缘胶皮的铜丝相连作为电极的引出线,牙片背面与导电胶四周用环氧树脂封闭成高约1 cm、直径约1.5 cm的圆柱形,待固化后,在800号金相沙纸上磨出实验牙片正面,预留1 cm×1 cm实验开窗区,其余部分用指甲油涂布绝缘,生理盐水浸泡至电阻值小于100 kΩ,蒸馏水洗净待用。

1.3.2 石墨电极的制备 上述牙片电极实验后,在油石上磨掉牙片,磨出石墨导电胶面,再经800号金相砂纸仔细打磨,蒸馏水洗净待用。

1.3.3 牙片电极与石墨电极的循环伏安实验 采用双电解

作者简介:邵 方(1963—),男,河南省南阳市人,硕士,副教授,主要从事生物电化学方面的研究,发表论文18篇。电话:(023)68752216

收稿日期:2001-05-11;修回日期:2001-07-18

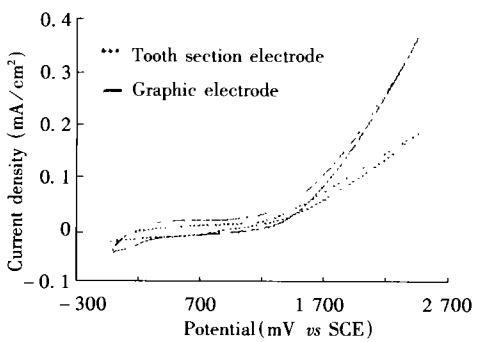
?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

池三电极系统分别做牙片电极与石墨电极循环伏安(CV)实验(阴、阳极池各装初始 pH 值为 7.0 的 0.1 mol/L K_2SO_4 水溶液 50 ml)。将研究电极(牙片电极或石墨电极)做阳极,与参比电极(饱和甘汞电极)一同置于阳极池;大铂片做辅助电极,置于阴极池;阴、阳极池用盐桥接通,三电极分别与恒电位仪接通;由函数发生器给出线形三角波电位,以控制研究电极相对于参比电极的电位;数据采集储存器自动采集经函数记录仪放大后的电流、电位信号,经计算机处理得到 CV 曲线。

1.3.4 牙片电极恒电位腐蚀实验 分别在初始 pH 值为 7.0 的 0.1 mol/L KCl 和 K_2SO_4 溶液中,对牙片电极进行恒电位(2.0 V *vs* SCE)腐蚀 8 h(直接使用恒电位仪控制电位,但仍采用三电极、双电解池系统)。同时采用与 pHS-10A 数字酸度计相连的 pH 复合玻璃电极现场监测阴、阳极池本体溶液的 pH 值,并通过失重法[3]测定牙片的腐蚀速度,作为牙片腐蚀敏感性的评定依据,对两组腐蚀速度数据进行独立样本 t 检验,以考察介质对牙片腐蚀速度的影响。

2 结果

循环伏安实验显示,在 0.0~2.5 V 电位,牙片电极与石墨电极具有波形类似的循环伏安曲线,见图 1。



Range of electric potential: 0.0~2.5 V; Scanning speed: 10 mV/s; Standardized electric resistance: 100Ω; Electrolyte: 0.1 mol/L K_2SO_4

图1 牙片电极与石墨电极循环伏安图

Fig 1 I-E curves of tooth section electrode and graphic electrode in K_2SO_4 solution

从牙片电极的循环伏安曲线可以看出,在约 0.78 V *vs* SCE 下,即可检测到 0.001 mA 的氧化电流,在 2.0 V 处该电流可达到约 0.1 mA。

牙片电极在 0.1 mol/L K_2SO_4 介质中,恒电位(2.0 V)腐蚀 8 h,10 次平行实验结果表明,牙片平均失重 7.9 mg。

恒电位腐蚀实验 pH 监测结果显示,阳极池本体溶液 pH 值由 7.0 平均下降到 3.87,阴极池则由 7.0 平均升高到 10.65。实验结束后,轻轻取出牙片电极,以 pH 试纸检测其表面发现,牙片表面 pH 可高达 1~2。

牙片电极恒电位腐蚀实验结果表明,在 pH 值为 7.0 的 0.1 (mol/L)KCC 和 K_2SO_4 溶液中,牙片腐蚀速度 v($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)分别为 0.99±0.33 和 0.98±0.33,独立样本 t 检验 P 值为0.873,差异无显著性意义。

3 讨论

循环伏安法被广泛用于研究电极反应。从扫描电位范围内循环伏安曲线上出现的波峰可判断有几种氧化还原反应发生,由峰值电位可判断是何种电极反应,由峰值电流可以估量反应物浓度[4]。众所周知,在 K_2SO_4 水溶液中,本实验电位范围内,石墨电极(阳极)上仅发生水的阳极氧化反应。而石墨电极与牙片电极具有类似 CV 曲线,由此可以推断,在本实验条件下,牙片电极上也只有水的电解氧化反应发生。

$H_2O \rightleftharpoons O_2 + H^+ (10^{-7}\ mol/L) + 4e^-$

标准电位为 0.815 V *vs* NHE[4]

$H_2O \rightleftharpoons O_2 + H^+ (1\ mol/L) + 4e^-$

标准电位为 1.229 V *vs* NHE[4]

实验结果也进一步证实,牙片的恒电位腐蚀与介质种类无关;而伴随实验的进行,阳极发生了水的电解氧化,导致阳极附近乃至整个阳极池溶液的氢离子浓度升高,致使牙片发生酸溶。

综合以上结果我们认为:经电解液充分浸润后,该电化学人工龋模型中的"牙片电极"实际上成为了一个外接牙片的惰性石墨电极。在外电场作用下,牙本质小管内的水在石墨导电胶表面水解,发生水的阳极氧化反应,致使小管内乃至整个阳极区氢离子浓度升高,最终使得羟基磷灰石发生酸溶。为了便于在实验前后对牙片进行称重,以采用失重法评价牙片的腐蚀情况,我们对唐林的电化学人工龋模型进行了相应的改进。另外,为了增加牙片腐蚀速度,缩短实验时间,参照上述循环伏安实验结果,并考虑到牙片内阻可能带来的位降,本实验仅采用 2.0 V *vs* SCE 恒电位腐蚀 8 h,即可得到毫克级的牙片失重,为龋病的生物电化学理论的进一步研究,以及义齿修复材料、充填材料的耐蚀性研究提供了一种方便、快速、并可定量评价腐蚀情况的电化学实验模型。

参考文献:

[1] 黄力子,徐如生. 龋病是发生在牙齿上的电化学腐蚀[J]. 科学(Scientific American Chinese Edition.),1995,7(1):52—54.

[2] 黄力子,唐 林,徐如生,等. 电化学人工龋模型的实验研究[J]. 中华口腔医学杂志,1997,32(1):34—36.

[3] 吴荫顺,方 智,何积铨,等. 腐蚀实验方法与防腐蚀监测技术[M]. 北京:化学工业出版社,1996.19—20.

[4] [美]A. J. 巴德,L. R. 福克纳. 著,谷林瑛,吕鸣祥,宋诗哲,等. 译. 电化学方法[M]. 北京:化学工业出版社,1986.246—267.

(编辑 薛国文)

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net